



## بهبود مقاومت پارگی و رشد ترک آمیزه رویه تایر با سامانه های پخت مؤثر و استفاده از پرکننده های نیمه تقویت کننده

مهدی شیوا\*<sup>۱</sup>، حسین آتشی<sup>۲</sup>

۱- بیرجند، واحد تحقیق و توسعه کارخانه کویر تایر، صندوق پستی ۵۱۸

۲- زاهدان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۹۸۱۶۴۱۶۱

دریافت: ۸۶/۹/۲۲، پذیرش: ۸۷/۶/۲۳

### چکیده

اثر جایگزینی بخشی از کائوچوی طبیعی با کائوچوهای مصنوعی، سیس بوتادیان و استیرن - بوتادیان، بر خواص استحکامی و شکست آمیزه رویه تایر بایاس بر پایه آمیخته NR/BR در سامانه های پخت مؤثر و معمولی و آمیخته دوده های مختلف مطالعه شد. با بررسی نتایج مشاهده شد، چنانچه تغییری در فرمول بندی آمیزه جایگزین اعمال نشود، خواص شکست شامل مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک در آمیزه های جایگزین به مقدار قابل توجهی تضعیف می شود. همچنین، اثر نوع و مقدار چگالی اتصالات عرضی سامانه پخت گوگردی با تغییر مقدار و نسبت گوگرد و شتاب دهنده مطالعه شد. بررسی ها نشان می دهد، مقادیر رشد ترک و مقاومت پارگی با کاهش نسبت گوگرد به شتاب دهنده در مقدار مساوی چگالی اتصالات عرضی به مقدار قابل توجهی بهبود می یابد، ضمن آن که مقدار گرماندوژی و سایر خواص فیزیکی - مکانیکی نیز حفظ می شود، به طوری که آمیزه جایگزین NR/BR/SBR خواص معادل با آمیزه شاهد نشان می دهد. همچنین، نتایج استفاده از آمیخته دوده ها در آمیزه های جایگزین با کائوچوی بوتادیان نشان می دهد، استفاده از دوده نیمه تقویت کننده در کنار دوده تقویت کننده اصلی، مقاومت در برابر رشد ترک را بهبود می دهد. نتیجه آن که با اصلاح سامانه پخت و استفاده از آمیخته دوده N330/N660 کاهش نسبت کائوچوی طبیعی به کائوچوی بوتادیان در آمیخته NR/BR میسر می شود.

### واژه های کلیدی

مقاومت پارگی،  
رشد ترک،  
پخت مؤثر،  
پخت معمولی، گل کندگی

\*مسئول مکاتبات، پیام نگار:

[mehdi.shiva@gmail.com](mailto:mehdi.shiva@gmail.com)

## Improvement in Tear Resistance and Crack Growth of Tire Tread Compound with Effective Cure Systems and Use of Semi-Reinforcement Fillers

M. Shiva\*<sup>1</sup> and H. Atashi<sup>2</sup>

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 13 December 2007; accepted 13 September 2008

### Abstract

Effect of partial natural rubber replaced with synthetic rubbers, styrene butadiene and cis butadiene, on failure and strength properties of bias tread NR/BR based compound was studied by efficient and conventional sulfur curing systems and mixtures of different carbon black grades. It was observed that failure behavior comprising tear resistance and crack growth in substituted compounds dropped significantly without any change in formulation. The type and crosslinking density were further studied with changes in sulfur/accelerator dosage and ratio. It was observed that tear resistance and crack growth improved with lowering sulfur/accelerator ratio, maintaining the same crosslink density, without any change in hysteresis. Other physico-mechanical properties of substituted NR/BR/SBR compound showed similar behavior as reference compound. The carbon black blends in NR/BR substituted compounds showed that using semi-reinforcing filler instead of the original reinforcing filler could improve crack growth resistance. Therefore, it is possible to decrease NR/BR ratio with modification of curing system and use of N330/N660 filler blends.

### Key Words

tear resistance,  
crack growth,  
efficient cure,  
conventional cure, chunking

(\* ) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [mehdi.shiva@gmail.com](mailto:mehdi.shiva@gmail.com)

## مقدمه

قابلیت بلورینگی به هنگام تغییر شکل، تصویری قابل درک از کائوچوی طبیعی است که باعث خواص استحکامی برتر آمیزه های پخت شده با این کائوچو در مقایسه با کائوچوهای مصنوعی نظیر استیرن- بوتادی ان (SBR) و سیس بوتادی ان (BR) می شود [۱]. بنابراین انتظار می رود، با توجه به افزایش قیمت جهانی کائوچوی طبیعی و حرکت شرکت های تابر سازی به جای گزینی بخشی از کائوچوی طبیعی با کائوچوی مصنوعی به ویژه در آمیزه رویه (tread) طول عمر تابر کاهش یابد. احتمالاً این افت نه به دلیل کاهش مقاومت سایشی تابر بلکه به دلیل کاهش مقاومت بریدگی (chipping) - گل کندگی رویه است.

بریدگی و گل کندگی رویه تابر به هنگام برخورد تابر با اشیا نیز اتفاق می افتد که به دلیل فشارهای زیاد موضعی تکراری روی سطح رویه است. گل کندگی می تواند به دنبال بریدگی به دلیل ترمزگیری، نیروهای کششی و سایر نیروها روی سطوح تیز و خشن اتفاق بیفتد.

هم چنین، هنگامی که سطوح سایشی دارای بار بیش از حد و سرعت های زیاد باشند، گرمای موضعی بیش از حد در داخل آمیزه تولید شده و منجر به پیدایش و رشد سریع تر ترک ها و وقوع شکست خستگی داخل آمیزه رویه و به دنبال آن جدایش بخش هایی از رویه می شود. چون در حالت گل کندگی و جدایش، قطعات نسبتاً بزرگ جدا می شوند و این ساز و کار فرسایشی بسیار سریع تر از سایش معمولی عمل می کند [۲].

مطالعات جامعی در خصوص اثر متغیرهای مختلف فرمول بندی بر خواص استحکامی به ویژه مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک انجام شده است [۳-۱۴]. به عنوان مثال، دوده به واسطه ساز و کار تقویت کنندگی و افزایش پیوند لاستیک - دوده، باعث بهبود مقاومت پارگی کائوچو و وجود پرکننده در آمیزه منجر به توزیع یکنواخت تر تنش می شود، ضمن آن که با ایجاد مزاحمت در مسیر پیش رفت ترک، منجر به پارگی غیریکنواخت می شود که حالت با اهمیت ساز و کار تقویت کنندگی دوده است. اما، بهبود مقاومت پارگی با افزایش مقدار دوده به قیمت افزایش گرماندوزی آمیزه لاستیکی حاصل می شود.

راه های دیگر بهبود مقاومت پارگی که توسط Hess و Chirico [۷] پیشنهاد شده است عبارتند از:

- قرار گرفتن پرکننده بیشتر در فاز پیوسته در آمیخته الاستومری،
- قرار گرفتن الاستومر قوی تر در فاز پیوسته در آمیخته الاستومری و
- استفاده از سیلیکا.

برای بهبود خواص استحکامی و شکست کائوچوهای مصنوعی به کمک سامانه های دوده - سیلیکا - سیلان مطالعاتی انجام و ساز و

کارهای بهبود بررسی شده است [۸،۹]. با بهبود مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک آمیخته های کائوچوی طبیعی با مصنوعی در حضور سیلیکا، امکان کاهش مصرف کائوچوی طبیعی میسر می شود. اما سامانه های سیلیکا - سیلان مشکلات فرایندی خاص خود را دارند و هنوز در ایران کاربرد گسترده ای پیدا نکرده اند.

بهبود مقاومت پارگی و رشد ترک آمیزه لاستیکی از راه بهینه سازی سامانه پخت گوگردی موضوعی است که کمتر مطالعه شده است. یکی از دلایل آن، وابستگی پیچیده خواص به نوع و چگالی اتصالات عرضی است، به ویژه در باره اثر نوع اتصالات گوگردی (درصد اتصالات مونوسولفیدی، دی سولفیدی و پلی سولفیدی) در چگالی اتصالات عرضی برابر، مطالب ضد و نقیضی مشاهده می شود [۱۰-۱۲]. اتفاق عمومی بر این است که پیوندهای پلی سولفیدی مقاومت پارگی برتری می دهند [۱۰]، در حالی که نتایج معکوسی نیز ارائه شده است [۱۲].

در خصوص ابهامات موجود در باره نقش پرکننده بر خواص شکست نیز ذکر این نکته ضروری است که در کنار ساز و کار تقویت کنندگی، ساز و کارهای دیگری نیز بر مقاومت پارگی و رشد ترک اثر می گذارند [۹]. برای مثال تقویت کنندگی سیلیکا در غیاب سیلان در آمیزه های لاستیکی از دوده کمتر است، در حالی که مقاومت پارگی و رشد ترک برتری به آمیزه لاستیکی اعمال می کند [۸].

در این مقاله سعی شده است، تا ضمن مطالعه امکان کاهش مصرف کائوچوی طبیعی در آمیزه رویه تابر از راه اعمال تغییر در ساز و کارهای پخت گوگردی و نیز استفاده از پرکننده نیمه تقویت کننده در کنار پرکننده تقویت کننده اصلی، ساز و کارهای حاکم بر مقاومت پارگی و رشد ترک در سامانه های اخیر بررسی شود.

## تجربی

### مواد

مواد مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ ارائه شده اند.

### دستگاه ها

در این پژوهش، از آسیاب دوغلتکی مدل MCCIN 152X305R-E ساخت Bergamo ایتالیا برای اختلاط مواد و تهیه آمیزه ها، پرس پخت آزمایشگاهی ۱۰۰ تنی ساخت ژاپن به منظور پخت آمیزه ها و رئومتر ساخت شرکت Alpha انگلیس برای تعیین زمان پخت و خواص رئومتری آمیزه ها استفاده شد. هم چنین، Dynamometer مدل

جدول ۱ - مشخصات مواد مورد استفاده.

مشخصات	شرکت تولیدکننده	ماده اولیه
گرانروی مونی ۴۲	مجتمع پتروشیمی اراک	کائوچوی بوتادی ان
گرانروی مونی ۴۹	مجتمع پتروشیمی بندر امام	لاستیک مصنوعی SBR1500
گرانروی مونی ۸۵ و $PRI=60$	ماروب اندونزی	لاستیک طبیعی SMR20
عدد جذب سطحی یدی ۸۲ و جذب دی بوتیل ترفتالات ۱۰۰ و $PH=7.5$	کربن اهواز	دوده N330
عدد جذب سطحی یدی ۳۸ و جذب دی بوتیل ترفتالات ۹۴ و $pH=7.5$	کربن اهواز	دوده N660
عدد جذب سطحی یدی ۱۱۹ و جذب دی بوتیل ترفتالات ۱۱۳ و $pH=7.4$	کربن اهواز	دوده N220
درصد خلوص ۹۶	پارس اکسید	روی اکسید
-	Minco مالزی	استتاریک اسید
-	تابان پودر اصفهان	گوگرد معمولی
-	Neocil هند	شتاب دهنده OBTS
-	Bayer آلمان	مواد محافظت کننده

آمیخته جای گزین آمیخته NR/BR با نسبت ۶۵/۳۵ (فرمول بندی جای گزین ج در جدول ۲) دو فرمول بندی مندرج در جدول ۴ تهیه و با سه سامانه پخت مندرج در جدول ۵ نهایی شدند. در فرمول بندی جدول

جدول ۲ - فرمول بندی جای گزینی کائوچوی طبیعی با SBR در آمیخته سه تایی NR/BR/SBR.

اجزا	فرمول بندی		
الف	ب	ج	
کائوچوی طبیعی SMR20	۷۴/۱	۶۴/۱	۶۴/۱
کائوچوی مصنوعی سیس بوتادی ان	۲۵/۹	۲۵/۹	۳۵/۹
کائوچوی مصنوعی SBR1500	۰	۱۰	۰
دوده N330	۴۷/۴۸	۴۷/۴۸	۴۷/۴۸
استتاریک اسید، روی اکسید و سایر مواد شیمیایی	۱۷/۸	۱۷/۸	۱۷/۸
مجموع	۱۵۹/۲۴	۱۵۹/۲۴	۱۵۹/۲۴
فرمول بندی مرحله نهایی			
آمیزه مرحله اول	۱۵۹/۳۶	۱۵۹/۳۶	۱۵۹/۳۶
شتاب دهنده OBTS	۰/۸۲	۰/۸۲	۰/۸۲
گوگرد معمولی	۱/۳۴	۱/۳۴	۱/۳۴
مجموع	۱۶۱/۵۲	۱۶۱/۵۲	۱۶۱/۵۲

(الف) فرمول بندی اصلی رویه، (ب) جای گزینی با SBR و (ج) جای گزینی با BR.

V-10-K-5 ساخت شرکت Hounsfield انگلیس برای اندازه گیری خواص کششی و مقاومت پارگی، Tripsometer Dunlop ساخت شرکت Wallace انگلیس برای بررسی جهنگی، دستگاه Demattia ساخت شرکت Hounsfield انگلیس برای اندازه گیری مقاومت در برابر رشد ترک، سایش سنج Zwick و سختی سنج به کار گرفته شد.

## روش ها

### تهیه آمیزه

در جدول ۲ فرمول بندی اولیه جای گزینی کائوچوی طبیعی با کائوچوهای SBR (فرمول ب) و BR (فرمول ج) ارائه شده است. فرمول بندی شاهد (الف) مربوط به آمیزه رویه طرح جلو و NR/BR با نسبت ۷۵/۲۵ است. جای گزینی بخشی از کائوچوی طبیعی با SBR، منجر به آمیخته سه تایی NR/BR/SBR با نسبت ۶۵/۲۵/۱۰ می شود. در مرحله بعد، اثر سامانه های پخت مختلف در فرمول بندی جای گزین آمیخته سه تایی NR/BR/SBR مطالعه شده است. فرمول بندی سامانه های پخت مختلف در جدول ۳ ارائه شده است. سامانه های پخت طوری انتخاب شده اند که اثر چگالی و نوع اتصالات عرضی روی خواص فیزیکی و مکانیکی مطالعه شود. اثر چگالی اتصالات عرضی با تغییر مقدار گوگرد و شتاب دهنده و اثر نوع چگالی اتصالات عرضی (تک سولفیدی و پلی سولفیدی) با تغییر نسبت گوگرد به شتاب دهنده انجام شده است.

در نهایت به منظور مطالعه اثر نوع دوده در کنار سامانه پخت، در

جدول ۳ - مطالعه سامانه های پخت مختلف و فرمول بندی مرحله نهایی مورد استفاده در آمیخته NR/BR/SBR.

A5-5	A5-4	A5-3	A5-2	A5-1	A4	A3	A2-3	A2-2	A2-1	A1	اجزا
۷۲	۷۴	۰/۹۵	۱/۲۹	۷۱	۱	۰/۹	۰/۷۴	۰/۶۹	۰/۶۳	۰/۸۲	شتاب دهنده OBTS
۰/۸۷	۷۰۲	۰/۶۹	۰/۹۴	۰/۸	۱	۷۲	۱/۶۵	۱/۵۴	۱/۴	۱/۳۴	گوگرد
۰/۷۳	۰/۷۳	۰/۷۳	۰/۷۳	۰/۷۳	۱	۱۳	۲/۲	۲/۲	۲/۲	۱/۶۳	نسبت گوگرد به شتاب دهنده

ASTM D624 انجام شدند. برای اندازه گیری رشد ترک، مقدار رشد ترک در چرخه ۲۰۰۰۰۰ دستگاه Demattia گزارش شده است. برای بررسی چگالی اتصال عرضی از گشتاور اختلاف استفاده شده است که اختلاف گشتاور بیشینه و کمینه در آزمون رئومتر است.

### نتایج و بحث

#### جایگزینی با SBR1500

در جدول ۶، خواص فیزیکی - مکانیکی آمیزه پخت شده شاهد (الف) و آمیزه های جایگزین (ب و ج) و مقدار تغییر آنها آمده است. تنها تغییر اعمال شده در فرمول بندی جایگزین، تغییر در نسبت کائوچوها به شکل ارائه شده در جدول ۲ است.

با توجه به نتایج به دست آمده (جدول ۴)، جایگزینی ۱۰ قسمت وزنی لاستیک طبیعی با لاستیک مصنوعی SBR1500 باعث افت اندک خواص پخت یعنی چگالی اتصالات عرضی (که با گشتاور اختلاف مشخص می شود) و زمان پخت بهینه شده است. هم چنین، ازدیاد طول تا پارگی و استحکام کششی نیز تا اندازه ای کاهش یافته است. در فرایند

۴، دوده N330 آمیزه شاهد به ترتیب با ۱۴ قسمت وزنی دوده N220 و N660 جایگزین شد.

در جدول ۵ فرمول بندی سامانه پخت ۱ همان فرمول بندی آمیزه شاهد است. در فرمول بندی سامانه پخت ۲، نسبت گوگرد به شتاب دهنده کاهش یافته است و در سامانه پخت ۳ از همان نسبت ولی مقادیر بیشتر گوگرد و شتاب دهنده استفاده شد تا چگالی اتصالات عرضی معادل سامانه پخت ۱ حاصل شود.

تمام آمیزه های نهایی روی آسیاب دوغلتکی در شرایط ثابت تهیه شدند و در دمای ۱۵۰C و با توجه به زمان پخت بهینه به دست آمده از آزمون رئومتر پخت شدند. آزمون ها یک روز پس از پخت انجام شده است.

خواص اندازه گیری شده برای همه آمیزه ها عبارت بود از: خواص رئومتری در دمای ۱۸۵C (زمان برشتگی، گشتاور بیشینه و گشتاور اختلاف، سرعت پخت و زمان پخت بهینه)، خواص کششی (استحکام کششی، ازدیاد طول تا پارگی و مدول ۳۰۰ درصد)، خواص شکست (مقاومت پارگی، مقاومت در برابر رشد ترک و سایش)، گرمایی (به طور غیرمستقیم با اندازه گیری جهندگی) و سختی.

آزمون های رئومتر، سختی، سایش و مقاومت پارگی به ترتیب مطابق استانداردهای ISO 4649، ASTM D2240، ASTM D1349 و

جدول ۴ - فرمول بندی جایگزینی کائوچوی طبیعی با کائوچوی بوتادی ان در آمیخته دوتایی N330/220 و N330/N660 بدون عامل پخت.

فرمول جایگزین (ج ۲)	فرمول جایگزین (ج ۱)	اجزا
۶۵	۶۵	کائوچوی طبیعی SMR20
۳۵	۳۵	کائوچوی مصنوعی سیس بوتادی ان
۳۳	۳۳	دوده N330
۰	۱۴	دوده N220
۱۴	۰	دوده N660
۱۲	۱۲	استتاریک اسید، روی اکسید و سایر مواد شیمیایی
۱۵۹	۱۵۹	مجموع

جدول ۵ - فرمول بندی های آمیزه نهایی جایگزینی کائوچوی طبیعی با کائوچوی بوتادی ان در حضور پرکننده های مختلف.

مشخصات	سامانه پخت ۱	سامانه پخت ۲	سامانه پخت ۳
آمیزه بدون عامل پخت ج ا و ج ۲	۱۵۹	۱۵۹	۱۵۹
گوگرد	۱۳۴	۰/۹۴	۷۰۲
شتاب دهنده	۰/۸۲	۷۲۹	۷۴
نسبت گوگرد به شتاب دهنده	۷۶۳	۰/۷۳	۰/۷۳
نوع سامانه پخت	معمولی (۱)	موثر (۲)	موثر (۱)

(۱) با چگالی اتصالات عرضی زیاد و (۲) با چگالی اتصالات عرضی کم.

استحکامی اثر می گذارد. ضمن آن که کاهش بیش از حد آن باعث افزایش گرماندوزی آمیزه لاستیکی در تغییر شکل ها شده و افت خواص را به دنبال دارد.

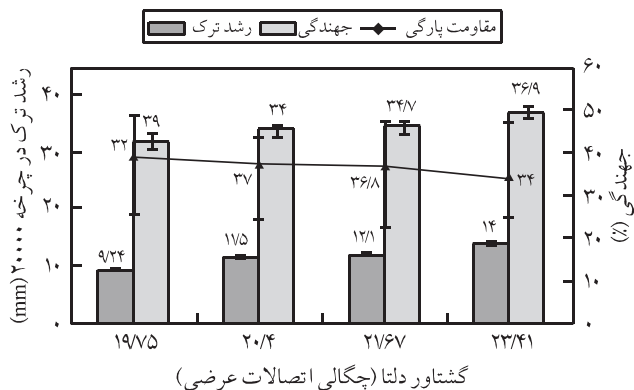
اما، بنابر نتایج جدول ۶ بیشترین افت در خواص شکست، مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک (به ترتیب ۲۳ و ۳۹ درصد) مشاهده می شود. ساز و کار بلورینگی القایی تحت کرنش در لاستیک طبیعی باعث مقاومت بیشتر این کائوچو در برابر رشد ترک و پارگی در مقایسه با کائوچوهای مصنوعی نظیر SBR و BR می شود [۱،۶،۱۳،۱۴]، به دلیل

پخت در پرس، معمولاً ناحیه مغز روبه تابر بیشترین فاصله را از مناطق گرمادهی (بخار یا آب داغ داخل بلادر و بخار داخل پلاتن قالب) دارد و به دلیل ضریب رسانندگی گرمایی بسیار کم آمیزه لاستیکی، ناحیه بحرانی پخت در اکثر اندازه های تابر به شمار می آید. بنابراین، به هنگام تغییر فرمول بندی روبه باید سعی شود، زمان پخت بهینه بدون تغییر باقی بماند تا چگالی اتصالات عرضی در سطح قابل قبولی حفظ شود. موضوع چگالی اتصالات عرضی اهمیت زیادی دارد و معمولاً دارای مقدار بهینه ای است. مقدار چگالی اتصالات عرضی بر کلیه خواص

جدول ۶ - اثر افزایش درصد کائوچوی مصنوعی در آمیخته های NR/SR بدون اعمال تغییرات خاص در فرمول بندی.

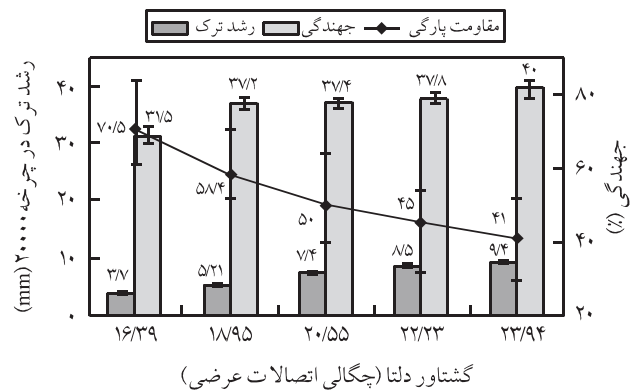
درصد تغییر خواص	تهیه شده در آسیاب		درصد تغییر خواص	تهیه شده در بنبوری		خاصیت
	جایگزین (۳)	شاهد (۱)		جایگزین (۲)	شاهد (۱)	
-	۲۷/۵۸	۲۶/۷۲	-	۳۰/۵	۲۹/۷۷	گشتاور بیشینه (lb.in)
-۲	۲۷/۴۸	۲۷/۸۴	-۲	۲۷/۰۳	۲۷/۵	گشتاور دلتا (lb.in)
۹	۶۳	۵۸	-۶	۶۳	۶۷	زمان برشتگی (s)
۱۲	۱۳۷	۱۲۲	۴	۱۵۰	۱۴۴	زمان پخت بهینه (s)
-۱۴	۱۹/۴	۲۲/۵	-۱۴	۱۶	۱۸/۵	سرعت پخت (lb.in/min)
۰	۵۹	۵۹	۲	۶۱	۶۰	سختی (شور A)
-۹	۲۲/۲	۲۴/۳	-۹	۲۲/۲	۲۴/۳	استحکام کششی (MPa)
-۲	۱۰/۷	۱۰/۹	۱۴	۱۲/۶	۱۷/۱	مدول ۳۰۰٪ (MPa)
-۹	۴۸۴	۵۳۰/۳	-۱۲	۴۵۰	۵۱۰	ازدیاد طول تا پارگی (%)
-۹۶	۱۷/۲	۵/۷	-۳۹	۱۷/۸	۸/۴۶	رشد ترک در چرخه ۲۰۰۰۰ (mm)
-۳۰	۳۲/۴	۴۶/۵	-۲۳	۳۳/۷	۴۳/۹	مقاومت پارگی (kN/mm)
۲۵	۴۸/۲	۳۸/۶	۱	۳۹	۳۸/۶	جهندگی (%)
۱۴	۶۰	۷۰	۰	۷۰	۷۰	سایش (%)

NR/BR/SBR: (۱) ۰/۷۵، ۲/۵۱، ۶۵/۲۵/۱۰ (۲) و (۳) ۰/۳۵، ۶۵/۳۵/۱۰



شکل ۳ - اثر چگالی اتصالات عرضی بر مقاومت در برابر رشد ترک، مقاومت پارگی و جهندگی آمیخته NR/BR/SBR در نسبت گوگرد به شتاب دهنده ۲/۲۲.

پخت گوگردی معمولی و مؤثر با نسبت گوگرد به شتاب دهنده ۰/۷۳ و ۲/۲ (فرمول بندی جدول ۳) بررسی شده است. مشاهده می شود با افزایش چگالی اتصالات عرضی در مقایسه با نمونه شاهد، مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک آمیزه لاستیکی در هر دو سامانه پخت مؤثر و معمولی کاهش یافته است، مقدار رشد ترک در سامانه معمولی بیشتر از سامانه پخت مؤثر است و نتایج مقاومت پارگی کمتری نیز حاصل شده است. پیش بینی می شود این افت باعث کاهش مقاومت بریدگی - گل کندی رویه حین سرویس شود. تحلیل کاهش چگالی اتصالات عرضی بر مقاومت بریدگی - گل کندی پیچیده تر است. مطابق با شکل های ۱ تا ۴ با کاهش چگالی اتصالات عرضی، مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک بهبود قابل توجهی یافته است. بنابراین، در نگاه اول می توان نتیجه گرفت، اگر آمیخته NR/BR/SBR با نسبت ۶۵/۲۵/۱۰ جایگزین آمیخته NR/BR با نسبت ۷۵/۲۵ شود، افت حاصل در خواص شکست، مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک را می توان با کاهش چگالی اتصالات عرضی با استفاده از مقادیر کمتر گوگرد و شتاب دهنده جبران کرد. اما، این بهبود موجب افزایش گرما اندوزی آمیزه لاستیکی می شود که بر پدیده شکست خستگی اثر قابل ملاحظه ای دارد. بنابراین، هر چند کاهش چگالی اتصالات عرضی باعث بهبود مقاومت بریدگی می شود. اما، اثر آن بر پدیده گل کندی رویه به شکل مبهم باقی می ماند. از طرف دیگر مطابق شکل های ۲ و ۴، کاهش چگالی اتصالات عرضی باعث کاهش سختی آمیزه ها شده است که نشان دهنده کاهش مقاومت در برابر نفوذ اشیای خارجی است. بنابراین با توجه به این بحث، کم کردن چگالی اتصالات عرضی در فرمول بندی جایگزینی کائوچوی طبیعی با مصنوعی مناسب نیست.

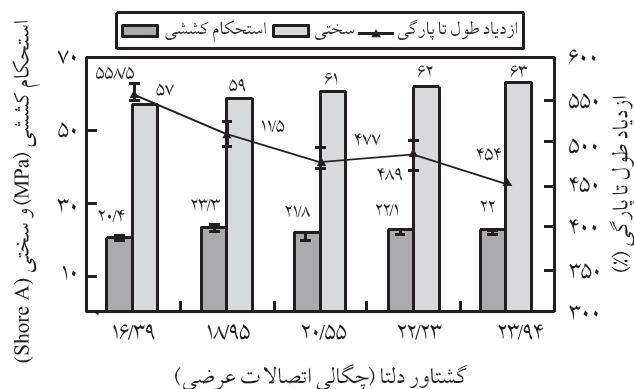


شکل ۴ - اثر چگالی اتصالات عرضی بر مقاومت در برابر رشد ترک، مقاومت پارگی و جهندگی آمیخته NR/BR/SBR در نسبت گوگرد به شتاب دهنده ۰/۷۳.

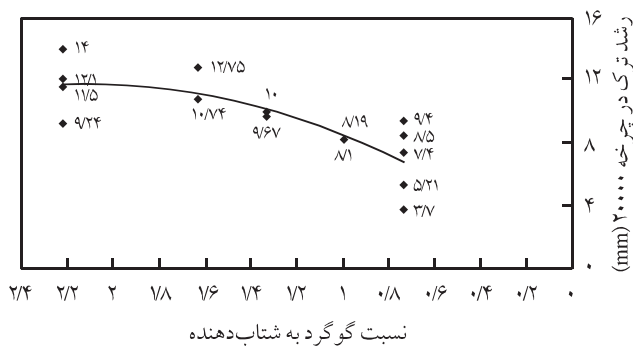
آرایش یافتگی زنجیرهای کائوچوی طبیعی در محل ترک، مسیر رشد ترک منحرف شده و پارگی به شکل آشفته و درهم در می آید. نتیجه آن افزایش انرژی پارگی آمیزه لاستیکی است [۱۴، ۱۳، ۱۱]. این ساز و کار برای کائوچوهای مصنوعی مشاهده نمی شود که نتیجه آن پارگی یکنواخت، کاهش انرژی پارگی، مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک است. در ادامه راه های جبران افت خواص شکست با مطالعه اثر چگالی و نوع اتصالات عرضی بررسی شده است.

### اثر چگالی اتصالات عرضی بر خواص فیزیکی - مکانیکی آمیخته NR/BR/SBR

اثر مقدار اتصالات عرضی بر خواص رشد ترک، جهندگی، ازدیاد طول تا پارگی، سختی و استحکام کششی در شکل های ۱ تا ۴، برای دو سامانه

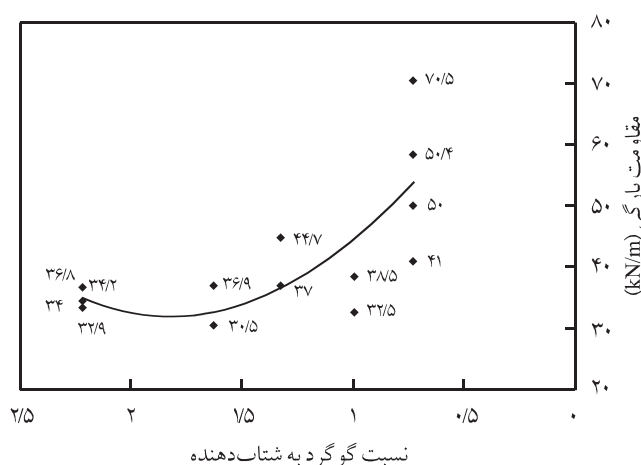


شکل ۵ - اثر چگالی اتصالات عرضی بر خواص کششی و سختی آمیخته NR/BR/SBR در نسبت گوگرد به شتاب دهنده ۰/۷۳.

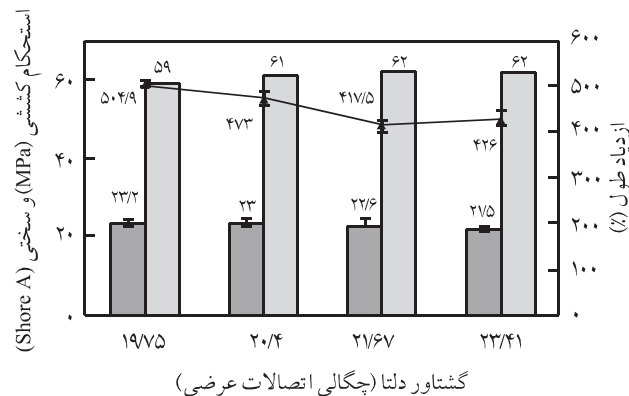


شکل ۵ - اثر نوع اتصالات عرضی بر مقاومت در برابر رشد ترک در آمیخته NR/BR/SBR.

افزایش انرژی پارگی و بهبود قابل توجه مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک می شود. افزایش ازدیاد طول تا پارگی در سامانه پخت مؤثر نیز مؤید انعطاف پذیری بهتر آمیزه است. بنابراین، در سامانه مزبور با استفاده از نسبت گوگرد به شتاب دهنده کمتر از یک، ضمن حفظ چگالی اتصالات عرضی بهبود قابل توجهی در مقادیر رشد ترک و مقاومت پارگی حاصل شده است. مطابق با شکل ۹ جهندگی آمیزه ها با کاهش نسبت گوگرد به شتاب دهنده (سامانه پخت مؤثر) افزایش نسبی داشته است. در همه نسبت ها مقادیر بیشتر جهندگی مربوط به چگالی اتصالات عرضی بیشتر است، ولی در چگالی اتصالات عرضی یکسان سامانه های با نسبت کمتر گوگرد به شتاب دهنده جهندگی کمتری نشان داده اند. نتیجه آن که سامانه پخت مؤثر انتخاب شده در این پژوهش، ضمن ارائه مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک مناسب، گرماندوژی آمیزه لاستیکی



شکل ۶ - اثر نوع اتصالات عرضی بر مقاومت پارگی در آمیخته NR/BR/SBR.

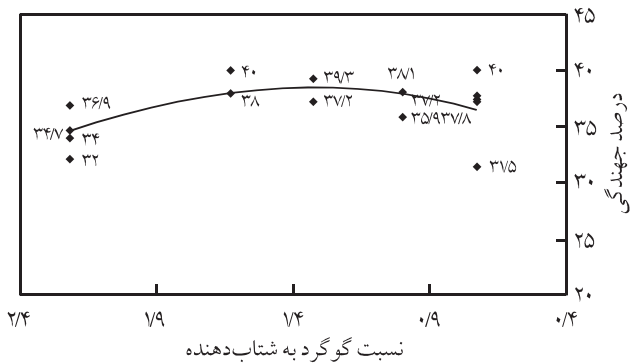


شکل ۴ - اثر چگالی اتصالات عرضی بر خواص کششی و سختی آمیخته NR/BR/SBR در نسبت گوگرد به شتاب دهنده ۲/۲۲.

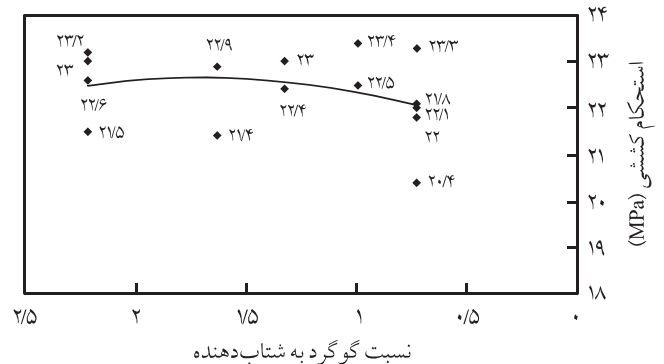
### اثر نوع اتصالات عرضی بر خواص فیزیکی - مکانیکی آمیخته NR/BR/SBR

نتایج به دست آمده از اثر تغییر نسبت گوگرد به شتاب دهنده (تغییر نسبت پیوندهای مونوسولفیدی و پلی سولفیدی) بر خواص فیزیکی - مکانیکی آمیخته NR/SBR/BR در شکل های ۵ تا ۹ ارائه شده است. این شکل ها بر اساس فرمول بندی جدول ۳ برای سامانه های پخت مختلف ترسیم شده اند. بهترین بهبود در خواص شکست آمیزه های جای گزین مشاهده می شود، به طوری که مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک، با کاهش نسبت گوگرد به شتاب دهنده بهبود قابل توجهی یافته اند. این نتیجه در تضاد با نتایجی است که در برخی از مقالات و مراجع علمی مشاهده می شود [۶، ۱۰]. زیرا بیان می شود، با افزایش مقدار شتاب دهنده درصد پیوندهای تک سولفیدی افزایش می یابد و پیوندهای مونوسولفیدی انعطاف پذیری کمتری در مقایسه با پیوندهای پلی سولفیدی داشته و در نتیجه خواص شکست ضعیف تری نشان می دهند. اما نتایج متضادی در مراجع مختلف ارائه شده است [۱۲] که نشان دهنده حاکمیت ساز و کارهای متنوع و پیچیده ای بر خواص شکست است. بنابراین ممکن است عوامل زیر بر بهبود مشاهده شده به هنگام استفاده از سامانه پخت مؤثر دخالت داشته باشند:

- پیوندهای تک سولفیدی در مقایسه با پیوندهای پلی سولفیدی استحکام بیشتری دارند و در برابر پارگی و پیش رفت ترک مقاومت بیشتری نشان می دهند.
- در مقادیر زیاد گوگرد، اتصالات اضافی به وجود می آید که نقطه ضعف شبکه به شمار می آیند، ضمن آن که ممکن است مقادیر زیاد گوگرد در فرمول بندی پخش نامناسبی داشته باشد.
- با کاهش نسبت گوگرد به شتاب دهنده، یکنواختی سامانه از لحاظ توزیع پیوندهای مونو، دی و پلی بهتر شده و توزیع تنش بهتر باعث



شکل ۹ - اثر نوع اتصالات عرضی بر درصد جهندگی در آمیخته NR/BR/SBR.



شکل ۷ - اثر نوع اتصالات عرضی بر استحکام کششی در آمیخته NR/BR/SBR.

کاهش یافته است، ضمن آن که مقادیر ازدیاد طول تا پارگی، استحکام کششی نیز کاهش یافته است. برای اطمینان از پخت کامل و حفظ چگالی اتصالات عرضی در سطح قابل قبول در شرایط واقعی پخت، نیاز به تقویت سامانه پخت است و طبق نتیجه بخش قبل، این کار منجر به افت شدیدتر خواص شکست می شود. بنابراین، در این حالت نیز نیاز به سامانه پخت معمولی در مقایسه با پخت مؤثر احساس شد تا ضمن حفظ چگالی اتصالات مقادیر بهتری برای رشد ترک و پارگی حاصل شود. اما، در آمیخته NR/BR این ترند به تنهایی کافی نیست و به اعمال تغییرات بیشتر برای بهبود خواص شکست نیاز است.

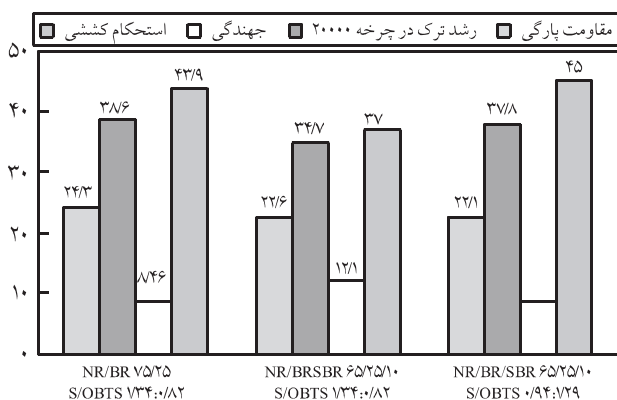
بنابراین، ادامه کار روی استفاده از پرکننده متمرکز شد. در شکل های ۱۱ و ۱۲ اثر جایگزینی بخشی از دوده N330 با دوده های درشت تر و ریزتر مطالعه شده است:

اولاً در سامانه های جایگزین، استفاده از سامانه های پخت ۲ و ۳ (جدول ۶) رشد ترک و مقاومت در برابر پارگی بسیار بهتری در مقایسه با سامانه پخت شاهد (سامانه پخت ۱) نشان داده است که نتایج تکرار و

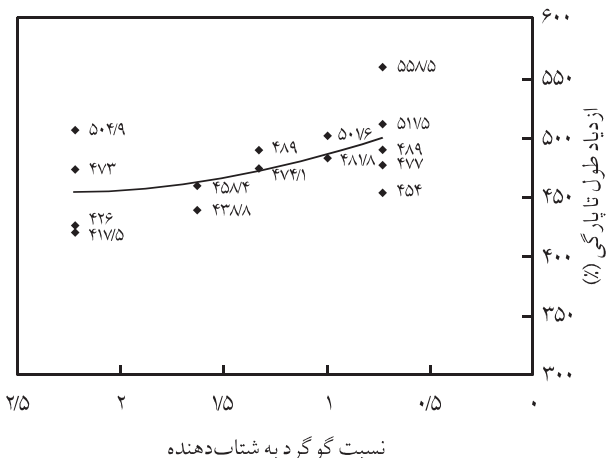
رانیز کاهش می دهد. هم چنین، با توجه به این که مقدار چگالی اتصالات عرضی نیز در سطح قابل قبولی حفظ شده است، سختی آمیزه نیز بدون تغییر می ماند. به کمک این سامانه پخت امکان استفاده از آمیخته سه تایی NR/BR/SBR با نسبت ۶۵/۲۵/۱۰ امکان پذیر است. در شکل ۱۰ نتیجه نهایی جایگزینی ارائه شده است. آمیزه جایگزین با سامانه پخت مؤثر خواص مشابهی با آمیزه شاهد ارائه داده است.

### جایگزینی با کائوچوی سیس بوتادی ان

با جایگزینی ۱۰ قسمت وزنی کائوچوی طبیعی با کائوچوی سیس بوتادی ان افت بیشتری در خواص شکست، مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک، در مقایسه با جایگزینی SBR، مشاهده می شود (جدول ۴). مشابه حالت قبل گشتاور اختلاف و زمان پخت بهینه نیز

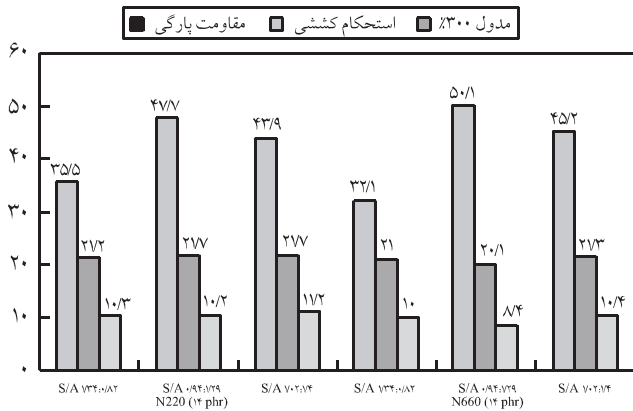


شکل ۱۰ - نتیجه نهایی جایگزینی با اصلاح سامانه پخت.



شکل ۸ - اثر نوع اتصالات عرضی بر ازدیاد طول تا پارگی در آمیخته NR/BR/SBR.



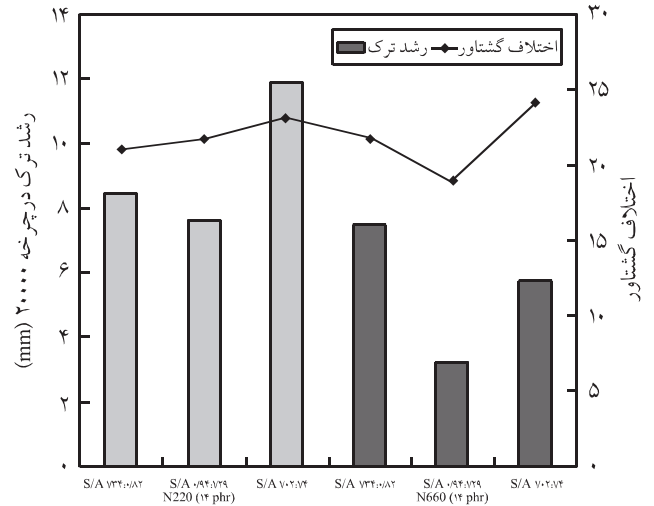


شکل ۱۲ - اثر هم زمان آمیخته پرکننده و تعداد و نوع اتصالات عرضی بر خواص کششی آمیخته NR/BR (S/A): نسبت گوگرد به شتاب دهنده.

ثانیاً، با افزایش مقدار پرکننده در آمیزه، مقاومت پارگی به بیشینه مقدار رسیده و سپس کاهش می‌یابد. در حالی که بدیهی است با افزایش مقدار پرکننده برهم کنش سطحی هم چنان افزایش می‌یابد. ثالثاً نتایج همین مقاله نشان می‌دهد، افزایش چگالی اتصالات عرضی باعث کاهش شدید مقاومت پارگی می‌شود. در حالی که برهم کنش سطحی پرکننده با لاستیک به دلیل افزایش اتصالات سطحی دوده و لاستیک زیاد می‌شود.

از دلایل قابل درک برای توجیه رفتار مزبور این است که افزایش چقرمگی و سفتی آمیزه لاستیکی و کاهش انعطاف پذیری زنجیرهای پلیمری به دلیل افزایش مقدار پرکننده یا افزایش چگالی اتصالات عرضی، عاملی برای تمرکز بیشتر تنش در ناحیه ترک است. آمیزه با سفتی کمتر قابلیت انعطاف پذیری بیشتر و قدرت دفع تنش بیشتری دارد، زیرا بخشی از انرژی ورودی به ناحیه شکست به جای شکستن پیوندها، صرف جا به جایی زنجیرهای پلیمری می‌شود. با مرور مجدد شکل‌های این مقاله نیز مشاهده می‌شود، ارتباط معکوس بین خواص شکست و مدول و ارتباط مستقیم بین خواص شکست و ازدیاد طول تا پارگی وجود دارد.

در آمیخته جای‌گزین NR/BR، آمیخته دوده N330/660 قابلیت دفع تنش بیشتری به آمیزه اعمال می‌کند، زیرا دوده N660 برهم کنش کمتری با زنجیرهای پلیمری دارد و آنها را انعطاف پذیرتر می‌کند. بدین ترتیب آمیزه مزبور مقاومت پارگی و به ویژه رشد ترک بهتری دارد. در حالی که آمیخته دوده N330/N220 باعث افت قابل ملاحظه خواص در مقایسه با آمیزه شاهد (دوده N330 به تنهایی) می‌شود. به دلیل این که دوده N220 با ایجاد برهم کنش سطحی بیشتر، از تحرک زنجیرهای



شکل ۱۱ - اثر هم زمان آمیخته پرکننده و تعداد و نوع اتصالات عرضی بر مقاومت رشد ترک آمیخته NR/BR (S/A): نسبت گوگرد به شتاب دهنده.

مؤید نتایج حالت قبل است، البته بخش عمده‌ای از بهبود مشاهده شده در سامانه پخت ۲ به دلیل کاهش مقدار چگالی اتصالات عرضی (کاهش گشتاور اختلاف) است و با استفاده از سامانه پخت ۳ ضمن حصول چگالی اتصالات عرضی مناسب، مقادیر زیاد رشد ترک و مقاومت پارگی در مقایسه با شاهد (سامانه پخت ۱) حاصل شده است.

ثانیاً با مقایسه نتایج پرکننده‌های مختلف در هر یک از سامانه‌های پخت ۱ تا ۳ مشاهده می‌شود، آمیخته دوده N330 با پرکننده با تقویت‌کنندگی کمتر (N660) در مقایسه با پرکننده با تقویت‌کنندگی بیشتر (N220) رشد ترک و مقاومت پارگی بهتری نشان داده است، در حالی که استحکام کششی کلیه آمیزه‌ها تقریباً بدون تغییر باقی مانده است. دوده N660 در مقایسه با دوده N220 مساحت سطح کمتری دارد و انتظار می‌رود تقویت کمتری به آمیزه اعمال کند. اما مشاهده می‌شود، بهترین مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک به هنگام استفاده از این پرکننده و دوده N330 حاصل شده است. علت این بهبود مشخص نیست و بار دیگر پیچیدگی ساز و کارهای حاکم بر رفتار شکست الاستومری را نشان می‌دهد.

هرچه دوده ریزتر و تقویت‌کننده‌تر باشد، برهم کنش سطحی بیشتری با لاستیک ایجاد کرده و در برابر پیش رفت ترک مقاومت بیشتری اعمال می‌کند. این ساز و کار تنها ساز و کار حاکم بر رفتار پارگی نیست. زیرا، اولاً نتایج جای‌گزینی دوده با سیلیکا همگی دلالت بر بهبود مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک دارند، در حالی که سیلیکا برهم کنش سطحی ضعیف‌تری با لاستیک در مقایسه با دوده دارد [۸،۹].

اتصالات عرضی را کاهش می دهد. این امر منجر به بهبود قابل توجه خواص شکست در فرمول بندی جایگزین می شود. اما، با توجه به افزایش گرماندوزی آمیزه و اثر زیاد آن بر طول عمر خستگی و نیز کاهش سختی آمیزه نمی توان از این راه حل استفاده کرد. اما، چنانچه نسبت شتاب دهنده به گوگرد افزایش یابد و هم زمان چگالی اتصالات عرضی حفظ شود، امکان دستیابی به مقادیر زیاد مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک در کنار حفظ گرمایی و سختی میسر می شود. بنابراین، می توان بخشی از کائوچوی طبیعی را با کائوچوی مصنوعی SBR جایگزین کرد. هنگامی که جایگزینی فقط با کائوچوی مصنوعی BR انجام شود، به دلیل افت بسیار زیاد خواص شکست، در کنار اصلاح سامانه پخت به شرح گفته شده نیاز به استفاده از پرکننده نیمه تقویت کننده نظیر N660 به مقدار بهینه همراه با دوده اصلی است، تا ضمن حفظ خواص استحکامی (مدول، سایش، استحکام کششی و سختی) خواص شکست (مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک) مناسبی نیز به دست آید.

#### قدرانی

از مدیران و مسئولان محترم شرکت کویر تایر و متصدی آزمایشگاه فیزیک این کارخانه کمال تشکر و قدردانی می شود.

#### مراجع

- Hamed G.R., Tearing of Vulcanized Rubber, *Rubber Chem. Technol.*, **78**, 548-553, 2005.
- Niedermeir W., Warskult M., A Carbon Black Designed for Off-the-Road Tire Treads, *The 15th International Slovak Rubber Confrence*, 2003.
- Beatty J.R. and Miksch B.J., A Laboratory Cutting and Chipping Tester for Evaluating Off-the-Road and Heavy-Duty Treads, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 551-531, 1982.
- Arun B., Subrahmanian V., and Taneja V., Influence of Carbon Black, Process Oil and Antidegradant in a NR/BR Blend, *Rubber World*, **233**, 28-44, 2005.
- Hamed G.R. and Rattanasom N., Effect of Crosslink Density on Cut Growth in Black-filled Natural Rubber Vulcanizates, *Rubber Chem. Technol.*, **75**, 935-941, 2002.
- Mars W.V and Fatemi A., Factor that Affect the Fatigue Life of Rubbers: A Literature Survey, *Rubber Chem. Technol.*, **77**, 391-412, 2004.
- Hess W., Vegvari P., and Swor R., Carbon Black in NR/BR Blends for Truck Tires, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 350-382, 1984.
- Atashi H., Sobhanmanesh K., and Shiva M., Improvement of Physical and Mechanical Properties of Butadiene Rubber with Silica/Silane Reinforcement System, *Iran J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **17**, 281-290, 2004.
- 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.
- Chung B., Tomlinson H.R., and Miller T., Cure System and Carbon Black Effects on NR Compound Performance in Truck Tires, *Rubber World*, **227**, 36-42, 2002.
- Hamed G.R., Tear Strength of Black-Filled Natural Rubber Crosslinked Via Conventional and Effective Sulfure Cures, *Rubber Chem. Technol.*, **77**, 227-228, 2004.

#### نتیجه گیری

پلیمری کاسته و باعث می شود بخش بیشتری از انرژی ورودی صرف شکستن پیوندها شود. اگر افت یک واحدی مدول و استحکام کششی آمیزه جایگزین نهایی (آمیخته دو تایی N330/N660 و سامانه پخت مؤثر در آمیخته NR/BR با نسبت ۶۵/۳۵) پذیرفته شود، امکان جایگزینی کائوچوی طبیعی با کائوچوی بوتادیان تا ۱۰ درصد وزنی امکان پذیر است.

خواص شکست، مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک در فرمول بندی رویه تایر باری بر پایه آمیخته NR/BR با کاهش نسبت لاستیک طبیعی به مصنوعی به شدت افت می کند. این پدیده به دلیل قابلیت بلورینگی زنجیرهای کائوچوی طبیعی در محل ترک و افزایش انرژی پارگی است که پیش رفت ترک را از حالت یکنواخت خارج می کند. بنابراین پیش بینی می شود، مقاومت بریدگی - گل کندگی رویه تایر با جایگزینی بخشی از کائوچوی طبیعی با مصنوعی افت کرده و طول عمر رویه تایر کاهش یابد.

نتایج تجربی نشان داد کاهش مقدار گوگرد و شتاب دهنده چگالی

12. Sumsuri A.B.H. and Thomas A.G., *Proceedings of the International Rubber Technology Confrence*, Amin L.L. and Thang L.K. (Eds.), 147-165, 1988.
13. Stager R.G., Yanyo G., and Klelley F.N., Observations on the Tearing of Elastomers, *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 421-435, 1985.
14. Hamed G.R., Kim H.J., and Gent A.N., Cut Growth in Vulcanizates of Natural Rubber, BR and A 50/50 Blends During Single and Repeated Extension, *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 807-818, 1996.