



بررسی اثر سامانه پرکننده هیبریدی دوده - خاک رس اصلاح شده بر خواص آمیزه رویه تایر

مهديه احمدی، فرهنگ عباسی*، حسین قره باغی تازه کند

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، پژوهشکده مواد پلیمری، صندوق پستی ۵۱۳۳۵/۱۹۹۶

دریافت: ۸۷/۱/۲۷، پذیرش: ۸۷/۷/۲۴

چکیده

سیلیکات‌های لایه‌ای اصلاح شده با زنجیرهای آلی (خاک رس اصلاح شده) به دلیل ساختار لایه‌ای، در صورت پراکنش خوب، می‌توانند سبب بهبود قابل توجه خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها شوند. در این پژوهش، برای بهبود خواص آمیزه رویه تایر، از سامانه پرکننده هیبریدی کلویزیت 15A و دوده استفاده شد. رفتار آمیزه‌ها با اندازه‌گیری خواص پخت، آزمون‌های کشش، سایش و مقاومت در برابر رشد ترک بررسی شد. برای بررسی مقدار پراکنش لایه‌های رس در بستر آمیزه از بررسی الگوهای XRD و میکروسکوپی الکترونی عبوری استفاده شد. نتایج نشان دادند که بهبود در خواصی چون استحکام کششی، از دیاد طول تا پارگی و مقاومت پارگی با جای‌گزینی ۵ قسمت وزنی دوده با خاک رس اصلاح شده به دست می‌آید. با وجود این، بهبود در خواصی چون مدول و مقاومت سایشی با جای‌گزینی ۳ قسمت وزنی دوده با خاک رس اصلاح شده به دست می‌آید. بنابراین خواص بهینه مورد نیاز برای آمیزه رویه تایر با جای‌گزینی ۳ قسمت وزنی دوده با خاک رس اصلاح شده حاصل می‌شود. هم‌چنین، نتایج به دست آمده نشان دادند که با تغییر شرایط اختلاط و دادن زمان کافی پس از اختلاط آمیزه برای ایجاد پراکنش بهتر لایه‌های رس، بهبود در خواص مکانیکی و سایشی نمونه‌ها مشاهده شد. الگوهای XRD و تصاویر TEM نشان دادند که با تغییر شرایط اختلاط و دادن زمان پس از اختلاط آمیزه، فاصله بین صفحات خاک رس اصلاح شده از ۵/۵ nm به ۱۲/۵ nm افزایش یافته است.

واژه‌های کلیدی

رویه تایر، خاک رس اصلاح شده،
دوده، شکل‌شناسی،
سایش

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

f.abbasi@sut.ac.ir

Effect of Carbon Black/Organoclay Hybrid Filler System on Tire Tread Compound Properties

M. Ahmadi, F. Abbasi*, and H. Gharebaghi Tazehkand

Institute of Polymeric Materials, Sahand University of Technology, P.O. Box: 51335-1996, Tabriz, Iran

Received 15 April 2008; accepted 15 October 2008

Abstract

The enhanced dispersion of organophilic layered silicates improves the mechanical properties of polymer/silicate composites. In this work, a hybrid filler system consisting of Cloisite 15A organoclay (OC) and carbon black (CB) was used to improve the properties of the tire tread compounds. The physical and mechanical properties of compounds were assessed by measurement of their cure properties, tensile, crack growth resistance and abrasion tests. The dispersion of organoclay layers was investigated by XRD analysis and transmission electron microscopy. The results have indicated that increases in tensile strength, elongation-at-break and rupture resistance were obtained by replacement of 5 phr CB with OC. However, increases in modulus and abrasion resistance were obtained by replacement of 3 phr CB with OC. Therefore replacement of 3 phr CB with OC was an optimum formulation for tread compound. The results have also indicated that with changing the mixing conditions to enhance the dispersion of clay layers, the mechanical and abrasion properties have improved. The XRD patterns and transmission electron micrographs have revealed that the distances between the layers are increased from 5.5 nm to 13.5 nm.

Key Words

tire tread, organoclay,
carbon black, morphology,
abrasion

(* To whom correspondence should
be addressed.

E-mail: f.abbasi@sut.ac.ir

مقدمه

سیلیکات‌های لایه‌ای که به طور معمول در نانوکامپوزیت‌ها به کار می‌روند، متعلق به خانواده‌ای به نام فیلسیلیکات‌ها (phyllosilicates) هستند. شبکه بلوری آنها شامل لایه‌های دو بعدی است که در هر لایه، زنجیری از چهاروجهی‌های سیلیس - اکسیژن، به طور متوالی به هم متصل شده‌اند. بین این لایه‌ها، کاتیون‌های فلزی قابل تعویض از قبیل سدیم، منیزیم، آلومینیم و لیتیم وجود دارد. ضخامت این لایه‌ها حدود ۱ nm و ابعاد جانبی آنها از ۳۰۰ نانگستروم تا چند میکرون تغییر می‌کند. این لایه‌ها به منظور تشکیل خوشه‌ها و تجمع‌ها، به کمک نیروهای واندروالسی کنار هم قرار می‌گیرند و فاصله‌ای بین آنها ایجاد می‌شود. به این فاصله‌ها، فاصله بین لایه‌ای یا گالری گفته می‌شود [۱-۳]. از آن جا که خاک رس ماده‌ای معدنی است، برای استفاده از آن در پلیمرها باید به روشی مناسب به ماده‌ای شبه آلی تبدیل شود تا با پلیمر سازگار شود.

با توجه به این که فواصل سیلیکات‌های لایه‌ای نسبت به هم کوچک و در حدود ۱۰ نانگستروم است، با وارد شدن زنجیرهای آلی بین این لایه‌ها، فاصله آنها افزایش یافته و زنجیرهای پلیمری می‌توانند به راحتی بین لایه‌ها جای گیرند. با توجه به ماهیت اجزای استفاده شده در کامپوزیت (سیلیکات لایه‌ای، گروه آلی، زنجیر آلی و زمینه پلیمری) و روش تهیه نانوکامپوزیت خاک رس، این کامپوزیت‌ها می‌توانند سه شکل مختلف زیر را داشته باشند:

- زمانی که زنجیرهای پلیمری نتوانند در بین صفحات سیلیکات جای گیرند در این حالت کامپوزیت با فازهای جدا از هم ایجاد می‌شود (شکل ۱-الف) که خواص آن در محدوده میکروکامپوزیت‌ها باقی می‌ماند و بهبود خواص مربوط به نانوکامپوزیت حاصل نمی‌شود.

- در حالتی که زنجیر (بعضی مواقع بیش از یک زنجیر) در بین لایه‌های سیلیکاتی قرار گیرد و شکل‌شناسی به دست آمده به شکل ساختار یک در میان از زنجیرهای پلیمری و لایه‌های سیلیکاتی غیرآلی

باشد، ساختار به دست آمده ساختار بین لایه‌ای (intercalated) است (شکل ۱-ب).

- در حالت سوم لایه‌های سیلیکاتی به طور کامل و یکنواخت در فاز پیوسته پلیمری پراکنده می‌شوند که ساختار به دست آمده را ساختار ورقه‌ای (exfoliated or delaminated) (شکل ۱-ج) می‌نامند [۳].

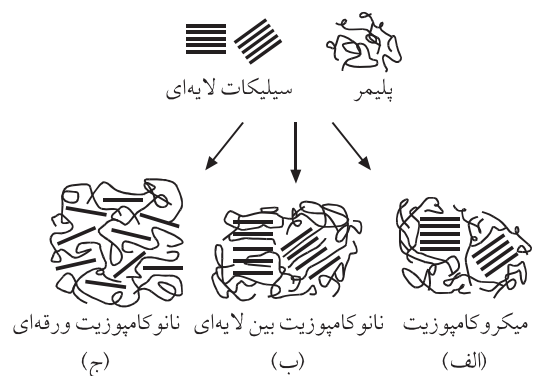
در پژوهش‌های انجام شده روی نانوکامپوزیت‌های کائوچوی طبیعی (NR)، کائوچوی بوتادی ان (BR) و کائوچوی استیرن - بوتادی ان (SBR) با خاک رس اصلاح شده، بهبود چگالی پیوندهای عرضی، افزایش سرعت پخت و کاهش زمان برشتگی، بهبود مدول ۳۰۰ درصد، از دیاد طول تا پارگی و در مواردی بهبود استحکام کششی گزارش شده است [۴-۶].

با توجه به محدودیت‌های موجود در صنعت لاستیک، سه روش برای تهیه نانوکامپوزیت لاستیک - خاک رس اصلاح شده پیشنهاد شده است که عبارتند از: تهیه نانوکامپوزیت از لاتکس لاستیکی، تهیه نانوکامپوزیت لایه‌ای خاک رس اصلاح شده با حلال‌های آلی و تهیه نانوکامپوزیت لایه‌ای خاک رس اصلاح شده به روش مکانیکی. در پژوهش‌های انجام شده به طور کلی، نقش خاک رس اصلاح شده به روش مکانیکی در تنهایی در آمیزه بررسی شده است. در این پژوهش، اثر مقادیر کم پرکننده خاک رس اصلاح شده کلویزیت 15A (cloisite 15A) به شکل هیبریدی در کنار مقادیر زیاد دوده در آمیزه‌های رویه تایر بررسی شد. آمیزه‌ها روی آسیاب دوغلتکی و به روش مکانیکی تهیه شدند و خواص آمیزه‌های رویه تایر با جای‌گزینی درصدهای متفاوتی از دوده با کلویزیت 15A (تا ۱۰ قسمت وزنی) بررسی شد. هم‌چنین، مقدار پراکنش خاک رس اصلاح شده در آمیزه‌ها به کمک الگوهای پراش پرتو X و تصاویر TEM مطالعه شد.

تجربی

مواد

SBR مورد استفاده برای آمیزه‌های رویه تایر از نوع SBR1712 محصول شرکت Lanxess فرانسه بود. دوده‌ها از نوع N234 و N330 محصول شرکت کرین ایران بودند. خاک رس اصلاح شده مورد استفاده از نوع کلویزیت 15A و محصول کشور آمریکا بود. روغن آروماتیک به عنوان نرم‌کننده از شرکت نفت بهران و سامانه پخت شامل گوگرد معمولی از شرکت تابان پودر، شتاب‌دهنده سیکلوهاگزیل بنزوتیازول سولفونامید (CBS) از شرکت Neocil هند، فعال‌ساز روی اکسید از شرکت پارس اکسید ایران و استئاریک اسید از شرکت Acid Chem مالزی تهیه شد. ضد اوزون n-ایزوپروپیل-n-فنیل-p-فنیل دی آمین

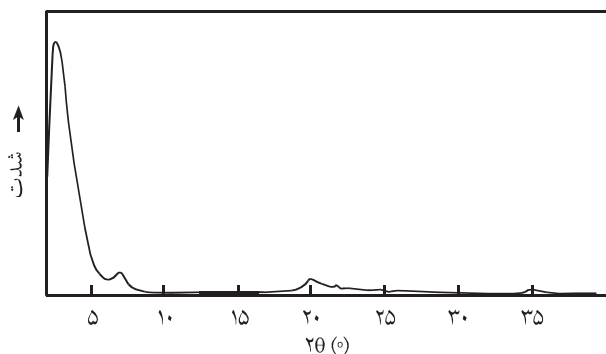


شکل ۱- اشکال مختلف قرار گرفتن لایه‌های سیلیکاتی در زمینه پلیمری [۱].

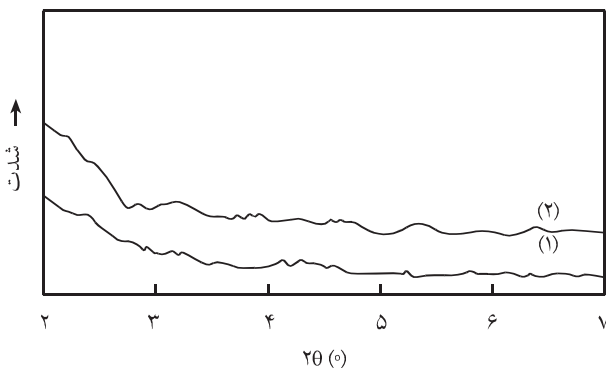
جدول ۲ - فرمول بندی آمیزه های رویه تایر.

اجزا	مقدار (phr)	اجزا	مقدار (phr)
SBR 1712	۱۰۰	آنوکس HB	۷۲
دوده N234	۵۲/۸	آکتی پلاست	۷۹۵
دوده N330	۱۵/۶۴	کورزین	۷۲۵
کلویزیت 15A	متغیر (۰، ۳، ۵، ۷، ۱۰)	ریوواکس	۷۲
روی اکسید	۴/۷	IPPD	۷۲
استناریک اسید	۷۴	CBS	۷۲
روغن آروماتیک	۱۰/۲	گوگرد	۷/۸

زوایای کمتر جابه جا شده است که نشان دهنده افزایش فاصله بین لایه های خاک رس است. از سوی دیگر، تصاویر TEM نمونه های پر شده با ۳ phr کلویزیت 15A، که با روش دوم تهیه شده اند (شکل ۳ الف)



(الف)



(ب)

شکل ۲ - الگوهای XRD: (الف) نمونه کلویزیت 15A و (ب) آمیزه های پر شده با ۳ phr کلویزیت 15A (آمیزه ۱ به روش اول و آمیزه ۲ به روش دوم تهیه شده است).

(IPPD) از شرکت Bayer آلمان، ضد اکسنده Anox HB از شرکت Nanjing چین و نرم کننده شیمیایی ریوواکس از شرکت کیمیا رزین ایران تهیه شد.

دستگاه ها

آسیاب دوغلتکی ساخت شرکت Bergamo ایتالیا برای اختلاط آمیزه های رویه تایر، رئومتر ODR 2000E برای بررسی خواص پخت، دستگاه Dynamometer ساخت شرکت Hounsfield انگلیس برای اندازه گیری خواص کششی و مقاومت پارگی، دستگاه Demettia محصول شرکت Hounsfield انگلیس برای بررسی مقاومت در برابر رشد ترک، دستگاه اندازه گیری سایش ساخت شرکت Zwick آلمان، دستگاه XRD مدل D5000 ساخت شرکت زیمنس و میکروسکوپ الکترون عبوری CM200 FEG ساخت شرکت Philips آلمان با اختلاف پتانسیل الکتريکی ۲۰۰ kV به کار گرفته شد.

روش ها

نمونه ها روی آسیاب دوغلتکی و مطابق جدول ۱ به دو روش تهیه شدند. دمای پخت ۱۴۵°C و زمان پخت نمونه ها بر اساس نتایج آزمون رئومتري معين شد. فرمول بندی آمیزه های مورد مطالعه در جدول ۲ آورده شده است. آزمون های رئومتري، مقاومت پارگی و سایش به ترتیب مطابق با استانداردهای ASTM D 2084، ASTM D 624 و ISO 4649 انجام شد.

نتایج و بحث

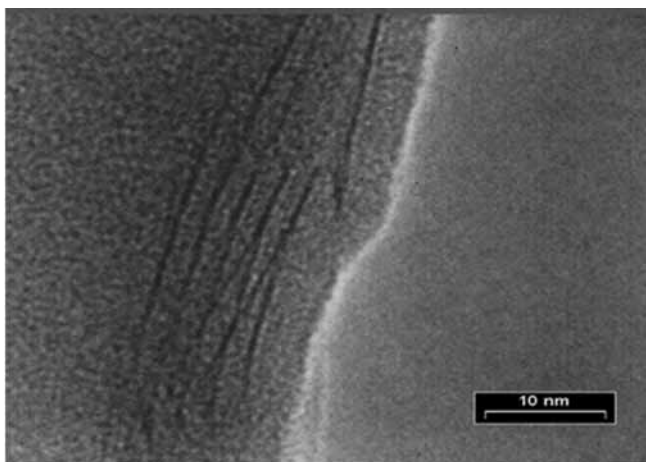
شکل شناسی آمیزه های پخت شده با الگوهای XRD و تصاویر TEM

با توجه به الگوهای XRD (شکل ۲)، پیک مشخصی که نمونه کلویزیت 15A در زاویه ۲θ برابر ۲/۸ درجه نشان می دهد، در الگوی مربوط به آمیزه های پر شده با کلویزیت 15A تهیه شده با هر دو روش، به سمت

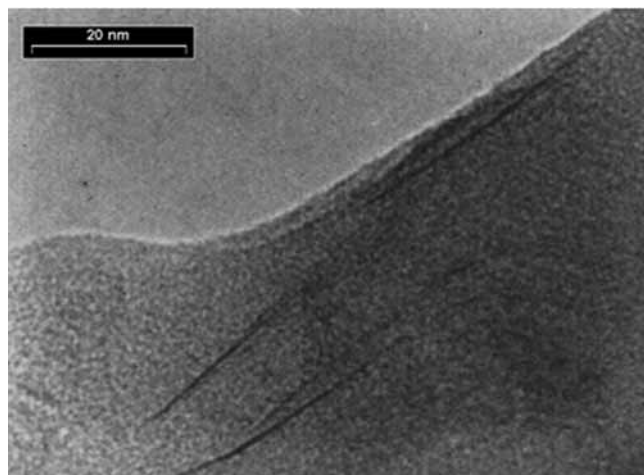
جدول ۱ - روش های تهیه آمیزه ها روی آسیاب دو غلتکی.

مراحل	روش اول	روش دوم
خرد کردن کائوچو	۵ min	۵ min
اضافه کردن کلویزیت	۷ min	۷ min*
اضافه کردن دوده و روغن	۲۰ min	۲۰ min
اضافه کردن سایر مواد شیمیایی	۵ min	۵ min

* آمیزه به مدت ۲۴ h نگه داری شد.



(ب)



(الف)

شکل ۳ - تصاویر TEM دو نمونه از آمیزه های پر شده با ۳ phr کلویزیت 15A تهیه شده به: (الف) روش دوم و (ب) روش اول.

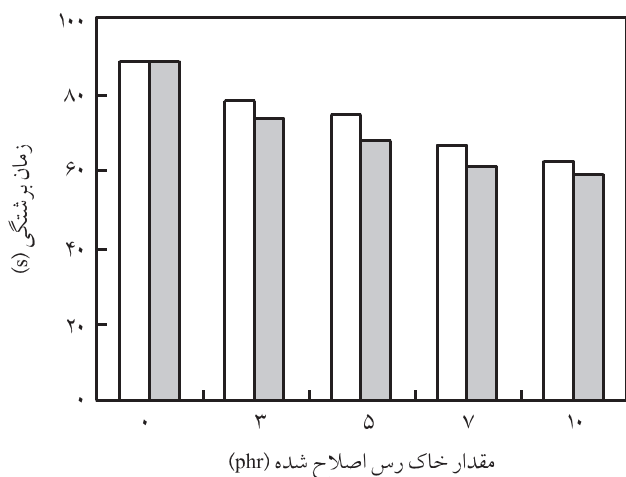
داشته و در ۱۰ قسمت وزنی کمی افزایش می یابد. با این وجود، حتی زمان پخت آمیزه الاستومری دارای ۱۰ قسمت وزنی خاک رس اصلاح شده از نمونه بدون خاک رس کمتر است. هم چنین، در تمام مراحل با افزودن کلویزیت 15A به آمیزه الاستومری، زمان برشتگی کاهش می یابد. از سوی دیگر، در صورت نگه داری مخلوط لاستیک - خاک رس اصلاح شده به مدت ۲۴ h پس از تهیه (روش دوم)، مقدار کاهش زمان برشتگی و پخت در درصد های یکسان از خاک رس اصلاح شده، در مقایسه با نمونه های تهیه شده با روش اول اندکی بیشتر است (جدول ۳).

اندازه گیری اختلاف گشتاور (MH-ML)، تفاضل گشتاور بیشینه از

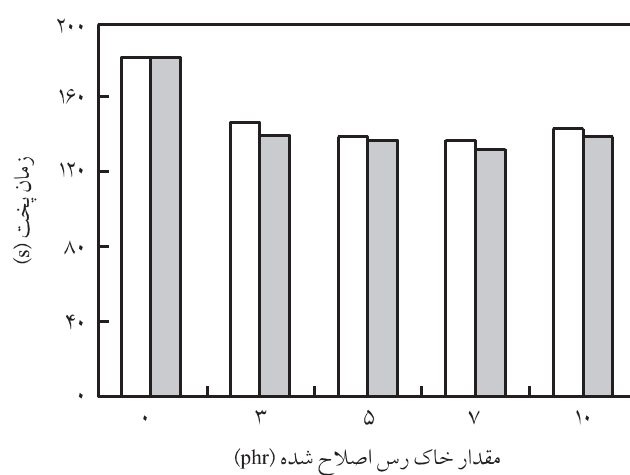
نشان می دهد که فاصله بین لایه های خاک رس از حدود ۵/۵ به ۵ nm ۱۳/ افزایش یافته که بیان گر بهبود پراکنش لایه های رس در آمیزه است. می توان فرض کرد که پراکنش لایه های رس در آمیزه به شکل بین لایه ای است. در حالی که در نمونه های تهیه شده با روش اول (شکل ۳ ب)، فاصله بین لایه های رس در حدود چند نانومتر باقی مانده است.

خواص پخت

تغییرات زمان پخت ۹۰ درصد (پخت بهینه) و زمان برشتگی در شکل های ۴ و ۵ نشان داده شده است. زمان پخت بهینه تا ۷ قسمت وزنی روند کاهش



شکل ۵ - اثر شرایط اختلاط و جای گزینی دوده با خاک رس اصلاح شده در زمان برشتگی برای نمونه های تهیه شده به: (□) روش اول و (◻) روش دوم.



شکل ۴ - اثر شرایط اختلاط و جای گزینی دوده با خاک رس اصلاح شده در زمان پخت برای نمونه های تهیه شده به: (□) روش اول و (◻) روش دوم.

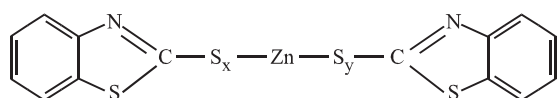
جدول ۳ - نتایج آزمون‌های رئومتر و اندازه‌گیری خواص فیزیکی - مکانیکی آمیزه‌های تهیه شده به دو روش اختلاط.

مقدار کلویزیت 15 A (phr)	اختلاف گشتاور (lb-in)		زمان برشتگی (s)		زمان پخت ۹۰ درصد (s)		مدول ۳۰۰ درصد و ازدیاد طول (MPa)		استحکام کششی (MPa)		مقاومت پارگی (kN/m)		اتلاف حجم بر اثر سایش (mm ³)	
	روش ۱	روش ۲	روش ۱	روش ۲	روش ۱	روش ۲	روش ۱	روش ۲	روش ۱	روش ۲	روش ۱	روش ۲	روش ۱	روش ۲
۰	۲۵/۱	۲۵/۱	۸۹	۸۹	۱۸۲	۱۸۲	۱۴/۵	۱۴/۵	۱۷/۵	۱۷/۵	۲۲/۱	۲۲/۱	۱۳۶	۱۳۶
۳	۲۵	۲۶/۸	۷۸	۷۴	۱۴۷	۱۴۰	۱۵/۲	۱۴/۸	۱۷/۸	۱۸/۷	۲۷/۲	۳۲/۶	۱۳۴	۱۲۰
۵	۲۴	۲۵/۲	۷۵	۶۸	۱۳۹	۱۳۷	۱۵/۵	۱۵/۲	۱۸/۲	۱۹/۵	۳۰/۱	۳۵/۹	۱۴۱	۱۳۰
۷	۲۳/۸	۲۴	۶۷	۶۱	۱۳۷	۱۳۲	۱۶/۳	۱۶	۱۸	۱۸/۶	۲۶/۸	۳۰/۸	۱۴۹	۱۳۵
۱۰	۲۲/۵	۲۳/۱	۶۳	۵۹	۱۴۳	۱۳۹	۱۵/۹	۱۵/۹	۱۷/۵	۱۸/۳	۲۳	۲۵	۱۵۳	۱۴۰

سرعت بخشیدن به تشکیل هیدرژن سولفید، سامانه پخت را فعال می‌کند. بنابراین، نقش کاتالیزور را دارند [۷]. از طرفی در کلویزیت 15A، این اثر سرعت بخشی، به طور عمده مربوط به گروه‌های آمینی است. یعنی گروه‌های آمینی با ایجاد ترکیبات واسطه، بازده شتاب دهنده را به مقدار زیادی افزایش می‌دهند. این گروه‌های عاملی در طول دوره القا، در واکنش پخت شرکت می‌کنند. شتاب دهنده‌های سولفونامیدی و مرکاپتانی همراه با گوگرد در این مرحله ماده واسطه فعال (ساختار ۱) تشکیل می‌دهند که می‌تواند با آمین‌ها واکنش داده و کی‌لیت نشان داده شده در ساختار ۲ را به وجود آورد. هر لیگاند بیان‌گر یک گروه آمینی است. این کی‌لیت‌ها بسیار فعال‌تر از شتاب دهنده اولیه هستند [۸]. با توجه به کاهش بیشتر زمان‌های برشتگی و پخت در نمونه‌های تهیه شده با روش دوم، به نظر می‌رسد لایه‌های رس در این نمونه‌ها بهتر پراکنده شده و سطح بیشتری از پرکننده در معرض لاستیک قرار گرفته است. بنابراین، هم مقدار برهم‌کنش پلیمر - پرکننده افزایش یافته و هم سرعت واکنش پخت بیشتر شده است.

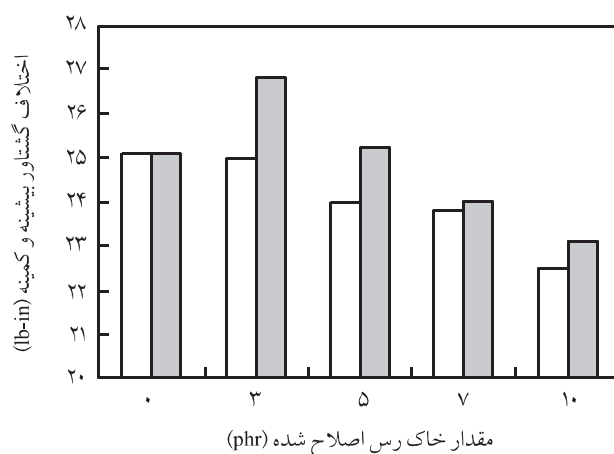
خواص فیزیکی و مکانیکی

تغییر مدول الاستومرها پس از اضافه کردن پرکننده به دلیل تقویت‌کنندگی هیدرودینامیکی ناشی از افزایش ذرات جامد پرکننده به داخل زمینه پلیمری است. این اثر هیدرودینامیکی به طور عمده به دو



ساختار ۱ - ترکیب واسطه به وجود آمده در طول دوره القا [۸].

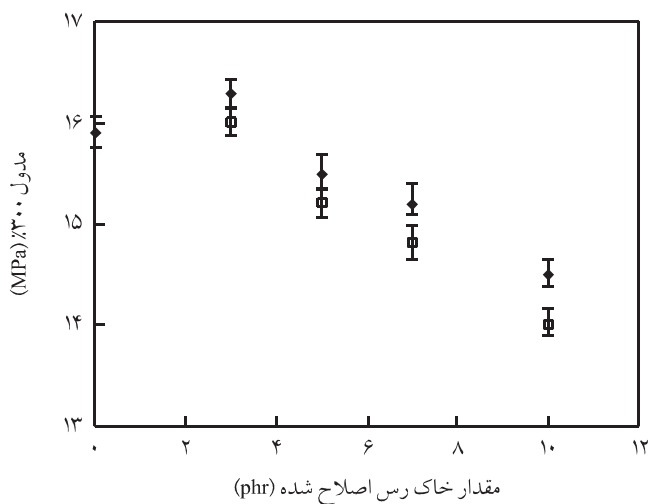
گشتاور کمینه) به وسیله رئومتر نشان می‌دهد که اختلاف گشتاور برای نمونه‌های تهیه شده به روش اول، تا ۳ قسمت وزنی جای‌گزینی دوده با خاک رس اصلاح شده تقریباً ثابت و پس از آن به آرامی کاهش یافته است. با وجود این در نمونه‌های تهیه شده به روش دوم، تا ۳ قسمت وزنی جای‌گزینی دوده با خاک رس اصلاح شده مقدار اختلاف گشتاور افزایش نسبتاً قابل ملاحظه‌ای می‌یابد و سپس کاهش نشان می‌دهد. هم‌چنین، مقدار اختلاف گشتاور برای نمونه‌های تهیه شده با روش دوم در تمام ترکیب درصدها از نمونه‌های تهیه شده به روش اول بیشتر است (شکل ۶). دوده‌های مورد استفاده در صنعت لاستیک قادرند حتی در غیاب شتاب دهنده، گشایش حلقه‌های Sg را انجام دهند. هم‌چنین این دوده‌ها با شکستن پیوند S-N شتاب دهنده‌های سولفونامیدی و هم‌چنین با



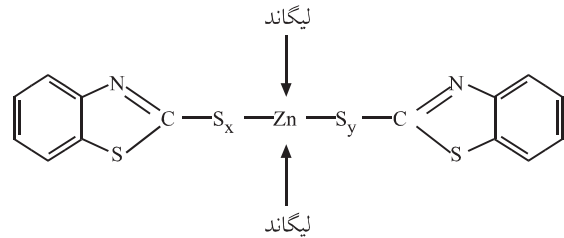
شکل ۶ - اثر شرایط اختلاط و جای‌گزینی دوده با خاک رس اصلاح شده بر اختلاف گشتاور نمونه‌های تهیه شده به: (□) روش اول و (■) روش دوم.

تقویت‌کنندگی شناخته می‌شود به طوری که در یک مجموعه از آزمون‌های پخت، زمان پختی را که به حداکثر استحکام کششی منجر شود، اغلب به عنوان زمان پخت بهینه می‌شناسند [۷].

همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده، مدول کششی با جای‌گزینی ۳ قسمت وزنی دوده با کلوزیت 15A، ابتدا کمی افزایش و سپس کاهش می‌یابد. این نتایج نشان می‌دهند که بعد از جای‌گزینی ۳ قسمت وزنی دوده با افزایش کلوزیت 15A به دلیل عدم پراکنش مناسب، این ذرات صرفاً به عنوان پرکننده معمولی عمل می‌کنند. این در حالی است که استحکام کششی تا ۵ قسمت وزنی جای‌گزینی دوده با کلوزیت 15A افزایش و پس از آن کاهش می‌یابد (شکل ۸). ازدیاد طول تا پارگی (برای نمونه‌های تهیه شده با هر دو روش) نیز با جای‌گزینی خاک رس اصلاح شده تا ۱۰ قسمت وزنی به جای دوده افزایش می‌یابد. با این حال، ازدیاد طول تا پارگی با جای‌گزینی دوده با کلوزیت 15A، در ۵ قسمت وزنی کلوزیت 15A از یک نقطه بیشینه عبور می‌کند (شکل ۹). در صورت پراکنش بهتر لایه‌های کلوزیت 15A در آمیزه الاستومری، برهم‌کنش لاستیک-پرکننده می‌تواند سهم قابل‌ملاحظه‌ای در افزایش استحکام پارگی داشته باشد. با وجود افزایش مقاومت پارگی تا ۱۰ قسمت وزنی جای‌گزینی دوده با کلوزیت 15A (شکل ۱۰)، باز هم روند به شکل افزایش تا ۵ قسمت وزنی و سپس کمی کاهش است. افزایش اندک کشسانی کائوچوی SBR باعث می‌شود، انرژی اعمال شده به کائوچو از راه اتلاف پس‌ماندهای گرمایی فرایندهای بازگشت‌ناپذیر، کمتر مصرف شود، اما به دلیل برهم‌کنش‌های قوی، تحمل پیوندهای موجود در سطح شکست در برابر تنش‌های اعمال شده در محل پارگی



شکل ۷ - تغییرات مدول نمونه‌های تهیه شده به: (□) روش اول و (◆) روش دوم.



ساختار ۲ - کی‌لیت به وجود آمده با گروه‌های آمینی [۸].

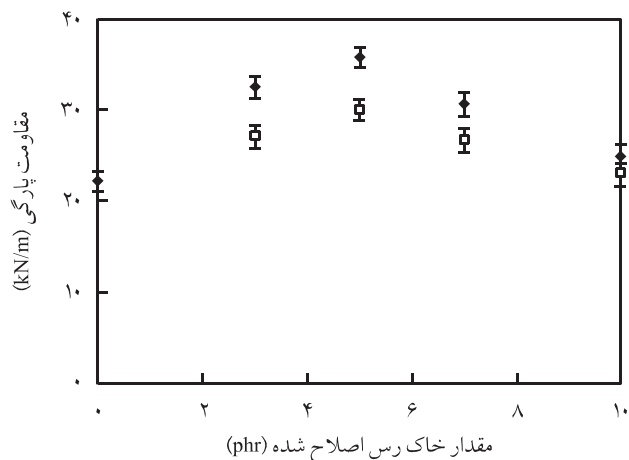
عامل کسر حجمی مؤثر پرکننده و ضریب شکلی (shape factor) وابسته است. ضریب شکلی به نسبت طولی‌ترین بعد پرکننده به کوتاه‌ترین بعد آن گفته می‌شود [۷].

خاک رس اصلاح شده نسبت به پرکننده‌های کروی در حالتی که به خوبی بین لایه‌ای و ورقه‌ای شوند، ضریب شکلی بیشتری نشان می‌دهند. از سوی دیگر، پس از اختلاط کامل کلوزیت 15A با الاستومر، زنجیرهای الاستومری در بین صفحات سیلیکاتی به دام می‌افتند و سهم کائوچوی حبس شده و نامتحرک، افزایش می‌یابد. این بخش از زنجیرهای به دام افتاده، نقش پرکننده را ایفا می‌کنند و در نتیجه کسر حجمی مؤثر پرکننده افزایش می‌یابد.

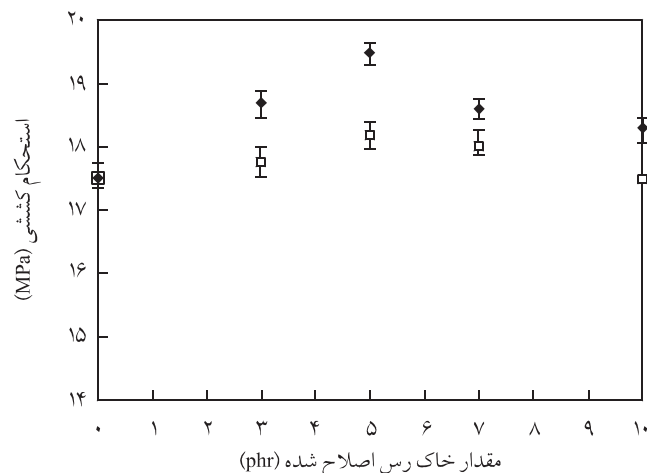
نکته دیگر این که اگر خاک رس اصلاح شده در زمینه پلیمری به خوبی بین لایه‌ای و ورقه‌ای شوند، فاصله بین لایه‌ای در لایه‌های سیلیکاتی افزایش یافته و زنجیرهای لاستیکی در بین لایه‌ها بیشتر و بهتر نفوذ می‌کنند. در نتیجه مقدار برهم‌کنش پلیمر با صفحات سیلیکاتی افزایش می‌یابد [۸-۱۰].

نظریه‌های مختلفی که تاکنون درباره افزایش استحکام کششی شبکه پلیمری بیان شده‌اند، نشان می‌دهند که استحکام کششی آمیزه با شاخص‌های مولکولی مثل وزن مولکولی اولیه، وزن مولکولی بین پیوندهای عرضی، آرایش یافتگی مولکولی و قابلیت تبلور القایی با کشش، در ارتباط است.

نتیجه نظریه بوچی و نظریه‌های بعدی این است که استحکام کششی با افزایش چگالی پیوندهای عرضی از مقداری بیشینه عبور می‌کند. در ابتدا افزایش چگالی پیوندهای عرضی باعث افزایش استحکام کششی می‌شود، ولی با افزایش بیشتر پیوندهای عرضی، بخش‌های مربوط به زنجیرهای پلیمری در شبکه پخت شده به اندازه‌ای کوتاه می‌شوند که توزیع بار و تنش روی شبکه ناهمگن می‌شود و ممکن است تعدادی از زنجیرهای کوچک زیر تنش بسیار زیادی قرار گیرند و در نتیجه استحکام کششی کاهش می‌یابد. نقش پرکننده تقویت‌کننده تقسیم بار و تنش اعمال شده به طور نسبتاً یکسان در کل شبکه است. به طور کلی، افزایش استحکام کششی آمیزه به کمک پرکننده به عنوان معیاری از



شکل ۱۰ - تغییرات مقاومت پارگی نمونه‌های تهیه شده به: (□) روش اول و (◆) روش دوم.



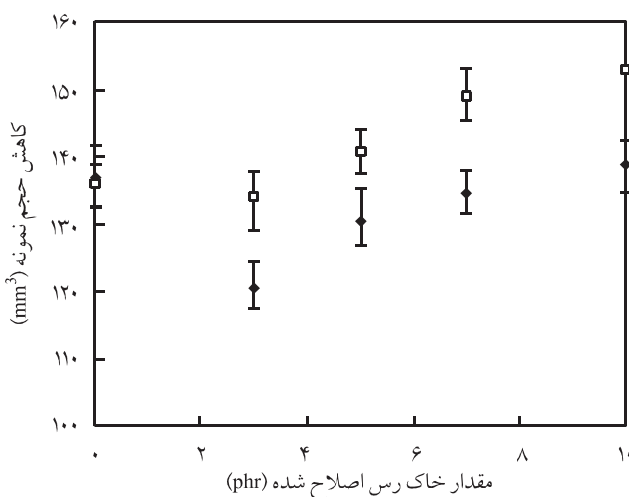
شکل ۸ - تغییرات استحکام کششی نمونه‌های تهیه شده به: (□) روش اول و (◆) روش دوم.

آسیاب دو غلتکی یا به دلیل پخت باشد، ولی باید توجه داشت که این نتایج برای نمونه‌های تهیه شده با دو روش مختلف روند تقریباً مشابهی را نشان می‌دهند.

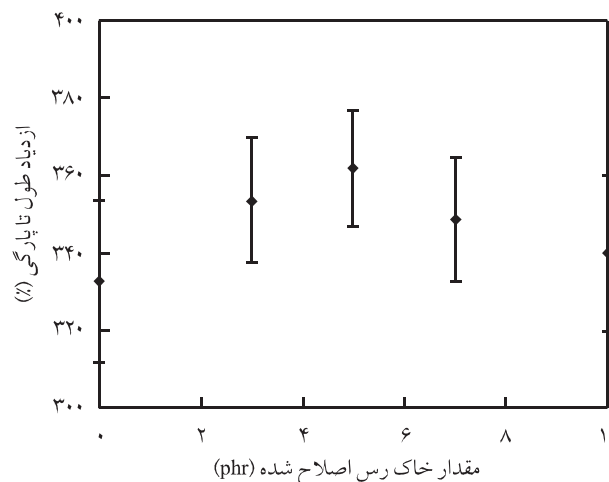
مقاومت سایشی به شکل مقاومت در برابر از بین رفتن تدریجی سطح یک آمیزه الاستومری در تماس با سطحی زیر تعریف می‌شود. سایش دارای ساز و کارهای متنوع و پیچیده‌ای است. اعمال بار مکانیکی به شکل کار اصطکاکی به عنوان عامل سایش مکانیکی الاستومر شناخته شده است [۱۱]. گروش و شامالاک [۱۲] معتقد بودند سایش یعنی کاهش حجم به ازای واحد کار اصطکاکی و با عکس انرژی شکست ارتباط دارد. تلاش‌های زیادی نیز در جهت یافتن ارتباطی میان ساز و کار

بیشتر می‌شود.

بنابراین به نظر می‌رسد، ساز و کار حاکم بر مقاومت پارگی، اتلاف پس ماند‌های گرمایی به دلیل پراکنش مناسب لایه‌های کلویزیت 15 A، تشکیل ساختارهای ویژه (ساختار بین لایه‌ای) در آمیزه (که باعث افزایش مقدار برهم کنش بین پرکننده و پلیمر می‌شود) و هم چنین قابلیت بازآرایی صفحات سیلیکاتی بعد از اعمال تنش (در صورت ایجاد یک پراکنش مناسب) در یک جهت است. در ترکیب درصدهای بیش از ۵ قسمت وزنی، به دلیل پراکنش نامناسب‌تر پرکننده در آمیزه، این ساز و کار ضعیف‌تر عمل می‌کند [۶]. هر چند که تغییرات موجود در نتایج مربوط به شکل‌های ۷ تا ۱۰ می‌تواند مربوط به اثر شرایط اختلاط در



شکل ۱۱ - تغییرات مقاومت سایشی آمیزه‌های رویه بدون خاک رس اصلاح شده و پر شده با آن تهیه شده به: روش اول (□) و روش دوم (◆).



شکل ۹ - تغییرات ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌های تهیه شده به: (□) روش اول و (◆) روش دوم.

پخت و خواص مکانیکی آمیزه رویه تایر، بررسی شده است. در آمیزه رویه تایر، بیشترین مدول و استحکام کششی در نمونه پر شده با ۳ قسمت وزنی، بیشترین مقاومت پارگی و ازدیاد طول تا پارگی در ۵ قسمت وزنی جای‌گزینی دوده با کلویزیت 15A و بیشترین مقاومت سایشی در ۳ قسمت وزنی جای‌گزینی دوده با کلویزیت 15A مشاهده شد. با تغییر شرایط اختلاط و دادن زمان لازم برای ایجاد پراکنش بهتر در لایه‌های رس، نتایج بهتری در خواص مکانیکی و سایشی نمونه مشاهده شد. با توجه به تصاویر TEM و الگوهای XRD، می‌توان نتیجه گرفت که نظم و موازی بودن لایه‌ها و دسته‌های رس تا حدودی از بین رفته است، ولی با توجه به این که تغییر خواص خیلی زیاد و در حد تغییر خواص در نانوکامپوزیت‌ها نبوده است، شاید بتوان گفت که پراکنندگی کلویزیت 15A بیشتر به شکل دسته‌ای بوده است و در نمونه‌ای که اختلاط به روش دوم انجام شده است، لایه‌های رس به مقدار کم بین لایه‌ای شده‌اند. عدم پراکنش مناسب می‌تواند به وجود مقدار زیاد دوده در آمیزه رویه تایر نسبت داده شود.

سایش و انرژی شکست آمیزه الاستومری انجام شده است [۱۴-۱۲]. در این جا، مقاومت سایشی آمیزه‌های رویه تایر و اثر افزایش مقدار کلویزیت 15A با کاهش مقدار دوده، به کمک روش عمومی تعیین درصد کاهش حجم نمونه، بررسی شده است:

چگالی نمونه / (وزن ثانویه نمونه - وزن اولیه نمونه) = کاهش حجم نمونه

همان‌طور که در شکل ۱۱ نشان داده شده، مقاومت سایشی تا ۳ قسمت وزنی جای‌گزینی دوده با کلویزیت 15A روند افزایشی دارد و پس از آن کاهش می‌یابد. روند تغییرات مقاومت سایشی نیز برای هر دو روش اختلاط مشابه است، ولی در روش دوم مقدار افزایش مقاومت سایشی برای آمیزه دارای ۳ قسمت وزنی کلویزیت بیشتر از نمونه اول است که این افزایش می‌تواند ناشی از پراکنش بهتر لایه‌های رس در روش دوم اختلاط باشد (جدول ۳).

نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر جای‌گزینی دوده با کلویزیت 15A، روی خواص

مراجع

- Alexandre M. and Dubois P., Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials, *Mater. Sci. Eng.*, **28**, 1-7, 2000.
- Ahmadi S.J., Huang Y. and Li W., Fabrication and Physical Properties of EPDM-Organoclay Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 1069-1076, 2005.
- Manchado M.A.L., Herrero B. and Arroyo M., Preparation and Characterization of Organoclay Nanocomposites Based on Natural Rubber, *Polym. Int.*, **52**, 1070-1077, 2003.
- Zhang H., Wang Y., Wu Y., Zhang L., and Yang J., Study on Flammability of Montmorillonite/Styrene-Butadiene Rubber (SBR) Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 844-849, 2005.
- Xiu J.Q., Ping W.Y., Ping X., Xin Y., Yiqing W., and Liqun Z., Combined Effect of Nano-clay and Nano-carbon Black on Properties of NR Nanocomposites, *Polym. Polym. Compos.*, **13**, 709-719, 2005.
- Varghese S. and Kocsis J.K., Natural Rubber-based Nanocomposites by Latex Compounding with Layered Silicates, *Polymer*, **44**, 4921-4927, 2003.
- Kraus G., Reinforcement of Elastomers, John Wiley & Sons, New York, 1-8, 1965.
- Wang S., Peng Z., Zhang Y., and Zhang Y., Structure and Properties of BR Nanocomposites Reinforced with Organoclay, *Polym. Polym. Compos.*, **13**, 371-384, 2005.
- Sadhu S. and Bhowmick A.K., Preparation and Properties of Styrene-Butadiene Rubber Based Nanocomposites: The Influence of the Structural and Processing Parameters, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 698-709, 2004.
- Hwang W.G., Wei K.H., and Wu C.M., Synergistic Effect of Compatibilizer in Organo-Modified Layered Silicate Reinforced Butadiene Rubber Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 80-88, 2006.
- Doyle M.J., Fracture of Crazes by the Propagation of Interfacial Stress Waves, *J. Mater. Sci.*, **17**, 204-210, 1982.
- Grosch K.A. and Schallamach A., Relation between Abrasion and Strength of Rubber, *Rubber Chem. Technol.*, **39**, 287-305, 1966.
- Gent A.N. and Nah C., Abrasion of Rubber by a Blade Abrader: Effect of Blade Sharpness and Test Temperature for Selected Compounds, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 819-833, 1996.
- Cho K. and Lee D., Effect of Molecular Weight between Cross-links on the Abrasion Behavior of Rubber by a Blade Abrader, *Polymer*, **41**, 133-140, 2000.