

Mechanistic Evaluation of Silane-Spacer Length on Dynamic and Tribological Behavior of SBR-Modified Silica Rubber Composite

Reza Karimi¹, Mohammad Alimardani¹, Mehdi Razzaghi-Kashani^{1*}, and Mohammad-Reza Pourhossaini²

1. Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box: 14115-114, Tehran, Iran
2. Department of Material Science and Manufacturing Technology, Malek Ashtar University of Technology, P.O. Box: 15875-1774, Tehran, Iran

Received: 4 October 2016, accepted: 27 November 2017

ABSTRACT

Hypothesis: Substitution of carbon black by surface-modified silica in tire tread compound formulation often brings a lower friction coefficient and inadequate vehicle safety. Through modifying polymer-filler interactions, silane chain length is capable of altering viscoelastic properties. The connection between tribological properties and viscoelastic dissipation can be regarded as an important factor to control the frictional behavior of tire tread compounds. It has always been speculated that silane chain length dictates the properties of silane-treated silica filled rubbers through two possible reinforcing mechanisms namely: entropic interaction and/or mechanical engagement. In this contribution, the existence and severity of each mechanism is realized by excluding mechanical contributions of reinforcement from that of entropic interactions by surface-energy theories.

Methods: Two aliphatic silanes of short (trimethoxy(propyl)silane) and long chain (hexadecyl trimethoxysilane) with spacer length of 3 and 16 carbons are grafted onto the silica surface. The surface energy of the resulting powders is controlled by controlling the density of silane grafting. The rubber matrix constitutes a solution styrene butadiene rubber (S-SBR) and the compounds have been prepared by means of an internal mixer and a two-roll mill. The surface characteristics of silica as well as the morphological, mechanical and tribological properties of the resulting rubber composites are characterized and compared with a conventional bi-functional silane commonly used for this tread compound.

Findings: For systems in which the surface energy and thus energetic contributions of polymer-filler interaction are controlled to be equivalent for both short- and long-chain silane treated silica, no variations either in dynamic or tribological properties are detected, indicating that no mechanical engagement associated with interlocking of long chain silanes is available. At the same time, entropic interactions played a significant role in final dynamic and tribological properties of the composites. It is also observed that friction coefficient is correlated with loss modulus of the compound better than the loss factor.

Keywords:

styrene butadiene rubber,
silica,
silane-spacer length,
tribology,
polymer-filler interaction

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mehdi.razzaghi@modares.ac.ir

Please cite this article using:

Karimi R., Alimardani M., Razzaghi-Kashani M., and Pourhossaini M.R., Mechanistic Evaluation of Silane-spacer Length on Dynamic and Tribological Behavior of SBR-Modified Silica Rubber Composite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 489-500, 2018.

ارزیابی سازوکار طول فاصله‌انداز سیلان بر رفتار دینامیکی و تریبولوژی کامپوزیت لاستیکی استیرن بوتادی‌ان - سیلیکای اصلاح‌شده

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی‌ام، شماره ۶،

صفحه ۵۰۰-۴۸۹، ۱۳۹۶

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2018.1539

رضا کریمی^۱، محمد علیمردانی^۱، مهدی رزاقی کاشانی^{۱*}، محمدرضا پورحسینی^۲

۱- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵

۲- تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، گروه مواد مرکب-پلیمر، صندوق پستی ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵

دریافت: ۱۳۹۵/۷/۱۳، پذیرش: ۱۳۹۶/۹/۶

چکیده

استفاده از سیلیکای اصلاح‌شده و جایگزینی آن با دوده در آمیزه رویه تایر با وجود مزایایی مانند مقاومت غلتشی کمتر، با کاهش ضریب اصطکاک و متقابلاً کاهش ضریب امنیت خودرو همراه است. در کامپوزیت لاستیک استیرن-بوتادی‌ان محلول (SSBR) دارای نانوسیلیکای اصلاح‌شده با سیلان، طول زنجیر سیلان می‌تواند با تغییر در برهم‌کنش پلیمر-پرکننده، رفتار گرانروکشسان و خواص تریبولوژی آمیزه را تحت کنترل قرار دهد. سازوکار اثر طول فاصله‌انداز سیلان در تغییر برهم‌کنش‌های پلیمر-پرکننده و تقویت‌کنندگی همیشه مورد تردید بوده و برهم‌کنش‌های آنتالپایی یا از نوع درگیری مکانیکی به‌عنوان محتمل‌ترین گزینه‌ها مطرح شده است. این پژوهش، با به‌کارگیری نظریه‌های برپایه انرژی سطحی، سهم تقویت‌کنندگی از برهم‌کنش‌های آنتالپایی و مکانیکی را تفکیک کرده و شدت اثر هریک از این دو سازوکار را ارزیابی می‌کند. به‌طور ویژه، دو سیلان تک‌عاملی آلیفاتیک با طول فاصله‌انداز ۳ و ۱۶ کربنی بر سطح سیلیکا پیوندزنی شد و مشخصه‌های سطحی سیلیکا و نیز شکل‌شناسی، خواص دینامیکی و تریبولوژی آمیزه حاصل از آن با کامپوزیت دارای یک نوع سیلان دو‌عاملی مقایسه شد که به‌طور معمول در آمیزه رویه استفاده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد، آمیزه‌های دارای سیلیکای اصلاح‌شده با طول زنجیر کوتاه و بلند که در آن‌ها انرژی سطحی و برهم‌کنش‌های آنتالپایی یکسان فرض شده است، رفتار دینامیکی و تریبولوژی مشابهی دارند که این مهم حاکی از نبود درگیری مکانیکی متأثر از طول زنجیر سیلانی در فصل مشترک پلیمر و پرکننده است. در نقطه مقابل طول فاصله‌انداز سیلان، اثر بسیار زیادی بر برهم‌کنش‌های آنتالپایی، رفتار گرانروکشسان و رفتار اصطکاکی کامپوزیت‌ها دارد. داده‌های ضریب اصطکاک نشان می‌دهد، مدول اتلاف در پیش‌بینی رفتار اصطکاکی متغیری کنترل‌کننده است.

واژه‌های کلیدی

لاستیک استیرن-بوتادی‌ان،

سیلیکا،

طول فاصله‌انداز سیلان،

تریبولوژی،

برهم‌کنش پلیمر-پرکننده

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mehdi.razzaghi@modares.ac.ir

مقدمه

در دهه‌های اخیر، استفاده از سیلیکای اصلاح‌شده با سیلان دوعاملی و جایگزینی آن با دوده در ترکیب آمیزه رویه تایر به دلیل کاهش مقاومت غلتشی و اثرگذاری آن بر مصرف سوخت خودرو توجه زیادی را به خود جلب کرده است. اثرهای نامطلوب این جایگزینی بر کاهش اصطکاک لاستیک با سطح جاده و متقابلاً کاهش ضریب امنیت خودرو، چالش جدی در طراحی این آمیزه ایجاد کرده و این جایگزینی را منوط به کنترل رفتار تریبولوژی آمیزه رویه کرده است [۱]. اصطکاک سُرشی لاستیک روی سطح جاده اغلب به دلیل اتلاف گرانش و کشسان آمیزه در اثر بار دینامیکی اعمالی ناشی از ناهمواری‌های سطح رخ می‌دهد که محدوده عملکرد این رفتار بسامدهای زیاد، کرنش‌های کم و محدوده دمای عملکرد تایر است. وابستگی ضریب اصطکاک بین لاستیک و سطوح مختلف با دما و مقدار اعمال بار از قانون تجربی مشابهی مانند رابطه میان وابستگی خواص گرانش و کشسان به دما و سرعت (معادله WLF) پیروی می‌کند. این موضوع، سازوکار اصطکاک لاستیک و ارتباط نزدیک آن با خواص گرانش و کشسان لاستیک را نشان می‌دهد [۲]. در این راستا، Kluppel با اندازه‌گیری رفتار اصطکاک آمیزه‌های دارای درصدهای مختلفی از سیلیکا روی سطوح تر و خشک نشان داد، اصطکاک در سطوح تر با افزایش سرعت، افزایش می‌یابد. دلیل این‌گونه بیان شد که با سخت‌تر شدن آمیزه و با توجه به منحنی‌های زمان آسودگی، امکان آسودگی فاصله‌اندازها در زمان‌های طولانی‌تر میسر می‌شود. بنابراین، با افزایش سرعت آزمون مقدار اتلاف در آمیزه‌ها افزایش می‌یابد [۳]. در پژوهش دیگری، Omata و همکاران ارتباط بین خواص گرانش و کشسان و ضریب اصطکاک را بیان کردند. آن‌ها نشان دادند، رابطه تقریباً خطی بین ضریب اصطکاک و عامل اتلاف در بسامدهای زیاد وجود دارد. با توجه به اینکه خواص دینامیکی-مکانیکی اندازه‌گیری شده با دستگاه DMTA، در بسامد بسیار کمتر از بسامد حقیقی تایر است، آن‌ها از دستگاه فراصوت برای اندازه‌گیری خواص اتلاfi آمیزه‌ها استفاده کردند [۴]. گفتنی است، نیروی اصطکاک لاستیک وابسته به مشخصه گرانش و کشسان توده ماده است که می‌تواند با تغییر نوع برهم‌کنش اجزا در آمیزه نیز کنترل شود [۵]. اثر اصلاح سطح با عوامل سیلانی بر رفتار تریبولوژی در الیاف کربنی برای بهبود خواص فاز میانی آن در کامپوزیت‌های بیس‌مالیمید (bismoleimide, BMI) بررسی شد. خواص سایشی کامپوزیت‌های دارای الیاف کربن اصلاح‌شده با درصدهای مختلف از عوامل سیلانی نشان داد، اصلاح سطح سیلان با قراردادن عوامل آلی روی سطح الیاف کربن، احتمال درگیری الیاف با پلیمر بستر را فراهم می‌کند و با تقویت

فصل مشترک خواص سایشی بهبود چشمگیری می‌یابد [۶]. اثر اصلاح سطح سیلانی ذرات سیلیکا با استفاده از سیلان KH550 بر رفتار تریبولوژی کامپوزیت‌های پلی‌متیل متاکریلات-سیلیکا بررسی شد. مشاهده شد، نمونه اصلاح‌شده سطح با سیلان به‌واسطه بهبود برهم‌کنش پلیمر پرکننده مقدار سایش کاهش یافته‌ای دارد [۷]. در مطالعه‌ای دیگر، Cho اثر عوامل جفت‌کننده سیلانی متفاوت را بر خواص آمیزه لاستیکی نیتریل بوتادی‌ان و بتونیت مطالعه کرد [۸]. گروه‌های عاملی موجود در ساختار سیلان‌های استفاده شده، رفتار تریبولوژی و تورمی آمیزه‌ها را به‌واسطه برهم‌کنش قوی‌تر با پلیمر زمینه، تحت تأثیر قرار داد.

اتصال شیمیایی (کووالانسی) که به‌طور معمول با استفاده از سیلان دوعاملی پرکاربرد بیس (تری‌اتوکسی سیلیل پروپیل) تتراستولفید (TESPT) بین سیلیکا و زمینه لاستیک ایجاد می‌شود [۹]، هر چند که سفتی و استحکام مناسبی را برای آمیزه به همراه دارد، اما استفاده از آن، با محدود کردن برخی از سازوکارهای اتلاف مانند لغزش فاصله‌انداز لاستیکی روی سطح پرکننده، موجب کاهش اتلاف انرژی می‌شود. بنابراین، می‌تواند سبب کاهش ضریب اصطکاک لاستیک و سطح جاده شود. اصلاح سطح سیلیکا با سیلان‌های تک‌عاملی با طول فاصله‌انداز آلیفاتیک مختلف می‌تواند خواص گرانش و کشسانی کامپوزیت را تحت تأثیر قرار دهد. نشان داده شد، با افزایش طول فاصله‌انداز آلیفاتیک متصل به سیلان، شدت اثر Payne که درباره رفتار گرانش و کشسان غیرخطی است، به شکل محسوسی کاهش می‌یابد، به نحوی که با افزایش تعداد کربن‌ها در فاصله‌انداز سیلان به ۲۵، این اثر دیگر قابل مشاهده نیست [۱۰]. Jenkins و همکاران نشان دادند، مقاومت در برابر رشد ترک کامپوزیت‌های پلیمری دارای سیلیکای با سیلان بلندفاصله‌انداز افزایش می‌یابد. این موضوع به ظهور سازوکار اتلاfi جدید در نمونه قابل ارتباطی است. برهم‌کنش از نوع درگیری مکانیکی را می‌توان به گره‌خوردگی احتمالی فاصله‌اندازهای پیوندشده به سطح پرکننده با فاصله‌اندازهای پلیمر اطراف ذره، یا به نفوذ فاصله‌اندازهای پلیمر به خلل و فرج سطح پرکننده نسبت داد. این اثر از انرژی‌های حاصل از کشش، چرخش یا خمش پیوندهای شیمیایی و نیز برهم‌کنش‌های واندروالس و الکتروستاتیک قابل تمایز است [۱۱]

برهم‌کنش پلیمر-پرکننده در آمیزه‌های لاستیکی می‌تواند نقش کنترل‌کننده‌ای بر فرایندهای اتلاف، اصطکاک و سایش لاستیک‌ها داشته باشد. بنابر مطالب گفته شده، می‌توان از فاصله‌انداز سیلان به‌عنوان متغیر کنترل‌کننده رفتار گرانش و کشسان و تریبولوژی بهره گرفت. تغییر نوع پیوند بین ذرات سیلیکا و زمینه از کووالانسی

حجم $4/6 \text{ mm}^2$ گروه هیدروکسیل (α) بوده و پوشیده از گروه‌های هیدروکسیل مجزا، نزدیک به هم (vicinal) و ژمینال (geminal) است که تمام آن‌ها با مولکول‌های آب از راه پیوند هیدروژنی در تماس فیزیکی هستند. افزون بر سطح، درون پیکره اصلی سیلیکا و میکروحفره‌های آن نیز مقادیری گروه هیدروکسیل وجود دارد. با اصلاح سطح، برخی از گروه‌های هیدروکسیل با سیلان جایگزین می‌شوند. واکنش اصلاح سطح سیلیکا با سیلان، واکنش آبکافتی و تراکمی بوده و برای نشان دادن عامل سیلانی بر سطح سیلیکاست. این کار موجب کاهش جزء انرژی سطحی پرکننده، افزایش برهم‌کنش پرکننده-پلیمر و کاهش برهم‌کنش پرکننده-پرکننده می‌شود. گروه‌های اتوکسی سیلان با گروه‌های سیلانول مجزای سطح سیلیکا، بسیار سریع واکنش می‌دهند.

بدین منظور، ابتدا ذرات سیلیکا در حالت پودری به مدت 30 min برای خرد شدن کلوخه‌ها در محیط الکل (با غلظت 1/5٪ وزنی سیلیکا در اتانول) در معرض امواج فراصوت قرار گرفته و پخش شدند. حین فرایند اختلاط سیلیکا و الکل، مخلوط اصلاح‌کننده سیلانی به مقدار 7/5٪ وزنی سیلیکا (سیلان L3) و 15٪ (سیلان L16) سیلیکا با اضافه شدن به مخلوط آب یون زدوده و الکل و همزدن آن به مدت 20 min آماده شد. نحوه محاسبه نسبت عوامل سیلانی به سیلیکا با توجه به خط‌مشی مدنظر، در بخش طراحی و ساخت کامپوزیت‌ها توضیح داده شده است. سامانه دارای سیلان سپس به سیلیکای پخش شده در الکل اضافه و مخلوط حاصل به مدت 24 h با استفاده از همزن مغناطیسی به منظور واکنش اصلاح سطح، در دمای محیط، مخلوط شدند. در انتها، برای تثبیت فرایند اصلاح سطح و انجام واکنش گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح سیلیکا و سیلان، مخلوط به مدت 48 h درون گرم‌خانه با دمای 110°C قرار داده شد. در مرحله بعد، برای جداسازی مولکول‌های سیلان واکنش نداده با سطح، سیلیکای خشک شده در مقدار مناسبی از اتانول تازه مخلوط طی سه مرحله شست‌وشو با مرکز‌گریزی در دمای 10°C و با شتاب 11000 برابر جاذبه ثقلی، هر مرحله به مدت 10 min قرار گرفت. در پایان، سیلیکای اصلاح‌شده با عوامل سیلانی درون گرم‌خانه خلأ در دمای 60°C به مدت یک هفته خشک شد. این فرایند ابتدا براساس واکنش سیلان با حداکثر بازده با هیدروکسیل‌های سطح سیلیکا و در ادامه براساس یکسان‌سازی انرژی سطحی سیلیکاهای اصلاح‌شده انجام شد.

طراحی و ساخت کامپوزیت‌ها

دو رویکرد در اصلاح سطح سیلیکا بررسی شد. در رویکرد اول مقدار مول

به برهم‌کنش آنتالپایی یا از نوع درگیری مکانیکی می‌تواند امکان جدیدی برای جایگزینی دوده با سیلیکا در ترکیب آمیزه رویه ایجاد کند. در این پژوهش تلاش شده است، به‌طور مشخص، اثر تغییر برهم‌کنش پلیمر-پرکننده تقویتی از راه تغییر طول فاصله‌انداز سیلانی بر رفتار اتلافی گرانش‌خشان خطی کامپوزیت‌های لاستیک استیرن-بوتادیان محلول دارای نانوسیلیکای رسوبی بررسی و ارتباط آن با رفتار تریبولوژی و مکانیکی-دینامیکی ارزیابی شود.

تجربی

مواد

از لاستیک استیرن-بوتادیان محلول (SSBR-Buna VSL 4526 2HM) دارای 26٪ وزنی استیرن و 44/5٪ وزنی وینیل محصول شرکت Lanxess آلمان به‌عنوان زمینه پلیمری، سیلیکای رسوبی اصلاح‌نشده Ultrasil VN3 و سیلیکای اصلاح‌شده صنعتی Coupsil 8113 که Ultrasil VN3 اصلاح‌شده دارای 11/3٪ سیلان دو عاملی TESPT است، با سطح ویژه $180 \text{ m}^2/\text{g}$ محصول شرکت Evonik-Degussa به‌عنوان پرکننده تقویتی استفاده شد. دو نوع سیلان با طول‌های فاصله‌انداز آلیفاتیکی 3 و 16 کربنی با نام‌های پروپیل تری‌متوکسی سیلان (L3) و هگزادسیل تری‌متوکسی سیلان (L16) برای اصلاح سطح سیلیکا از شرکت Sigma-Aldrich تهیه شد.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، مخلوط‌کن داخلی Brabender مدل W50ETH، مخلوط‌کن دوغلتکی Brabender مدل PM2000، پرس گرم Gotech-، میکروسکوپ الکترونی پویشی Seron Technology GT-7014-S0، دستگاه آزمون دینامیکی-مکانیکی گرمایی Perkin Elmer مدل DMA 8000، سختی‌سنج Zwick، دستگاه اندازه‌گیری ضریب اصطکاک ساخت دانشگاه تربیت مدرس، دستگاه ساینده Pico و دستگاه نیم‌رخ‌سنج SURTRONIC 25 Taylor Hobson به‌کار گرفته شد.

روش‌ها

اصلاح سطح پرکننده‌ها

فرایند اصلاح سطح سیلیکا با سیلان‌های استفاده شده به منظور کنترل برهم‌کنش پلیمر-پرکننده و نیز به حداقل رساندن تفاوت پخش ذرات انجام شد. سطح سیلیکای رسوبی Ultrasil در شرایط معمولی دارای

جدول ۱- ترکیب بندی نمونه‌های لاستیکی تقویت شده با سیلیکا.

مقدار (phr)	اجزای آمیزه
۱۳۷/۵	لاستیک
۶۰	سیلیکا
متغیر**	سیلان
۱/۵	*6PPD
۳	روی اکسید
۲	استناریک اسید
۲/۵	N-سیکلوهاگزیل بنزوتیازول-۲-سولفونامید (CBS)
۰/۵	دی فنیل گوانیدین (DPG)
۲	گوگرد

* N-(۳،۱)-دی‌متیل بوتیل)-N-فنیل-P-فنیل فنیلین دی‌آمین
** مقادیر سیلان از نتایج آزمون کوره به دست آمد.

برای بررسی رفتار گرانروکشسان خطی آمیزه‌ها و اعمال تغییر شکل سینوسی در بسامد ثابت ۱ Hz، کرنش ۰/۲ درصد و دمای متغیر انجام شد. این آزمون در حالت خمش یک سرگیردار (single cantilever bending) روی نمونه‌های پخت شده انجام شد.

برای اندازه‌گیری مقدار سایش نمونه‌های لاستیکی از دستگاه ساینده نوع Pico استفاده شد. هر نمونه پیش و پس از آزمون وزن شد. با در نظر گرفتن وزن کاهش یافته و اطلاع از چگالی نمونه‌ها که طبق استاندارد ASTM B 962-15 اندازه‌گیری شد، مقادیر به حجم تبدیل و سپس به‌عنوان مقدار سایش نمونه‌ها گزارش شد. هر نمونه چهار مرتبه آزمون شد و مقدار متوسط حاصل از چهار اندازه‌گیری به‌عنوان نتایج حاصل از این آزمون گزارش شد. آزمون مقاومت سایشی زیر بار ثابت ۴/۵ kg، با سرعت دورانی ۸۰ rpm و به حالت ۴۰ دور ساعت‌گرد و ۴۰ دور پادساعت‌گرد برای شش نمونه تکرار شد. برای یافتن داده‌های انرژی سطحی پرکننده‌های در حال بررسی، با پیش‌شکل‌دهی پودر به‌وسیله پرس هیدرولیکی و حذف تخلخل با پرس ایزوستاتیک سرد، قرص‌هایی با خواص مکانیکی مناسب تهیه شد. قرص‌ها با سطوح صاف و نفوذناپذیر نسبت به سیال، با حلال‌های قطبی و غیرقطبی آب و ۱-برمونفتالین قطره‌گذاری و زاویه‌های تماس حلال‌ها و سطح قرص‌ها اندازه‌گیری شد [۱۲].

استحکام مکانیکی آمیزه‌ها با سختی سنج Shore A طبق استاندارد ASTM D2240-95 اندازه‌گیری شد. این آزمون پنج مرتبه برای هر نمونه تکرار و متوسط نتایج همراه با خطا گزارش شد.

برای اندازه‌گیری ضریب اصطکاک نمونه‌های لاستیکی از دستگاه ساخته شده در دانشگاه تربیت مدرس توسط گروه پژوهشی رزاقی

برابری از دو اصلاح‌کننده ۳ و ۱۶ کربنی فاصله‌انداز آلکلیلی (L3 و L16) استفاده شد و انرژی سطحی دو سیلیکای اصلاح‌شده اندازه‌گیری شد. مقادیر لازم از سیلان با در نظر گرفتن تعداد گروه‌های هیدروکسیل سطح سیلیکا و با فرض واکنش دادن تمام این گروه‌ها با سیلان برآورد شد. انرژی سطحی متفاوتی که برای این دو نمونه پیش‌بینی می‌شود، برهم‌کنش‌های آنتالپایی متفاوتی را برای این دو نمونه به همراه دارد. مقدار تفاوت موجود در خواص مکانیکی آمیزه‌های دارای این دو نوع سیلیکا (L3-silica و L16-silica)، اثرگذاری طول فاصله‌انداز سیلانی روی برهم‌کنش‌های آنتالپایی، درگیری مکانیکی یا ترکیبی از این دو را آشکار می‌سازد. با هدف درک دقیق نوع سازوکار تقویت‌کنندگی، در رویکرد دوم، از مقدار مول برابر دو اصلاح‌کننده سیلانی استفاده شد تا بتوان انرژی سطحی این دو نوع سیلیکای اصلاح‌شده را در مقادیر برابر کنترل و برهم‌کنش‌های آنتالپایی ناشی از طول فاصله‌انداز را حذف کرد. با این روش، هر گونه تفاوت در خواص نهایی آمیزه‌های دارای این دو نوع سیلیکا (L3*-silica و L16*-silica)، فقط به وجود هر گونه درگیری مکانیکی ناشی از فاصله‌گذاری ارتباط می‌یابد. افزون بر این، از سیلیکای اصلاح‌نشده (Ultrasil) و اصلاح‌شده با سیلان دو عاملی (coupsil) برای مقایسه خواص نمونه‌ها استفاده شد. مقدار پرکننده در تمام نمونه‌ها ۶۰ phr بود.

پخش پرکننده در لاستیک درون مخلوط‌کن داخلی و افزودن اجزای سامانه پخت روی غلتک انجام شد. وزن آمیزه با در نظر گرفتن ضریب پرشدگی ۰/۷۰ و چگالی ۱/۲ g/cm³ برابر ۶۱/۲۵ g در نظر گرفته شد. دمای اختلاط روی ۸۰°C، سرعت پیچ ۵۰ rpm و مدت اختلاط ۱۵ min تنظیم شد. در مرحله دوم، خروجی مرحله اول پس از استراحت ۲۴ h، با سامانه ولکانشی روی مخلوط‌کن دوغلتکی، با سرعت ۱۵ rpm و دمای ۵۰°C به مدت ۱۵ min مخلوط شدند. برای پراکنش بهتر پرکننده، آمیزه به‌طور منظم با چاقوزدن همگن شد. در **جدول ۱** فرمول‌بندی آمیزه‌ها و نیز درصد اصلاح با عوامل سیلانی برای هر آمیزه که از نتایج حاصل از آزمون کوره به دست آمد، نشان داده شده است. لاستیک استفاده شده، استیرن-بوتادی‌ان محلول بوده که دارای ۳۷/۵ قسمت روغن برای تسهیل فرایندپذیری است. برای پخت آمیزه‌ها، از دستگاه پرس گرم هیدرولیک در دمای ۱۶۰°C و فشار ۵۰۰ bar استفاده شد.

آزمون‌ها

پراکنش پرکننده‌ها در بستر لاستیکی با میکروسکوپی الکترونی پویشی بررسی شد. آزمون بررسی خواص دینامیکی-مکانیکی با رویش دما

جدول ۲- انرژی سطحی (γ_s^p) و بخش‌های قطبی (γ_s^p)، پراکنشی (γ_s^d) و مجموع (γ_s^t) حاصل از داده‌های آزمون قطره‌گذاری بر سطح انواع سیلیکای اصلاح‌شده.

انواع سیلیکا	γ_s^p	γ_s^d	γ_s^t	γ_{PF}
Ultrasil	۳۰/۴	۳۷/۲۷	۶۷/۶۷	۱۸/۳
Coupsil	۱۲	۳۹/۷۵	۵۱/۷۵	۵/۶۸
L3-silica	۱۸/۸	۴۰/۶۴	۵۹/۴۴	۱۰/۵۳
L16-silica	۰	۳۹/۵۴	۳۹/۵۴	۲/۷۶
L3*-silica	۱۱/۳	۴۱/۷۶	۵۳/۰۶	۵/۶
L16*-silica	۱۱/۳	۳۹/۴	۵۰/۷	۵/۱۹

به مقدار پوشش عوامل هیدروکسیل به وسیله عوامل سیلانی، مقادیر کوچک‌تری از این زاویه مشاهده شد. با تغییر نسبت وزنی سیلان به سیلیکای اصلاح‌شده، تلاش شد تا اختلاف ایجاد شده در بخش قطبی انرژی سطحی پودرها به حداقل برسد و اثرهای تقویت‌کنندگی ناشی از برهم‌کنش آنتالپایی و درگیری مکانیکی تفکیک‌پذیر باشد. این عمل با کاهش مقدار مول اولیه از سیلان بلندفاصله‌انداز و افزایش مقدار اولیه سیلان کوتاه‌فاصله‌انداز محقق شد. برای نمونه‌های L3*-silica و L16*-silica بخش قطبی انواع سیلیکا برابر شده و امکان پیش‌بینی ترمودینامیکی مشابه از رفتار پلیمر پرکننده فراهم شد. شدت برهم‌کنش آنتالپایی بین پلیمر-پرکننده با واکنش بین سطحی (γ_{12}) به شکل معادله (۱) بیان می‌شود که در آن γ_p و γ_f به ترتیب کشش سطحی پلیمر و کشش سطحی پرکننده است [۱۴]:

$$\gamma_{pf} = \gamma_p + \gamma_f - 2(\sqrt{\gamma_p^p \gamma_p^d} + \sqrt{\gamma_f^p \gamma_f^d}) \quad (1)$$

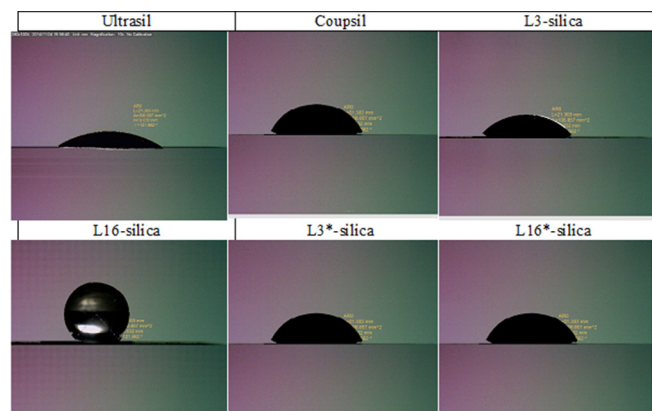
طبق این معادله، بیشتر بودن شدت برهم‌کنش اجزا در فصل مشترک (γ_{12})، موجب مقادیر کمتری از برهم‌کنش آنتالپایی می‌شود. معمولاً با اصلاح سطحی سازگاری اجزای به یکدیگر افزایش می‌یابد و به دلیل اینکه گروه‌های پرانرژی قطبی با گروه‌های کم‌انرژی غیرقطبی جایگزین می‌شود، انرژی سطحی کل سیلیکا کاهش می‌یابد.

شکل ۲ نشان می‌دهد، با کاهش برهم‌کنش پرکننده-پرکننده، برهم‌کنش پلیمر-پرکننده در فرایند اصلاح سطحی سیلیکا با سیلان به‌طور محسوسی افزایش می‌یابد. برای نمونه L16-silica بیشترین و برای نمونه Ultrasil کمترین برهم‌کنش پلیمر-پرکننده و در سایر نمونه‌ها مقداری بین این دو و متناسب با برهم‌کنشی مشاهده می‌شود که به واسطه پوشش عوامل هیدروکسیل سطح سیلیکا رخ داده

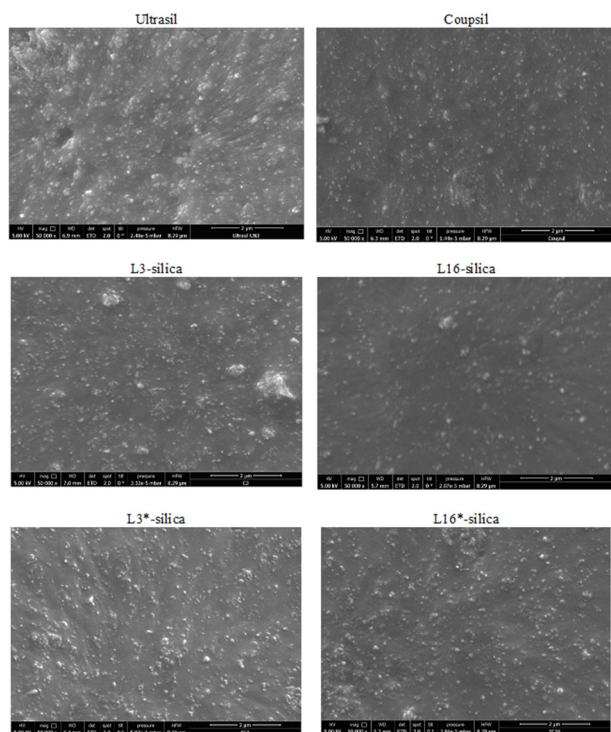
کاشانی استفاده شد [۱۳]. نمونه‌های آزمون اصطکاک، در دو بخش حلقه (که در تماس با سطح ساینده قرار می‌گیرد) و پایه مثلثی نگه‌دارنده درون مقر دستگاه تهیه شدند. ضریب اصطکاک آمیزه‌ها روی سطح بتن در دو حالت تر و خشک اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری ضریب اصطکاک در حالت تر، لایه نازکی از آب و صابون روی سطح بتن کشیده شد. برای تمام نمونه‌ها پس از حدود ۲۰ مرتبه آزمون، نمودارهای ضریب اصطکاک به حالت پایدار رسیده و تثبیت شدند. بنابراین، شرایط همگن‌سازی برای تمام آمیزه‌ها پیش از آزمون‌های اصلی انجام شد. از هر نمونه ۶ آزمون به‌عمل آمد و متوسط نتایج به‌عنوان ضریب اصطکاک نمونه گزارش شد.

نتایج و بحث

اندازه‌گیری انرژی سطحی سیلیکای اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با عوامل سیلانی
تصاویر مربوط به آزمون قطره‌گذاری و زاویه تماس آب با سطح انواع پرکننده‌های اصلاح‌شده و نشده، در **شکل ۱** و نتایج حاصل از انرژی سطحی انواع نمونه‌های سیلیکایی، در **جدول ۲** آمده است. در نمونه‌هایی که از مول‌های برابر سیلان برای اصلاح سطح استفاده شد (L3-silica و L16-silica)، پوشش چتری‌گون گروه‌های هیدروکسیل با سیلان بلندفاصله‌انداز، آب‌گریز شدن شدید سطح سیلیکای اصلاح‌شده را به همراه دارد و تفاوت چشمگیری در انرژی سطحی بخش قطبی این دو نوع سیلیکا ایجاد شد. با اندازه‌گیری زوایا در قطره‌گذاری با آب، تغییر محسوسی در پودر L16-silica مشاهده شد. زاویه بیش از 130° برای این نمونه حاکی از پوشش کامل عوامل هیدروکسیل سطح سیلیکا و غیرقطبی شدن سطح است و برای سایر نمونه‌ها بسته



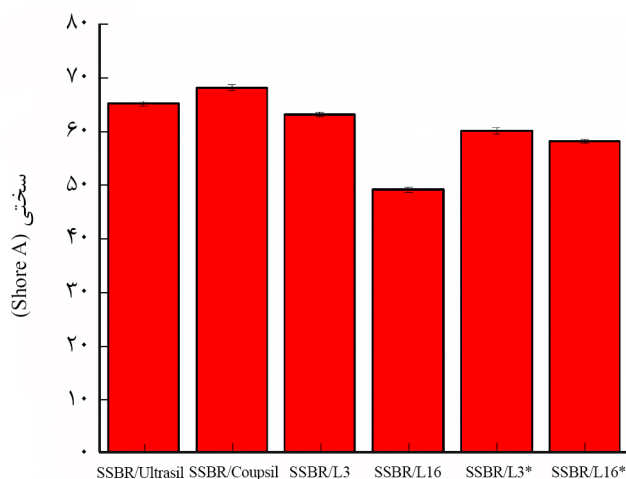
شکل ۱- زاویه تماس (CA) آب روی سطح پودرهای سیلیکا اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده (Ultrasil).



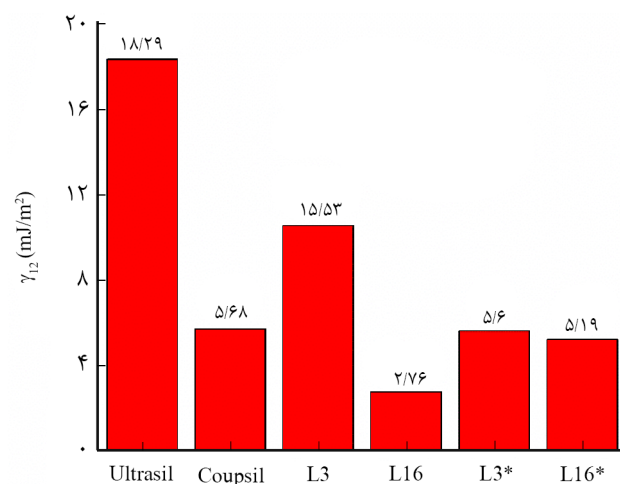
شکل ۳- تصاویر SEM نمونه‌های لاستیکی با بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰۰.

بررسی سختی نمونه‌ها

همان‌طور که در **شکل ۴** مشاهده می‌شود، به دلیل وجود فصل مشترک مستحکم در آمیزه دارای سیلیکای اصلاح‌شده با سیلان دوعاملی، مقدار سختی بیشتری مشاهده می‌شود. به‌طور کلی، هر چه قدرت برهم‌کنش بین پلیمر و پرکننده بیشتر و فصل مشترک قوی‌تر باشد، مقدار سختی نمونه‌ها بیشتر است. در میان نمونه‌های اصلاح‌شده با سیلان‌های تک‌عاملی، نمونه SSBR-L3 به دلیل داشتن قدرت بیشتر



شکل ۴- مقادیر سختی نمونه‌ها.



شکل ۲- مقایسه واکنش بین‌سطحی برای سیلیکاهای اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده.

است. تساوی برهم‌کنش شیمیایی پلیمر-پرکننده، به‌طور مشخص، امکان بررسی برهم‌کنش از نوع درگیری مکانیکی و اثر آن بر رفتار گرانش‌کشسان و تریبولوژی را ایجاد می‌کند.

ارزیابی پراکنش ذرات در زمینه پلیمری

برای تعیین مقدار تفاوت ناشی از پراکنش انواع ذرات اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده در پلیمر زمینه، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی مطابق **شکل ۳** استفاده شد. آمیزه دارای سیلیکای Ultrasil به دلیل برهم‌کنش زیاد پرکننده-پرکننده، نه تنها مقاومت زیادی در برابر شکسته شدن کلوخه‌ها در مخلوط‌کن دارد، بلکه تمایل بیشتر این ذرات به انباشتگی در دمای زیاد مانع از تشکیل ساختاری با پراکنش مناسب می‌شود. مطابق نتایج داده‌های ترمودینامیکی برپایه انرژی سطحی، نمونه‌های سیلیکای L3* و L16* پخش نسبتاً یکسانی دارند. بنابراین، تحلیل امکان وجود درگیری مکانیکی در این دو آمیزه، بدون اثرگذاری پراکنش ذرات و برهم‌کنش‌های آنتالپایی انجام‌شدنی است. برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده که در آمیزه SSBR-L16 به حداقل رسیده است، عوامل روی سطح سیلیکا را پوشانده و پراکنش قابل قبول و مناسب‌تری از سیلیکا نسبت به آمیزه SBR-C3 نشان داده است. از نظر متغیرهای ترمودینامیکی کنترل‌کننده پراکنش ذرات، امکان مشابه‌سازی پخش ذرات در نمونه‌هایی وجود ندارد که برهم‌کنش آنتالپایی متفاوتی دارند. در مقایسه، نمونه‌های SSBR-L3 و SSBR-L16 ممکن است تلفیقی از اثرهای پراکنش، برهم‌کنش‌های آنتالپایی و احتمالاً درگیری مکانیکی نشان دهند. با وجود این، پراکنش ذرات در این دو نمونه شباهت کافی را برای اثرناپذیری زیاد خواص مکانیکی از پراکنش ذرات دارد.

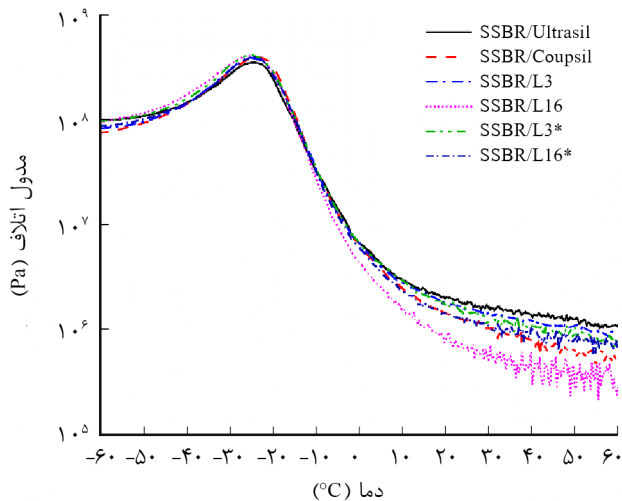
فاصله‌اندازهای سیلان بلندفاصله‌انداز به حداقل رسیده است. در ناحیه لاستیکی اتلاف اصطکاکی بین فاصله‌اندازها در لاستیک حبس شده اطراف پرکننده‌ها، تعیین‌کننده مدول اتلاف آمیزه‌هاست [۱۵]. از آنجا که لاستیک کم‌تحرك و محبوس در اطراف پرکننده در نمونه اصلاح‌نشده از نمونه‌های اصلاح‌شده بیشتر است، مدول اتلاف آمیزه SSBR-Ultrasil از نمونه‌های اصلاح‌شده بیشتر است. در نمونه L16-SSBR پلیمرهای حبس‌شده اطراف ذره به دلیل کم‌بودن برهم‌کنش پرکننده-پرکننده حداقل است و کمترین اتلاف دیده می‌شود (شکل ۶). مدول اتلاف سایر نمونه‌ها بین این دو مقدار است و نمونه‌های SSBR-L3* و L16*-SSBR مدول اتلاف تقریباً برابر دارند. می‌توان نتیجه گرفت، طول فاصله‌انداز آلکیلی سیلان بلندفاصله‌انداز استفاده شده، برای درگیری مکانیکی احتمالی با لاستیک زمینه کافی نیست، زیرا تفاوت محسوسی بین نمونه‌های با انرژی سطحی سیلیکای یکسان مشاهده نمی‌شود.

در شکل ۷ تغییرات ضریب اتلاف برحسب دما نشان داده شده است. با مقایسه آمیزه‌ها براساس ضریب اتلاف مشاهده می‌شود، دمایی که در آن قله ضریب اتلاف اتفاق می‌افتد، با تغییر انرژی سطحی سیلیکا تغییر چندانی نمی‌کند (کمتر از ۳°C) [۱۶]. اما، مقدار قله ضریب اتلاف برای نمونه‌ها بسیار متفاوت است. کاهش مقدار قله ضریب اتلاف حاکی از افزایش لاستیک کم‌تحرك است که در انتقال شیشه‌ای لاستیک آزاد شرکت نمی‌کند [۱۷]. بنابراین، قله ضریب اتلاف برای نمونه دارای سیلیکای اصلاح‌نشده، کمینه بوده و حاکی از شبکه قوی پرکننده است. همچنین مشاهده می‌شود، آمیزه حاوی سیلیکای اصلاح‌شده با سیلان دارای فاصله‌انداز بلند

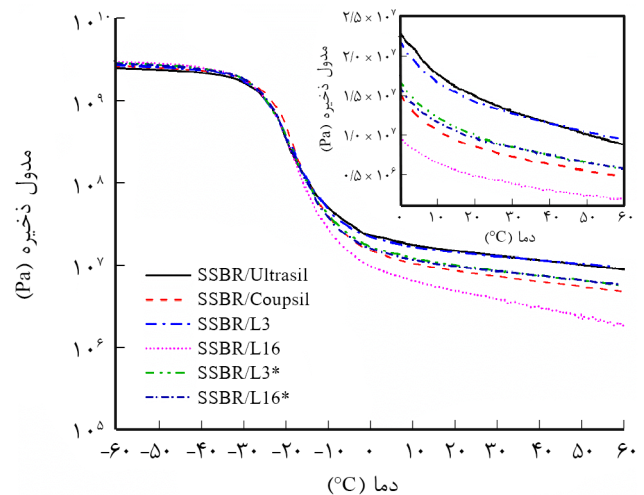
در ایجاد شبکه پرکننده، سختی بیشتری دارد که این نتیجه در نتایج استحکام کششی نمونه‌ها نیز مشاهده شد. در نمونه SSBR-L16، سختی کمتر از سایر نمونه‌هاست که دلیل آن نبود برهم‌کنش شایان توجه پرکننده-پرکننده در این نوع کامپوزیت لاستیکی است.

تحلیل رفتار گرانروکشان نمونه‌ها به کمک آزمون دینامیکی-مکانیکی با روبش دما

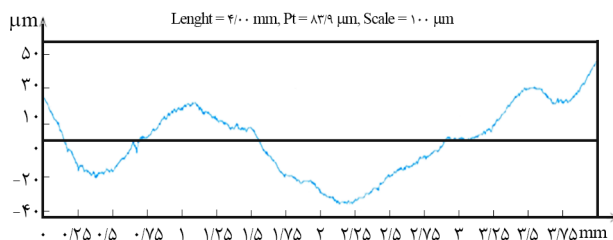
رفتار گرانروکشان خطی آمیزه‌های لاستیکی پخت شده به کمک آزمون دینامیکی-مکانیکی با روبش دما بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، در ناحیه شیشه‌ای، مدول ذخیره برای تمام نمونه‌ها برابر و مقدار آن زیاد است. در این ناحیه، زمینه پلیمری در تعیین مدول نقش اصلی را ایفا می‌کند و تحرك‌های قطعه‌ای فاصله‌اندازها چنان محدود است که ذرات پرکننده نقش چندانی در تغییرات دینامیک فاصله‌اندازها ندارند. اما، با افزایش دما و افزایش قابلیت حرکت فاصله‌اندازها در ناحیه لاستیکی، پرکننده نقش مؤثری در تغییر پیکربندی فاصله‌اندازها و کاهش تحرك آن‌ها ایفا می‌کند. بنابراین، تشکیل شبکه پرکننده و برهم‌کنش پرکننده-پرکننده نقش تعیین‌کننده‌ای در تقویت‌کنندگی در ناحیه لاستیکی دارد. بر این اساس در سیلیکای اصلاح‌نشده مشاهده می‌شود که در ناحیه دماهای بیش از انتقال شیشه‌ای و به عبارتی ناحیه لاستیکی، بیشترین مدول را نشان می‌دهد. زیرا، بیشترین مقدار برهم‌کنش میان ذرات پرکننده و بیشترین مقدار شبکه پرکننده را به‌واسطه عوامل سطح خود دارد. در نمونه‌هایی که انرژی سطحی پرکننده در آن‌ها برابر است، رفتار کاملاً مشابهی را منجر می‌شود. در نهایت، در نمونه SSBR-L16 کمترین مدول مشاهده می‌شود که در آن شبکه پرکننده تحت تأثیر پوشش عوامل سطح سیلیکا با



شکل ۶- تغییر مدول اتلاف نمونه‌ها با دما در بسامد ۱ Hz و کرنش ۰/۲ درصد.



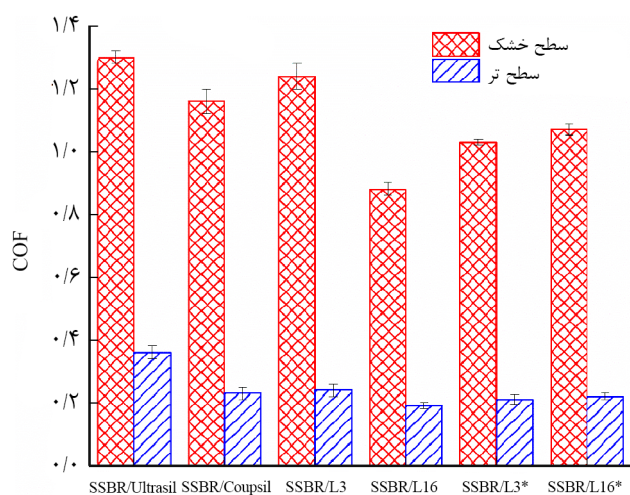
شکل ۵- تغییر مدول ذخیره با دما در بسامد ۱ Hz و کرنش ۰/۲ درصد.



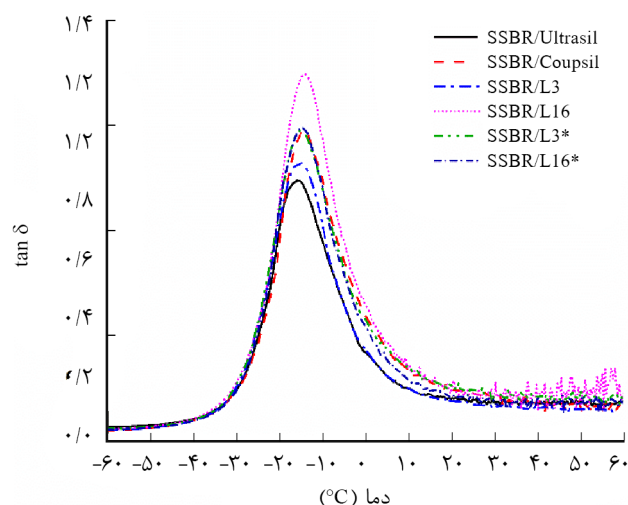
شکل ۸- نیم‌رخ سطح بتن استفاده شده در آزمون اصطکاک.

نیم‌رخ سطح بتن استفاده شده همراه با مشخصات زیری آن با استفاده از دستگاه نیم‌رخ‌سنج به‌دست آمد (شکل ۸). مقیاس طولی معرف ناهمواری‌های سطح برای بتن استفاده شده در آزمون اندازه‌گیری ضریب اصطکاک حدود ۱ mm است که با توجه به سرعت انجام آزمون می‌توان محاسبه کرد که اندازه‌گیری ضریب اصطکاک در بسامد حدود ۴۶۶ Hz انجام شد. با توجه به اصل برهم‌نهی زمان-دما، این بسامد در دمای محیط معادل دمای ۰°C و بسامد ۱ Hz در آزمون دینامیکی-مکانیکی با روبش دماست. سرعت لغزش در شرایط حرکت خودرو در جاده بسیار زیاد بوده و بسامد تغییرشکلی که ناهمواری‌های جاده بر سطح لاستیک اعمال می‌کند، حدود ۱۰^۳-۱۰^۷ Hz است.

نتایج اندازه‌گیری ضریب اصطکاک آمیزه‌های لاستیکی روی سطح بتن در دو حالت خشک و تر در شکل ۹ نشان داده شده است. ضریب اصطکاک خشک روی سطح ناهموار بتن شامل هر دو جزء چسبندگی و پسماند تنش ناشی از تغییرشکل روی سطح زیر است. همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، در حالت حرکت روی سطح خشک در شرایط سرعت و بارگذاری آزمون، آمیزه دارای



شکل ۹- ضریب اصطکاک نمونه‌ها برای حرکت روی سطح بتن خشک و تر.

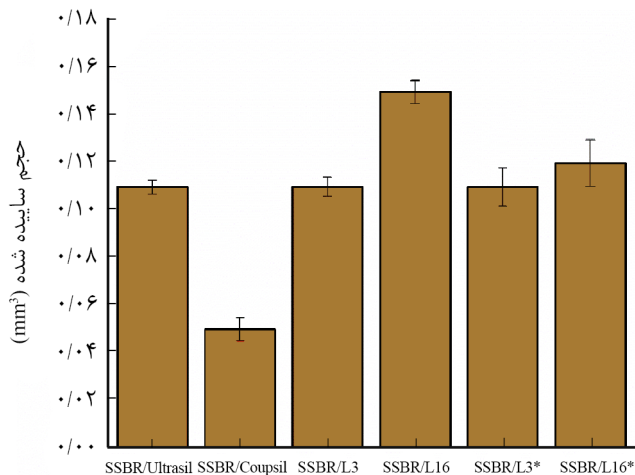


شکل ۷- تغییرات ضریب اتلاف برای نمونه‌های دارای سیلیکای اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با سیلان‌های مختلف در بسامد ۱ Hz و کرنش ۰/۲ درصد.

آلیفاتیکی که شبکه پرکننده آن از بین رفته، بیشترین مقدار را در قله ضریب اتلاف دارد. بدین معنا که فاصله‌اندازهای بیشتری در فرایند شیشه‌ای شدن شرکت می‌کنند و به مفهوم دقیق‌تر فاز میانی آن به مراتب ضعیف‌تر از سایر نمونه‌هاست و لاستیک محبوس کمتری به‌وسیله پرکننده جذب شده است [۱۸]. این مشاهده برای آمیزه‌هایی که شبکه پرکننده ضعیف‌تری نسبت به سیلیکای اصلاح‌نشده دارند، نیز به مقدار کم شدن قدرت این برهم‌کنش‌ها قابل مشاهده است. در مجموع به نظر می‌رسد، با اصلاح سطح بیشتر، کاهش انرژی سطحی سیلیکا و کاهش شبکه پرکننده، مدول ذخیره (رفتار کشسانی) نمونه نسبت به مدول اتلاف با شدت بیشتری کاهش می‌یابد، در نتیجه ضریب اتلاف افزایش نشان می‌دهد.

ضریب اصطکاک نمونه‌های لاستیکی

مقادیر ضریب اصطکاک نمونه‌های لاستیکی روی سطح بتن در دو حالت خشک و تر اندازه‌گیری شد. ابتدا لازم است، دمای متناظر با شرایط دما و بسامدی را که آزمون اصطکاک در آن انجام شده در داده‌های ضریب اتلاف تعیین کرد. در آزمون اصطکاک، بار اعمال شده بر نمونه‌ها ۰/۴ MPa و سرعت حرکت ۴۸۳/۱ mm/s بود. بسامد تغییرشکل نوسانی که ناهمواری‌های سطح بتن روی سطوح آمیزه‌های لاستیکی اعمال می‌کند، متناسب با ۷/۸ بوده که ۷ سرعت حرکت و ۸ مقیاس طولی معرف ناهمواری‌های سطح است. بنابراین، برای تعیین این بسامد به سنجش ناهمواری سطح بتن نیاز است.



شکل ۱۰- مقادیر حجم ساییده شده نمونه‌های لاستیکی.

آن سایر متغیرهای مؤثر بر سایش نیز لحاظ شده است. سایش‌پذیری بنابر معادله (۲) برابر است با [۱۹]:

$$\gamma = \frac{A}{P_{\mu s}} \quad (2)$$

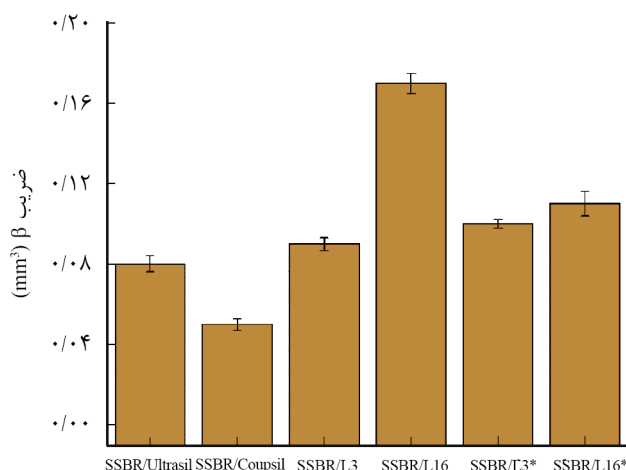
با تقسیم مقدار سایش به ضریب اصطکاک مقایسه صحیحی از مقاومت سایشی ماده در اختیار قرار می‌گیرد. در این معادله، A حجم ساییده شده، P فشار عمودی وارد بر سطح تماس و s مقدار لغزش است. با توجه به اینکه در آزمون سایش مقادیر P و s برای تمام نمونه‌ها یکسان است، می‌توان شاخص $\beta = \gamma Ps = \frac{A}{\mu}$ را به‌عنوان سایش‌پذیری برای مقایسه رفتار سایشی نمونه‌ها به‌کار برد. در شکل ۱۰، مقادیر β برای نمونه‌ها داده شده است. مشاهده می‌شود، در نمونه

سیلیکای اصلاح‌نشده بیشترین مقدار ضریب اصطکاک را دارد. نتایج به‌دست آمده تطابق معمول با نتایج حاصل از مقادیر ضریب اتلاف را نشان نمی‌دهد. به‌نظر می‌رسد، مدول اتلاف در آمیزه‌های دارای سیلیکای اصلاح‌شده با سیلان‌های تک‌عاملی، برای پیش‌بینی رفتار اصطکاکی مناسب‌تر است و درک بهتری از آن را تصویر می‌کند. از طرفی تغییرات به‌وجود آمده در خواص سطحی آمیزه‌های دارای سیلیکاهای اصلاح‌شده با TESPT و سیلان‌های با انرژی سطحی یکسان و ضریب اصطکاک این سه نمونه با اختلاف جزئی از روند مدول اتلاف پیروی می‌کند. با توجه به نتایج مشاهده می‌شود، نمونه دارای سیلیکای اصلاح‌نشده به دلیل قطبی‌تربودن این آمیزه‌ها و سهم شایان توجه چسبندگی در اصطکاک روی سطوح خشک بیشترین ضریب اصطکاک را دارد. به همین دلیل، هر چه مقدار هیدروکسیل سطح به‌وسیله عوامل سیلانی بیشتر پوشش داده شود، مقادیر ضریب اصطکاک کاهش می‌یابد.

نکته حائز اهمیت دیگر اینکه مطابق با شکل ۶، با حذف جزء چسبندگی اصطکاک، با اندازه‌گیری آن روی سطح بتن تر نیز همان روند تکرار می‌شود و در آمیزه‌هایی که پرکننده آن‌ها از لحاظ انرژی سطحی در شرایط یکسانی قرار دارند، تمایز محسوسی در ضریب اصطکاک مشاهده نمی‌شود. به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت، هر چه سطح پرکننده در این آمیزه‌ها قطبی‌تر باشد، برهم‌کنش با سطح مقابل، اتلاف بیشتر و در نتیجه ضریب اصطکاک بیشتری را به دنبال دارد. می‌توان گفت در نمونه Coupsil به دلیل وجود برهم‌کنش قوی‌تر با پلیمر زمینه، نسبت به نمونه‌های اصلاح‌شده با سیلان‌های با فاصله‌انداز آلیفاتیک، ضریب اصطکاک بیشتر است.

بررسی سایش نمونه‌های لاستیکی

سایش نمونه‌های لاستیکی با استفاده از دستگاه ساینده Pico اندازه‌گیری و نتایج آن به صورت مقدار حجم ساییده شده و ضریب سایش‌پذیری در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ نشان داده شده است. در آزمون سایش با دستگاه Pico، فشار و لغزش برای همه نمونه‌ها یکسان است. اما، از نتایج بخش پیشین مشخص شد، ضریب اصطکاک برای آمیزه‌های این پژوهش متفاوت است. بنابراین، فقط مقایسه نتایج سایش ناشی از آزمون Pico نتایج صحیحی از مقاومت سایشی ماده در اختیار قرار نمی‌دهد و باید تمام نمونه‌ها در شرایط یکسان مقایسه شوند. سایش در لاستیک‌ها پدیده‌ای است که تحت تأثیر رفتار استحکامی و ضریب اصطکاک آمیزه قرار دارد. از این‌رو، در آزمون سایش مقایسه مقدار حجم ساییده شده صحیح نیست و بهتر است، رفتار سایشی نمونه‌ها با ضریب سایش‌پذیری آن‌ها مقایسه شود که در



شکل ۱۱- مقادیر ضریب سایش‌پذیری نمونه‌های لاستیکی.

حذف شبکه با وجود پخش بهتر ذرات در بستر پلیمری، الزاماً خواص مطلوبی را نتیجه نمی‌دهد. رفتار گرانروکشسان خطی در آزمون دینامیکی-مکانیکی-گرمایی (DMTA)، امکان برقراری درگیری مکانیکی احتمالی بین سیلان بلندفاصله‌انداز (۱۶ کرن) تک‌عاملی پیوند شده بر سطح سیلیکا و زمینه لاستیکی SBR را تأیید نکرد. به نظر می‌رسد، طول فاصله‌انداز آلکیلی سیلان بلندفاصله‌انداز استفاده شده، برای درگیری مکانیکی احتمالی با لاستیک زمینه کافی نیست. نتایج بیانگر این است که رفتار اصطکاکی نمونه‌ها در این پژوهش برخلاف روند معمول، از منحنی ضریب اتلاف ($\tan\delta$) پیروی نمی‌کند و ضریب اصطکاک این کامپوزیت‌ها متناسب با مدول اتلاف تعیین می‌شود. هنگامی که انرژی سطحی سیلیکاهای استفاده شده در آمیزه یکسان شد، تفاوت در طول فاصله‌انداز سیلان، نقشی در تغییر دینامیک فاصله‌انداز پلیمری در ناحیه گرانروکشسان خطی ایفا نکرد و رفتار اصطکاکی آن تقریباً مشابه بود که نشانگر پیروی رفتار آمیزه از انرژی سطح پرکننده است. مقاومت سایشی (سایش پذیری) نمونه‌های مطالعه شده نیز به کمک رفتار مکانیکی-دینامیکی می‌تواند تعیین شود و کامپوزیت دارای سیلیکای اصلاح‌شده با سیلان دوعاملی، بیشترین مقاومت سایشی را دارد.

دارای سیلیکای اصلاح‌شده با سیلان دوعاملی به دلیل اینکه پیوند شیمیایی قوی میان پلیمر و پرکننده وجود دارد، ضریب سایش‌پذیری کمتری دارد. با در نظر گرفتن نتایج حاصل از بررسی خواص مکانیکی می‌توان دریافت، آمیزه‌ای که مدول و سفتی بیشتری دارد، پیش‌بینی می‌شود، سایش‌پذیری کمتری دارد و به مقداری که پیوند پلیمر با پرکننده ضعیف‌تر و لاستیک محبوس کمتر شود، این ضریب افزایش می‌یابد. نمونه‌هایی که انرژی سطحی یکسانی داشته فاز میانی نسبتاً یکسان و رفتار سایش‌پذیری نزدیک به هم دارند و نمونه SSBR-L16، به دلیل نداشتن قابلیت حبس فاصله‌اندازهای پلیمر، رفتار سایشی بسیار ضعیفی دارد.

نتیجه‌گیری

خواص نامطلوب مکانیکی و تریبولوژی در نمونه دارای سیلان بلندفاصله‌انداز که در آن عوامل هیدروکسیل با فاصله‌انداز سیلانی تا حد زیادی پوشش داده شده‌اند، نشان داد که وجود برهم‌کنش پرکننده-پرکننده و ایجاد شبکه پرکننده موجب بهبود خواص مکانیکی و استحکام آمیزه می‌شود و پوشش‌دهی تمام عوامل سطح به‌وسیله اصلاح‌کننده و

مراجع

- Phillips S., <http://www.tirereview.com/silica-siping>, Available in October 26, 2014.
- Grosch K.A., The Relation Between the Friction and Visco-Elastic Properties of Rubber, *Proceedings at Royal Society London A*, **274**, 21-39, 1963.
- Busse L., Le Gal A., and Klüppel M., Modelling of Dry and Wet Friction of Silica Filled Elastomers on Self-Affine Road Surfaces, *Elastomer Friction*, **51**, 1-26, 2010.
- Omata N., Suga T., Furusawa H., Urabe S., Kondo T., and Ni Q.Q., Viscoelasticity Evaluation of Rubber by Surface Reflection of Supersonic Wave, *Ultrasonics*, **44**, 211-215, 2006.
- Grosch K.A., The Relation Between the Friction and Visco-elastic Properties of Rubber, *Proceedings at Royal Society London A*, **274**, 21-39, 1963.-
- Fu Y.F., Xu K., Sun Z.Y., Zhang F.Q., Chen D.M., and Li J., The Effect of Silane Surface Treatment of Carbon Fiber on the Tribological Properties of Bismaleimide (BMI) Composite, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **51**, 1068-1072, 2012.
- Zhenhua L., The Influence of Silane Surface Treatment of SiO_2 on the Tribological Property of PMMA Composite Filled with Graphite, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **27**, 297-305, 2012.
- Ge X., Li M., Li X., and Cho U., Effects of Silane Coupling Agents on the of Bentonite/Nitrile Butadiene Rubber Nanocomposites Synthesized by a Novel Green Method, *Appl. Clay Sci.*, **118**, 265-275, 2015.
- Ansarifar A., Nijhawan R., Nanapoolsin T., and Song M., Reinforcing Effect of Silica and Silane Fillers on the Properties of Some Natural Rubber Vulcanizates, *Rubber Chem. Technol.*, **76**, 1290-310, 2003.
- Ladouce-Stelandre L., Bomal Y., Flandin L., and Labarre D., Dynamic Mechanical Properties of Precipitated Silica Filled Rubber: Influence of Morphology and Coupling Agent, *Rubber Chem. Technol.*, **76**, 145-159, 2003.
- Jenkins M., Dauskardt R., and Bravman J., Important Factors for Silane Adhesion Promoter Efficacy: Surface Coverage, Functionality and Chain Length, *Adhes. J. Sci. Technol.* **18**,

- 1497-1516, 2004.
12. Alimardani M., Razzaghi-Kashani M., and Ghoreishy M.H.R., Comparing the Capillary Rise Technique and Sessile Drop Method of Non-Porous Surfaces in Determining Surface Energy of Reinforcing Powders Utilized in Polymer Composites, *Surface Sci. Eng.*, **12**, 81-92, 2016.
13. Razzaghi-Kashani M., Behazin E., and Fakhar A., Construction and Evaluation of a New Tribometer for Polymers, *Polym. Test.*, **30**, 271-276, 2011.
14. Owens D.K. and Wendt R.C., Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741-1747, 1969.
15. Klüppel M., Evaluation of Viscoelastic Master Curves of Filled Elastomers and Applications to Fracture Mechanic, *J. Phys.*, **21**, 035104, 2009.
16. Lorenz B., Persson B., Fortunato V., Giustiniano M., and Baldoni F., Rubber Friction for Tire Tread Compound on Road Surfaces, *J. Phys. Condens. Matter*, **25**, 095007, 2013.
17. Bindu P. and Thomas S., Viscoelastic Behavior and Reinforcement Mechanism in Rubber Nanocomposites in the Vicinity of Spherical Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B.*, **117**, 12632-12648, 2013.
18. Leblanc J.L., Rubber-filler Interactions and Rheological Properties in Filled Compounds, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 627-687, 2002.
19. Zhang S.W., *Tribology of Elastomers*, Elsevier B.V., Amsterdam; 1st ed., 2004.