Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iranian Journal of Polymer Science and Technology
Vol. 22, No. 5, 331-339
December 2009-January 2010
ISSN: 1016-3255

Evaluation of EPDM Addition in NR/BR Compound by Reactive Mixing

M. Ehsani*, M. Badripour, and M.H.R. Ghoreishy

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

Received 7 December 2008, accepted 1 November 2009

ABSTRACT

Improvements in the properties of ordinary sidewall compound (NR/BR) with the addition of EPDM by reactive processing method were evaluated. The results show that ozone resistance of these sidewalls was improved with increased addition of EPDM. Also the tensile strength and elongation-at-break were increased in comparison with NR\BR\EPDM compounds that were made by non-reactive processing. SEM Photographs show that the reactive processing method helps to improve the compatibility of these three elastomers compared with NR\BR\EPDM system made by non-reactive processing. The results of fatigue-to-failure and tear resistance show that compounds prepared by reactive processing have a better property in comparison with non-reactive samples. Tensile and elongation-at-break of the reactive samples were superior to the non-reactive samples after aging.

Key Words:
treated EPDM,
reactive mixing,
ozone cracking,
flex cracking,
tire sidewall

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.ehsani@ippi.ac.ir

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و دوم، شماره ۵،
صفحه ۳۳۹-۳۳۱، ۱۳۸۸
ISSN : 1016-3255

مطالعه و بررسی اثر افزودن EPDM به آمیزه NR/BR با روش اختلاط واکنشی

مرتضی احسانی*، مرتضی بدری پور، میرحمید رضا قریشی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی۱۱۵-۱۴۹۶۵

دریافت: ۸۷/۹/۱۷، پذیرش: ۸۸/۸/۱۰

چکیده

در این مقاله، خواص فیزیکی - مکانیکی آمیزه سه گانه NR/BR/EPDM در دو حالت اختلاط واکنشی و غیرواکنشی بررسی و مطالعه شده است. اثر EPDM عامل‌دار شده روی خواص فیزیکی - مکانیکی NR/BR (به عنوان آمیزه دیواره تایر) ارزیابی و مقایسه شده است. نتایج نشان می‌دهد، مقاومت به اوزون با افزودن EPDM عامل‌دار شده به آمیزه دیواره تایر بهبود یافته و افزایش استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی با استفاده از روش اختلاط واکنشی نسبت به روش غیرواکنشی قابل ملاحظه است. مطالعه شکل‌شناسی نیز بهبود در سازگاری آمیزه سه‌گانه را در اثر عامل‌دار کردن EPDM نشان می‌دهد. نتایج حاصل از آزمون‌های خستگی تا شکست و مقاومت پارگی نیز برای دو روش اختلاط واکنشی و غیرواکنشی مقایسه و بهبود خواص در روش واکنشی تأیید شده است.

واژه‌های کلیدی

EPDM اصلاح شده،
اختلاط واکنشی،
ترک اوزونی،
ترک خمشی،
دیواره تایر

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
m.ehsani@ippi.ac.ir

مقدمه

آمیزه دیواره تایرها به طور عمومی با استفاده از آلیاژ کائوچوهای طبیعی (NR) و بوتادی ان (BR) همراه با عامل بازدارنده تخریب از نوع ترکیبات آمینی به عنوان ضداوزون مانند N- (۳،۱ دی متیل بوتیل) -'N- فنیل پارافنیلن دی آمین (6PPD) تهیه می شوند [۳-۱]. از آن جا که دیواره تایر در شرایط کاربری پویا به راحتی به وسیله اوزون مورد حمله قرار می گیرد، بنابراین مقاومت زیاد در برابر اوزون و خستگی خمشی کم برای رسیدن به افزایش عمر کاربری ضروری است. استفاده از ضداوزون های متداول به دلیل مهاجرت به سطح و شست و شوی سطح دیواره و سایر عوامل فیزیکی و شیمیایی منجر به تغییر رنگ نامطلوب در سطح تایر می شوند [۶-۴]. برای رفع این مشکل راه کارهای متفاوتی هم چون سنتز ضداوزون های غیررنگی [۷] مطالعه شده است که مشکل مهاجرت به سطح با این روش نیز به راحتی قابل حل نیست. از این رو، استفاده از کائوچوهای با مقاومت اوزونی ذاتی زیاد هم چون EPDM و هالوبیوتیل ها مورد توجه قرار گرفته است که این دو کائوچو نیز مشکل هم پختی با سایر کائوچوهای سیر نشده را دارد. برای حل این معضل روش های مختلفی [۱۴-۸] به کار گرفته شده اند که مهم ترین آنها عبارتند از:

۱- استفاده از بیس(دی ایزوپروپیل) تیوفسفریل دی سولفید (DIPDIS) به عنوان افزودنی چندعاملی،
۲- به کارگیری EPDM مالئیک انیدرید شده به عنوان سازگارکننده،
۳- استفاده از لاستیک ترانس - پلی اکتیلن (trans-polyoctylene) یا BR مایع به عنوان عامل سازگارکننده،
۴- روش دو مرحله ای پخت یا اصلاح EPDM با واکنش عامل دار کردن با استفاده از شتاب دهنده ها روی EPDM.

Sahakaro و همکاران با استفاده از نوع خاصی از EPDM و همین طور با کاربرد آن در درصد وزنی مشخص در آمیزه NR/BR خواص آن را بررسی کردند [۱۴-۱۲]. در این مقاله به کمک روش اختلاط واکنشی [۸]، دو نوع EPDM در درصدهای مختلف با استفاده از شتاب دهنده N- سیکلوهگزیل-۲-بنزوتیازول سولفونامید (CBS) عامل دار شده اند.

سپس، با آمیزه NR/BR مخلوط و آزمون های خستگی، مقاومت اوزونی، استحکام کششی، ازدیاد طول تا پارگی و مطالعات شکل شناسی انجام شده است. استفاده از این روش تلاشی برای کاهش ناسازگاری آمیزه های سه گانه NR/BR/EPDM و بهبود خواص فیزیکی - مکانیکی آمیزه نهایی است.

تجربی

مواد

تمام مواد شامل الاستومرها، عوامل پخت وسایر افزودنی ها به همان شکل که تهیه شدند، مورد استفاده قرار گرفتند. در جدوهای ۱ تا ۴ مواد مورد استفاده، مشخصات و منابع تهیه آنها ارائه شده است.

دستگاه ها

از نمونه های پخت شده، آزمون کشش طبق استاندارد ASTM D412 با استفاده از دستگاه Tensile Tester ساخت شرکت هیوای ایران در سرعت ثابت ۵۰۰ mm/min، آزمون مقاومت پارگی بر اساس استاندارد ISO 34 در سرعت ۱۰۰ mm/min با دستگاه Daventest، آزمون خستگی تا شکست بر اساس استاندارد ASTM D4482 با دستگاه ساخت شرکت Monsanto، آزمون اوزون ایستا و پویا با استفاده از دستگاه 1008-AH ساخت شرکت Dasibi با سرعت ۳۰ cycle/min و مطالعه شکل شناسی نمونه ها با استفاده از میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مدل ۱۴۵۵VP ساخت شرکت LEO انجام شده است.

روش ها

سه دسته مختلف از آمیزه ها تهیه شد. دسته اول، آمیزه های حاوی آمیزه سه گانه کائوچوی طبیعی، بوتادی ان و EPDM واکنشی بود. منظور از EPDM واکنشی، همان طوری که در مقدمه بدان اشاره شد، اصلاح EPDM از راه واکنش شاخه دار کردن شتاب دهنده CBS روی زنجیر

جدول ۱ - نوع و خواص EPDMهای مورد استفاده.

نام تجاری	خاکستر (wt %)	مواد فرار (wt %)	گرانروی مونی ML(۱+۴)۱۲۵°C	نوع و مقدار سیرنشدگی	درصد اتیلن	چگالی (g/cm^3)	شرکت سازنده
KEP-270	۰/۰۳	۰/۴۱	۷۱	ENB و ۴/۵	۵۷	۰/۸۵۸	Kumho Polychem Co., Ltd
ROYALENE®580HT	۰/۱۵	۱	۵۵-۶۵	ENB و ۲/۷	۵۳	۰/۸۶	Lion Copolymer, LLC
ROYALENE®301T	۰/۱۵	۱	۳۳-۴۶	DCP و ۳/۱	۶۷	۰/۸۷	Lion Copolymer, LLC

جدول ۲ ـ مواد پرکننده، افزودنی و پخت مصرفی در آمیزه لاستیکی و شرکت های تأمین کننده آنها.

مواد	نوع افزودنی	تولید کننده
استئاریک اسید	فعال کننده	Unichema Int.
روی اکسید	فعال کننده	Bayer Co.
گوگرد	عامل پخت	Bayer Co.
CBS	شتاب دهنده	Bayer Co.
TMQ	ضد اوزون	Product Safety Flexsys America
روغن آروماتیک ۸۴۰	روان کننده	بهران
دوده	پرکننده	کربن اهواز

جدول ۳ ـ نوع و خواص NRهای مورد استفاده (NR-SMR 20).

خاصیت	روش آزمون	مقدار
مواد فرار (wt ٪)	ASTM D1416	۰/۸
خاکستر (wt ٪)	ASTM D 1416	حداکثر ۱
گرانروی مونی ML(۱+۴)۱۰۰°C	ASTM D 1646	-
نیتروژن (wt ٪)	-	۰/۶
رنگ	-	قرمز

جدول ۴ ـ نوع و خواص BRهای مورد استفاده (BR-1220).

خاصیت	روش آزمون	مقدار
مقدار سیس (wt ٪)	ZEON A 130	۹۷
خاکستر (wt ٪)	ASTM D 1416	حداکثر ۰/۳
گرانروی ML(۱+۴)۱۰۰°C	ASTM D 1646	۴۱-۴۹
مواد فرار (wt ٪)	ASTM D 1416	حداکثر ۰/۵
رنگ	-	بی رنگ

جدول ۵ ـ فرمول بندی مسترباچ های حاوی دوده(phr).

مواد	MB1	MB2
کائوچوی طبیعی	۵۰	-
کائوچوی بوتادی ان	۵۰	-
EPDM	-	۱۰۰
دوده N330	۵۰	۵۰
روغن	۱۰	۱۰

است. دسته دوم، آمیزه معمولی کائوچوی طبیعی، بوتادی ان و EPDM (غیرواکنشی) بود که به منظور مقایسه با دسته اول آمیزه ها تهیه شدند. دسته سوم، آمیزه های حاوی آمیزه سه گانه کائوچوی طبیعی، بوتادی ان و EPDM بدون دوده و روغن (ولی حاوی سامانه پخت) بودکه با هدف امکان پذیری انجام مطالعه شکل شناسی تهیه شدند.

تهیه آمیزه های الاستومری حاوی دوده با استفاده از اختلاط واکنشی

ابتدا دو مسترباچ (MB1 و MB2) از کائوچوها، دوده و روغن در بنبوری با حجم محفظه اختلاط ۱۵۰۰ cm^3 طبق فرمول بندی های ارائه شده در جدول ۵ تهیه شدند. اختلاط با دمای ابتدایی ۵۰ °C، سرعت چرخنده ۱۰۰ rpm و ضریب پرکنندگی ۰/۶ انجام شد. برای آمیزه MB1، کائوچوی طبیعی به مدت ۱ min نرم و سپس کائوچوی بوتادی ان به آن افزوده شد. پس از ۱ min اختلاط، دوده و روغن اضافه و اختلاط برای ۳-۴ min دیگر تا پایدار شدن وضعیت توپی ادامه یافت. مسترباچ حاصل روی غلتک به شکل ورق تهیه شد. در باره آمیزه MB2 ابتدا EPDM وارد بنبوری شده و با همان شرایط یاد شده در بالا دوده و روغن به آن افزوده شد. پس از ۳-۴ min از بنبوری خارج و روی غلتک ورق شد. برای ساخت آمیزه های واکنشی (نشان داده شده با نام های اختصاری دارای پسوند R در جدول ۶) ابتدا با توجه به فرمول بندی ارائه شده در جدول ۶، تمام مقادیر عوامل پخت و سایر افزودنی ها به مقدار یاد شده در فرمول بندی به آمیزه MB2 افزوده شد. سپس، این آمیزه ها در دستگاه پرس تا زمان از پیش معین شده در دمای ۱۴۰ °C پیش پخت شد. در نهایت، آمیزه با مقدار معینی از آمیزه MB1 با توجه به فرمول بندی موجود در جدول ۶ روی غلتک آلیاژ شد. هم چنین، اعداد موجود در نام گذاری نمونه ها به مقدار EPDM در آمیزه مربوط است. لازم به ذکر است، نتایج بر حسب مقدار EPDM در جدول ها گزارش شده اند.

تهیه آمیزه های الاستومری حاوی دوده با استفاده از اختلاط غیرواکنشی

برای تهیه دسته دوم آمیزه ها با توجه به فرمول بندی ارائه شده در جدول ۶ از مسترباچ های MB1 و MB2 استفاده شد. بدین ترتیب که ابتدا آمیزه MB1 روی غلتک به مدت ۱ min نرم و سپس آمیزه MB2 بدان اضافه شد. در نهایت، تمام عوامل پخت به آمیزه افزوده شدند. این دسته از آمیزه ها در جدول ۶ با پسوند N در انتهای نام انتخابی مشخص شده اند.

جدول ۶ ـ فرمول‌بندی آمیزه‌های تهیه شده به روش اختلاط واکنشی و غیرواکنشی.

نام آمیزه / اجزا	واکنشی				غیرواکنشی				
	NB10R	NB20R	NB30R	NB40R	NB0	NB10N	NB20N	NB30N	NB40N
کائوچو طبیعی	۴۵	۴۰	۳۵	۳۰	۵۰	۴۵	۴۰	۳۵	۳۰
کائوچو بوتادی‌ان	۴۵	۴۰	۳۵	۳۰	۵۰	۴۵	۴۰	۳۵	۳۰
EPDM	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	-	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰
روی اکسید	۴	۴	۴	۴	۴	۴	۴	۴	۴
استئاریک اسید	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲
CBS	۱/۹۸	۱/۹۸	۱/۹۸	۱/۹۸	۱/۹۸	۱/۹۸	۱/۹۸	۱/۹۸	۱/۹۸
گوگرد	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵
دوده	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰
روغن	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰

تهیه آمیزه‌های خام

برای انجام مطالعه شکل‌شناسی مطابق جدول ۶ آمیزه‌های واکنشی بدون دوده و روغن تهیه شد. برای تهیه آمیزه‌ها از مخلوط‌کن داخلی Haake با حجم محفظه اختلاط ۱۵۰ mL، سرعت تیغه چرخنده ۱۰۰ rpm و دمای اولیه ۵۰°C استفاده شد. ابتدا EPDM به مدت ۱ min درون مخلوط‌کن نرم شده و سپس روی اکسید و استئاریک اسید بدان افزوده شد. پس از آن اختلاط به مدت ۲ min ادامه یافت و در نهایت پس از افزودن شتاب‌دهنده CBS و گوگرد، اختلاط به مدت ۲ min دیگر ادامه یافت. پس از اختلاط، مواد به سرعت روی غلتک به ورق‌هایی با ضخامت ۲ mm تبدیل شدند.

شرایط پخت

زمان پخت بهینه ($t_{c,90}$) برای آمیزه‌های نهایی به شکل زمان مورد نیاز برای رسیدن به ۹۰٪ بیشینه گشتاور در دستگاه RPA2000 در دمای ۱۴۰°C معین شده است. آمیزه‌های تهیه شده بر اساس جدول ۶ با در نظر گرفتن زمان پخت بهینه در دستگاه پرس در دمای ۱۴۰°C و فشار ۱۵۰ bar پخت شدند.

نتایج و بحث

خواص پخت آمیزه‌های NR/BR/EPDM

نتایج مشخصات پخت آمیزه‌های NR/BR/EPDM که با استفاده از ترکیب درصدهای مختلف EPDM تهیه شده‌اند، در جدول ۷ آمده است. آمیزه‌های با ترکیب درصد مختلف EPDM انتقال در زمان برشتگی و زمان پخت بهینه را نشان می‌دهد، ولی تغییر در گشتاور بیشینه دستگاه قابل توجه است. آمیزه‌های دارای مقادیر EPDM کمتر زمان برشتگی کوتاه‌تری را نشان می‌دهند، این امر می‌تواند ناشی از فراوانی عامل پخت به EPDM در مرحله پیش‌پخت باشد. این امر سبب افزایش سرعت پخت EPDM و کاهش زمان برشتگی می‌شود. در ضمن، مقادیر کم EPDM به معنی افزایش درصد سایر کائوچوهاست که دارای سیرنشدگی بیشتر و در نتیجه سرعت پخت سریع‌تر می‌شوند [۱۰]. اما، درباره کاهش زمان برشتگی آمیزه نهایی می‌توان به یکنواختی در پخت و افزایش سرعت پخت در فاز EPDM اشاره کرد. هم‌چنین، علت افزایش گشتاور بیشینه دستگاه با کاهش مقدار EPDM را نیز می‌توان به افزایش چگالی پیوندهای عرضی به سبب افزایش مقدار کائوچوهای سیر نشده بوتادی‌ان و کائوچوی طبیعی در آمیزه مربوط دانست [۱۲]. منحنی‌های پخت به دست آمده نشان می‌دهند، رفتار پخت تمام آمیزه‌های تهیه شده دارای بخش مسطح یا منحنی پخت صاف است و هیچ نوع رفتار بازگشتی نشان نمی‌دهند.

تعیین زمان پیش پخت بهینه

تعیین زمان پیش پخت مناسب مطابق نتایج پژوهش‌های انجام شده توسط Sahakaro و همکاران [۱۴-۱۲] انجام گرفت. شکل ۱ استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی را برای آمیزه NB30R با زمان‌های پیش پخت مختلف نسبت به زمان برشتگی نشان می‌دهد. همان‌طورکه قابل مشاهده است، زمان پیش پخت EPDM اثر قابل توجهی بر استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی می‌گذارد. بیشترین استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی مربوط به EPDM با زمان پیش‌پخت t_s+1 است.

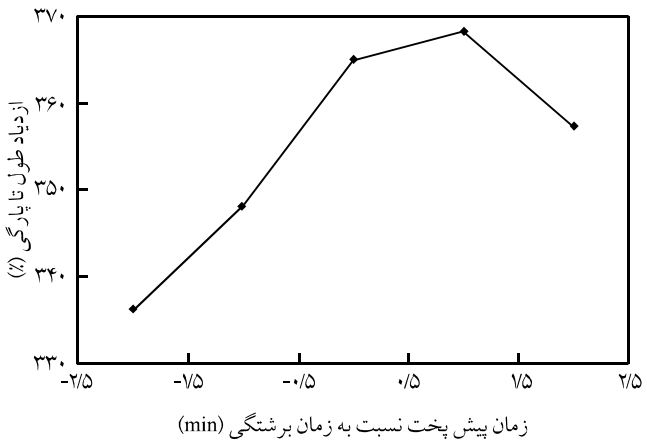
جدول۷ ـ مشخصات پخت آمیزه‌های NR/BR/EPDM.

نوع آمیزه	زمان پیش پخت (t_s+1) آمیزه (min) EPDM	زمان برشتگی (min)	کمینه مقدار گشتاور (dNm)	بیشینه مقدار گشتاور (dNm)	تفاوت میان بیشینه و کمینه مقدار گشتاور (dNm)	زمان پخت بهینه آمیزه نهایی (min)
NB0	۰	۳/۲	۰/۶۲	۱۰/۲۳	۹/۶۱	۱۴/۷
NB10R	۵/۰۳	۱/۲	۰/۴۹	۹/۲۵	۸/۷۶	۹/۳
NB20R	۵/۲	۱/۲	۰/۵۱	۸/۹۶	۸/۴۵	۹/۲
NB30R	۵/۲۷	۱/۲	۰/۴۹	۸/۹۰	۸/۴۱	۹/۳
NB40R	۵/۳۱	۱/۳	۰/۵۴	۸/۶۵	۸/۱۱	۹/۵
NB10N	۰	۷/۸	۰/۳۲	۷/۲۸	۶/۹۶	۲۲/۳
NB20N	۰	۸/۲	۰/۳۷	۷/۰۱	۶/۶۴	۲۲/۶
NB30N	۰	۸/۵	۰/۲۹	۶/۹۵	۶/۶۶	۲۲/۲
NB40N	۰	۸/۶	۰/۲۹	۶/۸۸	۶/۵۹	۲۲/۳

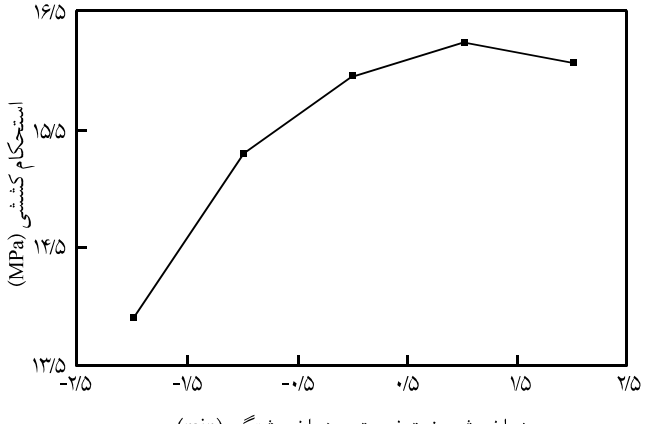
ولی، با افزایش زمان پیش‌پخت به t_s+۲ آثار دوفازی شدن با چشم غیرمسلح هم قابل رویت می‌شود. رفتار مشاهده شده برای سایر نمونه‌های تهیه شده با روش اختلاط واکنشی نیز مشابه رفتار آمیزه NB30R بود. بنابراین، برای تمام درصدهای مختلف EPDM از زمان پیش‌پخت t_s+۱ برای تهیه آمیزه‌ها استفاده شده است.

خواص کششی آمیزه‌های پخت شده

شکل ۲ استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی آمیزه‌های تهیه شده با استفاده از مقادیر مختلف EPDM را برای دو حالت واکنشی و غیرواکنشی پیش و پس از عملیات فرسودگی نشان می‌دهد. در این جا تمام نمونه‌ها، EPDM دارای زمان پیش پخت t_s+۱ هستند. همان‌طور که قابل مشاهده است، با افزایش EPDM ازدیاد طول تا پارگی کاهش می‌یابد و هم‌چنین استحکام کششی نیز از همین روند پیروی می‌کند. نتایج به دست آمده از شکل ۲ نشان می‌دهد، آمیزه‌های NR/BR/EPDM تهیه شده به روش واکنشی سبب کاهش کمتری در خواص استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی نسبت به حالت غیرواکنشی می‌شود. این امر نشان‌دهنده آن است که آمیزه سه‌گانه مزبور تهیه شده با روش واکنشی، دارای توزیع قابل قبول دوده و

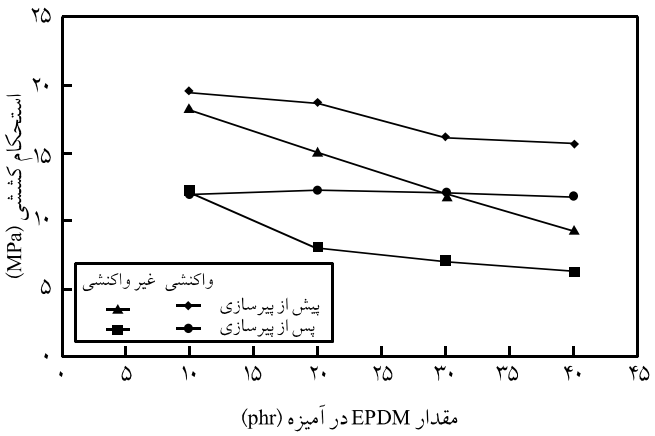


(الف)

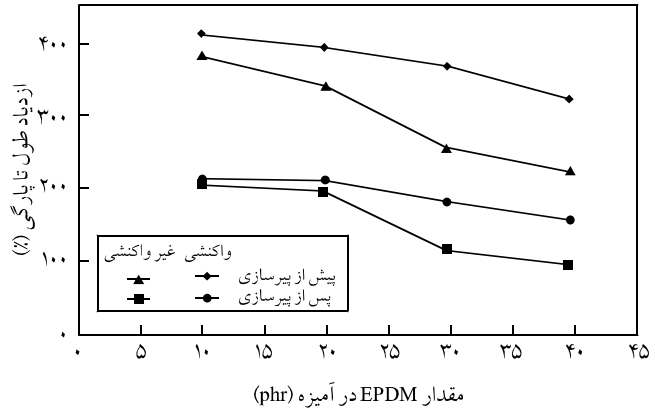


(ب)

شکل ۱ ـ استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی برای آمیزه NB30R با زمان‌های پیش‌پخت مختلف نسبت به زمان برشتگی.



(الف)



(ب)

شکل ۲ ـ (الف) استحکام کششی و (ب) ازدیاد طول تا پارگی آمیزه‌های تهیه شده با استفاده از غلظت‌های متفاوت EPDM.

اتصالات عرضی میان اجزا در لاستیک است [۱۲]. غلظت EPDM برای اختلاط واکنشی با NR/BR اثر خود را روی خواص کششی نشان می‌دهد و همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده شد، با افزایش مقدار EPDM در حالت اختلاط واکنشی استحکام کششی و کشیدگی در نقطه پارگی کاهش می‌یابد. این امر را می‌توان به کاهش سازگاری اجزا و غیریکنواخت‌تر شدن توزیع دوده و اتصالات عرضی با افزایش مقدار EPDM در آمیزه نهایی نسبت داد [۱۳]. از طرفی، با توجه به این که تمام عوامل پخت در مرحله پیش‌پخت به فاز EPDM افزوده می‌شوند، با افزایش مقدار EPDM و ثابت ماندن عوامل پخت از فعالیت EPDM کاسته شده که همین امر در مرحله پخت نهایی سبب کاهش و افت خواص در درصدهای بیشتر EPDM می‌شود.

به علاوه شکل ۲ نشان می‌دهد، در حالت اختلاط واکنشی پس از عملیات پیرسازی که به مدت ۲۴ h و در دمای ۱۰۰°C انجام گرفت، افت خواص با افزایش مقدار EPDM کاهش می‌یابد. این نتایج تأکیدی بر نقش EPDM در بهبود پایداری گرمایی لاستیک طبیعی و لاستیک بوتادی‌ان در آمیزه‌های سه گانه تهیه شده است. در حالت غیرواکنشی با افزایش EPDM افت استحکام کششی بسیار شدید است. این مطلب را می‌توان به ناسازگاری در سرعت پخت اجزا و جدایی فاز شدید این اجزا از هم نسبت داد [۸]. البته در این آمیزه پس از عملیات پیرسازی با افزودن EPDM پایداری گرمایی الاستومرهای لاستیک طبیعی و لاستیک بوتادی‌ان بهبود می‌یابد.

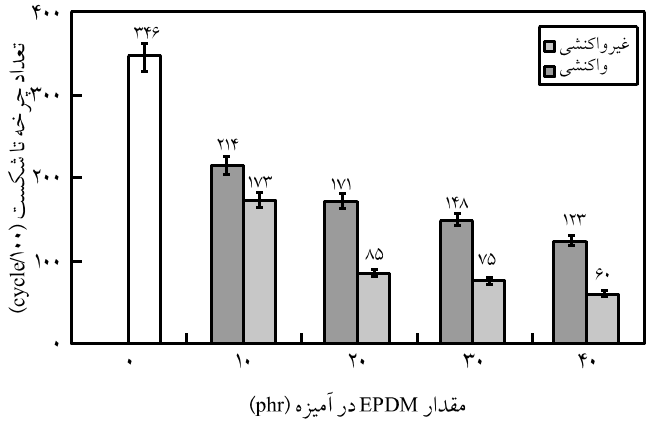
روند تغییرات ازدیاد طول تا پارگی نیز برای آمیزه‌های واکنشی و غیرواکنشی پیش و پس از عملیات پیرسازی همانند روند مشاهده شده در مورد استحکام کششی است. این نتایج در شکل ۲ - ب نشان داده شده است.

خستگی تا شکست

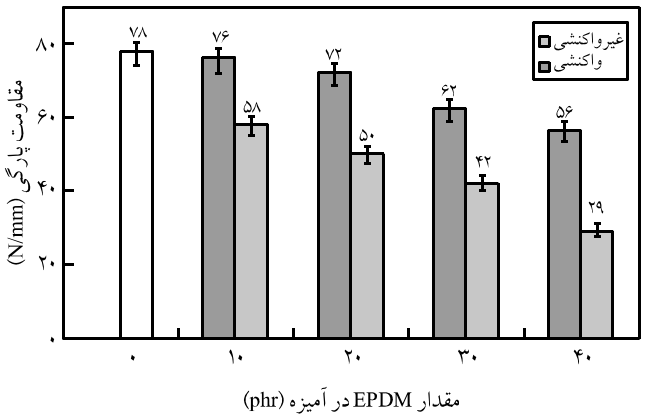
با استفاده از روش اختلاط واکنشی میزان عمر خستگی نمونه‌ها نسبت به حالت غیرواکنشی افزایش نشان می‌دهد (شکل ۳). این امر را می‌توان به سازگاری بیشتر فازها در تمام ترکیب درصدهای تهیه شده به روش واکنشی نسبت به حالت غیرواکنشی و هم‌چنین توزیع بهتر اتصالات عرضی و دوده نسبت داد [۱۲،۱۴]. با افزایش مقدار EPDM در هر دو روش اختلاط واکنشی و غیرواکنشی روند افت خواص مشاهده می‌شود. دلیل این امر را علاوه بر افزایش ناسازگاری در بین فازها می‌توان به ایجاد ترک‌های خمشی و مقاومت کم لاستیک EPDM در مقابل ایجاد و رشد این نوع ترک‌ها نسبت داد.

مقاومت پارگی

روند تغییرات مقاومت نسبت به پارگی (شکل ۴) مشابه تغییرات عمر



شکل ۳ ـ تغییرات عمر خستگی با افزایش مقدار EPDM.



شکل ۴ ـ تغییرات مقاومت پارگی با افزایش مقدار EPDM.

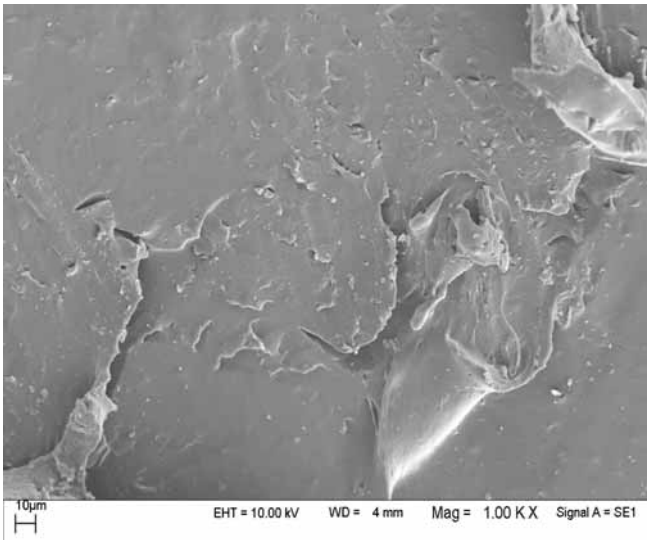
خستگی است. به طوری که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، خواص مقاومت پارگی در مقایسه با روش اختلاط غیرواکنشی در روش واکنشی بهبود می‌یابد. اما، در کل با افزایش EPDM روند کاهشی در هر دو روش با سرعت‌های متفاوت دیده می‌شود. این رفتار می‌تواند ناشی از افزایش ناسازگاری اجزا با افزایش مقدار EPDM و هم‌چنین مقاومت کمتر فاز EPDM در برابر پارگی باشد [۱۴].

مطالعه شکل‌شناسی

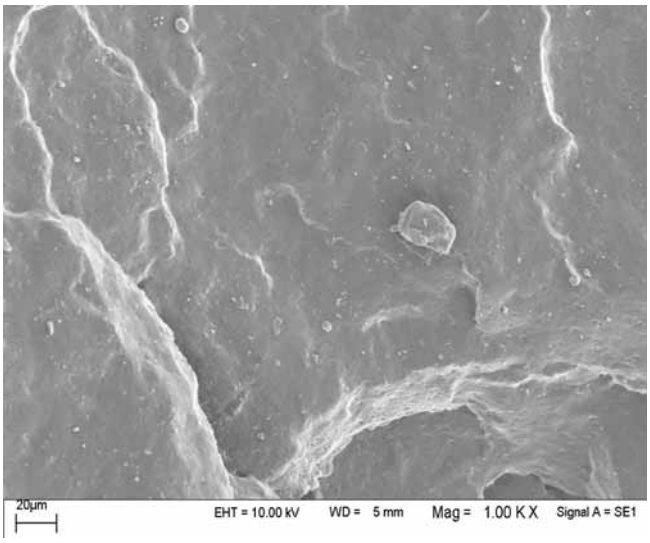
برای درک بهتر از شکل‌شناسی و چگونگی چینش فازها در کنار هم سطح مقطع نمونه‌های پخت شده با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترون‌پویشی (SEM) مطالعه شد. اختلاف بین سازگاری فازها را در دو روش اختلاط واکنشی و غیرواکنشی می‌توان به وضوح در شکل ۵ مشاهده کرد. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، در روش اختلاط واکنشی جدایی فاز به مراتب نسبت به روش غیرواکنشی کاهش یافته است. تصویر مربوط به نمونه غیرواکنشی بخش‌های با جدایی فاز بزرگ‌تر را نسبت به تصویر مربوط به نمونه واکنشی نشان می‌دهد که این بدان معنی است که در فرایند واکنشی همگنی بیشتر در بین فازها حاصل شده که این خود دلیل بهبود در خواص در این روش است.

آزمون اوزون ایستا و پویا

آزمون اوزون ایستا و پویا به مدت ۷۲h انجام گرفت و در تمام نمونه‌های مورد ارزیابی قرار گرفته از ضداوزون‌ها استفاده نشده است. در آزمون اوزون ایستا نمونه بدون EPDM سریع‌تر از همه نمونه‌ها در فاصله ۱۶ h از شروع آزمون ترک برداشت. نمونه‌های حاوی ۱۰ و ۲۰ phr، EPDM نیز به ترتیب پس از ۲۸ و ۴۰ h ترک برداشتند، ولی نمونه‌های با درصد



(الف)



(ب)

شکل ۵ ـ تصاویر SEM سطح شکست نمونه‌های NR/BR/EPDM تهیه شده به روش‌های مختلف: (الف) واکنشی و (ب) غیرواکنشی.

EPDM بیشتر اصلاً ترک برنداشتند. همین روند در اوزون پویا نیز مشاهده شده است.

نتیجه‌گیری

خواص فیزیکی ـ مکانیکی آمیزه سه گانه NR/BR/EPDM در دو حالت اختلاط واکنشی و غیرواکنشی بررسی و مطالعه شده است. کاهش قابل

توجهی در خواص کششی آمیزه لاستیک طبیعی ـ لاستیک بوتادی‌ان (که در آمیزه دیواره تایر به کار گرفته می‌شود) با افزایش EPDM با روش اختلاط واکنشی مشاهده نمی‌شود. پس از آزمون پیرسازی با افزایش EPDM بهبود خواص در آمیزه‌های تهیه شده با روش اختلاط در مقایسه با آمیزه‌های تهیه شده با روش غیرواکنشی مشاهده شد. نتایج آزمون‌های خستگی تا شکست و مقاومت پارگی نیز افزایش خواص در روش اختلاط واکنشی را در مقایسه با روش غیرواکنشی نشان می‌دهند. مطالعه شکل‌شناسی نمونه‌ها نشان می‌دهد که روش اختلاط واکنشی در مقایسه با روش غیرواکنشی توزیع یکنواخت‌تر فاز EPDM در فازهای لاستیک طبیعی و لاستیک بوتادی‌ان را سبب خواهد شد.

مراجع

1. Waddell H.W., Tire Black Sidewall Surface Discoloration and Non-Staining Technology: A Review, *Rubber Chem. Technol.,* **71**, 590-618, 1998.
2. Layer R.W. and Lattimer R.P., Protection of Rubber Against Ozone, *Rubber Chem. Technol.,* **63**, 426-450, 1990.
3. Ignatz-Hoover F., To B.H., Datta R.N., DE Hoog A.J., and Huntink N.M., Chemical Additives Migration in Rubbers, *Rubber Chem. Technol.,* **76**, 747-767, 2003.
4. Lorenz O. and Parks C.R., Antioxidant Efficiency of *p*-Phenylene Diamines in Natural Rubber, *Rubber Chem. Technol.,* **34**, 816-833, 1961.
5. Layer R.W., Reaction of Ozone with *p*-Phenylene Diamines and Related Compound, *Rubber Chem. Technol.,* **39**, 1584-1592, 1966.
6. Razumovskii S.D. and Batashova L.S., Mechanism of Protection Against Ozone by N-Phenyl-N□-Isoproply-*p*-Phenylenediamine, *Rubber Chem. Technol.,* **43**, 1340-1348, 1970.
7. Fujiwara K. and Ueno T., Recent Trends in Antidegradant, *Int. Polym. Sci. Technol.,* **18**, T36-T47, 1991.
8. Baranwal K.C. and Son P.N., Co-Curing of EPDM and Diene Rubbers by Grafting Accelerators onto EPDM, *Rubber Chem. Technol.,* **47**, 88-99, 1974.
9. Hopper R.J., Improved Cocure of EPDM-Polydiene Blends by Conversion of EPDM into Macromolecular Cure Retarder, *Rubber Chem. Technol.,* **49**, 341-352, 1976.
10. Tinker A.J. and Jones K.P., *Blends of Natural Rubber,* Chapman and Hall, New York, 1998.
11. Masteromatteo R.P. and Mitchel M.J., New Accelerators for Blends of EPDM, *Rubber Chem. Technol.,* **44**, 1065-1079, 1971.
12. Sahakaro K., Naskar N., Datta R.N., and Noordermeer J.W.M., Blending of NR/BR/EPDM by Reactive Processing for Tire Sidewall Applications. I. Preparation, Cure Characteristics and Mechanical Properties, *J. Appl. Polym. Sci.,* **103**, 2538-2546, 2007.
13. Sahakaro K., Naskar N., Datta R.N., and Noordermeer J.W.M., Blending of NR/BR/EPDM by Reactive Processing for Tire Sidewall Applications. II. Characterization, *J. Appl. Polym. Sci.,* **103**, 2547-2554, 2007.
14. Sahakaro K., Naskar N., Datta R.N., and Noordermeer J.W.M., Blending of NR/BR/EPDM by Reactive Processing for Tire Sidewall Applications. III. Assessment of the Blend Ozone- and Fatigue-Resistance in Comparison with a Conventional NR/BR Compound, *J. Appl. Polym. Sci.,* **103**, 2555-2563, 2007.