

Evaluation of Fatigue Crack Growth Resistance of Rubber-Silica Composites and Analysis of the Role of Filler-Filler Interaction and Interface Bonding

Mohammad Alimardani and Mehdi Razzaghi-Kashani*

Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box 14115-114, Tehran, Iran

Received: 2 June 2019, accepted: 2 November 2019

ABSTRACT

Hypothesis: Fatigue crack growth (FCG) of rubber composites as controlled by the viscoelastic losses, is strongly dependent on the polymer-filler interfacial phenomena. The type of filler-polymer bonding at the interface and the extent of mobility restriction of rubber chains resulting from the interaction by the filler are of the critical ones. In highly filled rubber compound, the amount of mobility restriction is almost dictated by the filler-filler interaction. Regulating the surface energy of the filler can be an effective method to control the filler-filler interaction, to distinguish the two interfacial phenomena, and to pave the way of studying their significance.

Methods: Ultrasil VN3 and solution styrene-butadiene rubber (SSBR) were of the base composite materials. Using two silanes with a short and a long aliphatic chain length, the surface of Ultrasil was modified in our lab to a certain level of grafting density which could bring the required surface energy and the filler-filler interaction. By controlling the surface energy of silica treated in the lab, and by making a systematic comparison of the resulting composites, it was possible to study the role of covalent bonding at the interface, the role of filler-filler interaction and severity of mobility restriction and finally the role of silane chain length.

Findings: Fatigue crack growth experiment revealed that the severity of mobility restriction and the filler-filler interaction of the composite have the highest impact on the amount of viscoelastic dissipation and the rate of crack growth. The covalent bonding at the interface can deviate the crack from growing in the original direction and thus it may act as a physical barrier to improve crack growth resistance. For highly filled compounds where the properties are almost dictated by the filler-filler interaction, the role played by the chain length of silane is minor.

Keywords:

fatigue crack growth,
interface bonding,
filler-filler interaction,
rubber,
silica

(*To whom correspondence should be addressed.

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

Please cite this article using:

Alimardani M. and Razzaghi-Kashani M., Evaluation of Fatigue Crack Growth Resistance of Rubber-Silica Composites and Analysis of the Role of Filler-Filler Interaction and Interface Bonding, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 397-409, 2020.

ارزیابی مقاومت به رشد ترک خستگی کامپوزیت‌های لاستیکی دارای سیلیکا و تحلیل نقش برهم‌کنش پرکننده-پرکننده و اتصال در فصل مشترک

محمد علیمردانی، مهدی رزاقی کاشانی*

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

دریافت: ۱۳۹۸/۳/۱۲، پذیرش: ۱۳۹۸/۸/۱۱

چکیده

فرضیه: رشد ترک خستگی در کامپوزیت‌های لاستیکی به دلیل اثرپذیری آن از ائتلاف گرانروکشسان به پدیده‌های فیزیکی حاضر در فصل مشترک پلیمر-پرکننده وابستگی زیادی دارد. نوع اتصال پلیمر-پرکننده در فصل مشترک و شدت کم‌حرکی زنجیرهای پلیمری در نتیجه برهم‌کنش با پرکننده از مهم‌ترین این عوامل هستند. شدت کم‌حرکی پلیمر در آمیزه لاستیکی با درصد‌های زیاد پرکننده به‌طور عمده تحت تأثیر برهم‌کنش پرکننده-پرکننده است. تنظیم انرژی سطحی پرکننده می‌تواند روش مؤثری برای کنترل برهم‌کنش پرکننده-پرکننده باشد و از آن می‌توان در تفکیک و ارزیابی مستقل سهم هر یک از پدیده‌های فصل مشترک بهره برد.

روش‌ها: از سیلیکای Ultrasil VN3 و استیرن-بوتادی-ان-لاستیک محلولی (SSBR) به‌عنوان مواد پایه کامپوزیت استفاده شد. با دو عامل سیلانی کوتاه و بلند زنجیر آلیفاتیک در درصد‌های معینی از پیوندزنی، سطح Ultrasil اصلاح شد تا بتواند انرژی سطحی مدنظر برای کنترل برهم‌کنش پرکننده-پرکننده را ارائه کند. با کنترل انرژی سطحی و برهم‌کنش پرکننده-پرکننده در نمونه‌ها و مقایسه نظام‌مند آن‌ها، اثر اتصال کووالانسی و معمولی در فصل مشترک، شدت برهم‌کنش پرکننده-پرکننده و در نهایت اثر طول زنجیر سیلان بر رفتار رشد ترک خستگی ارزیابی شد.

یافته‌ها: آزمایش رشد ترک خستگی نشان داد، شدت کم‌حرکی و برهم‌کنش پرکننده-پرکننده کامپوزیت بیشترین اثر را بر ائتلاف گرانروکشسان و سرعت رشد ترک دارد. پیوند کووالانسی در فصل مشترک می‌تواند ترک را از رشد در جهت اصلی منحرف کند و بنابراین ممکن است به‌عنوان سدی فیزیکی برای بهبود مقاومت در برابر رشد عمل کند. در آمیزه‌های بسیار پرشده که اثر برهم‌کنش پرکننده-پرکننده غالب بود اثر زنجیر سیلان در فصل مشترک محدود بود.

واژه‌های کلیدی

رشد ترک خستگی،
اتصال در فصل مشترک،
برهم‌کنش پرکننده-پرکننده،
لاستیک،
سیلیکا

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mehdi.razzaghi@modares.ac.ir

مقدمه

ارزیابی مقاومت به رشد ترک لاستیک‌ها از جنبه‌های مختلفی همچون درک و کنترل پدیده‌های حاکم بر سایش، پیش‌بینی عمر خستگی و جلوگیری از وادادگی (failure) زودرس حائز اهمیت است [۱-۳]. رویکرد سنتی برای ارزیابی عمر خستگی مواد، استفاده از نمودارهای Wöhler موسوم به S-N است که در آن تعداد چرخه (N) تا وادادگی نمونه، تحت بارگذاری دینامیکی با کرنش یا تنش مشخص (S) اندازه‌گیری می‌شود [۴،۵]. از آنجا که در این روش مجموع عمر لازم برای جوانه‌زنی و رشد ترک به‌طور تلفیقی محاسبه می‌شود و از طرفی ترک‌ها از نقیص‌های موجود در نمونه به‌طور تصادفی جوانه می‌زنند، پراکندگی و انحراف معیار زیادی در عمر خستگی نمونه‌ها حاصل می‌شود. بنابراین، به نمونه‌های متعددی برای دستیابی به داده‌های قابل اطمینان نیاز است [۶]. افزون بر این، اطلاعات به‌دست آمده از این آزمون‌ها منحصر به هندسه نمونه مطالعه‌شده بوده و ممکن است، کارایی واقعی نمونه در عمل مغایر با نتایج آن باشد. نکته دیگر اینکه با این آزمون‌ها نمی‌توان به سیتیک رشد ترک دست یافت که مبین سازوکار خستگی و سایش باشد. دستگاه De Mattia که به‌طور گسترده در مراکز صنعتی لاستیکی برای ارزیابی عمر خستگی به‌کار می‌رود، مطابق دو استاندارد ASTM D813 و D430 عمل می‌کند. ASTM D430 روشی را برای ارزیابی عمر جوانه‌زنی و رشد ترک مطابق با آزمون‌های خستگی تا وادادگی ارائه می‌کند. در روش ASTM D813، هرچند که امکانی برای تخمین مقدار رشد ترک در نمونه‌های شیاردار از پیش‌سوراخ‌دارشده فراهم است و می‌توان با اندازه‌گیری تغییر اندازه ترک اولیه در چرخه‌های مختلف بارگذاری، مقاومت به رشد ترک را ارزیابی کرد، اما در هر دوی این استانداردها، نمونه زیربارگذاری خمشی قرار می‌گیرد و از آنجا که سفتی ماده بر کرنش خمشی که حین آزمون متحمل می‌شود، اثرگذار است، نمی‌توان در مقایسه نمونه‌های با سفتی متفاوت از این روش بهره‌گرفت [۷]. مطالعه اصولی سازوکار از کارافتادگی لاستیک و جلوگیری از آن مستلزم اندازه‌گیری سرعت رشد ترک خستگی (fatigue crack growth rate) طی تحمل بارگذاری‌های دینامیکی است. در این روش که بر پایه مکانیک شکست استوار است، سرعت ازدیاد طول ترک (c) به ازای تعداد چرخه (N) بارگذاری، که به شکل dc/dN نشان داده می‌شود، بر حسب مقدار رهایش انرژی کرنشی (G) به‌عنوان نیروی محرکه رشد ترک اندازه‌گیری می‌شود. همچنین، با ایجاد پیش‌ترک اولیه در نمونه، از فرایند تصادفی جوانه‌زنی ترک جلوگیری شده و فقط رشد ترک طی بارگذاری‌های دینامیکی ارزیابی می‌شود [۸،۹].

با وجود موفقیت چشمگیر جایگزینی دوده با سیلیکا در ترکیب

آمیزه رویه تایر و شکل‌گیری فناوری تایر سبز، چالش کنترل مقاومت سایشی از موضوعات مهم پژوهشی در این زمینه است [۱۰]. درک سازوکارهای حاکم بر سایش لاستیک‌ها از راه برقراری ارتباط تجربی میان نتایج مقاومت سایشی حالت پایا با خواص فیزیکی-مکانیکی لاستیک امکان‌پذیر است [۱۱،۱۲]. Champ و همکاران [۱۳]، سازوکاری را برای سایش آمیزه‌های لاستیکی بر مبنای رویکرد مکانیک شکست پیشنهاد کردند و مقدار سایش آمیزه لاستیکی را به سرعت رشد ترک خستگی نسبت دادند. بر اساس نظریه آن‌ها، سایش خستگی که سازوکار غالب سایش آمیزه رویه تایر است، در نتیجه رشد تجمعی ترک‌ها طی بارگذاری‌های دینامیکی انجام می‌شود و ارزیابی و تحلیل پدیده رشد ترک خستگی می‌تواند به کنترل پدیده سایش منتهی شود. بر این اساس، ریشه تفاوت در مقاومت سایشی آمیزه‌های دارای سیلیکا و دوده را باید در اثرپذیری رفتار مقاومت به رشد ترک خستگی آن‌ها از برهم‌کنش پلیمر-پرکننده و پرکننده-پرکننده نسبت داد. این نوع تفاوت در برهم‌کنش‌ها می‌تواند با اثرگذاری بر خواص اتلاف، سبب تغییر مقاومت به رشد ترک خستگی شود. مقایسه رفتار دینامیکی کامپوزیت‌های لاستیکی دارای سیلیکا نشان می‌دهد، سهم برهم‌کنش پرکننده-پرکننده در رفتار اتلاف کامپوزیت بسیار حائز اهمیت است [۱۴].

در مطالعه Menon و همکاران [۱۵] اثر اصلاح سطح سیلیکا بر سرعت رشد ترک آمیزه‌های تهیه‌شده از NR با دو روش استفاده از پیش‌پلیمر (شکل ۲۸) و عامل جفت‌کننده سیلانی بررسی شد. نتایج مطالعه نشان داد، آمیزه دارای سیلیکای اصلاح‌شده با پیش‌پلیمر، مقاومت رشد ترک بیشتری نسبت به آمیزه تقویت‌نشده و نیز آمیزه تقویت‌شده با سیلیکا در مجاورت جفت‌کننده سیلانی نوع Si 69 دارد. آن‌ها این نوع تغییر رفتار رشد ترک را به تفاوت در نوع اتصال ذره به سطح پلیمر نسبت دادند که در سیلیکا پیش‌پلیمری، نوع هیدروژنی و در سیلیکای سیلانی، نوع کووالانسی بود [۱۵]. همچنان تردیدهایی در مطلوب بودن عوامل سیلانی با قابلیت ایجاد پیوند کووالانسی در فصل مشترک سیلیکا-سیلان وجود دارد و ممکن است، بیشتر بودن شدت تمرکز تنش‌ها در این نوع اتصالات، اثرهای نامطلوبی بر رفتار خستگی و شکست ایجاد کند [۱۶،۱۷]. نکته غفلت‌شده در این مطالعه و فعالیت‌های مشابه، فراهم‌نبودن امکان مقایسه نوع اتصال پلیمر-پرکننده به‌طور مستقل از اثرگذاری سایر پدیده‌های فصل مشترک از جمله برهم‌کنش پرکننده-پرکننده است.

هدف فعالیت حاضر استفاده از مفهوم انرژی سطحی در تفکیک اثر نوع برهم‌کنش پرکننده-پرکننده و نوع اتصال پلیمر-پرکننده (به‌عنوان دو عاملی که بزرگ‌ترین نقش را در تقویت‌کنندگی و رفتار

از لاستیک استیرن-بوتادیان محلولی (SSBR-Buna VSL4526 2HM) دارای ۲۶٪ وزنی استیرن و ۴۴/۵٪ وزنی وینیل محصول شرکت Lanxess آلمان به‌عنوان ماتریس پلیمری استفاده شد.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، از مخلوط‌کن داخلی Brabender مدل W50ETH، مخلوط‌کن دوغلتنکی Brabender مدل PM2000 و پرس گرم Gotech Seron Technology برای ساخت نمونه‌ها استفاده شد. دستگاه خستگی مکانیکی Dartec ساخت انگلستان برای انجام آزمون رشد ترک (شکل ۱) به‌کار گرفته شد. از دستگاه تحلیلگر فرایند لاستیک (RPA) برای ارزیابی رفتار گرانروکشسان آمیزه‌های خام و پخت‌شده و انجام آزمون‌های روبش کرنش در بسامد ۱ Hz در محدوده کرنش ۰/۲۷٪ تا ۷۵٪ استفاده شد.

روش‌ها

اصلاح آزمایشگاهی سطح ذرات پرکننده

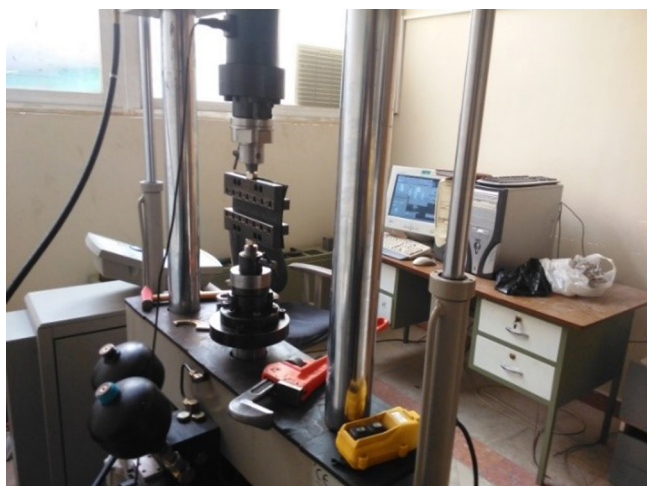
سطح ذرات سیلیکا با دو نوع سیلان C3 و C16 اصلاح شد. بدین منظور، ابتدا ذرات سیلیکا آسیاب شده به مدت ۳۰ min در محیط الکل (با غلظت ۱/۵٪ وزنی سیلیکا در اتانول) در معرض امواج فراصوت قرار گرفت و پراکنش پایداری از آن ایجاد شد. حین پراکنش سیلیکا در الکل، اصلاح‌کننده‌های سیلانی در درصدهای مولی مشخص نسبت به گروه‌های هیدروکسیل سطح سیلیکا به مخلوط آب یون‌زدوده و الکل افزوده و نمونه به مدت ۲۰ min همزده شد. سپس،

دینامیکی کامپوزیت به‌عهدده دارند)، بر رفتار مقاومت به رشد ترک خستگی آن‌هاست. این رویکرد درباره ذرات سیلیکایی که در آن سهم برهم‌کنش پرکننده-پرکننده در تقویت‌کنندگی بسیار زیاد است، اهمیت ویژه‌ای دارد و می‌تواند در شناسایی منشأ تقویت‌کنندگی و سهم خالص هر یک در کنترل مقاومت به رشد ترک استفاده شود. در ابتدا و پس از معرفی منطق طراحی مواد و مشخصه‌های سطحی نمونه‌های سیلیکا، رفتار مکانیکی-دینامیکی کامپوزیت‌های مربوط ارزیابی شد. در ادامه، جزئیات مربوط به گام‌های پیش رو در انجام آزمون رشد ترک خستگی مطرح شده و در نهایت نتایج مربوط به این آزمون تجزیه و تحلیل شد.

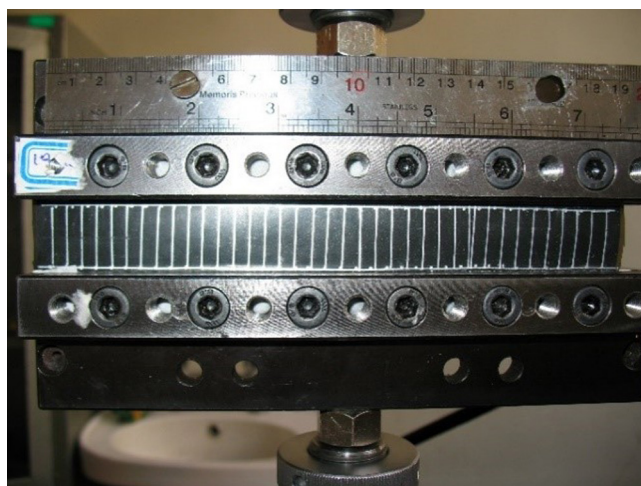
تجربی

مواد

از سیلیکای رسوبی اصلاح‌نشده Ultrasil VN3 با سطح ویژه $180 \text{ m}^2/\text{g}$ محصول شرکت Evonik-Degussa به‌عنوان سیلیکای پایه در انجام فرایند اصلاح سطح آزمایشگاهی استفاده شد. برای اصلاح سطح سیلیکا و کنترل انرژی سطحی آن، دو نوع سیلان با طول‌های زنجیر آلیفاتیکی ۳ و ۱۶ کربن با نام‌های پروپیل‌تری‌متوکسی‌سیلان (C3) و هگزادسیل‌تری‌متوکسی‌سیلان (C16) محصول شرکت Sigma-AI درich به‌کار گرفته شد. افزون بر نمونه‌های اصلاح‌شده آزمایشگاهی، از سیلیکای اصلاح‌شده تجاری Coupsil 8113 استفاده شد که در آن سطح سیلیکای Ultrasil VN3 با سیلان دوامی TESPT برای تشکیل پیوند کووالانسی در فصل مشترک اصلاح شده بود. همچنین



(a)



(b)

شکل ۱- (a) فک با هندسه کشش محدودشده دارای نمونه بدون پیش‌ترک و (b) دستگاه اندازه‌گیری رشد ترک خستگی نوع Dartec. Fig. 1. (a) Grips with constrained tension geometry including sample without pre-existing crack and (b) fatigue crack growth measuring instrument of Dartec type.

می‌توانند با پوشش‌دهی گروه‌های هیدروکسیل سطح سیلیکا اثر زیادی بر قطبیت آن و برهم‌کنش پرکننده-پرکننده و خواص مکانیکی کامپوزیت حاصل داشته باشند [۲۳-۱۸]. با اتمام فرایند اصلاح سطح، نمونه‌های سیلیکایی مطابق **جدول ۱** برای ارزیابی اثر پدیده‌های فصل مشترک طراحی شدند. از این میان، فقط نمونه Coupsil با سیلان دو عاملی موجود در سطح آن دارای قابلیت ایجاد پیوند کووالانسی در فصل مشترک بود. دو نوع سیلیکای Coupsil و C3-silica* با طول زنجیر سیلانی و انرژی سطحی نسبتاً مشابه (و بنابراین برهم‌کنش پرکننده-پرکننده مشابه) طراحی شدند. هر نوع تغییر در رفتار این دو نوع کامپوزیت فقط ناشی از اثر پیوند کووالانسی‌ای بوده که در فصل مشترک پلیمر-پرکننده نمونه Coupsil در دسترس است و برای C3-silica* در دسترس نیست. مقایسه C16-silica* و C16-silica با انرژی سطحی کاملاً متفاوت اما طول زنجیر سیلانی و قابلیت پیوند کووالانسی مشابه، برای ردیابی اثر برهم‌کنش پرکننده-پرکننده بسیار مفید است. در نهایت، با مقایسه C3-silica* و C16-silica با انرژی سطحی تقریباً برابر، پیوند غیرکووالانسی مشابه در فصل مشترک و با تفاوت در طول زنجیر سیلانی می‌توان تفاوت اثر طول زنجیر سیلان را آشکار کرد. افزون بر نمونه‌های نامبرده، دو نمونه Ultrasil و C3-silica تهیه شد که به ترتیب سیلیکای اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با سیلان C3 (در درصد کم پیوندزنی) بود. انرژی سطحی بخش قطبی در این دو سیلیکا به ترتیب ۳۰/۴ و ۱۸ بود. بنابراین انتظار رفت، برهم‌کنش پرکننده-پرکننده این دو سامانه متناسب با مقدار انرژی سطحی آن‌ها در رتبه‌های اول و دوم باشد. استفاده از این دو نوع نمونه در ارزیابی روند اثربخشی برهم‌کنش پرکننده-پرکننده می‌تواند مفید واقع شود. با طراحی نمونه‌های سیلیکا، پخش پرکننده در لاستیک درون

سامانه دارای سیلان به سیلیکای پخش‌شده در الکل اضافه و مخلوط حاصل به مدت ۲۴ h با همزن مغناطیسی همزده شد. در انتها برای تثبیت فرایند اصلاح سطح، مخلوط به مدت ۴۸ h درون گرم‌خانه با دمای ۱۱۰°C قرار گرفت. برای جداسازی مولکول‌های سیلان واکنش نداده، سیلیکای خشک‌شده در مقدار مناسبی از اتانول تازه مخلوط و شست‌وشو با روش مرکزگریزی در دمای ۱۰°C با سرعت ۱۰۰۰۰ rpm در سه مرحله ۱۰ دقیقه‌ای انجام شد. برای شست‌وشوی بهتر، میان هر دو مرحله شست‌وشوی جداسازی مرکزگریزی سیلیکا به مدت ۳۰ min با اتانول خالص روی همزن مخلوط شد. کیفیت اصلاح سطح پیش‌تر ارزیابی و تأیید شده بود [۱۸].

طراحی و ساخت کامپوزیت‌ها

طراحی انواع کامپوزیت‌های استفاده‌شده با هدف تفکیک و ارزیابی می‌جزای سهم پدیده‌های متفاوت در فصل مشترک بر رفتار رشد ترک خستگی انجام شد. هدف اصلی اجتناب از تداخل عوامل دخیل در فصل مشترک برای اثرگذاری هم‌زمان بر رفتار رشد ترک خستگی بود. با کنترل درصد پیوندزنی و نوع عامل پیوندزنی انواع متفاوتی از سیلیکا با انرژی سطحی متفاوت تهیه شدند که از مقایسه دو به دوی آن‌ها مطابق **جدول ۱** می‌توان برای تحلیل نقش پدیده‌های فصل مشترک استفاده کرد. در کنترل انرژی سطحی ذرات، به تجربه مشخص شد، تغییرات سهم پراکنشی انرژی سطحی از درصد پیوندزنی بسیار ناچیز است و بنابراین فقط از کنترل حداکثری بخش قطبی برای مهندسی سطح ذرات استفاده شده است. درصد پیوندزنی سیلان و طول زنجیر هیدروکربنی هر دو در تغییر انرژی سطحی و برهم‌کنش پرکننده-پرکننده مؤثر هستند. طول زنجیر هیدروکربنی سیلان و عوامل مشابه

جدول ۱- انواع نمونه‌های سیلیکای استفاده‌شده به همراه خواص سطحی آن‌ها.

Table 1. The types of silica used and their surface properties.

Silica types	Silane spacer length	Grafting density (mmol _{silane} /mg _{silica})	Polar component of surface energy, γ_F^p	Design purpose
Ultrasil	-	0	30.4	The general impact of filler-filler interaction
C3-silica	3	0.230	~ 18	
Coupsil	3	0.211	12	Evaluating the impact of covalent and non-covalent bonding at similar surface energy and filler-filler interaction
*C3-silica	3	0.343	~ 12	
C16-silica	16	0.280	0	Evaluating the net impact of filler-filler interaction at similar type of interface bonding
*C16-silica	16	0.061	~ 12	

$$G = W_0 h \quad (1)$$

در این معادله، W_0 چگالی انرژی کشسان کرنشی و سطح زیر منحنی برگشت تنش-کرنش از نمونه بدون ترک (شکل ۱) و h ارتفاعی از نمونه است که میان دو فک نگه‌دارنده نمونه قرار می‌گیرد. استفاده از این هندسه دارای مزیت مستقل‌بودن سرعت رهائش انرژی (G) از طول ترک است. بارگذاری از نوع کنترل جابه‌جایی است که از نظر آسانی انجام آزمون مزیت به‌شمار می‌آید. نمونه استفاده‌شده برای این آزمون با ابعاد $2 \times 60 \times 200 \text{ mm}^2$ قالب‌گیری شد که یک سوم از پهنای 60 mm آن میان دو فک و بقیه درون فک جاده می‌شوند. جزئیات بیشتری از ابعاد و شکل نمونه در سایر مراجع گزارش شده است [۲۴، ۲۵]. همان‌طور که در نتایج و بحث اشاره شد، یکی از الزامات در انجام آزمون سرعت رشد ترک خستگی اطلاع تقریبی از سرعت رهائش انرژی بحرانی ماده (G_c) است. بدین منظور از آزمون استاندارد ASTM D624 و هندسه شلوارگون (trousers) استفاده شد. ابعاد نمونه در این هندسه $2 \times 120 \times 25 \text{ mm}^3$ و سرعت کشش 50 mm/min انتخاب شد. با قراردادن ریزترکی روی نمونه با طول 4 cm و اتصال دو ساق حاصل‌شده به دستگاه کشش، مقدار نیروی لازم برای شروع پارگی اندازه‌گیری و با استفاده از معادله $G_c = 2F/t$ و با اطلاع از ضخامت نمونه (t)، مقدار سرعت رهائش انرژی بحرانی محاسبه شد. برای بررسی پراکنش پرکننده‌ها در ماتریس لاستیکی، میکروسکوپ الکترون پویشی به‌کار گرفته شد. سطح مدنظر برای عکس‌برداری در نیتروژن مایع شکسته شد و سپس به‌مدت 3 min در شرایط خلأ با لایه نازکی از طلا پوشش یافت. تصاویر در دمای محیط، تحت ولتاژ 5 kV و بزرگ‌نمایی 100000 تهیه شدند.

نتایج و بحث

ارزیابی رفتار دینامیکی آمیزه‌ها

برای ارزیابی سازوکار اثرگذاری پدیده‌های فصل مشترک بر تغییر خواص کامپوزیت، رفتار گرانبه‌کشسان غیرخطی آمیزه‌ها (با نام رفتار Payne) در کرنش‌های دینامیکی زیاد بررسی شد. در رفتار غیرخطی، مدول در کرنش کم متأثر از شدت برهم‌کنش پرکننده-پرکننده و مقدار کم‌تحرکی زنجیر پلیمر در اثر به‌دام‌افتادن حجم زیادی از لاستیک ماتریس در فاصله میان انبوه‌های پرکننده است. همچنین، با افزایش کرنش امکان ارزیابی چگونگی انتقال تنش از ماتریس به ذره تقویت‌کننده و مطالعه اثر نوع اتصال در فصل نیز مشترک

مخلوط‌کن داخلی و افزودن اجزای سامانه، پخت روی غلتک انجام شد. دمای اختلاط 80°C ، سرعت پیچ 50 rpm و مدت زمان اختلاط 15 min تعریف شد. در مرحله دوم، خروجی مرحله اول پس از 24 h استراحت، با سامانه ولکانشی روی مخلوط‌کن دوغلتکی با سرعت 15 rpm و دمای 50°C به‌مدت 15 min مخلوط شدند. به ازای $137/5 \text{ phr}$ لاستیک (دارای روغن)، 60 phr سیلیکا، $1/5 \text{ phr}$ ضدآوزن PPD، 3 phr روی اکسید، 2 phr استئاریک اسید، $2/5 \text{ phr}$ شتاب‌دهنده CBS، $0/5 \text{ phr}$ شتاب‌دهنده ثانویه DPG و 2 phr گوگرد استفاده شد.

آزمون‌ها

برای تعیین انرژی سطحی پلیمر از روش قطره ثابت و مایعات آزمون، آب و ۱-برمونفتالن استفاده شد. با انحلال لاستیک در تولوئن و سپس ریخته‌گری آن روی سطح شیشه‌ای، فیلم با کیفیت مناسب ایجاد شد و سپس زاویه‌های تماس حاصل از قطره‌گذاری اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری زاویه تماس مایعات آزمون روی سطح پرکننده‌های مدنظر، قرص‌هایی از سیلیکای اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده تهیه شد. به‌طور خاص، مقدار $0/8 \text{ g}$ از سیلیکا وزن و به قالب 10 mm ویژه تهیه قرص منتقل شد. سپس، قالب زیر نیروی $2/5$ تن قرار گرفت و به‌مدت 3 min زیر این فشار نگه داشته شد. هنگام خروج قرص‌ها از قالب، هر یک از آن‌ها با دو لایه دستکش نیتریل پوشش یافتند و به دستگاه پرس ایزواستاتیک سرد منتقل شدند. نیروی دستگاه تا 500 MPa افزایش یافت و به‌مدت 1 min در این شرایط نگه داشته شد. سطوحی صاف، فاقد تخلخل و نفوذناپذیر نسبت به مایعات آزمون تهیه شد. انرژی سطحی با استفاده از نظریه Owens-Wendt محاسبه شد. در مقالات پیشین به جزئیات بیشتر اشاره شده است [۱۹].

برای تعیین درصد سیلان‌دارشدن سطح سیلیکا، آزمون کوره با قراردادی $0/8 \text{ g}$ سیلیکای اصلاح‌شده و خشک‌شده در سه بوته چینی و گرمادهی تا دمای 700°C با سرعت 10°C/min زیر جو هوا انجام شد. نمونه در دمای 700°C به‌مدت 2 h نگه داشته شد و سپس تا دمای محیط سرد و بلافاصله با ترازوی چهاررقمی وزن شد. از روی اختلاف وزن حاصل‌شده حین آزمون، جرم سیلان به ازای گرم سیلیکا تعیین شد. آزمون رشد ترک خستگی طبق استاندارد ایزو ۲۷۷۲۷ روی نمونه‌های لاستیکی با هندسه کشش محدودشده (constrained tension) انجام شد. در هندسه کشش محدودشده، اگر طول نمونه در مقایسه با ارتفاعی که میان دو فک قرار می‌گیرد، به مقدر کافی بزرگ باشد، می‌توان سرعت رهائش انرژی را به‌شکل معادله (۱) تعریف کرد:

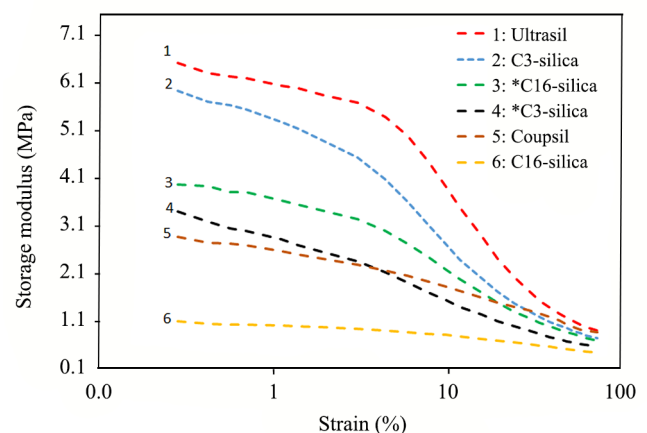
مشخص و قطعی است، تفاوت در وابستگی کرنش این سه نمونه و اختلاف در سرعت کاهش مدول آن‌هاست. نمونه *C16-silica احتمالاً به دلیل طول زنجیر سیلانی بیشتر امکان بیشتری برای ایجاد درگیری مکانیکی با ماتریس لاستیکی دارد و کاهش مدول آن در کرنش بیشتر اتفاق می‌افتد. مقدار مدول در کرنش نهایی کامپوزیت Coupsil به دلیل امکان انتقال مؤثر تنش از ماتریس به پرکننده به وسیله جفت‌کننده سیلانی و پیوند کووالانسی ناشی از آن، در بیشترین سطح نسبت به دو نمونه هم‌انرژی دیگر قرار گرفته است.

محاسبه سرعت رهاش انرژی کرنشی (G)

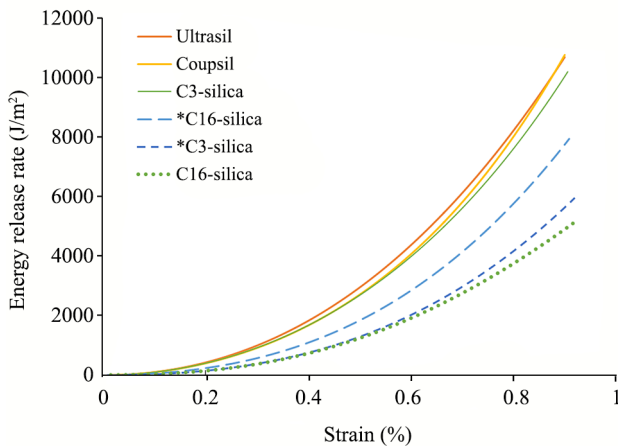
اولین گام در انجام آزمون رشد ترک خستگی، استخراج منحنی تنش-کرنش در هندسه کشش محدود شده برای نمونه بدون ترک است که بر اساس سطح زیر منحنی آن و با استفاده از معادله (۱) بتوان مقدار سرعت رهاش انرژی را در کرنش‌های انتخابی آزمون خستگی محاسبه کرد. لازم است، داده‌های تنش-کرنش استفاده شده برای اندازه‌گیری سرعت رهاش انرژی در شرایطی استخراج شوند که بتواند نمایانگر سطح واقعی انرژی باشد که ترک برای رشد به آن دسترسی دارد. از این رو، نه تنها اثرهای ناشی از نرم‌شدگی Mullins باید در رفتار تنش-کرنش حذف شود، بلکه اتلاف گرانش‌کشان که در توده ماده انجام شده و سبب کاهش سطح انرژی کشسانی خالص در دسترس ترک می‌شود، نباید در محاسبه G دخالت کند. برای حذف اثرهای اتلاف ناشی از نرم‌شدگی Mullins نمونه پیش از ثبت داده تنش-کرنشی تا تعداد ۱۰۰ چرخه زیر بارگذاری دینامیکی با بسامد ۱ Hz در کرنش نسبتاً زیاد قرار گرفت. برای حذف اتلاف در توده ماده، منحنی تنش-کرنش به شکل رفت و برگشتی تهیه شد و سطح زیر منحنی برگشت (مرحله باربرداری) برای محاسبه W و در پی آن G استفاده شد. مطابق شکل‌های ۳ و ۴، منحنی تنش-کرنش حاصل شده در شرایط گفته شده و مقدار سرعت رهاش کرنش بر حسب کرنش محاسبه شده از معادله (۱)، نشان داده شده است.

نکته مهم دیگری که پیش از انجام آزمون رشد ترک خستگی باید ارزیابی شود، انتخاب حداقل سه کرنش مناسب برای اعمال بارگذاری دینامیکی روی نمونه است. معیار انتخاب، سطحی از کرنش و سرعت رهاش انرژی کرنشی است که در مقیاس لگاریتمی، اطمینان کافی از خطی بودن ارتباط G و dC/dN وجود داشته باشد. به طور معمول، اگر مقدار G کمتر از سرعت رهاش انرژی بحرانی (G_c) ماده که از آزمون‌های ایستایی مقاومت به رشد ترک حاصل می‌شود و بیشتر از مقدار تقریبی 2100 J/m^2 باشد، ارتباط خطی قابل تصور است [۸]. بدین منظور، ابتدا با انجام آزمون مقاومت به رشد ترک ایستا [۲۴]،

وجود دارد. نکته بسیار مهمی که در مقایسه رفتار نمونه‌ها مطابق شکل ۲ دیده می‌شود، ترتیب قرارگیری دقیق آن‌ها بر مبنای انرژی سطحی بخش قطبی تقویت‌کننده استفاده شده در آن‌هاست. کامپوزیت Ultrasil بیشترین افزایش مدول را نشان می‌دهد و اختلاف میان مدول ذخیره در کرنش کم و زیاد (پارامتر) برای آن برابر 5829 kPa است. طبق انتظار برهم‌کنش پرکننده-پرکننده و حجم کم تحرکی متأثر از پرکننده در این نمونه در بیشترین حد ممکن قرار دارد. این سطح از سفتی ناپایدار بوده و با اعمال کرنش، بیشترین کاهش مدول و اتلاف به این سامانه کامپوزیتی مربوط می‌شود. از سوی دیگر، کامپوزیت C16-silica با انرژی سطحی بخش قطبی برابر صفر که در آن سیلان بلندزنجیر گروه‌های هیدروکسیل سطح سیلیکا را کامل پوشانده است، کمترین مقدار برهم‌کنش پرکننده-پرکننده و کمترین سطح کم‌تحرکی را نشان داده است. این نمونه فقط افزایش مدولی برابر با 653 kPa را نشان داد و اتلاف ناشی از شکست شبکه برای آن بسیار کم بود. سه نمونه، Coupsil، *C3-silica و *C16-silica دارای بخش قطبی با انرژی سطحی مشابه و نیز برهم‌کنش پرکننده-پرکننده مشابه در آن‌ها، مدول کرنش کم و مشابهی را نشان دادند. با توجه به حساسیت زیاد مدول کرنش کم به مقدار انرژی سطحی پرکننده، اختلاف این سه نمونه در کرنش‌های خیلی کم تابعی از دقت اندازه‌گیری انرژی سطحی نمونه‌ها، تکرارپذیری ساخت نمونه‌های لاستیکی و دقت در انجام آزمون RPA است. از این رو، نمی‌توان با قطعیت زیاد قضاوتی از دلیل تفاوت آن‌ها داشت. احتمالاً طول زنجیر سیلان با اثرگذاری بر سینتیک انباشتگی (floculation) ذرات حین پخت بر شدت برهم‌کنش پرکننده-پرکننده اثرگذار بوده است. آنچه



شکل ۲- تغییرات مدول ذخیره در کرنش با بسامد ۱ Hz و دمای 60°C .
Fig. 2. Variation of storage modulus versus strain at a frequency of 1 Hz and temperature of 60°C .

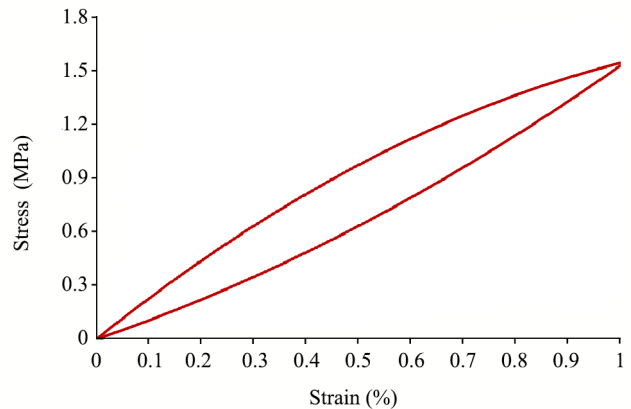


شکل ۴- سرعت رهائش انرژی کرنشی محاسبه شده برای همه نمونه‌ها براساس سطح زیر منحنی باربرداری در شکل ۳.

Fig. 4. Strain energy release rate calculated for all the specimens based on the area under the unloading curve of Fig. 3.

گونه اندازه‌گیری مرتبط با رشد ترک به پس از طی شدن ۱۰۰۰ چرخه بارگذاری ماکول شد. در چنین شرایطی، نوک اولیه تیز ترک به نوک طبیعی و مانند آنچه در جریان گسترش ترک خستگی رخ می‌دهد، تبدیل می‌شود. در ادامه لازم است، در هر کرنش و در فاصله‌های زمانی مناسب، تغییرات طول ترک با استفاده از دوربین دیجیتالی بر حسب تعداد چرخه‌های بارگذاری اندازه‌گیری شود تا از ارتباط به‌دست‌آمده بتوان شیب منحنی را در کرنش مدنظر تعیین کرد که سرعت گسترش ترک (dc/dN) است. مشکل رشد غیرمستقیم ترک، چالشی متداول در آزمون‌های رشد ترک خستگی است که می‌تواند ناشی از دلایل ذاتی مرتبط با اجزای ترکیب‌بندی یا کنترل نادرست پارامترهای دستگاهی باشد (شکل ۵). در این شرایط، نه تنها محاسبه طول واقعی رشد ترک مشکل می‌شود، بلکه از آنجا که ترک در زاویه‌ای جدید نسبت به جهت بارگذاری اعمالی رشد می‌کند، سرعت گسترش آن به‌سادگی قابل مقایسه با سایر نمونه‌ها نیست. هدایت ترک در مسیر مستقیم با کنترل پارامترهای دستگاهی یکی از راه‌های اولیه در مواجهه با این مشکل است. اگر این رفتار به دلیل ماهیت ذاتی نمونه بروز کرده باشد و با تغییر پارامترهای دستگاهی قابل کنترل نباشد، ارزیابی دقیق تصاویر دریافتی از دوربین و محاسبه طول واقعی رشد ترک با احتساب مقدار رشد آن در زاویه دیگر است [۲۶].

با هدف حذف هرگونه عامل دستگاهی دخیل در این موضوع، الگوی زبری موجود در سطح فک به شکل مؤثری تغییر یافت تا قابلیت فک‌ها در ثابت نگه‌داشتن نمونه و ایجاد همگنی در توزیع تنش حین بارگذاری دینامیکی بهبود یابد. همچنین، سازوکاری ویژه



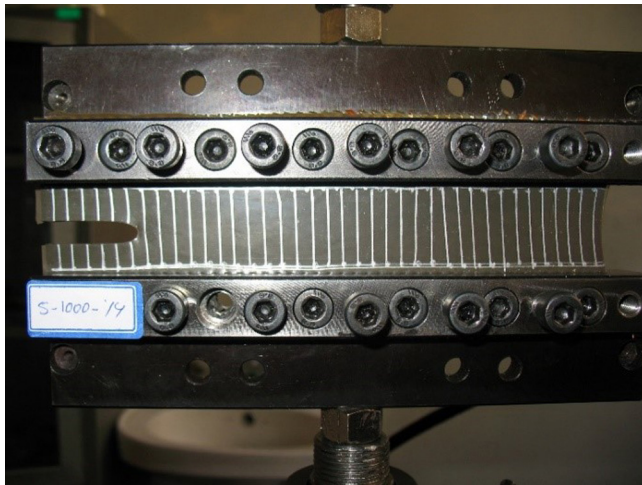
شکل ۳- منحنی بارگذاری-باربرداری تک‌محوری کامپوزیت Ultrasil پس از ۱۰۰ چرخه بارگذاری با بسامد ۱ Hz روی نمونه بدون پیش‌ترک.

Fig. 3. Uniaxial loading-unloading curve for the Ultrasil composite after 100 cycles of loading under the frequency of 1 Hz on the specimen with no pre-existing crack.

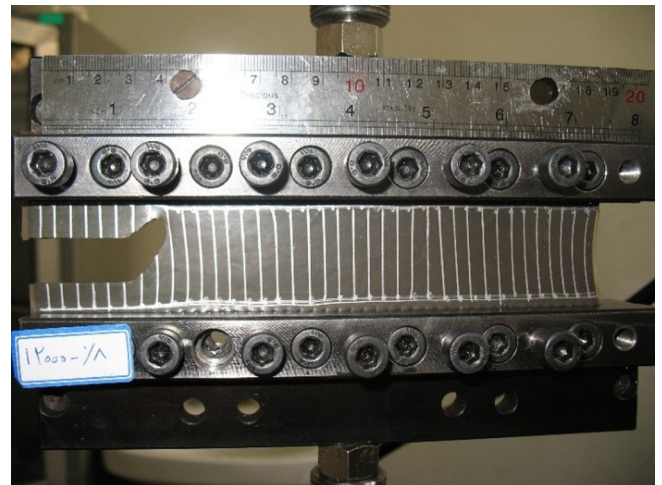
مقدار انرژی بحرانی ترک یا G_c نمونه‌ها اندازه‌گیری شد تا حد بالای انرژی دریافتی ترک و در پی آن حد بالای کرنش اعمالی مشخص شود. با توجه به اینکه لازم است، سرعت رهائش انرژی به‌قدر کافی زیاد انتخاب شود تا آزمون در بازه زمانی منطقی قابل انجام باشد، سطح انرژی (یا کرنش متناظر آن) در مقادیر بیشتری نسبت به مقدار حداقلی 2100 J/m انتخاب شد. در عمل، با انجام آزمون اولیه از رشد ترک خستگی، کمترین مقدار کرنش و سرعت رهائش انرژی تعیین شد که در آن رشد قابل قبولی از ترک (میان 1×10^{-6} تا $2 \times 10^{-6} \text{ m/cycle}$) حاصل می‌شود. با در نظر داشتن مطالب گفته‌شده، چهار کرنش $0/6$ ، $0/7$ ، $0/8$ و $0/9$ برای انجام آزمون رشد ترک خستگی انتخاب شدند و مقدار سرعت رهائش انرژی در این چهار کرنش با استفاده از شکل ۳ استخراج شد.

اندازه‌گیری سرعت رشد ترک (dc/dN)

برای شروع آزمون رشد ترک خستگی و محاسبه dc/dN در چهار کرنش انتخابی، نمونه فاقد ترک از دستگاه خارج و با استفاده از تیغی تیز ترکی با طول ۳ cm در مرکز و یکی از لبه‌های نمونه ایجاد شد. آزمون خستگی روی نمونه اخیر و در بسامد ۱ Hz به شکل موج سینوسی در نسبت R (نسبت حداقل کرنش به حداکثر کرنش) برابر صفر (حالت آسایش کامل) و با شروع از کرنش $0/6$ آغاز شد. در ابتدای آزمون به دلیل تیزبودن نوک ترک سرعت گسترش ترک زیاد و غیرطبیعی است و متناظر با شرایط واقعی نیست. بنابراین هر



(a)



(b)

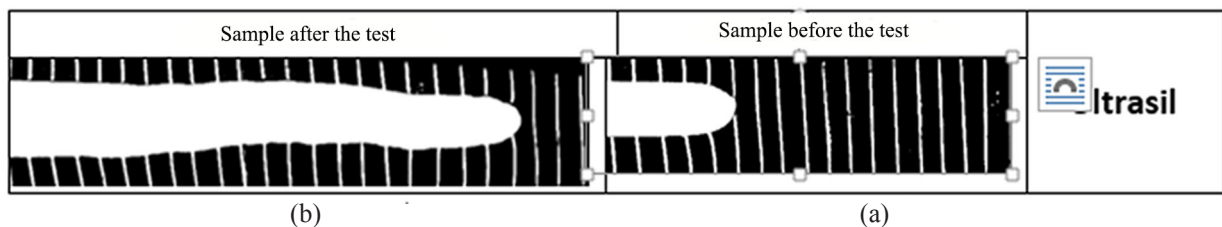
شکل ۵- رشد ترک در نمونه‌های مختلف: (a) مستقیم و (b) غیرمستقیم.

Fig. 5. Crack growth in different samples: (a) original crack and (b) the crack deviated from the original path.

نمونه Coupsil به دلیل وجود اتصالات کووالانسی در فصل مشترک، رشد خارج صفحه‌ای نشان داد و محاسبه سرعت رشد ترک با ارزیابی دقیق و با جزئیات مسیر رشد ترک انجام شد. با انجام آزمون، تغییرات طول ترک بر حسب چرخه بارگذاری در هر یک از کرنش‌های انتخابی مطابق شکل ۷ اندازه‌گیری شد و از روی شیب آن مقدار dc/dN در آن کرنش تعیین شد. با تکرار این روند در سایر کرنش‌های انتخابی، اطلاعات لازم مطابق جدول ۲ استخراج شد. با ترسیم مقادیر لگاریتمی dc/dN بر حسب G ، می‌توان معادله خطی مشابه آنچه در معادله Paris (معادله ۲) پیشنهاد شده است، بین داده‌ها برازش کرد (شکل ۸) و با استفاده از شیب و عرض از مبدأ خط، ثابت‌های α و β این معادله را به‌عنوان مشخصه‌های اصلی سینتیک رشد ترک تعیین کرد:

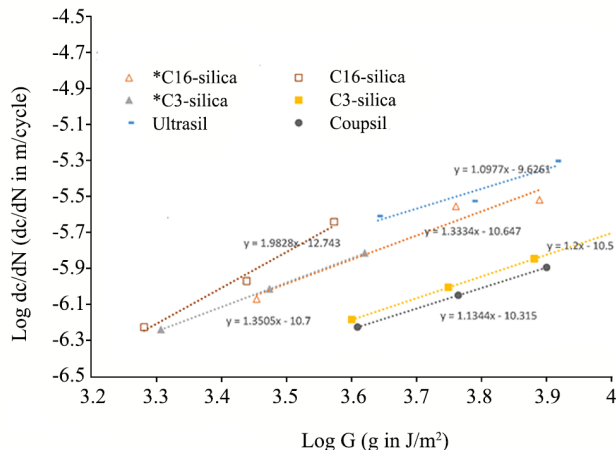
$$dc/dN = \alpha G^\beta \quad (2)$$

برای ایجاد پیش‌ترک‌های مستقیم و خط مرکزی در نمونه ایجاد شد تا از نامتقارن شدن توزیع تنش در نوک ترک و انحراف پس از آن جلوگیری شود. نکته مؤثر دیگر در رشد مستقیم ترک، چگونگی دستیابی به کرنش آزمون از کرنش صفر در لحظه شروع آزمون است. در شروع آزمون و جایی که ترک نوک بسیار تیزی دارد، اگر تغییر شکل تک‌مرحله‌ای و ناگهانی به ماده اعمال شود، ناهمگنی جزئی توزیع کرنش اثر بسیار زیادی بر انحراف ترک از مسیر مستقیم آن دارد. بنابراین فرایند اعمال کرنش از حالت صفر به کرنش‌های شروع آزمون (۰/۶) به‌طور تدریجی و با گذر از کرنش‌های ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ حین بازه ۱۰۰۰ دوره‌ای انجام شد. در ادامه تلاش شد تا با متوقف‌نشدن دستگاه خستگی در لحظه‌های عکس‌برداری، شرایط انجام آزمون خستگی به‌طور پایا پیگیری شود و تغییری ناگهانی در روند رشد ترک ایجاد نشود. با کنترل پارامترهای دستگاهی، رشد مستقیم ترک در تمام نمونه‌ها به‌جز نمونه Coupsil ممکن شد (شکل ۶).



شکل ۶- رشد ترک در نمونه Ultrasil: (a) ترک آغاز شده در شروع آزمون و (b) ترک رشد یافته طی کرنش‌های ۰/۶، ۰/۷، ۰/۸ و ۰/۹.

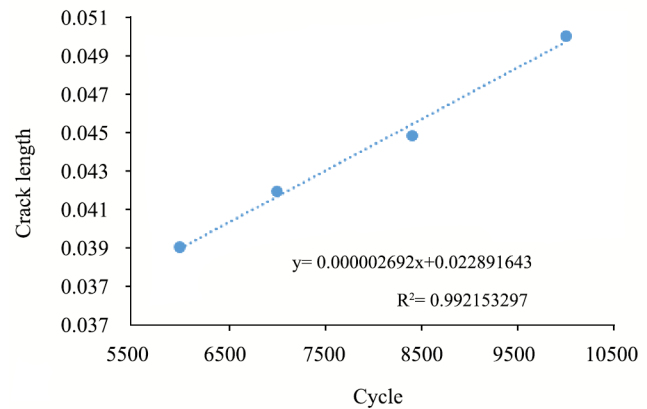
Fig. 6. Crack growth in Ultrasil: (a) the crack initiated at the beginning of the test and (b) the crack growthed at strain history including 0.6, 0.7, 0.8 and 0.9.



شکل ۸- سینتیک رشد ترک خستگی حاصل شده برای تمام کامپوزیت‌های لاستیکی (شیب معادلات خطی برازش شده روی داده‌ها ثابت β را در معادله Paris نشان می‌دهد ($dc/dN = \alpha G^\beta$)

Fig. 8. The kinetics of fatigue crack growth for all the composites (the corresponding linear equations fitted to the experimental data).

شایان توجه پارامتر β را از $1/33$ به $1/98$ به همراه دارد. افزون بر این، در سطح سرعت رهايش انرژی برابر G ، آمیزه C16-silica مقدار dc/dN بیشتری نسبت به *C16-silica دارد. از میان نمونه‌هایی که برای ارزیابی اثر اتصال در فصل مشترک طراحی شده‌اند، نمونه Coupsil کمترین مقدار dc/dN را در محدوده کرنش مطالعه شده نشان داد. به واسطه رشد ترک خارج صفحه‌ای، ارزیابی طول ترک و محاسبه دقیق سرعت گسترش آن در این کامپوزیت با چالشی جدی روبه‌رو است. به نظر می‌رسد، اتصال کووالانسی پلیمر و پرکننده در فصل مشترک با وجود افزایش شدت تنش موضعی می‌تواند به‌طور فیزیکی سدی در برابر رشد ترک در فصل مشترک باشد و سبب انحراف ترک از مسیر مستقیم و نیز کاهش اثرپذیری مقاومت به رشد ترک خستگی از خواص اتلاف کامپوزیت شود. از آنجا که در آزمون خستگی، سطح سرعت رهايش انرژی کمتر از آستانه شکست ماده است، این اتصالات در برابر پارگی مقاومت کرده و به‌طور پیوسته



شکل ۷- روند محاسبه پارامتر dc/dN در کرنش 0.6 برای کامپوزیت Ultrasil.

Fig. 7. The procedure of calculation of the dc/dN parameter for the Ultrasil composite at the strain 0.6

با ترسیم منحنی رشد ترک خستگی برای نمونه‌های مختلف مطابق شکل ۸ و استخراج ثابت‌های سینتیکی (مطابق جدول ۳) می‌توان تحلیل مقاومت به رشد ترک خستگی نمونه‌ها را با استفاده از شیب منحنی (پارامتر β) یا مقادیر dc/dN در سطح مشخصی از انرژی ورودی (G) انجام داد. شیب تغییرات محاسبه شده (β) حساسیت dc/dN اندازه‌گیری شده به انرژی ورودی ترک (سرعت رهايش انرژی) را نشان می‌دهد. نمونه Ultrasil که بیشترین اتلاف گرانبه‌کشان غیرخطی را نسبت به سایر آمیزه‌ها داشته کمترین مقدار β را نسبت به سایر آمیزه‌ها دارد ($\beta = 1/98$). این شیب برای سایر نمونه‌ها به استثنای Coupsil روندی مشابه با شدت اتلاف گرانبه‌کشان را دنبال کرده و پس از Ultrasil، مقدار β روندی افزایشی به‌ترتیب برای C16-silica، *C3-silica، C3-silica و *C16-silica دارد. کامپوزیت C16-silica بیشترین مقدار حساسیت به کرنش و G را نسبت به سایر نمونه‌ها دارد و می‌تواند در سرعت‌های بیشتر رهايش انرژی، رشد ترک زیادتری حتی نسبت به Ultrasil داشته باشد.

مقایسه دو نمونه C16-silica و *C16-silica نشان می‌دهد، حداقل سازی برهم‌کنش پرکننده-پرکننده و اتلاف ناشی از آن افزایش

جدول ۲- پارامترهای G و dc/dN کامپوزیت Ultrasil در سه کرنش با داده معتبر (داده‌های یکی از کرنش‌ها دقت کافی برای استفاده را نداشت).

Table 2. The G and dc/dN parameters of the Ultrasil composite for three strain values with reliable data.

Log dc/dN	dc/dN	Log G	G	strain
-5.56992	2.692×10^{-6}	3.63997	4364.857062	0.6
-5.27548	5.303×10^{-6}	3.786366	6114.564239	0.7
-5.08672	0.00000819	3.914501	8212.993416	0.8

جدول ۳- مقادیر β به دست آمده برای تمام کامپوزیت‌ها.

Table 3. the β values obtained for all the composites.

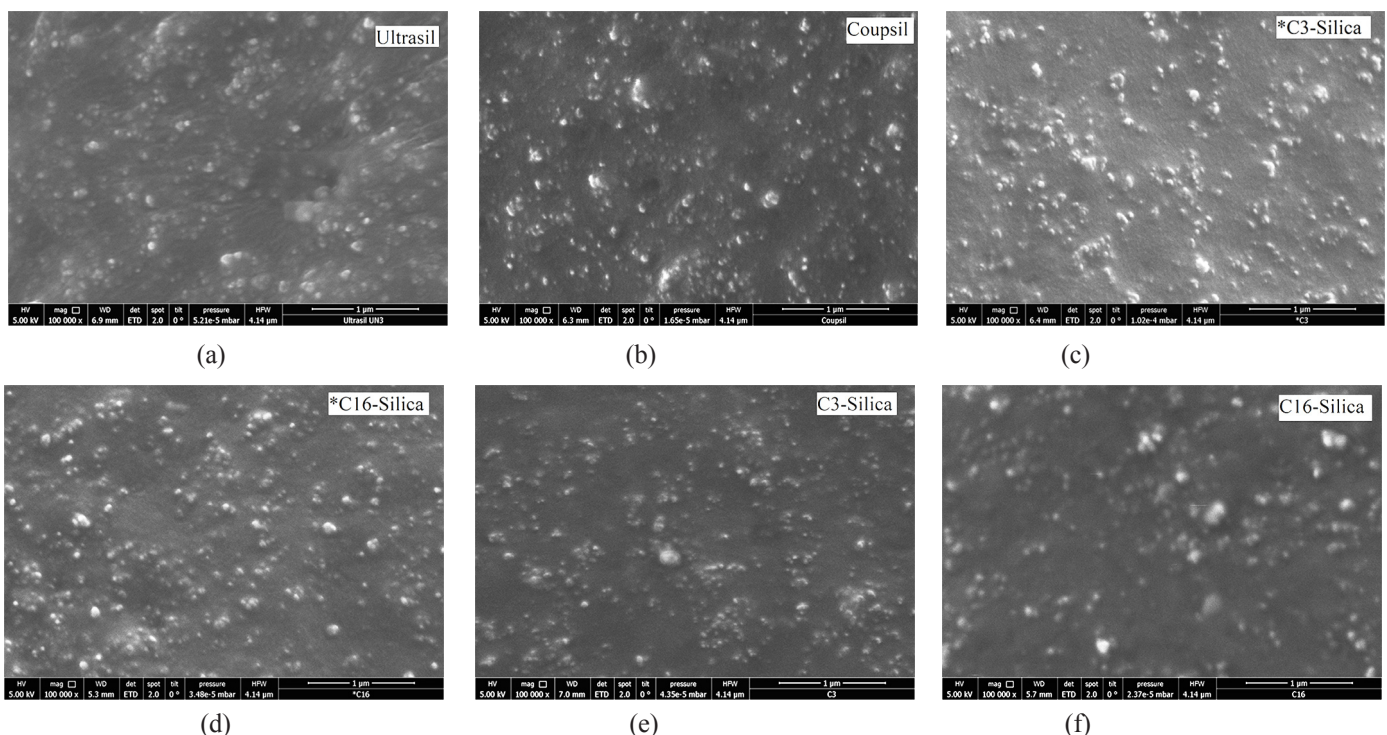
Blend type	Ultrasil	Coupsil	C3-silica	C16-silica	*C3-silica	*C16-silica
β	1.09	1.13	1.20	1.98	1.35	1.33

محدوده سرعت رهایش انرژی زیاد (انرژی‌های بین، 4000 J/m^2 تا 210000 J/m^2 ، متناسب با $3/6$ تا 4 در مقیاس لگاریتمی)، در سطح انرژی برابر (G برابر)، کامپوزیت Ultrasil (سیلیکای اصلاح‌نشده) بیشترین مقدار رشد ترک را دارد. به نظر می‌رسد، در این سامانه کیفیت پراکنش پرکننده ضعیف‌تر از سایر سامانه‌های کامپوزیتی با انواع سیلیکای اصلاح‌شده است و سطح مؤثر کمتری از تقویت‌کننده برای ایجاد نقش سدکنندگی در برابر رشد ترک برای این کامپوزیت وجود دارد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی (شکل ۹) نمونه‌ها گواه این مطلب است که تفاوت در رفتار رشد ترک خستگی نمی‌تواند متأثر از پراکنش پرکننده باشد. همان‌طور که پیش‌تر پیش‌بینی شده بود، میان سیلیکای اصلاح‌نشده Ultrasil و سایر نمونه‌ها تمایز محسوسی در پراکنش وجود دارد، اما در میان سایر نمونه‌ها نمی‌توان با قطعیت زیاد از بهتر بودن پراکنش پرکننده در سامانه کامپوزیتی نسبت به

موجب انحراف ترک از مسیر مستقیم و رشد خارج صفحه‌ای آن می‌شوند که افزایش مقاومت به رشد ترک خستگی ماده را در پی دارد.

اختلاف دو نمونه *C3-silica و *C16-silica در درصد‌های زیاد پرکننده چندان زیاد نیست. این دو نمونه، از نظر برهم‌کنش‌های شیمیایی مشابه‌اند. بنابراین، باید در منشأ مکانیکی تفاوت داشته باشد. این فرضیه که زنجیرهای سیلانی بلندزنجیر امکان بیشتری برای ایجاد درگیری مکانیکی با تخلخل‌های موجود در سطح پرکننده دارند، حداقل در درصد‌های زیاد پرکننده قابل دیدن نیست. با توجه به اینکه، رفتار رشد ترک خستگی بسیار متأثر از برهم‌کنش پرکننده-پرکننده بوده ممکن است، نتوان اثرگذاری درگیری مکانیکی سیلان بلندزنجیر-سیلیکا بر رفتار رشد ترک خستگی را در آمیزه‌های بسیار پر شده فعلی مشاهده کرد. ارزیابی این اثر در درصد‌های کمتر از پرکننده می‌تواند به‌طور جداگانه مطالعه و ارزیابی شود. در



شکل ۹- تصاویر SEM کامپوزیت‌های لاستیکی در بزرگ‌نمایی $10000\times$.

Fig. 9. SEM images of rubber composites at the magnification of 10000.

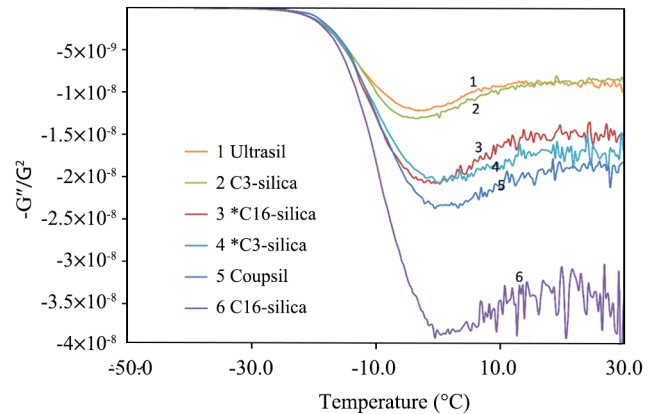
گرانروکشسان و مقدار رشد ترک خستگی است.

نتیجه گیری

در آمیزه رویه تایر که به‌طور دائم زیر بار دینامیکی است، مقاومت به سایش و رشد ترک آمیزه بیش از اینکه با آزمون‌های ایستای رشد ترک قابل توصیف باشد، با آزمون رشد ترک خستگی نزدیکی دارد. در این پژوهش، انرژی سطحی پرکننده سیلیکایی استفاده‌شده با تغییر طول زنجیر سیلان و درصد پیوندزنی کنترل شد تا سطح مشخصی از برهم‌کنش پرکننده-پرکننده ایجاد شود. از ایده ایجاد سطوح با انرژی سطحی برابر (C3-silica، *C16-silica) و نابرابر (C3-silica و C16-silica)، به‌شکل موفقیت‌آمیزی در تعیین سازوکارهای تقویتی استفاده شد و برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده از اثر ناشی از نوع اتصال در فصل مشترک (کووالانسی، فیزیکی و با درگیری مکانیکی) تفکیک شد. بر مبنای نتایج این پژوهش، در لاستیک‌های بسیار پر شده اصلی‌ترین عامل مؤثر بر مقاومت ماده به رشد ترک، شدت برهم‌کنش پرکننده-پرکننده است که می‌تواند اثر زیادی بر اتلاف گرانروکشسان داشته باشد. با حذف بخش قطبی انرژی سطحی پرکننده و حداقل‌سازی برهم‌کنش پرکننده-پرکننده، حساسیت ماده به تغییر انرژی در دسترس ترک زیاد به‌شدت افزایش می‌یابد. پیوند کووالانسی در فصل مشترک می‌تواند به‌عنوان سدی فیزیکی در برابر رشد ترک عمل کند و سبب انحراف ترک از مسیر مستقیم و طولانی‌تر شدن مسیر رشد شود. در درصد‌های زیاد پرکننده که موضوع پژوهش حاضر بود، اثر ناشی از شدت برهم‌کنش پرکننده-پرکننده غالب است و طول زنجیر سیلان نمی‌تواند اثر زیادی بر ایجاد درگیری مکانیکی و تغییر محسوس رشد ترک خستگی داشته باشد.

مراجع

- Persson B. and Brener E., Crack Propagation in Viscoelastic Solids, *Phys. Rev.*, **71**, 036123, 2005.
- Persson B., Albohr O., Heinrich G., and Ueba H., Crack Propagation in Rubber-Like Materials, *J. Phys-Condens. Mat.*, **17**, R1071, 2005.
- Previati G. and Kaliske M., Crack Propagation in Pneumatic Tires: Continuum Mechanics and Fracture Mechanics Approaches, *Int. J. Fatigue*, **37**, 69-78, 2012.
- Mars W. and Fatemi A., Factors that Affect the Fatigue Life of Rubber: A Literature Survey, *Rubber. Chem. Technol.*, **77**, 391-412, 2004.
- Mars W. and Fatemi A., A Literature Survey on Fatigue Analysis Approaches for Rubber, *Int. J. Fatigue*, **24**, 949-961, 2002.
- Debnath S., Khastgir D.K., and Dutta D., Fatigue Life of Styrene-Butadiene Rubber-Mica Composites, *Polym. Test.*, **7**, 371-380, 1987.



شکل ۱۰- نسبت مدول اتلاف به مربع مدول کمپلکس ($-\frac{G''}{G_{com}^2}$) به‌عنوان شاخصی از مقاومت به رشد ترک برای تمام کامپوزیت‌ها.

Fig. 10. The ratio of loss to complex modulus as a parameter indicating the crack growth resistance of all the composites.

سایر نمونه‌ها بحث کرد و روند مشخصی از بهبود پراکنش را در آن‌ها یافت. بنابراین، رفتار دیده‌شده برای رشد ترک خستگی متأثر از شدت برهم‌کنش پرکننده-پرکننده و نه پراکنش آن‌هاست. در تفسیر نتایج رشد ترک در مواد گرانروکشسان، Persson و همکاران [۱،۲] و نیز سایر پژوهشگران [۲۷] از رسم نسبت مدول اتلاfi به مربع مدول کمپلکس ($-\frac{G''}{G_{com}^2}$) حاصل از رفتار گرانروکشسان خطی (آزمون DMTA) استفاده کردند. بر اساس نظریه ارائه‌شده، مقدار مطلق این پارامتر، نشان از شدت اتلاف در نوک ترک است. مطابق شکل ۱۰ مقدار این شاخص برای انواع کامپوزیت‌های مطالعه‌شده محاسبه و وابستگی دمایی آن رسم شده است. مقدار مطلق این پارامتر برای Ultrasil بیشینه و برای C16-silica کمینه است. همچنین، مقدار حاصل‌شده برای سایر نمونه‌ها متناسب با شدت برهم‌کنش پرکننده-پرکننده و انرژی سطحی تقویت‌کننده‌های استفاده‌شده است. این موضوع حاکی از غلبه اثر برهم‌کنش پرکننده-پرکننده بر مقدار اتلاف

7. Smith M., *Handbook of Rubber Technology: Identification, Testing, Recycling and Pollution Control in Rubber Industry, III*, CBS, 2007.
8. Gent A.N. *Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components*. Carl Hanser Verlag GmbH Co. KG, Germany, 2012.
9. Mars W. and Fatemi A., Fatigue Crack Nucleation and Growth in Filled Natural Rubber, *Fatigue Fract Eng. M*, **26**, 9, 779-789, 2003.
10. Wolff S., Chemical Aspects of Rubber Reinforcement by Fillers, *Rubber. Chem. Technol.*, **69**, 3, 325-346, 1996.
11. Liang H., Fukahori Y., Thomas A. and Busfield J., Rubber Abrasion at Steady State, *Wear*, **266**, 288-296, 2009.
12. Muhr A. and Roberts A., Rubber Abrasion and Wear, *Wear*, **158**, 213-228, 1992.
13. Champ D.H., Southern E., and Thomas A.G., Fracture Mechanics Applied to Rubber Abrasion, Lee L.H. (Eds), *Advances in Polymer Friction and Wear*. Polymer Science and Technology, **5**, Springer, Boston, 1974.
14. Kim K.J. and White J.L., TESPT and Different Aliphatic Silane Treated Silica Compounds Effects on Silica Agglomerate Dispersion and on Processability During Mixing in EPDM, *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**, 50-57, 2001.
15. Menon A., Pillai C., Jin W., and Nah C., Fatigue Resistance of Silica-Filled Natural Rubber Vulcanizates: Comparative Study of the Effect of Phosphorylated Cardanol Prepolymer and a Silane coupling Agent, *Polym. Int.*, **54**, 629-635, 2005.
16. Suzuki N., Ito M., and Yatsuyanagi F., Effects of Rubber/Filler Interactions on Deformation Behavior of Silica Filled SBR Systems, *Polymer*, **46**, 193-201, 2005.
17. Hamed G.R., Energy Dissipation and the Fracture of Rubber Vulcanizates, *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 493-500, 1991.
18. Mahtabani A., Alimardani M., and Razzaghi-Kashani M., Further Evidence of Filler-Filler Mechanical Engagement in Rubber Compounds Filled with Silica Treated by Long-Chain Silane, *Rubber. Chem. Technol.*, **90**, 508-520, 2017.
19. Alimardani M., Razzaghi-Kashani M., Karimi R., and Mahtabani A., Contribution of Mechanical Engagement and Energetic Interaction in Reinforcement of SBR-Silane-Treated Silica Composites, *Rubber. Chem. Technol.*, **89**, 292-305, 2016.
20. Jenkins M., Dauskardt R., and Bravman J., Important Factors for Silane Adhesion Promoter Efficacy: Surface Coverage, Functionality and Chain Length, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **18**, 1497-1516, 2004.
21. Jiang Z., Meng L., Huang Y., Liu L., and Lu C., Influence of Coupling Agent Chain Lengths on Interfacial Performances of Polyarylacetylene Resin and Silica Glass Composites, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 4338-4343, 2007.
22. 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.
23. Pourhossaini M. and Razzaghi-Kashani M., Grafting Hydroxy-Terminated Polybutadiene onto Nanosilica Surface for Styrene Butadiene Rubber Compounds, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 4721-4728, 2012.
24. Stadlbauer F., Koch T., Archodoulaki V.-M., Planitzer F., Fidi W., and Holzner A., Influence of Experimental Parameters on Fatigue Crack Growth and Heat Build-Up in Rubber, *Materials*, **6**, 5502-5516, 2013.
25. *Rubber, Vulcanized-Measurement of Fatigue Crack Growth Rate*, ISO Standard, 2008.
26. Stadlbauer F., Koch T., Planitzer F., Fidi W., and Archodoulaki V.M., Setup for Evaluation of Fatigue Crack Growth in Rubber: Pure Shear Sample Geometries Tested in Tension-Compression Mode, *Polym. Test.*, **12**, 80-89, 2014.
27. Rooj S., Das A., Morozov I.A., Stöckelhuber K.W., Stocck R., and Heinrich G., Influence of "Expanded Clay" on the Microstructure and Fatigue Crack Growth Behavior of Carbon Black Filled NR Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **76**, 61-68, 2013.