Research article

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

Iran. J. Polym. Sci. Technol.
(Persian),
Vol. 32, No. 1, 43-53
April-May 2019
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2019.1634

Aluminum Compounds Prepared with Spray Pyrolysis in Tyre Compound Formulation: Mechanical Properties and Heat Conductivity Behavior of Tyre Tread

Mehdi Shiva[1,2*], Saeede Akhtari[3], and Massod Shayesteh[3]

1. Department of Chemical Engineering, Birjand University of Technology, Postal Code 9719866981, Birjand, Iran
2. Department of Technology and Research, Kavir Tyre Co., P.O. Box 518, Birjand, Iran
3. Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Postal Code 9816745845, Zahedan, Iran

Received: 6 August 2018, accepted: 11 March 2019

ABSTRACT

Hypothesis: Increasing the heat conductivity of rubber compounds is important from viewpoint of properties of uniform distribution in different points of rubber parts and reducing the curing time that affects the quality and the final price of the product. Morphology of alumina powder obtained from spray pyrolysis technology is suitable, so it could be considered as an efficient filler for tyre compounds.
Methods: Morphology, composition and crystal size of a novel powder were investigated using SEM and XRD and dispergrader, respectively. The powder was added to a SBR/BR-based tyre tread formulation and the curing and mechanical properties as well as heat conductivity behavior were determined. Heat diffusivity properties were calculated by Abaqus simulation software with the aid of an experimental temperature profile in the center of the rubber part
Findings: It was observed that the heat conductivity of the rubber was improved at 3 phr alumina, which was attributed to the improvement of phonon transport phenomena in rubber matrix in the presence of heat conductive filler besides carbon black. A considerable improvement in DeMatia crack growth behavior of the compound was also observed in the presence of the new filler. The other mechanical properties experienced no significant changes, except tear resistance. The rheometry results showed that the curing rate of the compounds decreased in the presence of powder, which was attributed to the surface acidic nature and the presence of surface hydroxide groups. So, it is necessary to do a comprehensive study to investigate the potential of this filler in reducing tyre curing time.

Keywords:
nanomaterials,
heat conductivity,
rubber,
phonon transfer,
heat diffusivity coefficient

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mehdishiva@birjandut.ac.ir

Please cite this article using:
Shiva M., Akhtari S, and Shayesteh M., Aluminum Compounds with Spray Pyrolysis in Tyre Compound Formulation, Part 1: Mechanical Properties and Heat Conductivity Behavior of Tyre Tread, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 43-53, 2019.

مقاله پژوهشی

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

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌ودوم، شماره ۱،
صفحه ۵۳-۴۳، ۱۳۹۸
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2019.1634

ترکیبات آلومینیم تهیه‌شده با پیرولیز افشانه‌ای در فرمول‌بندی آمیزه تایر: خواص مکانیکی و رفتار رسانندگی گرمایی رویه تایر

مهدی شیوا[۱،۲]*، سعیده اختری[۳]، مسعود شایسته[۳]

۱- بیرجند، دانشگاه صنعتی بیرجند، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۹۷۱۹۸۶۶۹۸۱
۲- بیرجند، شرکت کویرتایر، اداره تکنولوژی و تحقیقات، صندوق پستی ۵۱۸
۳- زاهدان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۹۸۱۶۷۴۵۸۴۵

دریافت: ۱۳۹۷/۵/۱۵، پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۲۰

چکیده

فرضیه: افزایش رسانندگی گرمایی آمیزه‌های لاستیکی از نظر توزیع یکنواخت خواص در نقاط مختلف قطعه لاستیکی و نیز کاهش زمان پخت حائز اهمیت است که بر کیفیت و قیمت نهایی محصول اثر می‌گذارد. پودر آلومینای به‌دست‌آمده از فناوری پیرولیز افشانه‌ای دارای شکل‌شناسی مناسبی است، بنابراین می‌تواند پرکننده مؤثری در آمیزه‌های تایر باشد.

روش‌ها: شکل‌شناسی، ترکیب و اندازه بلور پودر جدید با استفاده از SEM، XRD و پخش‌سنج بررسی شد. پودر به فرمول‌بندی آمیزه رویه تایر بر پایه SBR/BR اضافه و خواص پخت، مکانیکی و نیز رفتار رسانندگی گرمایی آمیزه تعیین شد. خواص نفوذپذیری گرمایی، با نرم‌افزار شبیه‌ساز Abaqus و به‌کمک نیم‌رخ دمایی تجربی به‌دست‌آمده برای مرکز قطعه لاستیکی محاسبه شد.

یافته‌ها: مشخص شد، رسانندگی گرمایی لاستیک با وجود پرکننده آلومینا تا ۳ phr بهبود می‌یابد. افزایش ضریب نفوذپذیری گرمایی به بهبود پدیده انتقال فونون در ماتریس لاستیک با وجود این پرکننده رسانای گرمایی در کنار دوده نسبت داده شد. بهبود شایان توجهی نیز در رشد ترک دی‌متیا با وجود این پرکننده جدید دیده شد. سایر خواص مکانیکی به‌جز مقاومت پارگی تغییرات معنی‌داری نشان نداند. با وجود این، نتایج آزمون رئومتری نشان داد، سرعت پخت آمیزه‌ها با وجود این پودر کاهش می‌یابد. این رفتار کاهشی به ماهیت اسیدی سطح و وجود گروه‌های هیدروکسیدی در آن نسبت داده شد. بنابراین، برای اظهار نظر نهایی درباره قابلیت این پرکننده در کاهش زمان پخت تایر نیاز است تا مطالعه جامعی انجام شود.

واژه‌های کلیدی

نانومواد،
رسانندگی گرمایی،
لاستیک،
انتقال فونون،
ضریب نفوذپذیری گرمایی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
mehdishiva@birjandut.ac.ir

مقدمه

لاستیک به دلیل ویژگی کشسانی عالی به‌عنوان ماده راهبردی در کاربردهای دینامیکی از جمله تایر شناخته می‌شود. رسانندگی گرمایی کم این ماده به بروز مشکلاتی در فرایند و سرویس‌دهی آن منجر می‌شود. از دیدگاه فرایندی، ضریب نفوذپذیری گرمایی کم پلاستیک موجب افزایش زمان پخت قطعه لاستیکی شده که برای شرکت قطعه‌ساز به‌عنوان مثال شرکت تایرسازی، عامل مهم محدودکننده در بازده تولید است. از دیدگاه سرویس‌دهی و کاربرد دینامیکی نظیر تایر، ضریب نفوذپذیری گرمایی کم لاستیک باعث تجمع گرمای گرانرو تولیدشده، افزایش دما و شتاب‌دهی فرایندهای اکسایش و تخریب در پی آن، کاهش طول عمر و کاهش عملکرد دینامیکی لاستیک می‌شود. بنابراین، پژوهش‌های کاربردی برای افزایش ضریب نفوذپذیری گرمایی لاستیک از دو منظر فرایندی و عملکردی حائز اهمیت است. چند مطالعه در زمینه اثر عوامل مختلف آمیزه‌کاری بر رفتار رسانندگی گرمایی آمیزه لاستیکی انجام شده که در مقاله اخیر قریشی و عباسی به آن‌ها ارجاع داده شده است [۱]. نوع و مقدار پرکننده می‌تواند در افزایش رسانندگی گرمایی لاستیک نقش داشته باشد. آثار بهبوددهندگی رسانندگی گرمایی دوده به‌عنوان مهم‌ترین پرکننده در لاستیک بیان شده است [۲]. اما، این بهبود محدود است. ضریب رسانندگی گرمایی لاستیک با تغییر ساختار و مساحت سطح دوده چندان تغییری نمی‌کند [۲]. از طرفی، افزایش مقدار دوده در فرمول‌بندی به دلیل ملاحظات آمیزه‌کاری و خواص مختلف مورد انتظار از لاستیک محدودیت‌هایی دارد. سیلیکا دومین پرکننده پرکاربرد در لاستیک است که نشان‌داده شده آثار رسانندگی گرمایی کمتری از دوده دارد [۲]. آثار بهبوددهندگی خواص و به‌ویژه رسانندگی گرمایی آمیزه‌ها با استفاده از پودر آلومینیم در لاستیک‌های معمول نظیر SBR و NR بررسی شده است [۳،۴]. اما، پودر آلومینیم خاصیت انفجاری دارد و استفاده از آن در صنعت لاستیک مستلزم ملاحظات ایمنی قابل ملاحظه‌ای است.

در سال‌های گذشته مطالعات گسترده‌ای درباره استفاده از نانومواد در لاستیک انجام شده است. خاک‌های رس آلی اصلاح‌شده، LDHs و CNTs در ماتریس لاستیک وارد شده و خواص تقویت‌کنندگی و سایر ویژگی‌های مهم از جمله خواص ممانعت از نفوذ گاز، رسانندگی گرمایی و رسانندگی الکتریکی را بهبود داده‌اند [۵–۷]. استفاده از نانوذرات روی اکسید برای بهبود رسانندگی گرمایی لاستیک در تعدادی مقالات مطالعه شده است [۲،۸]. اما، این ذرات چگالی زیادی دارند و به‌عنوان پرکننده تقویت‌کننده در کاربردهای دینامیکی مناسب به‌نظر نمی‌رسند. ترکیبات دارای آلومینا نسبت به سایر مواد قابلیت دستیابی به اهداف گفته شده را دارند و استفاده از آن‌ها برای بهبود رسانندگی گرمایی لاستیک در چند مقاله جدید ارجاع داده شده است [۹–۱۱]. در واقع، رویکردهای مختلفی برای تولید پرکننده‌های آلومینا و ترکیبات مشابه آن وجود دارد. یکی از روش‌های نوین، پیرولیز افشانه‌ای است که اخیراً برای تولید نانومواد استفاده می‌شود [۱۲،۱۳]. بررسی مراجع نشان می‌دهد، مطالعات زیادی درباره قابلیت افزایش رسانندگی گرمایی لاستیک در کنار حفظ سایر خواص مکانیکی و فرایندی آن با استفاده از ترکیبات آلومینیم در صنعت لاستیک و به‌طور ویژه در اجزای تایر انجام نشده است. در این مقاله، آثار استفاده از ترکیب ویژه‌ای از ترکیبات آلومینای تولیدشده به روش پیرولیز افشانه‌ای در آمیزه رویه تایر سواری بر پایه SBR/BR مطالعه شده است.

تجربی

مواد

ترکیب پودر دارای آلومینا استفاده‌شده که در این پژوهش با اختصار SP AL نامیده می‌شود، دارای چگالی حجم‌سنجی (حلال تولوئن) $۰/۹۲\ g/cm^3$ و pH برابر ۳/۵۷ بود. این پودر به روش پیرولیز افشانه‌ای با استفاده از پیش‌ماده آلومینیم سولفات تولید شد. آلومینیم سولفات استفاده‌شده از آلومینیم هیدروکسید حاصل از معادن نفلیت سینیت شمال غرب ایران تولید شد. سایر مواد استفاده‌شده در این مطالعه، مواد معمول مصرفی در آمیزه رویه تایر سواری رادیال شامل کائوچوی سیس بوتادی‌ان از پتروشیمی اراک، کائوچوی SBR از پتروشیمی بندر امام، دوده، روغن آروماتیک، شتاب‌دهنده سولفونامیدی، گوگرد معمولی، محافظت‌کننده‌ها، روی اکسید و استئاریک اسید بودند.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، مخلوط‌کن Banbury آزمایشگاهی ۲ L مدل POMINI MIX32 ساخت ایتالیا، آسیاب دوغلتکی مدل E-R503X251 ICCM ساخت شرکت Bergamo ایتالیا، دستگاه پرس پخت ۲۰ تن مدل H.R.M.TP2 SD-010 ساخت ژاپن، دستگاه کشش مدل 5-10K-S ساخت شرکت Hounsfield انگلستان، سختی‌سنج Shore A مدل Zwick 3100 ساخت آلمان، رئومتر ODR مدل 2000E ساخت شرکت Alpha، دستگاه اندازه‌گیری رشد ترک دی‌متیا ساخت شرکت Hounsfield انگلستان، دستگاه اندازه‌گیری جهندگی مدل Dunlop tripsometer R_2 ساخت شرکت Wallace انگلستان، دستگاه اندازه‌گیری چگالی آمیزه لاستیکی Brabender

Elatest ساخت آلمان، دستگاه اندازه‌گیری گرانروی مونی شرکت Alpha، میکروسکوپ SEM مدل KYKY-EM3900M ساخت چین، دستگاه XRD مدل D8 Advance ساخت شرکت Bruker آلمان و دستگاه پخش‌سنج Dispergrader مدل 1000NT ساخت شرکت Optigrade AB سوئد به‌کار گرفته شد.

روش‌ها

فرمول پایه استفاده‌شده که در جدول ۱ مواد آن آمده، آمیخته کائوچوی استیرن بوتادی‌ان و سیس بوتادی‌ان پرشده با دوده بود. مقدار دوده ۵۳ phr و مقدار کل روغن موجود در فرمول معادل ۲۷ phr بود. روی اکسید، استئاریک اسید، شتاب‌دهنده، گوگرد و انواع محافظت‌کننده‌های ازنی و اکسنده سایر افزودنی‌های فرمول‌بندی مواد معمول مصرفی در فرمول‌بندی تایرهای رادیال سواری بودند (فرمول‌بندی Al_0). در این پژوهش به فرمول‌بندی پایه به ترتیب ۱، ۳ و ۵ phr پودر SP AL اضافه شد (فرمول‌بندی Al_1، A_3 و A_5)

آزمون‌های شناسایی ترکیب آلومینیم

از سه آزمون میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)، پراش پرتو X (XRD) و پخش‌سنجی (dispergrader) برای مطالعه خواص شکل‌شناسی و ترکیب و ساختار بلوری پودر SP AL استفاده شد. در آزمون SEM، سطح نمونه با پرتو الکترونی باریکی به قطر ۱۰۰ Å بمباران شد. در اثر برخورد پروتون‌های الکترونی به نمونه، الکترون‌های ماده برانگیخته شده و هنگام بازگشت به مدار اصلی خود به شکل پرتو الکترونی از سطح نمونه بازتابیده می‌شوند که با آشکارساز جمع‌آوری و تحلیل شدند. برای گرفتن منحنی XRD از ۳ g تا ۵ g پودر SP AL استفاده شد. این دستگاه دارای دایره فلزی است که منبع پرتو X و آشکارساز روی جداره داخلی آن و نمونه در مرکز آن قرار می‌گیرد. عملکرد دستگاه بدین صورت است که پرتو X در زاویه‌های مختلف به ماده تابیده می‌شود. در اثر این تابش و برخورد پرتو به اتم‌ها، پرتو بازتابیده می‌شود و پراش می‌یابد. تحلیل طیف حاصل اطلاعات مناسبی درباره ترکیب شیمیایی، ساختار و اندازه بلور به‌دست می‌دهد. در این مطالعه از نرم‌افزار XPERT برای تحلیل طیف XRD استفاده شد. برای بررسی نحوه پخش ذرات پودر SP AL در ماتریس لاستیک از دستگاه پخش‌سنج و SEM استفاده شد. برای این مهم نمونه پودر SP AL در کنار عوامل پخت روی آسیاب دوغلتکی به کائوچوی پایه (آمیخته استیرن بوتادی‌ان و سیس بوتادی‌ان) اضافه و سپس نمونه مناسب پخت شد. تصاویر در حالت J-histogram دستگاه پخش‌سنج ارائه شده است. تصاویر SEM نمونه‌ها نیز ثبت شد. برای مقایسه یک

جدول ۱ - فرمول‌بندی و شرایط اختلاط.

Table 1. Formulation and mixing conditions.

Ingredient	Amount (phr)
Styrene butadiene rubber (SBR)	85
Cis butadiene rubber (BR)	15
Carbon balck (N330)	53
Aromatic Oil	27
Zinc oxide (ZnO)	2
Stearic acid	1
Protectors	4
Sulfur (S)	1.5
Accelerators	1.3
Mixing conditions	
Internal mixer*	t: 6 min, T: 150-155°C, V: 40 rpm
Two rolls mill	t: 10 min, V: 50 rpm

* t: Mixing time, T: Dump temperature, and V: Speed.

نمونه آمیزه لاستیکی بدون هیچ پرکننده و فقط شامل عوامل پخت نیز تهیه و تصویر SEM آن ثبت شد.

شرایط تهیه آمیزه لاستیکی، پخت (ولکانش) و ثبت خواص

آمیزه‌های ابتدایی (اصلی) در نبود شتاب‌دهنده و گوگرد با افزودن محافظت‌کننده‌ها، پرکننده‌ها و روغن به کائوچو درون مخلوط‌کن آزمایشگاهی ۲ L در شرایط یکسان و طبق دستورکار مشخص تهیه شدند. آمیزه‌های حاصل در شرایط یکسان روی آسیاب دوغلتکی با افزودن گوگرد و شتاب‌دهنده، نهایی شدند. برای بررسی زمان مناسب برای پخت آمیزه‌ها از آزمون رئومتری استفاده شد. سپس، آمیزه‌ها در پرس پخت ۲۰ تنی برای بررسی خواص فیزیکی مکانیکی ولکانیده شدند. خواص اندازه‌گیری‌شده که در این مطالعه ارائه شده به‌شرح زیر است: چگالی (g/cm^3، چگالی‌سنج)، گرانروی مونی (ML(1+4)100°C، گرانروی‌سنج مونی)، زمان پخت بهینه و زمان ایمنی (s)، گشتاور حداقل، حداکثر و اختلاف (lb-in) و سرعت پخت (lb-in/min، رئومتر ODR در دمای ۱۸۵°C به‌مدت ۶ min)، استحکام کششی و مدول ٪۳۰۰ (MPa)، ازدیادطول تا پارگی (٪، دستگاه کشش)، مقاومت در برابر پارگی (kN/m، دستگاه کشش طبق استاندارد ASTM D624)، مقاومت در برابر رشد ترک (آزمونگر دی‌متیا، مقدار رشد ترک گزارش‌شده در ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ mm/۱۰۰۰ cycle)، شیب خط تغییرات رشد ترک (cycle)، سایش (mm^3، دستگاه سایش DIN

طبق استاندارد ISO 4649)، سختی (Shore A، سختی‌سنج Shore A طبق استاندارد ASTM D2240) و جهندگی (٪، دستگاه جهندگی‌سنج طبق استاندارد DIN 53512). برای بررسی رفتار رسانندگی گرمایی آمیزه‌ها، نمونه مستطیلی‌شکل با ابعاد ۲×۵×۵ cm پخت و سپس نیم‌رخ تغییرات دمایی مرکز آن در حمام روغن از راه سیم‌گذاری ثبت شد [۱].

محاسبه ضریب نفوذپذیری گرمایی آمیزه‌ها

برای اندازه‌گیری ضریب نفوذپذیری گرمایی قطعه لاستیکی با استفاده از داده‌های تجربی به‌دست آمده از سیم‌گذاری در مرکز نمونه، نرم‌افزار Abaqus به‌کار گرفته شد. معادله انتقال گرمای گذرای سه‌بعدی زیر (معادله ۱) برای مدل‌سازی مسئله درنظر گرفته شد. در این معادله T (x,y,z) دمای نمونه برحسب دو متغیر زمان (t) و مکان (x,y,z) در مختصات کارتزین و α ضریب نفوذپذیری گرمایی آمیزه لاستیکی است که از معادله (۲) به‌دست می‌آید. در معادله (۲)، k ضریب رسانندگی گرمایی، C ظرفیت گرمایی و ρ چگالی آمیزه لاستیکی است. مقدار چگالی برای هر نمونه قابل اندازه‌گیری و ثابت است. پس از تعریف مسئله در نرم‌افزار Abaqus مقدار فرضی برای ضریب رسانندگی گرمایی و ظرفیت گرمایی درنظر گرفته و مسئله حل شد. شرایط مرزی به‌صورت دمای متغیر محیط (دمای حمام روغن سیلیکون) در محدوده ۱۳۰°C تا ۱۴۰°C و دمای ابتدایی نمونه ۳۰°C لحاظ شد. نیم‌رخ دمایی شبیه‌سازی‌شده در مرکز نمونه با داده‌های تجربی در اختیار (از راه سیم‌گذاری و اندازه‌گیری تغییرات دمای مرکز نمونه درون حمام روغن) مقایسه شد. این فرایند با مقادیر مختلف k و C آنقدر تکرار شد تا نیم‌رخ شبیه‌سازی و تجربی تا حد امکان به‌یکدیگر نزدیک شوند. مقادیر k و C حاصل از بهترین نیم‌رخ دمایی برای محاسبه α استفاده شدند:

$$\frac{\partial^2 T(x,y,z,t)}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T(x,y,z,t)}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 T(x,y,z,t)}{\partial z^2}=\frac{1}{\alpha}\frac{\partial T(x,y,z,t)}{\partial t} \quad (۱)$$

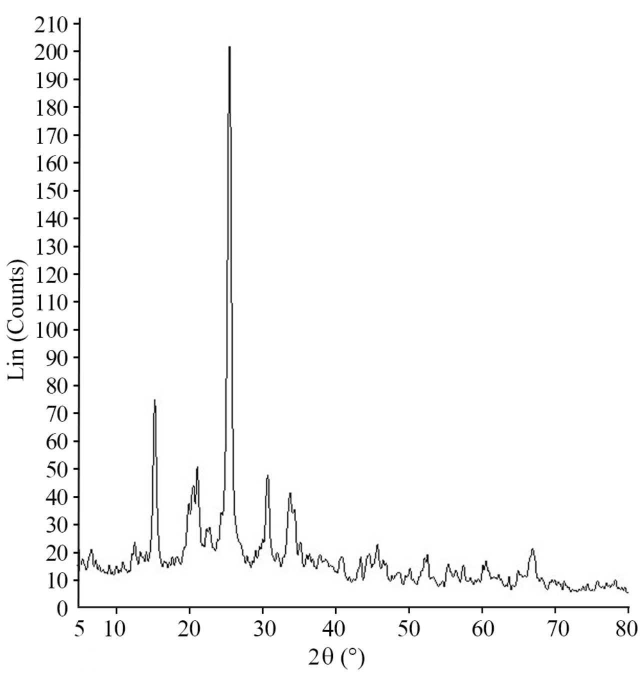
$$\alpha=\frac{k}{\rho C} \quad (۲)$$

نتایج و بحث

بررسی نتایج میکروسکوپی الکترونی پویشی و پراش پرتو X

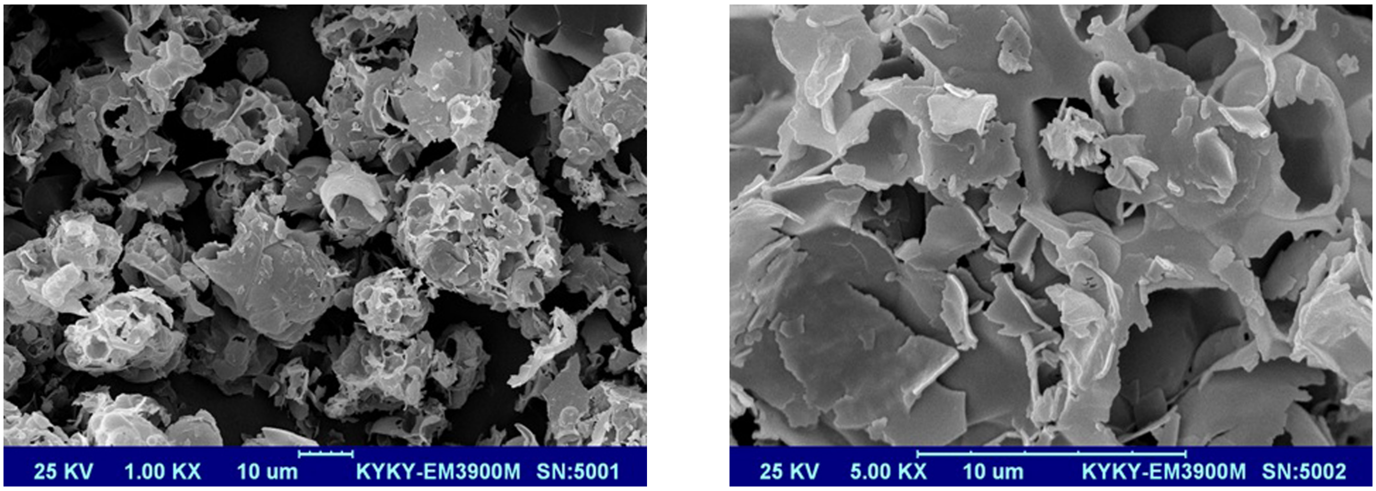
شکل ۱ الگوی XRD پودر SP AL را نشان می‌دهد که شامل پیک‌های پراش در زاویه‌های 2θ برابر ۶/۴۰، ۱۵/۳، ۲۱/۱، ۲۵/۳، ۳۰/۳۴، ۴۱/۸، ۴۴/۵، ۴۵/۵، ۵۲/۲، ۵۵/۲، ۵۷/۵، ۶۰/۱ و ۶۷/۱° است و می‌توان آن را به پراش ماده مشخصه $Al_2(SO_4)_3$ با کد مرجع 00-001-0566 نسبت داد. پراش با بیشترین شدت دارای شاخص Miller (113) و با فاصله بین صفحه‌های ۳/۴۹ Å و 2θ برابر ۲۵/۵° است. پیک‌های مشخصه Al_2O_3 با کد مرجع 01-088-0826 در 2θ برابر ۲۵/۳، ۵۲/۲، ۶۰/۱ و ۶۷/۱° برای این ترکیب مشاهده شد که پراش با بیشترین شدت دارای شاخص Miller (104) و فاصله بین صفحه‌های ۲/۵۵ Å و 2θ برابر ۳۵/۱° بود. اندازه ذرات بلوری برای این ترکیب با استفاده از معادله Scherrer محاسبه شد که میانگین ۱۴ nm را به‌دست داد. تصاویر SEM پودر SP AL در شکل ۲ نشان می‌دهد، این پودر ساختاری متخلخل دارد. شکل ۳ تصاویر SEM پخش ذرات SP AL را در ماتریس آمیخته SBR/BR نشان می‌دهد. در نمونه شاهد فقط عوامل پخت وارد شده است که شامل گوگرد، شتاب‌دهنده، روی اکسید و استئاریک اسید بوده و ذرات دیده‌شده در تصویر مربوط به این مواد است. در شکل ۲ (b) پخش ذرات SP AL نشان داده شده است که ذرات درشت‌تر به عوامل پخت و ذرات ریز به SP AL مربوط هستند.

شکل ۴ تصاویر پخش ذرات SP AL را در ماتریس لاستیک آمیزه استیرن-بوتادی‌ان و سیس بوتادی‌ان نشان می‌دهد که با دستگاه



شکل ۱- الگوی XRD نمونه پودر SP AL.

Fig. 1. XRD pattern of SP AL powder sample.



(a) (b)

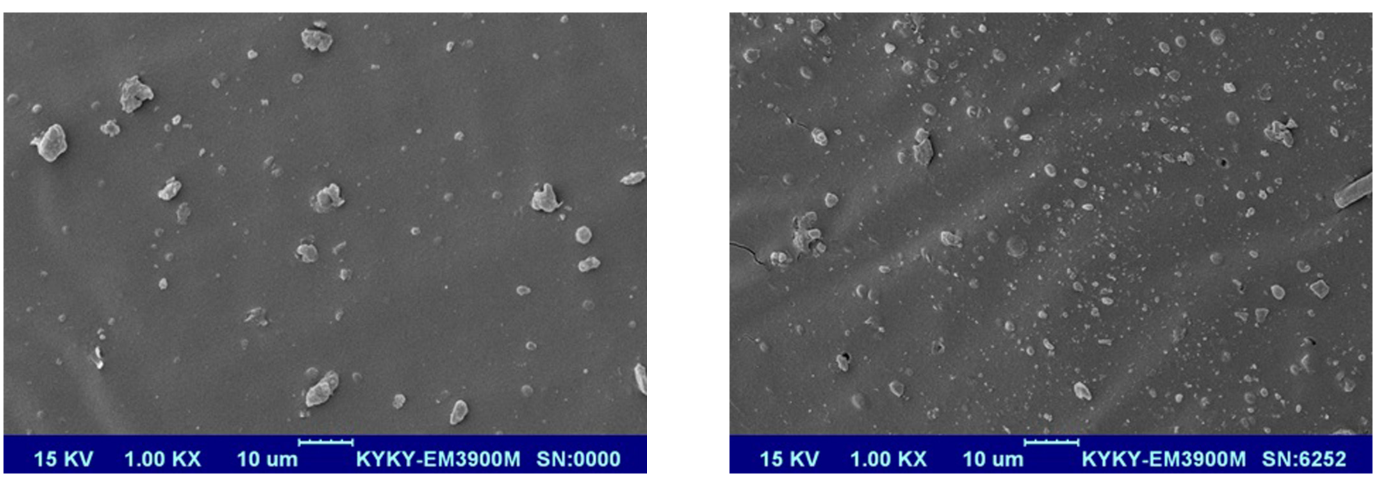
شکل ۲- تصاویر SEM نمونه پودر SP AL با بزرگ‌نمایی‌های مختلف: (a) ۱۰۰۰ و (b) ۵۰۰۰.

Fig. 2. SEM images of SP AL powder sample in different magnifications: (a) 1000 and (b) 5000.

پخش‌سنج تصویربرداری شده است. همان‌طور که اشاره شد، دوده در نمونه استفاده‌شده حذف و فقط عوامل لازم برای پخت (گوگرد، شتاب‌دهنده، روی اکسید و استئاریک اسید در کنار پودر SP AL) استفاده شدند. بررسی و مقایسه تصاویر SEM پرکننده SP AL (شکل ۲) و تصاویر پخش آن در لاستیک (شکل‌های ۳ و ۴) نشان می‌دهد، با تنش‌های اعمال‌شده در فرایند اختلاط، ذرات پودر SP AL به‌خوبی شکسته شده و در ماتریس لاستیک توزیع و پخش شدند. Teena و همکاران [۱۱] تصاویر SEM مشابهی ارائه کردند که پخش نانوذرات آلومینا را در ماتریس لاستیک طبیعی نشان دادند.

خواص فرایندی آمیزه لاستیکی

در جدول ۲ نتایج رئومتری، گرانروی مونی و چگالی چهار آمیزه لاستیکی آمده است. گرانروی مونی با وجود SP AL اندکی افزایش نشان می‌دهد که بیانگر برهم‌کنش SP AL با ماتریس الاستومر است. چگالی آمیزه نیز با افزایش مقدار SP AL افزایش نشان می‌دهد (چگالی حجم‌سنجی SP AL مقدار g/cm^3 ۱/۲۸ است). دیده می‌شود، گشتاور حداکثر و اختلاف تا ۳ phr پودر SP AL بدون تغییر شایان توجه هستند و حتی اندکی روند افزایشی دارند. اما، در ۵ phr پودر SP AL کاهش می‌یابند. با ورود SP AL زمان ایمنی آمیزه و سرعت پخت کاهش و زمان پخت بهینه افزایش یافته است.

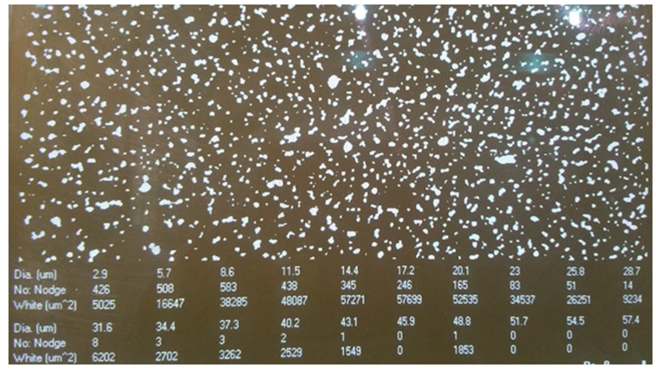


(a) (b)

شکل ۳- تصاویر SEM نمونه لاستیکی SBR/BR پخت‌شده: (a) پرنشده و (b) پرشده با SP AL.

Fig. 3. SEM images of cured SBR/BR rubber sample: (a) unfilled and (b) filled with SP AL.

(a)



(b)

شکل ۴- تصاویر پخش‌سنج نشانگر نحوه پراکنش SP AL در لاستیک: (a) تصویر اولیه نمونه و (ب) تصویر نمونه در شیوه پویش‌شده.

Fig. 4. Dispergrader pics that show the SP AL dispersion in rubber: (a) initial image of sample and (b) image of sample in scanned mode.

دلیل این پدیده اسیدینگی سطحی پودر SP AL است که اثر منفی بر سرعت شکل‌گیری اتصالات عرضی دارد. در ۵ phr پودر SP AL این اثر شایان توجه است و کاهش گشتاور اختلاف را در پی دارد. در واقع، وجود گروه‌های هیدروکسید سطحی (OH-) باعث ایجاد مزاحمت در فرایند پخت و کاهش سرعت پخت گوگردی می‌شود. این مشابه رفتار پرکننده سیلیکایی در لاستیک است که گروه‌های سطحی هیدروکسیل (سیلانولی) نقش بازدارندگی را در فرایند پخت گوگردی دارند. انتظار می‌رود، مشابه سیلیکا بتوان از راه اصلاح عملکرد این ذرات را بهبود بخشید، همان‌طور که در تعدادی مقاله نیز ارجاع داده شده است [۹،۱۰].

خواص مکانیکی

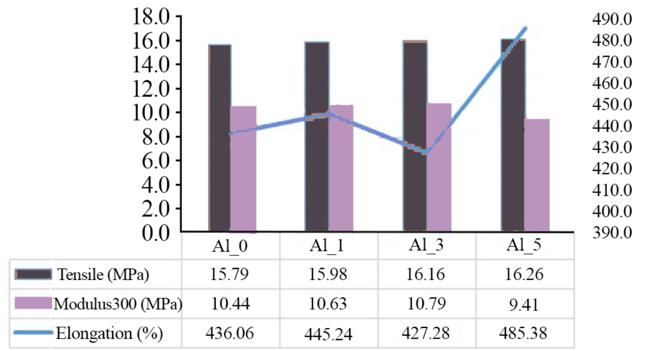
در شکل‌های ۵ تا ۹ خواص مکانیکی آمیزه لاستیکی رویه تایر سواری با وجود SP AL نشان داده شده است. شکل ۵ اثر SP AL را بر خواص کششی آمیزه لاستیکی نشان می‌دهد. دیده می‌شود، استحکام کششی آمیزه لاستیکی با افزودن SP AL از ۱ phr تا ۵ phr افزایش جزئی می‌یابد. این موضوع نشانگر برهم‌کنش مناسب پودر لاستیک با ماتریس الاستومر است. افزایش استحکام کششی با وجود ذرات آلومینا در آمیزه کائوچوی طبیعی [۱۱] و EPDM [۹] نیز گزارش شده است. مدول آمیزه لاستیکی نیز تا ۳ phr از SP AL روند افزایشی نشان می‌دهد و در ۵ phr کاهش می‌یابد که به دلیل کاهش چگالی اتصالات عرضی گوگردی است. ازدیاد طول تا پارگی در ۳ phr از SP AL کاهش نشان می‌دهد. به‌نظر می‌رسد، ۳ phr این پودر بهترین عملکرد تقویت‌کنندگی را دارد (کاهش ازدیاد طول در کنار افزایش مدول و استحکام کششی). سختی آمیزه نیز با وجود SP AL افزایش یافته است و جهندگی اندکی کاهش نشان می‌دهد (شکل ۶). کاهش جهندگی در ۵ phr از SP AL شدیدتر است که به دلیل کاهش چگالی اتصالات عرضی است [۱۴]..

شکل ۷ تغییرات رشد ترک دی‌متیا با وجود مقادیر مختلف پودر SP AL را نشان می‌دهد. در همه مقادیر رفتار رشد ترک دی‌متیا بهبود

جدول ۲- خواص رئومتری، گرانروی مونی و چگالی آمیزه‌های لاستیکی.

Table 2. The rheometry properites, Mooney viscosity and density of rubber compounds.

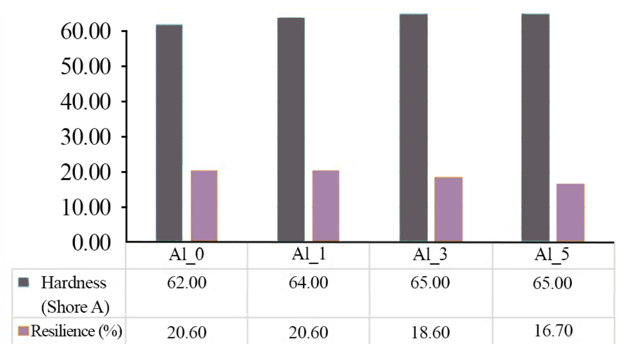
Compound code	SP AL (phr)	Torque (lbf-in)		Delta torque (lbf-in)	Scorch time (s)	Optimum curing time (s)	Curing rate (Lbf-in/min)	Mooney viscosity ML(1+4)100°C	Density (g/cm^3)
		Minimum	Maximum						
Al_0	0	7.46	31.78	24.32	86	167	26.3	47.6	1.148
Al_1	1	7.34	32.57	25.23	85	179	24	47.5	1.151
Al_3	3	7.21	32.29	25.08	79	178	22	49.6	1.158
Al_5	5	7.13	29.48	22.35	79	176	17.5	50.2	1.162



شکل ۵- اثر SP AL بر خواص کششی آمیزه لاستیکی.

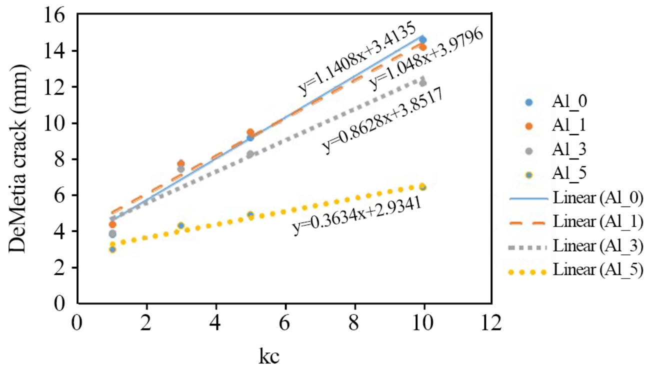
Fig. 5. Effect of SP AL on tensile properties of rubber compound.

نشان می‌دهد. در حالی که مدول آمیزه‌ها حداقل تا ۳ phr از SP AL تغییر نکرده و حتی اندکی افزایش نیز داشته است. این رفتار ویژه‌ای است که برای این پودر دیده می‌شود. برای آمیخته دارای ۵ phr پودر SP AL شرایط رشد ترک دی‌متیا بسیار بهتر است، زیرا کاهش مدول آمیزه نیز وجود دارد. رشد ترک دی‌متیا به‌طور شایان توجهی به مدول آمیزه بستگی دارد. شکل ۸ اثر اضافه‌کردن مرحله‌ای SP AL از ۱ phr تا ۵ phr را بر رفتار سایش آمیزه لاستیکی نشان می‌دهد. کاهش مقدار سایش (بهبود مقاومت سایشی) تا ۳ phr از SP AL محسوس است که قابل پیش‌بینی نیز بود. زیرا همزمان مدول و رشد ترک بهبودیافته و بر اساس مدل Fukahori باید سایش بهبود یابد [۱۶-۱۴]. در ۵ phr رفتار متفاوتی دیده شده و سایش آمیخته زیاد شد. به‌نظر می‌رسد، کاهش شایان توجه چگالی اتصال عرضی و افت مدول عامل اصلی این رفتار است. شکل ۹ اثر افزودن پودر SP AL بر نیروی پارگی آمیزه لاستیکی را نشان می‌دهد. در همه شرایط کاهش نیروی پارگی دیده می‌شود که تنها اثر منفی پودر SP AL بر خواص مکانیکی است.



شکل ۶- اثر SP AL بر سختی و جهندگی آمیزه لاستیکی.

Fig. 6. Effect of SP AL on hardness and resilience of rubber compound.



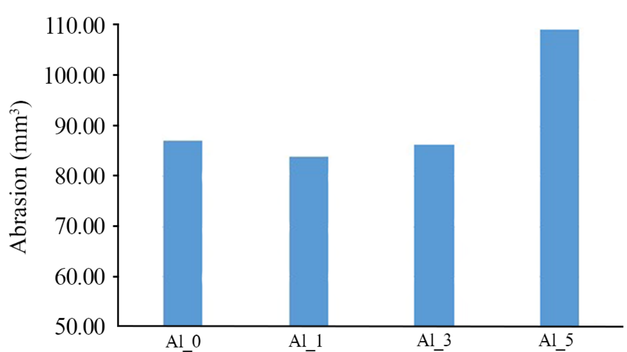
شکل ۷- اثر SP AL بر رفتار رشد ترک دی‌متیای آمیزه لاستیکی.

Fig. 7. Effect of SP AL on DeMatia crack growth behavior of rubber compound.

در ۵ phr از SP AL مقاومت پارگی بهتر از ۱ و ۳ phr بود.

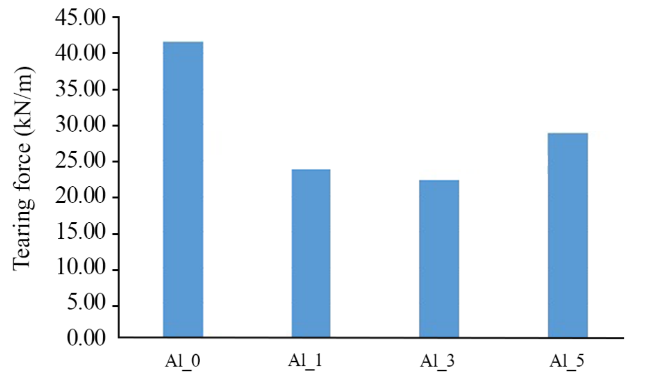
رفتار رسانندگی گرمایی

شکل ۱۰ تغییرات دمایی در مرکز نمونه‌های بررسی شده را نشان می‌دهد. در این شکل، نقاط مجزا مربوط به داده‌های تجربی و خطوط مربوط به مدل بوده که با شبیه‌سازی در محیط Abaqus به‌دست آمده است. انتقال گرمای شایان توجهی در آمیخته دارای ۱ و ۳ phr از پودر SP AL دیده می‌شود. آمیزه لاستیکی دماهای بیشتری را با ۱ و ۳ phr از SP AL نشان می‌دهد. در جدول ۳ نتایج محاسبه ضریب نفوذپذیری گرمایی آمیزه‌ها ارائه شده که از راه شبیه‌سازی با نرم‌افزار Abaqus و نیمرخ دمایی تجربی به‌دست آمده است. مقادیر به‌دست آمده در محدوده ضریب نفوذپذیری گرمایی آمیزه‌های لاستیکی است [۱]. افزایش شایان توجه ضریب نفوذپذیری گرمایی آمیزه‌ها با وجود پودر SP AL دیده می‌شود. این ضریب با افزایش ۱ و ۳ phr از پودر SP AL افزایش و سپس در مقادیر بیشتر رفتار کاهشی دارد، به‌طوری



شکل ۸- اثر SP AL بر سایش DIN آمیزه لاستیکی.

Fig. 8. Effect of SP AL on DIN abrasion of rubber compound.

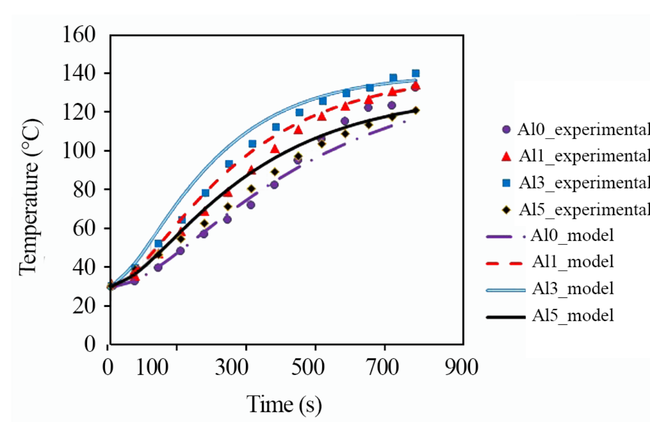


شکل ۹- اثر SP AL بر نیروی پارگی آمیزه لاستیکی.

Fig. 9. Effect of SP AL on tearing force of rubber compound.

که در ۵ phr از SP AL بهبود کمتری در رفتار رسانندگی گرمایی آمیزه دیده می‌شود. اثر بهبوددهندگی رسانندگی گرمایی ترکیبات مشابه با پودر استفاده‌شده در این پژوهش در تعدادی مرجع گزارش شده است [۴،۹].

Wang و همکاران [۹] اثر استفاده از نانوذرات آلومینیم اکسید (آلومینا) بر خواص رسانندگی گرمایی لاستیک EPDM را مطالعه کرده و آثار بهبوددهندگی آن‌ها را گزارش کردند. برای ارتقای پخش نانوذرات از عامل اتصال سیلانی استفاده شد که این آثار طی مطالعات آتی گزارش می‌شود. نتایج این مطالعه حاکی از قابلیت زیاد پودر SP AL برای بهبود ضریب نفوذ گرمایی آمیزه لاستیکی است. Guo و همکاران [۱۷] در مقاله مروری خود اظهار کردند، استفاده از پرکننده هیبریدی (دو یا چند پرکننده در کنار هم) اثر هم‌افزایی شایان توجهی بر افزایش رسانندگی گرمایی پلیمر دارد. در این مقاله اشاره شد، وجود ذرات نانوآلومینا در کنار پرکننده‌های درشت‌تر باعث افزایش شایان توجه



شکل ۱۰- نیمرخ دما-زمان در مرکز نمونه لاستیکی درون حمام روغن برای نمونه‌های لاستیکی.

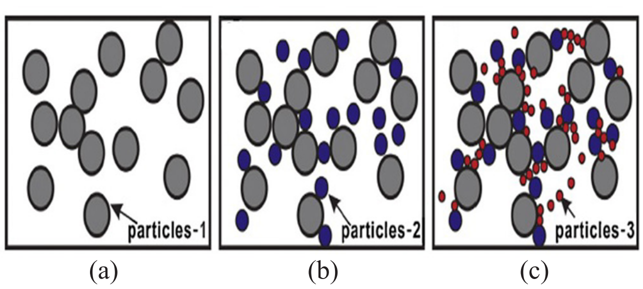
Fig. 10. Temperature-time profile in center of rubber sample in oil bath for rubber samples.

جدول ۳- ضریب نفوذپذیری گرمایی محاسبه‌شده از نرم‌افزار Abaqus (مدل‌های به‌دست آمده با این ضرایب در شکل ۱۰ آمده است).

Table 3. Heat diffusivity coefficients calculated from Abaqus software (the models are presented in Fig. 10).

Compound code	$\alpha \times 10^7$ (m^2/s)
Al_0	1.19
Al_1	1.90
Al_3	2.45
Al_5	1.72

رسانندگی گرمایی کامپوزیت می‌شود. ذرات ریزتر قابلیت قرارگرفتن در میان ذرات درشت‌تر را دارند تا مسیر رسانندگی گرمایی را یکنواخت کنند (شکل ۱۱). طبق نتایج مطالعات سایر نویسندگان نظیر Mu و همکاران [۱۸] که پیش‌تر اشاره شد، با استفاده از سه نوع روی اکسید با اندازه‌های مختلف، در نسبتی مشخص، ساختارهای چگال و فشرده‌ای در شبکه پلیمر حاصل شد که در شکل ۱۱ (c) سازوکار انتقال در مجاورت سه ذره با ابعاد مختلف نیز آمده است [۱۷]. بدین ترتیب با کاهش مقاومت در برابر انتقال گرما بین پرکننده‌های مجاور به هم، انتقال فونون (phonon transfer) در کامپوزیت آسان می‌شود و ضریب رسانندگی گرمایی آمیزه افزایش می‌یابد. پدیده انتقال فونون همان‌طور که Tsekmes و همکاران [۱۹] و سایر نویسندگان [۱۷] بیان کردند، در واقع سازوکار اصلی رسانندگی گرمایی در اغلب پلیمرهاست. در واقع فونون‌ها، انرژی گرمایی را از راه برهم‌کنش با یکدیگر و با ذرات زیراتمی (subatomic) انتقال می‌دهند، نقص‌های شبکه پلیمر نظیر خلل‌وفرج، ناخالصی و چیدمان نامناسب ذرات



شکل ۱۱- تصویر کلی از مدل‌های رسانندگی گرمایی در کامپوزیت‌های دارای: (a) یک پرکننده (b) دو پرکننده هیبریدی و (c) سه پرکننده هیبریدی با اندازه‌های مختلف [۱۷].

Fig. 11. Schematic illustration of the heat conductivity models in composites containing: (a) single filler, (b) two hybrid fillers, and (c) three hybrid fillers with different sizes [17].

پرکننده به ناهمگونی‌هایی (anharmonicities) منجر می‌شود که نتیجه آن پدیده پراش یا پراکندگی فونون است. نتایج مقاله حاضر دلالت بر این دارد که وجود مؤثر ذرات SP AL در کنار دوده در آمیزه مطالعه‌شده انتقال فونون را در شبکه لاستیکی آسان کرده است.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، ترکیب دارای آلومینای تولیدشده با روش پیرولیز افشانه‌ای به‌عنوان ماده‌ای با قابلیت زیاد برای استفاده در آمیزه لاستیکی تایر معرفی شده است. پودر استفاده‌شده ضریب نفوذپذیری گرمایی آمیزه لاستیکی را بهبود داد. همچنین، خواص مقاومت در برابر رشد ترک دی‌متیا بهبود یافت. سایر خواص کلیدی به‌جز مقاومت پارگی نسبت به نمونه بدون پودر تغییر محسوسی نکرد. با توجه به ماهیت اسیدی این ماده و اثر منفی آن بر سامانه پخت لازم است، این موضوع بررسی شود که آیا وجود این ذرات در آمیزه لاستیکی که از یک سو بر سینتیک پخت اثر منفی دارند و از سوی دیگر بر رسانندگی گرمایی اثر مثبت دارند، می‌تواند بر کاهش زمان پخت تایر یاری‌رسان باشد یا خیر؟ که این موضوع در دست بررسی است.

قدردانی

از مدیریت محترم عامل شرکت کویر تایر برای حمایت از فعالیت‌های پژوهشی تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Ghoreishy M.H.R. and Abbassi-Sourki F., The Molecular Structure of SBR and Filler Type Effects on Thermal Diffusivity of SBR/BR Compounds Used in Tire Tread, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),* **30**, 139-149, 2017.
2. Sircar A.K. and Wells J.L., Thermal Conductivity of Elastomer Vulcanizates by Differential Scanning Calorimetry, *Rubber Chem. Technol*., **55**, 191-207,1981.
3. Vinod V.S., Siby V., and Baby K., Degradation Behaviour of Natural Rubber–Aluminium Powder Composites: Effect of Heat, Ozone and High Energy Radiation, *Polym. Degrad. Stab*., **75**, 405-412, 2002.
4. Vinod V.S., Varghese S., and Kuriakose B., Properties of Aluminum Powder Filled Styrene Butadiene Rubber Composites, *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **55**, 512-517, 2002.
5. Zhang Q., Tian M., Wu Y., Lin G., and Zhang L., Effect of Particle Size on the Properties of $Mg(OH)_2$-Filled Rubber Composites, *J. Appl. Polym. Sci*., **94**, 2341-2346, 2004.
6. Karger-Kocsis J. and Wu C.M., Thermoset Rubber/Layered Silicate Nanocomposites. Status and Future Trends, *Polym. Eng. Sci*., **44**, 1083-1093, 2004.
7. Bokobza L., Multiwall Carbon Nanotube Elastomeric Composites: A Review, *Polymer*, **48**, 4907-4920, 2007.
8. Wang Z., Lu Y., Liu J., Dang Z., and Zhang L., Preparation of Nano-Zinc Oxide/EPDM Composites with Both Good Thermal Conductivity and Mechanical Properties, *J. Appl. Polym. Sci*., **119**, 1144-1155, 2011
9. Wang Z.H., Lu Y.L., Liu J., Dang Z.M., Zhang L.Q., and Wang W., Preparation of Nanoalumina/EPDM Composites with Good Performance in Thermal Conductivity and Mechanical Properties, *Polym. Adv. Technol*., **22**, 2302-2310, 2011.
10. Roy K., Jatejarungwong C., and Potiyaraj P., Development of Highly Reinforced Maleated Natural Rubber Nanocomposites Based on Sol–Gel-Derived Nano Alumina, *J. Appl. Polym. Sci*., **135**, 46248-46257, 2018.
11. Teena T., Ayswarya E.P., and Eby T.T., Nano Alumina as Reinforcement in Natural Rubber Composites, *Int. J. Innovat. Res. Sci. Eng. Technol*., **21**, 2365-2370, 2013.
12. Martin M.I., Gomez L.S., Milosevic O., and Rabanal M.E., Nanostructured Alumina Particles Synthesized by the Spray Pyrolysis Method: Microstructural and Morphological Analyses, *Ceram. Int*., **36**,767-772, 2010.
13. Liu C., Liu Y., Ma Q., and He H., Mesoporous Transition Alumina with Uniform Pore Structure Synthesized by Alumisol Spray Pyrolysis, *Chem. Eng. J*., **163**, 133-142 , 2010.
14. Shiva M. and Arianejad M., Water Jet Rubber Powder in Passenger Tyre Tread Formulation, *lran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 111-127, 2018.
15. Shiva M., Hadadi A.H., Nakhaei A., and Varasteh H., Study of Abrasion of Rubber Materials by Experimental Design, Response Surface and Artificial Neural Network Modeling, *lran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 197-209, 2015.

16. Fukahori Y. and Yamazaki H., Mechanism of Rubber Abrasion, Part 3: How is Friction Linked to Fracture in Rubber Abrasion, *Wear*, **188**, 19-26, 1995.
17. Guo B., Tang Z., and Zhang L., Transport Performance in Novel Elastomer Nanocomposites: Mechanism, Design and Control, *Prog. Polym. Sci*., **61**, 29-66, 2016.
18. Mu Q., Feng S., and Diao G., Thermal Conductivity of Silicone Rubber Filled with ZnO, *Polym. Compos*., **28**, 125-130, 2007.
19. Tsekmes I.A., Kochetov R., Morshuis P.H.F., and Smit J.J., Thermal Conductivity of Polymeric Composites: A Review, *IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, Bologna, Italy, June 30-July 4, 2013.