



مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال بیست و یکم، شماره ۴،

صفحه ۳۳۹-۳۴۷، ۱۳۸۷

ISSN : 1016-3255

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

مهدیه احمدی، فرهنگ عباسی\*، حسین قره باغی تازه کند

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

دریافت: ۰۷/۰۷/۰۷، پذیرش: ۰۷/۰۷/۰۸

## چکیده

سیلیکات‌های لایه‌ای اصلاح شده با زنجیره‌های آلی (خاک رس اصلاح شده) به دلیل ساختار لایه‌ای، در صورت پراکنش خوب، می‌توانند سبب بهبود قابل توجه خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها شوند. در این پژوهش، برای بهبود خواص آمیزه رویه تایر، از سامانه پرکنندۀ هیبریدی کلویزیت ۱۵A و دوده استفاده شد. رفتار آمیزه‌ها با اندازه‌گیری خواص پخت، آزمون‌های کشش، سایش و مقاومت در برابر شد ترک بررسی شد. برای بررسی مقدار پراکنش لایه‌های رس در بستر آمیزه از بررسی الگوهای XRD و میکروسکوپی الکترونی عبوری استفاده شد. نتایج نشان دادند که بهبود در خواصی چون استحکام کششی، ازدیاد طول تاپارگی و مقاومت پارگی با جای‌گزینی ۵ قسمت وزنی دوده با خاک رس اصلاح شده به دست می‌آید. با وجود این، بهبود در خواصی چون مدول و مقاومت سایشی با جای‌گزینی ۲ قسمت وزنی دوده با خاک رس اصلاح شده به دست می‌آید. بنابراین خواص بهینه مورد نیاز برای آمیزه رویه تایر با جای‌گزینی ۲ قسمت وزنی دوده با خاک رس اصلاح شده حاصل می‌شود. هم‌چنان، نتایج به دست آمده نشان دادند که با تغییر شرایط اختلاط و دادن زمان کافی پس از اختلاط آمیزه برای ایجاد پراکنش بهتر لایه‌های رس، بهبود در خواص مکانیکی و سایشی نمونه‌ها مشاهده شد. الگوهای XRD و تصاویر TEM نشان دادند که با تغییر شرایط اختلاط و دادن زمان پس از اختلاط آمیزه، فاصله بین صفحات خاک رس اصلاح شده از ۵/۵ nm به ۱۳/۵ nm افزایش یافته است.

## واژه‌های کلیدی

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

\*مسئول مکاتبات، پیام نگار:

f.abbasi@sut.ac.ir

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

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

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

Received 15 April 2008; accepted 15 October 2008

## Abstract

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

## Key Words

tire tread, organoclay,  
carbon black, morphology,  
abrasion

(\*) To whom correspondence should be addressed.

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

## مقدمه

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

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

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

با توجه به محدودیت‌های موجود در صنعت لاستیک، سه روش برای تهیه نانوکامپوریت لاستیک - خاک رس اصلاح شده پیشنهاد شده است که عبارتند از: تهیه نانوکامپوزیت از لاتکس لاستیکی، تهیه نانوکامپوزیت لایه‌ای خاک رس اصلاح شده با حلال‌های آلی و تهیه نانوکامپوزیت لایه‌ای خاک رس اصلاح شده به روش مکانیکی. در پژوهش‌های انجام شده به طور کلی، نقش خاک رس اصلاح شده به تنهایی در آمیزه بررسی شده است. در این پژوهش، اثر مقادیر کم پرکننده خاک رس اصلاح شده کلوویزیت ۱۵A (cloisite 15A) به شکل هیبریدی در کنار مقادیر زیاد دوده در آمیزه‌های رویه تایپ بررسی شد. آمیزه‌ها روی آسیاب دوغلتکی و به روش مکانیکی تهیه شدند و خواص آمیزه‌های رویه تایپ با جای گزینی درصدهای متفاوتی از دوده با کلوویزیت ۱۵A (تا ۱۰ قسمت وزنی) بررسی شد. هم‌چنین، مقدار پراکنش خاک رس اصلاح شده در آمیزه‌ها به کمک الگوهای پراش پرتوX و تصاویر TEM مطالعه شد.

## تجربی

### مواد

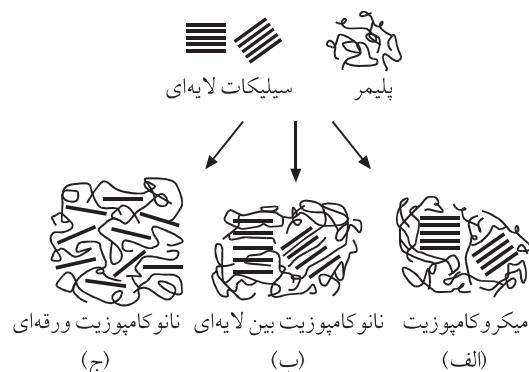
SBR1712 SBR مورد استفاده برای آمیزه‌های رویه تایپ از نوع ۱۷۱۲ محصول شرکت Lanxess فرانسه بود. دوده‌ها از نوع N234 و N330 محصول شرکت کرین ایران بودند. خاک رس اصلاح شده مورد استفاده از نوع کلوویزیت ۱۵A و محصول کشور آمریکا بود. روغن آروماتیک به عنوان نرم کننده از شرکت نفت بهران و سامانه پخت شامل گوگرد معمولی از شرکت تایبان پودر، شتاب دهنده سیکلوهگزیل بنزوئیازول سولفونامید (CBS) از شرکت Neocil هند، فعال‌ساز روی اکسید از شرکت پارس اکسید ایران و استئارینیک اسید از شرکت Acid Chem مالزی تهیه شد. ضد اوزون n-ایزوپروپیل-n-فنیل-p-فنیل دی‌آمین

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

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

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

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

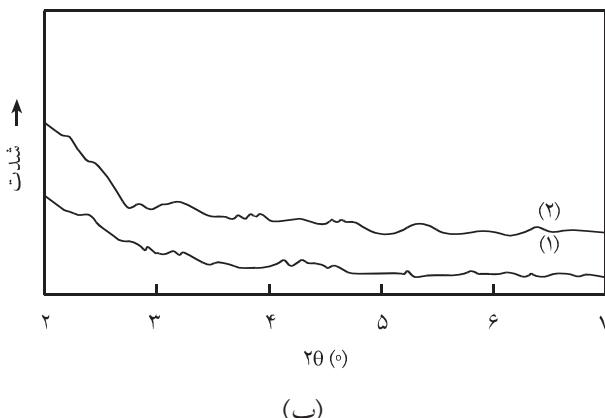
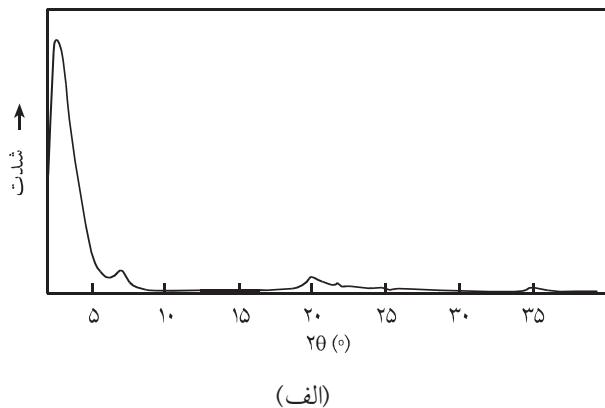


شکل ۱- اشکال مختلف قرار گرفتن لایه‌های سیلیکاتی در زمینه پلیمری [۱].

جدول ۲ - فرمول بندی آمیزه های رویه تایر.

مقدار (phr)	اجزا	مقدار (phr)	اجزا
۱/۲	آنوكس HB	۱۰۰	SBR 1712
۷/۹۵	آکتی پلاست	۵۲/۸	N234 دوده
۷/۲۵	کورزین	۱۵/۶۴	N330 دوده
۷/۲	ریوواکس	متغیر (۰، ۳، ۵، ۷، ۱۰)	کلویزیت ۱۵A
۷/۲	IPPD	۴/۷	روی اکسید
۷/۲	CBS	۷/۴	استئاریک اسید
۱/۸	گوگرد	۱۰/۲	روغن آروماتیک

زوایای کمتر جایه جا شده است که نشان دهنده افزایش فاصله بین لایه های خاک رس است. از سوی دیگر، تصاویر TEM نمونه های پر شده با ۳ phr کلویزیت ۱۵A، که با روش دوم تهیه شده اند (شکل ۳ الف) (شکل ۳ الف)



شکل ۲ - الگوهای XRD: (الف) نمونه کلویزیت ۱۵A و (ب) آمیزه های پر شده با ۳ phr کلویزیت ۱۵A (آمیزه ۱ به روش اول و آمیزه ۲ به روش دوم تهیه شده است).

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

### دستگاه ها

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

### روش ها

نمونه ها روی آسیاب دوغلتکی و مطابق جدول ۱ به دو روش تهیه شدند. دمای پخت  $145^{\circ}\text{C}$  و زمان پخت نمونه ها بر اساس نتایج آزمون رئومتری معین شد. فرمول بندی آمیزه های مورد مطالعه در جدول ۲ آورده شده است. آزمون های رئومتری، مقاومت پارگی و سایش به ترتیب مطابق با استانداردهای ASTM D 624، ASTM D 2084 و ISO 4649 انجام شد.

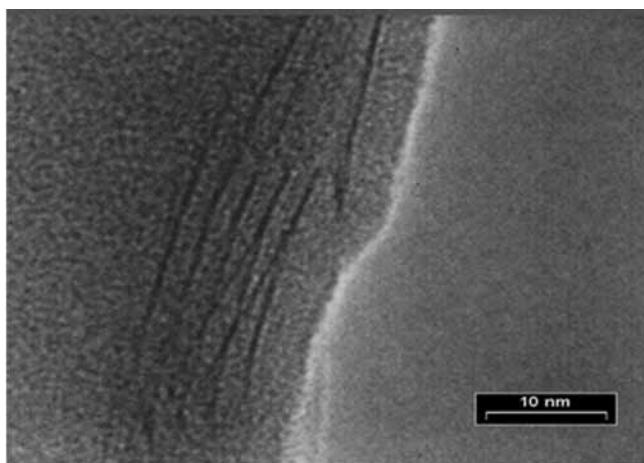
### نتایج و بحث

شکل شناسی آمیزه های پخت شده با الگوهای XRD و تصاویر TEM با توجه به الگوهای XRD (شکل ۲)، یک مشخصی که نمونه کلویزیت ۱۵A در زاویه  $2\theta = 2\theta / 8$  درجه نشان می دهد، در الگوی مربوط به آمیزه های پرشده با کلویزیت ۱۵A تهیه شده با هر دو روش، به سمت

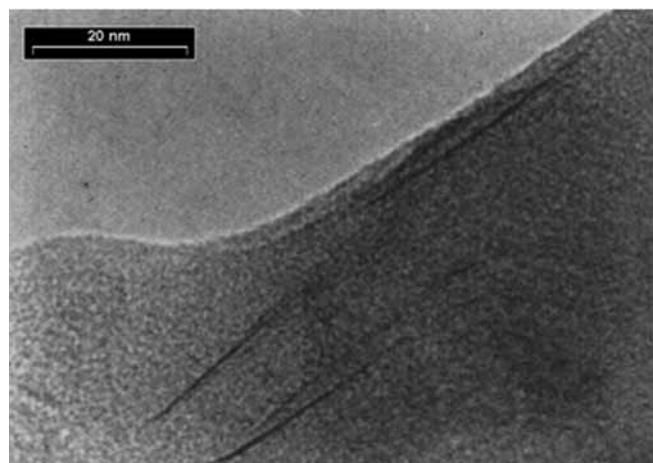
جدول ۱ - روش های تهیه آمیزه ها روی آسیاب دوغلتکی.

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

\* آمیزه به مدت ۲۴ h نگه داری شد.



(ب)



(الف)

شکل ۳- تصاویر TEM دو نمونه از آمیزه های پرشده با ۱۵A کلویزیت ۳ phr تهیه شده به: (الف) روش دوم و (ب) روش اول.

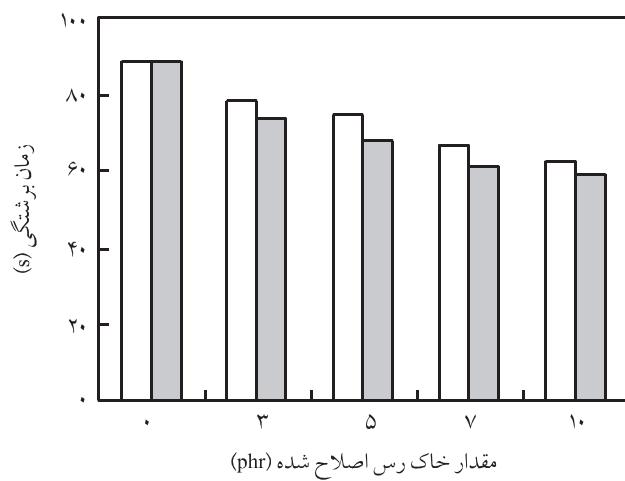
داشته و در ۱۰ قسمت وزنی کمی افزایش می یابد. با این وجود، حتی زمان پخت آمیزه الاستومری دارای ۱۰ قسمت وزنی خاک رس اصلاح شده از نمونه بدون خاک رس کمتر است. هم چنین، در تمام مراحل با افزودن کلویزیت ۱۵A به آمیزه الاستومری، زمان برشتگی کاهش می یابد. از سوی دیگر، در صورت نگه داری مخلوط لاستیک - خاک رس اصلاح شده به مدت ۲۴ h پس از تهیه (روش دوم)، مقدار کاهش زمان برشتگی و پخت در درصد های یکسان از خاک رس اصلاح شده، در مقایسه با نمونه های تهیه شده با روش اول اندکی بیشتر است (جدول ۳).

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

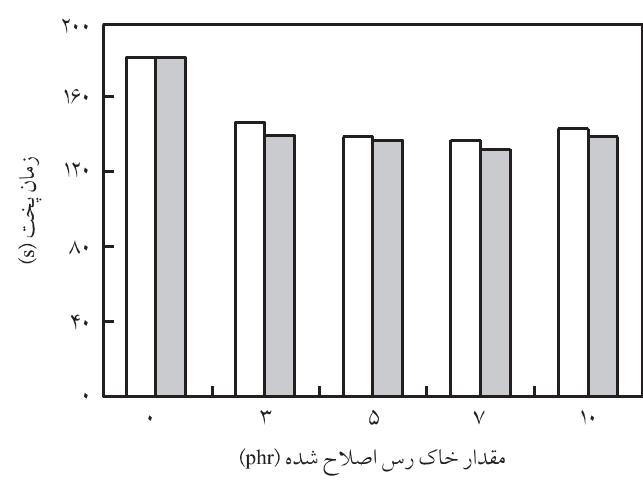
نشان می دهد که فاصله بین لایه های خاک رس از حدود ۵/۵ به ۵ nm<sup>۱۳</sup> افزایش یافته که بیان گر بهبود پراکنش لایه های رس در آمیزه است. می توان فرض کرد که پراکنش لایه های رس در آمیزه به شکل بین لایه ای است. در حالی که در نمونه های تهیه شده با روش اول (شکل ۳ ب)، فاصله بین لایه های رس در حدود چند نانومتر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

#### خواص پخت

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



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



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

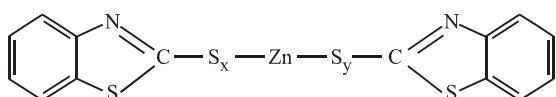
جدول ۳- نتایج آزمون های رئومتری و اندازه گیری خواص فیزیکی - مکانیکی آمیزه های تهیه شده به دو روش اختلاط.

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

سرعت بخشیدن به تشکیل هیدرژن سولفید، سامانه پخت را فعال می کند. بنابراین، نقش کاتالیزور را دارند [۷]. از طرفی در کلویزیت ۱۵A، این اثر سرعت بخشی، به طور عمدۀ مربوط به گروه های آمینی است. یعنی گروه های آمینی با ایجاد ترکیبات واسطه، بازده شتاب دهنده را به مقدار زیادی افزایش می دهند. این گروه های عاملی در طول دوره القا، در واکنش پخت شرکت می کنند. شتاب دهنده های سولفونامیدی و مرکاپتانی همراه با گوگرد در این مرحله ماده واسطه فعال (ساختار ۱) تشکیل می دهند که می تواند با آمین ها واکنش داده و کی لیت نشان داده شده در ساختار ۲ را به وجود آورد. هر لیگاند بیان گریک گروه آمینی است. این کی لیت ها بسیار فعال تر از شتاب دهنده اولیه هستند [۸]. با توجه به کاهش بیشتر زمان های برشتگی و پخت در نمونه های تهیه شده با روش دوم، به نظر می رسد لایه های رس در این نمونه ها بهتر پراکنده شده و سطح بیشتری از پرکننده در معرض لاستیک قرار گرفته است. بنابراین، هم مقدار برهم کنش پلیمر - پرکننده افزایش یافته و هم سرعت واکنش پخت بیشتر شده است.

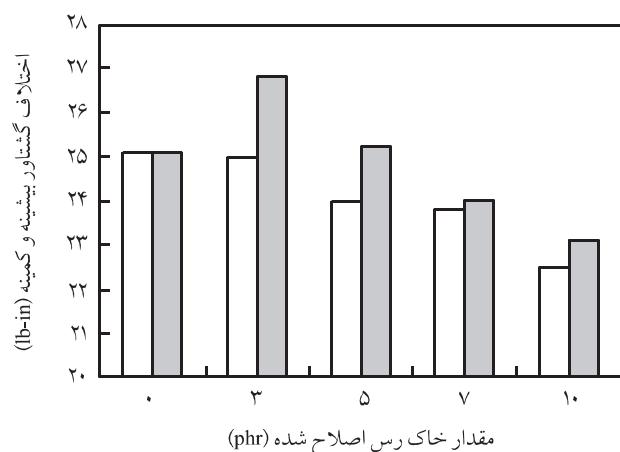
### خواص فیزیکی و مکانیکی

تغییر مدول الاستومرها پس از اضافه کردن پرکننده به دلیل تقویت کننده هایدرو دینامیکی ناشی از افزایش ذرات جامد پرکننده به داخل زمینه پلیمری است. این اثر هیدرو دینامیکی به طور عمدۀ به دو



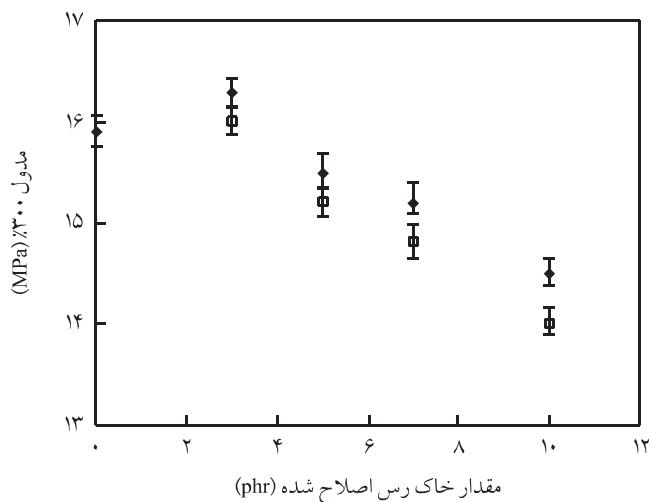
ساختار ۱- ترکیب واسطه به وجود آمده در طول دوره القا [۸].

گشتاور کمینه) به وسیله رئومتر نشان می دهد که اختلاف گشتاور برای نمونه های تهیه شده به روش اول، تا ۳ قسمت وزنی جای گزینی دوده با خاک رس اصلاح شده تقریباً ثابت و پس از آن به آرامی کاهش یافته است. با وجود این در نمونه های تهیه شده به روش دوم، تا ۳ قسمت وزنی جای گزینی دوده با خاک رس اصلاح شده مقدار اختلاف گشتاور افزایش نسبتاً قابل ملاحظه ای می باشد و سپس کاهش نشان می دهد. هم چنین، مقدار اختلاف گشتاور برای نمونه های تهیه شده به روش دوم در تمام ترکیب درصد ها از نمونه های تهیه شده به روش اول بیشتر است (شکل ۶). دوده های مورد استفاده در صنعت لاستیک قادرند حتی در غیاب شتاب دهنده، گشاش حلقه های S<sub>8</sub> را انجام دهند. هم چنین این دوده ها با شکستن پیوند S-N شتاب دهنده های سولفونامیدی و هم چنین با

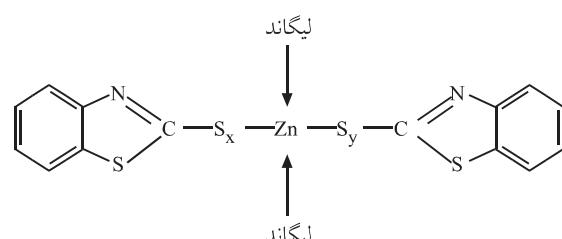


شکل ۶- اثر شرایط اختلاط و جای گزینی دوده با خاک رس اصلاح شده بر اختلاف گشتاور نمونه های تهیه شده به: (□) روش اول و (■) روش دوم.

تقویت کنندگی شناخته می شود به طوری که در یک مجموعه از آزمون های پخت، زمان پختی را که به حداقل استحکام کششی منجر شود، اغلب به عنوان زمان پخت بهینه می شناسند [٧]. همان طور که در شکل ٧ نشان داده شده، مدول کششی با جای گزینی ۳ قسمت وزنی دوده با کلوویزیت ۱۵A، ابتدا کمی افزایش و سپس کاهش می یابد. این نتایج نشان می دهد که بعد از جای گزینی ۳ قسمت وزنی دوده با افزایش کلوویزیت ۱۵A به دلیل عدم پراکنش مناسب، این ذرات صرفاً به عنوان پرکننده معمولی عمل می کنند. این در حالی است که استحکام کششی تا ۵ قسمت وزنی جای گزینی دوده با کلوویزیت ۱۵A افزایش و پس از آن کاهش می یابد (شکل ٨). از دیاد طول تا پارگی (برای نمونه های تهیه شده با هر دو روش) نیز با جای گزینی خاک رس اصلاح شده تا ۱۰ قسمت وزنی به جای دوده افزایش می یابد. با این حال، از دیاد طول تا پارگی با جای گزینی دوده با کلوویزیت ۱۵A، در ۵ قسمت وزنی کلوویزیت ۱۵A از یک نقطه بیشینه عبور می کند (شکل ٩). در صورت پراکنش بهتر لایه های کلوویزیت ۱۵A در آمیزه الاستومری، برهم کشنس لاستیک - پرکننده می تواند سهم قابل ملاحظه ای در افزایش استحکام پارگی داشته باشد. با وجود افزایش مقاومت پارگی تا ۱۰ قسمت وزنی جای گزینی دوده با کلوویزیت ۱۵A (شکل ١٠)، باز هم روند به شکل افزایش تا ۵ قسمت وزنی و سپس کمی کاهش است. افزایش اندک کشسانی کائوچوی SBR باعث می شود، انرژی اعمال شده به کائوچو از راه اتلاف پس مانده های گرمایی فرایندهای بازگشت ناپذیر، کمتر مصرف شود، اما به دلیل برهم کش های قوی، تحمل پیوندهای موجود در سطح شکست در برابر تنش های اعمال شده در محل پارگی



شکل ٧- تغییرات مدول نمونه های تهیه شده به: (□) روش اول و (◆) روش دوم.



ساختر ٢- کی لیت به وجود آمده با گروه های آمینی [٨].

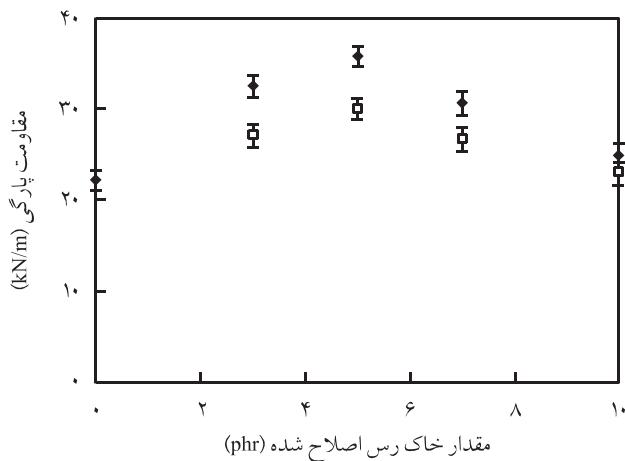
عامل کسر حجمی مؤثر پرکننده و ضریب شکلی (shape factor) وابسته است. ضریب شکلی به نسبت طولی ترین بعد پرکننده به کوتاه ترین بعد آن گفته می شود [٧].

خاک رس اصلاح شده نسبت به پرکننده های کروی در حالتی که به خوبی بین لایه ای و ورقه ای شوند، ضریب شکلی بیشتری نشان می دهد. از سوی دیگر، پس از اختلاط کامل کلوویزیت ۱۵A با الاستومر، زنجیرهای الاستومری در بین صفحات سیلیکاتی به دام می افتدند و سهم کائوچوی حبس شده و نامتحرك، افزایش می یابد. این بخش از زنجیرهای به دام افتاده، نقش پرکننده را ایفا می کنند و در نتیجه کسر حجمی مؤثر پرکننده افزایش می یابد.

نکته دیگر این که اگر خاک رس اصلاح شده در زمینه پلیمری به خوبی بین لایه ای و ورقه ای شوند، فاصله بین لایه ای در لایه های سیلیکاتی افزایش یافته و زنجیرهای لاستیکی در بین لایه های بیشتر و بهتر نفوذ می کنند. در نتیجه مقدار برهم کش پلیمر با صفحات سیلیکاتی افزایش می یابد [٨-١٠].

نظیره های مختلفی که تاکنون درباره افزایش استحکام کششی شبکه پلیمری بیان شده اند، نشان می دهد که استحکام کششی آمیزه با شاخص های مولکولی مثل وزن مولکولی اولیه، وزن مولکولی بین پیوندهای عرضی، آرایش یافتگی مولکولی و قابلیت تبلور القایی با کشش، در ارتباط است.

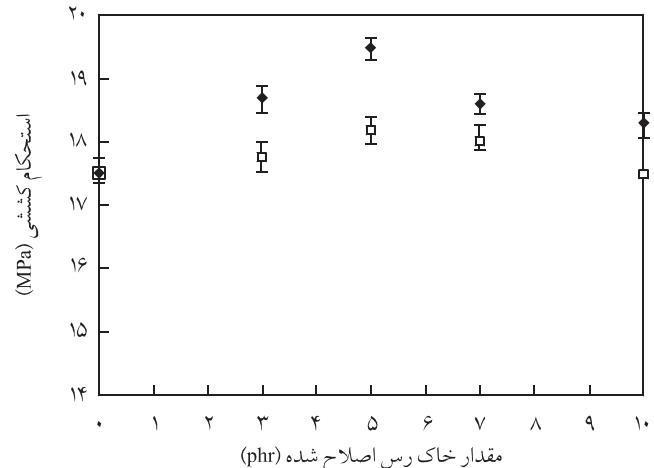
نتیجه نظریه بوجچی و نظریه های بعدی این است که استحکام کششی با افزایش چگالی پیوندهای عرضی از مقداری بیشینه عبور می کند. در ابتدا افزایش چگالی پیوندهای عرضی باعث افزایش استحکام کششی می شود، ولی با افزایش بیشتر پیوندهای عرضی، بخش های مربوط به زنجیرهای پلیمری در شبکه پخت شده به اندازه ای کوتاه می شوند که توزیع بار و تنش روی شبکه ناهمگن می شود و ممکن است تعدادی از زنجیرهای کوچک زیر تنش بسیار زیادی قرار گیرند و در نتیجه استحکام کششی کاهش می یابد. نقش پرکننده تقویت کننده تقسیم بار و تنش اعمال شده به طور نسبتاً یکسان در کل شبکه است. به طور کلی، افزایش استحکام کششی آمیزه به کمک پرکننده به عنوان معیاری از



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

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

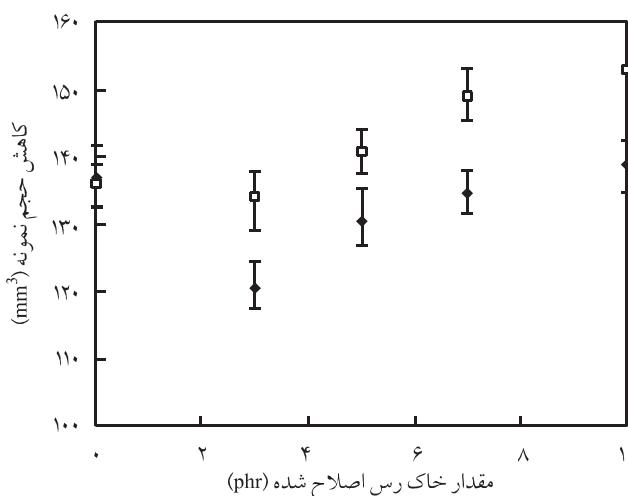
مقاومت سایشی به شکل مقاومت در برابر از بین رفتن تدریجی سطح یک آمیزه الاستومری در تماس با سطحی زبر تعریف می شود. سایش دارای ساز و کارهای متنوع و پیچیده ای است. اعمال بار مکانیکی به شکل کار اصطکاکی به عنوان عامل سایش مکانیکی الاستومر شناخته شده است [۱۱]. گروشن و شامالاخ [۱۲] معتقد بودند سایش یعنی کاهش حجم به ازای واحد کار اصطکاکی و با عکس انرژی شکست ارتباط دارد. تلاش های زیادی نیز در جهت یافتن ارتباطی میان ساز و کار



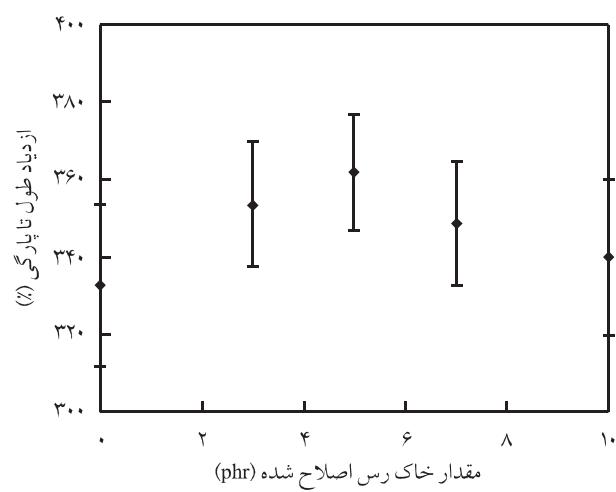
شکل ۸ - تغییرات استحکام کششی نمونه های تهیه شده به: (□) روش اول و (◆) روش دوم.

بیشتر می شود.

بنابراین به نظر می رسد، ساز و کار حاکم بر مقاومت پارگی، اتصال پس ماندهای گرمایی به دلیل پراکنش مناسب لایه های کلویزیت A، تشکیل ساختارهای ویژه (ساختار بین لایه ای) در آمیزه (که باعث افزایش مقدار برهم کنش بین پرکننده و پلیمر می شود) و هم چنین قابلیت بازآرایی صفحات سیلیکاتی بعد از اعمال تنش (در صورت ایجاد یک پراکنش مناسب) در یک جهت است. در ترکیب درصدهای بیش از ۵ قسمت وزنی، به دلیل پراکنش نامناسب تر پرکننده در آمیزه، این ساز و کار ضعیفتر عمل می کند [۶]. هر چند که تغییرات موجود در نتایج مربوط به شکل های ۷ تا ۱۰ می تواند مربوط به اثر شرایط اختلاط در



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



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

پخت و خواص مکانیکی آمیزه رویه تایر، بررسی شده است. در آمیزه رویه تایر، بیشترین مدول و استحکام کششی در نمونه پرشده با ۳ قسمت وزنی، بیشترین مقاومت پارگی و ازدیاد طول تا پارگی در ۵ قسمت وزنی جای گزینی دوده با کلویزیت ۱۵A و بیشترین مقاومت سایشی در ۳ قسمت وزنی جای گزینی دوده با کلویزیت ۱۵A مشاهده شد. با تغییر شرایط اختلاط و دادن زمان لازم برای ایجاد پراکنش بهتر در لایه‌های رس، نتایج بهتری در خواص مکانیکی و سایشی نمونه مشاهده شد. با توجه به تصاویر TEM و الگوهای XRD، می‌توان نتیجه گرفت که نظم و موازی بودن لایه‌ها و دسته‌های رس تا حدودی از بین رفته است، ولی با توجه به این که تغییر خواص خیلی زیاد و در حد تغییر خواص در نانوکامپوزیت‌ها نبوده است، شاید بتوان گفت که پراکندگی کلویزیت ۱۵A بیشتر به شکل دسته‌ای بوده است و در نمونه‌ای که اختلاط به روش دوم انجام شده است، لایه‌های رس به مقدار کم بین لایه‌ای شده‌اند. عدم پراکنش مناسب می‌تواند به وجود مقدار زیاد دوده در آمیزه رویه تایر نسبت داده شود.

سایش و انژی شکست آمیزه الاستومری انجام شده است [۱۲-۱۴]. در اینجا، مقاومت سایشی آمیزه‌های رویه تایر و اثر افزایش مقدار کلویزیت ۱۵A با کاهش مقدار دوده، به کمک روش عمومی تعیین درصد کاهش حجم نمونه، بررسی شده است:

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

همان‌طور که در شکل ۱۱ نشان داده شده، مقاومت سایشی تا ۳ قسمت وزنی جای گزینی دوده با کلویزیت ۱۵A روند افزایشی دارد و پس از آن کاهش می‌یابد. روند تغییرات مقاومت سایشی نیز برای هر دو روش اختلاط مشابه است، ولی در روش دوم مقدار افزایش مقاومت سایشی برای آمیزه دارای ۳ قسمت وزنی کلویزیت بیشتر از نمونه اول است که این افزایش می‌تواند ناشی از پراکنش بهتر لایه‌های رس در روش دوم اختلاط باشد (جدول ۳).

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر جای گزینی دوده با کلویزیت ۱۵A، روی خواص

## مراجع

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