

Study on the Variations of Molecular Weight and Its Distribution and Micro-structure on Mechanical and Dynamical Properties of CB Reinforced SSBR Compounds Using Different Curing Systems

Mohammad Mahdi Vahedi, Mir Hamid Reza Ghoreishy*, Foroud Abbassi Sourki

Department of Rubber Processing and Engineering, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 22 December 2024, accepted: 16 March 2025

ABSTRACT

Hypothesis: The physical and mechanical as well as the viscoelastic properties of SSBR compounds are strongly dependent on the molecular weight and its distribution, 1,2 vinyl branch, and styrene content, as well as the selected cure system which has been thoroughly studied in this work.

Methods: Three commercial SSBR grades were selected. The GPC technique was used to determine the molecular weight and its distributions. Four conventional sulfur cure systems with two primary and secondary accelerators were chosen and 12 compounds have been prepared with their corresponding test specimens. A series of experiments were conducted including the measurements of the storage and loss moduli of the master compounds, cure properties, mechanical properties (tensile strength, elongation-at-break, modulus and hardness), abrasion resistance, dynamic mechanical thermal analysis (temperature sweep at a constant frequency) and dynamic properties using RPA (strain sweep at constant frequency and temperature).

Findings: Increasing the molecular weight would decrease the Payne effect in master compounds. Rubber compounds with TMTD as the secondary accelerator have higher crosslink density and hardness which have been enhanced with increasing the molecular weight but the abrasion resistance was decreased. A comparison of the mechanical properties between compounds prepared with an identical micro-structure revealed that rubber with a broader molecular weight distribution and longer chains shows better mechanical properties. In addition, the compounds in which the rubber has a higher molecular weight, average polydispersity index, lower glass transition temperature, and lower 1,2 vinyl content showed lower and higher loss factors at 60°C and 0°C, respectively. This indicates that it can be used as a good potential rubber in tire tread.

Keywords:

SSBR,
cure system,
dynamic properties,
molecular weight distribution,
compound

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: M.H.R.Ghoreishy@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Vahedi M.M, Ghoreishy M.H.R., Abbassi Sourki F., Study on the Variations of Molecular Weight and Its Distribution and Micro-structure on Mechanical and Dynamical Properties of CB Reinforced SSBR Compounds Using Different Curing Systems, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 37, 463-477, 2025.

اثر مقدار و توزیع وزن مولکولی و ریزساختار لاستیک استیرن- بوتادیان محلولی بر خواص مکانیکی و دینامیکی آمیزه‌های لاستیکی دوده‌ای با سامانه‌های گوناگون پخت گوگردی

محمد مهدی واحدی، میرحمیدرضا قریشی*، فرود عباسی سورکی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه لاستیک، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۲، پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۲۶

دسترس‌پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و هفتم، شماره ۵،

صفحه ۴۷۷-۴۶۳، ۱۴۰۳

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2025.35625.2364

چکیده

فرضیه: خواص فیزیکی، مکانیکی و اتلافی آمیزه‌های لاستیکی تهیه‌شده از لاستیک استیرن-بوتادیان محلولی (SSBR) تابعی از پارامترهای ساختاری (وزن مولکولی و توزیع آن، درصد شاخه جانبی وینیلی و استیرن) و سامانه پخت است که در این پژوهش دوسویه بررسی می‌شود. **روش‌ها:** سه گونه تجاری لاستیک SSBR انتخاب شدند. وزن مولکولی و توزیع آن‌ها با سوانگاری ژل‌تراوشی (GPC) اندازه‌گیری شد. چهار سامانه پخت دوشتاب‌دهنده‌ای در نظر گرفته شد و در مجموع ۱۲ آمیزه ساخته شده و پس از آن نمونه‌های مربوط تهیه شدند. آزمون‌های لازم روی نمونه‌ها انجام شد که شامل اندازه‌گیری مدول ذخیره و اتلاف آمیزه‌های پایه، خواص پخت، خواص مکانیکی ایستا (استحکام کششی، درصد ازدیاد طول تا پارگی، مدول و سختی)، مقاومت سایشی، خواص دینامیکی با DMTA (رویش گرمایی در کرنش و بسامد ثابت) و RPA (رویش کرنش در دما و بسامد ثابت) بودند.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، افزایش وزن مولکولی موجب کاهش اثر در آمیزه‌های پایه و پخت‌شده می‌شود. آمیزه‌های دارای شتاب‌دهنده تترامتیل تیورام دی‌سولفید (TMTD) چگالی اتصال‌های عرضی و سختی بیشتری دارند که با افزایش وزن مولکولی تشدید می‌شود، اما در مقابل سایش بیشتری نشان می‌دهند. کاهش دمای گذار شیشه‌ای و درصد شاخه جانبی وینیلی نیز موجب بهبود مقاومت سایشی می‌شود. مقایسه بین دو لاستیک با ریزساختارهای تقریباً یکسان نشان داد، لاستیک با توزیع وزن مولکولی پهن‌تر به‌نحوی که شامل زنجیرهایی با طول بیشتر باشد، خواص بهتری دارد. همچنین، آمیزه‌های ساخته‌شده با لاستیک با وزن مولکولی بیشتر و توزیع متوسط و نیز شاخه جانبی وینیلی کمتر دارای کمترین و بیشترین ضریب اتلاف به‌ترتیب در محدود دمایی °C ۶۰ و صفر درجه بوده و نیز با دمای گذار شیشه‌ای کمتری بوده که می‌تواند به‌عنوان لاستیک مناسب برای کاربرد در رویه تاثیر استفاده شود.

واژه‌های کلیدی

لاستیک استیرن-بوتادیان

محلولی،

سامانه پخت،

خواص دینامیکی،

توزیع وزن مولکولی،

آمیزه

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

M.H.R.Ghoreishy@ippi.ac.ir

مقدمه

امروزه استفاده از لاستیک استیرن-بوتادیان محلولی (SSBR) در ساخت و تولید رویه تایرهای کارآمد بسیار مورد توجه قرار گرفته است. لاستیک استیرن-بوتادیان ساخته شده با روش پلیمرشدن امولسیون با سازوکار رادیکالی یا ESBR به طور سنتی در ساخت آمیزه رویه تایر به کار برده می شود. انگیزه اصلی جایگزینی این پلیمر با گونه محلولی آن را می توان به قابلیت روش پلیمرشدن محلولی با سازوکار آنیونی (روش تولید لاستیک استیرن-بوتادیان محلولی) با وجود کنترل پذیری سخت تر و هزینه های بیشتر، در تولید پلیمرهایی با ساختارهای مختلف از لحاظ وزن مولکولی و توزیع آن (macro-structure) و ریزساختار (micro-structure) شامل درصدهای مختلف مونومرها و ایزومرهای آن ها (استیرن، ۳،۱- بوتادیان و ۳،۱- وینیل بوتادیان) نسبت داد. با به کارگیری چنین روشی به راحتی می توان لاستیک های گوناگونی که خواص فیزیکی، مکانیکی و فرایندپذیری متنوعی دارند، تولید و عرضه کرد. به همین دلیل تنوع در ساخت آمیزه های لاستیکی برای استفاده در رویه تایرهای سواری افزایش یافته است و همین نکته نیاز به مطالعه رفتارهای عملکردی و فرایندی این آمیزه ها را روشن می سازد. اگرچه درصد شایان توجهی از این آمیزه ها بر پایه به کارگیری پرکننده سیلیکا یا ترکیب سیلیکا و دوده ساخته می شوند، اما همچنان آمیزه های تمام دوده ای مورد توجه صنایع تایرسازی قرار دارند. بررسی ها و مطالعات تجربی انجام شده توسط گروه پژوهشی حاضر نشان داد، استفاده از سامانه های گوناگون پخت لاستیک در لاستیک های استیرن-بوتادیان با ساختارهای مختلف سبب تولید آمیزه هایی با خواص فیزیکی و مکانیکی متفاوت شده و همین موضوع موجب شد تا پژوهشی در این زمینه تعریف شده و اجرا شود. در این کار سه گونه تجاری لاستیک استیرن-بوتادیان محلولی که دارای وزن های مولکولی و توزیع مختلفی بودند، به همراه چهار سامانه پخت متفاوت در نظر گرفته شده و در مجموع ۱۲ آمیزه لاستیکی با در نظر گرفتن مقدار ثابت پرکننده تهیه شدند. براساس بررسی های مطالعاتی انجام شده تاکنون چنین فعالیت پژوهشی با تمرکز بر اثر دوسویه ساختار لاستیک و سامانه پخت روی خواص فیزیکی و مکانیکی انجام نشده و این نکته نوآوری کار حاضر را نشان می دهد. در ادامه، ابتدا پیشینه پژوهش در موارد مشابه با موضوع این پژوهش بررسی شده و به دنبال آن مواد اولیه استفاده شده، چگونگی تهیه آمیزه های مطالعه شده و روش های آزمون معرفی می شوند. سپس نتایج و تفسیر آن ها به طور گسترده و در نهایت نتیجه گیری ارائه می شود.

پیشینه پژوهش

جست و جوی های مطالعاتی انجام شده نشان می دهد، هیچ پژوهش مستقل و جامعی درباره اثر دوسویه یا متقابل بین ساختار مولکولی لاستیک SSBR (شامل وزن مولکولی و توزیع آن و درصد مونومرهای مختلف) و سامانه های مختلف پخت در آمیزه های لاستیکی ساخته شده وجود ندارد. بنابراین سعی شد تا نزدیک ترین کارها به این موضوع بررسی شود. Hou و همکاران [۱] خواص آمیزه های ساخته شده از پنج نوع لاستیک SSBR به تنهایی و نیز آلیاژ آن ها با لاستیک طبیعی تقویت شده با دوده را بررسی کردند. آن ها به طور ویژه اثر آرایش ۴،۱- ترانس در مقابل ۴،۱- سیس و شاخه وینیلی در بخش بوتادیان را مطالعه کرده و نشان دادند، وجود مقادیر متوسطی از آرایش ۴،۱- ترانس به همراه گروه وینیلی می تواند به بهبود هم زمان مقاومت سایشی و مقاومت در برابر لغزندگی در سطوح خیس منجر شود. Hua و همکاران [۲] خواص فیزیکی و دینامیکی آمیزه های ساخته شده از سه نوع لاستیک SSBR و دو نوع پلی بوتادیان با درصدهای مختلف شاخه وینیلی، ۴،۱- ترانس و گروه فنیل (استیرن) را با سامانه پخت ثابت مطالعه کردند. نتایج نشان داد، اثر گروه فنیلی بر بهبود مقاومت در برابر لغزندگی در سطوح خیس در مقایسه با شاخه وینیلی و افزایش مقاومت غلظتی بیشتر است. همچنین، آن ها داده ها و نمودارهای وزن مولکولی و توزیع آن را گزارش کرده اما درباره اثر آن ها بر خواص بحث نکردند. Sun و همکاران [۳] اثر سامانه های مختلف پخت (کارا، نیمه کارا و معمولی) بر رفتار مقاومت در برابر خستگی ناشی از آزمون خمش دینامیکی در آمیزه های لاستیکی بر پایه لاستیک محلولی تقویت شده با دوده را بررسی کردند. نشان داده شد، بیشترین عمر خستگی به آمیزه از سامانه پخت کارا مربوط است، هر چند که به نظر می رسد، سامانه های پخت معمولی به دلیل ایجاد اتصال های عرضی بلندتر باید عمر خستگی بیشتری را نشان می دادند. Lee و همکاران [۴] اثر سامانه های مختلف پخت (شامل گوگرد همراه با شتاب دهنده های DPG و CBS) بر خواص فیزیکی و مکانیکی آمیزه های لاستیکی ساخته شده بر پایه لاستیک SSBR تقویت شده با پرکننده های سیلیکا و دوده را با مطالعه شبکه اتصال های عرضی بررسی کردند. آن ها اثر توأم شبکه پلیمر-پرکننده و سامانه پخت گوگردی در ایجاد اتصال های عرضی را به طور جامع بررسی کردند و نتایج خوبی گرفتند. از جمله اینکه در آمیزه های تقویت شده با دوده با افزایش شتاب دهنده مقاومت سایشی افزایش یافته در حالی که در آمیزه های سیلیکایی با افزایش مقدار شتاب دهنده، افت کمی در مقاومت سایشی به وجود آمد.

بوتادیان محلولی (SSBR) با وزن‌های مولکولی و توزیع متفاوت، از صنایع تیرسازی داخلی تهیه شدند. مبنای انتخاب این گونه‌ها براساس استفاده آن‌ها در صنعت تایر است. برای هر یک از این گونه‌ها از چهار نوع سامانه پخت گوگردی با شتاب‌دهنده‌های گوناگون استفاده شد که در مجموع ۱۲ آمیزه لاستیکی ساخته شد. از آنجا که آمیزه پایه مطالعه‌شده در این پژوهش آمیزه رویه تایر است، بنابراین سامانه پخت معمولی انتخاب شد [۶،۷] که به ترتیب شامل S2 (MBTS,TMTD)، S3 (TBBS,DPG)، S1 (TBBS,TMTD) و S4 (MBTS,DPG) هستند. در این سامانه‌ها از TBBS و MBTS به‌عنوان شتاب‌دهنده اصلی و TMTD و DPG به‌عنوان شتاب‌دهنده ثانویه استفاده شد. دو شتاب‌دهنده اصلی برای ایجاد چگالی اتصال‌های عرضی و سرعت‌های پخت مختلف و اثر بر خواص انتخاب شدند. همچنین دو شتاب‌دهنده ثانویه نیز برای ایجاد زمان‌های برشته‌گی مختلف، گوگرددهنده بودن (TMTD) و کنترل سرعت پخت در نظر گرفته شدند. سایر مواد افزودنی در همه آمیزه‌ها مشترک و یکسان بودند. جزئیات فرمول‌بندی و نام‌های شیمیایی و تجاری به‌همراه منابع تهیه اجزای آمیزه‌کاری به‌ترتیب در جدول‌های ۱ و ۲ آمده است.

Borisenko و همکاران [۵] اثر وزن مولکولی و توزیع آن در گونه‌های مختلف لاستیک SSBR را بر خواص فیزیکی و مکانیکی آمیزه‌های ساخته‌شده از آن‌ها بررسی کردند. یافته‌ها نشان داد، افزایش وزن مولکولی موجب افزایش چگالی اتصال‌های عرضی، استحکام کششی و سختی می‌شود و نیز گرم‌مازایی را کاهش می‌دهد. از طرف دیگر، کاهش توزیع وزن مولکولی موجب کاهش گرم‌مازایی و مقاومت غلظشی می‌شود. توزیع وزن مولکولی بیشتر بر خواص دینامیکی مؤثر است و بر خواص استحکامی مانند استحکام کششی، درصد ازدیاد طول تا پارگی و سختی اثری نمی‌گذارد، اما در مقابل وزن مولکولی افزون بر خواص دینامیکی بر خواص مکانیکی نیز اثرگذار است. به‌طور کلی نشان داده شد، بهترین نتایج خواص با وزن مولکولی زیاد و توزیع وزن مولکولی باریک (کم) حاصل می‌شود.

تجربی

مواد

در این پژوهش، آمیزه‌های لاستیکی بر پایه سه گونه لاستیک استیرن-

جدول ۱- فرمول‌بندی آمیزه‌ها.

Table 1. Compound formulation.

Ingredient	Sample code (phr)											
	MS1	MS2	MS3	MS4	HS1	HS2	HS3	HS4	RS1	RS2	RS3	RS4
SSBR (5270M)	100	100	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-
SSBR (5270H)	-	-	-	-	100	100	100	100	-	-	-	-
SSBR (563R)	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	100	100
CB (N330)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Aromatic oil	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
6PPD	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
TMQ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
St. Acid	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Sulfur	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
TBBS	1	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1	-
MBTS	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1
TMTD	0.3	0.3	-	-	0.3	0.3	-	-	0.3	0.3	-	-
DPG	-	-	0.5	0.5	-	-	0.5	0.5	-	-	0.5	0.5

جدول ۲- نام‌های شیمیایی-تجاری و منابع تهیه اجزای آمیزه‌کاری.

Table 2. Chemical/trade names of the compounding ingredients.

Ingredient	Chemical/trade name	Supplier
SSBR (5270M)	Solution polymerized styrene-butadiene rubber	Kumho (South Korea)
SSBR (5270H)	Solution polymerized styrene-butadiene rubber	Kumho (South Korea)
SSBR (563R)	Solution polymerized styrene-butadiene rubber	JSR Corporation (Japan)
CB (N330)	Carbon black	Iran Carbon Co. (Iran)
Oil	Aromatic oil, Behran 290	Behran, Iran
6PPD	N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenylenediamine (Dusantox)	Duslo, Slovakia
TMQ	Poly(1,2-dihydro-2,2,4-trimethyl-quinoline)	Duslo, Slovakia
ZnO	Zinc oxide	Rangineh Pars, Iran
St. Acid	Stearic acid (St. Acid)	Rhein Chemie
Sulfur	Sulfur	Tesdak, Iran
TBBS	N-tert-butyl-2-benzothiazyl sulphenamide	Henan Kailun Chemical China
MBTS	2,2'-Benzothiazyl disulfide	Henan Kailun Chemical China
TMTD	Tetramethylthiuram disulfide	Henan Kailun Chemical China
DPG	Diphenyl guanidine	Henan Kailun Chemical China

دستگاه‌ها و روش‌ها

آمیزه‌های تهیه‌شده در حالت برش با دستگاه RPA 2000 ساخت شرکت Alpha Technologies و برای کرنش‌های کم (خطی) در حالت کششی با دستگاه DMTA مدل Mettler Toledo ساخت سوئیس انجام شد. گفتنی است، جزئیات بیشتر و شرایط این آزمون‌ها در بخش نتایج و بحث داده شده‌اند. آزمون‌های کشش نمونه‌های دمبلی مطابق استاندارد ASTM D412C با دستگاه کشش Universal هیوا ساخت ایران و آزمون سختی مطابق استاندارد D2240 به کمک سختی‌سنج Zwick انجام شد. برای هر آزمون حداقل پنج نمونه تهیه و میانگین نتایج گزارش شد. سنجش سایش نمونه‌ها با دستگاه KARL FRANK GMBH روی نمونه‌های قرصی شکل، مطابق استاندارد DIN 53516 انجام شد. برای هر آمیزه لاستیکی حداقل سه نمونه قرص مورد آزمون قرار گرفت و مقدار سایش لاستیک از معادله (۱) محاسبه شد:

$$V_a = \frac{m_1 - m_2}{\rho} \times 1000 \quad (1)$$

اختلاط آمیزه‌ها در دو مرحله انجام شد. ابتدا آمیزه پایه (master) درون مخلوط‌کن داخلی (بنبوری) آزمایشگاهی ساخت شرکت Farrell انگلستان تهیه شد. بدین صورت که لاستیک به همراه سایر مواد افزودنی به غیر از سامانه پخت با ضریب پرشدگی ۷۵٪ و دور rpm ۵۰ به مدت ۱۲ min با یکدیگر مخلوط شدند. سپس، هریک از آمیزه‌های پایه تهیه‌شده به چهار قسمت تقسیم و به هر قسمت سامانه پخت مربوط در دمای محیط روی مخلوط‌کن دوغلتنکی Schwaben-polymix ۲۰۰L than اضافه و آمیزه نهایی تهیه شد. زمان پخت بهینه نمونه‌ها به کمک رئومتر صفحه متحرک (MDR) مطابق استاندارد ASTM 5289 (زاویه نوسان $\pm 0.5^\circ$ و دمای 160°C) تعیین و پخت آن‌ها نیز با پرس ۱۰۰ تن مدل Bucher ساخت سوئیس در قالب‌های ویژه مربوط به هر آزمون انجام شد.

برای تعیین وزن مولکولی پلیمرها (لاستیک‌های خام) از دستگاه سوانگاری ژل‌تراواشی (GPC) نوع Agilent 1100 series ساخت آمریکا همراه با حلال THF استفاده شد. خواص دینامیکی غیرخطی

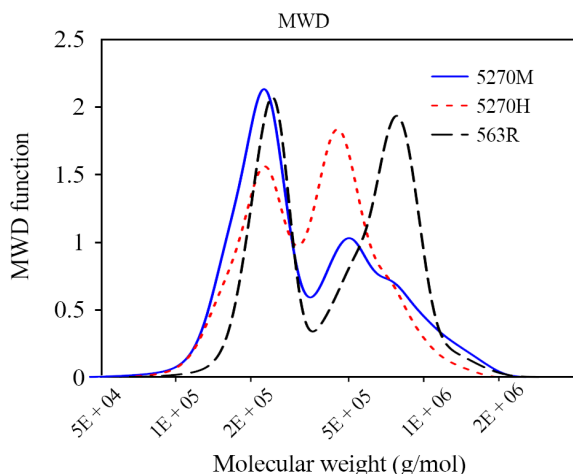
جدول ۴- خواص ریزساختاری لاستیک‌ها براساس داده‌های شرکت سازنده.

Table 4. Microstructure properties of the raw elastomers.

Parameter	SSBR (563R)	SSBR (5270H)	SSBR (5270M)
Styrene content (%)	20	21	21
Vinyl content (% in BD*)	55.5	63	63
Mooney viscosity	74	63	50
Tg (°C)	-35	-28	-28

*Butadiene

درصد استیرن و وینیل یکسانی بوده و نیز دمای گذار شیشه‌ای آن‌ها با یکدیگر برابر است. اما لاستیک 5270M دارای قله اول بیشتر بوده و هم‌زمان قله دوم کمتری نسبت به لاستیک 5270H داشته و بنابراین دارای گرانروی مونی کمتر و در نتیجه فرایندپذیری بهتری نسبت به لاستیک 5270H است. این نکته با مقایسه مقادیر وزن‌های مولکولی عددی (M_n) داده‌شده در جدول ۳ نیز تأیید می‌شود. بدین صورت که اگرچه لاستیک 5270M وزن مولکولی عددی کمتری نسبت به لاستیک 5270H دارد، اما توزیع وزن مولکولی قله دوم آن پهن‌تر و تا مقادیر زیاد وزن‌های مولکولی (حدود $2/5 \times 10^6$ g/mol) را شامل می‌شود. این در حالی است که توزیع وزن مولکولی قله دوم لاستیک 5270H حداکثر تا $1/95 \times 10^6$ g/mol ادامه می‌یابد. بر این اساس مقادیر وزن مولکولی وزنی (M_w) و شاخص پراکندگی (PDI) لاستیک 5270M بیشتر از مقادیر مربوط برای لاستیک 5270H هستند.



شکل ۱- توزیع وزن مولکولی لاستیک‌ها.

Fig. 1. Molecular weight distribution of the raw rubbers.

جدول ۳- وزن‌های مولکولی متوسط و شاخص چندپراکندگی لاستیک‌ها اندازه‌گیری شده با GPC.

Table 3. Average molecular weights with polydispersity index of the raw elastomers.

Parameter	SSBR (563R)	SSBR (5270H)	SSBR (5270M)
M_n (g/mol)	3.37179×10^5	3.0338×10^5	2.7952×10^5
M_w (g/mol)	5.3916×10^5	4.0914×10^5	4.2423×10^5
M_z (g/mol)	7.3288×10^5	5.4790×10^5	6.7451×10^5
PDI	1.4502	1.3486	1.5177

در این معادله، V_a حجم لاستیک ساییده‌شده (mm^3)؛ m_1 و m_2 به ترتیب جرم نمونه‌های اولیه و ساییده‌شده به گرم و ρ چگالی آمیزه پخت‌شده (g/cm^3) هستند. همچنین، چگالی نمونه‌ها با چگالی سنج Adam مدل NBL254i ساخت انگلستان مطابق استاندارد ASTM D297 اندازه‌گیری شد.

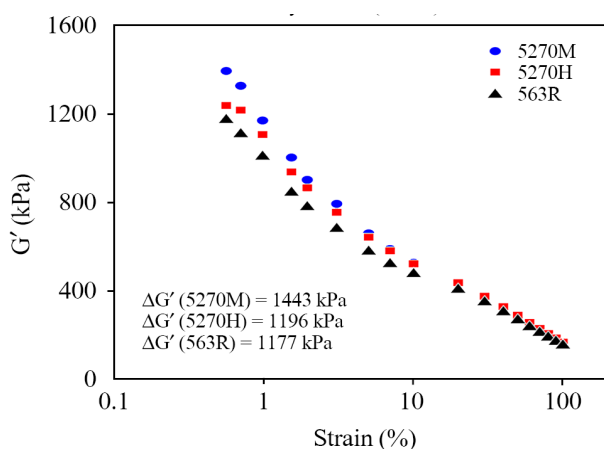
نتایج و بحث

مشخصه‌یابی و تحلیل ساختاری لاستیک‌ها

همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، یکی از اهداف این پژوهش بررسی اثر ساختار مولکولی لاستیک SSBR بر خواص فیزیکی و مکانیکی آمیزه‌های ساخته‌شده از آن‌هاست. شکل ۱ توزیع وزن مولکولی لاستیک‌های استفاده‌شده را نشان می‌دهد. همچنین در جدول ۳ مقادیر وزن‌های مولکولی عددی (M_n)، وزنی (M_w) و M_z به همراه شاخص چندپراکندگی (PDI) لاستیک‌های یادشده داده شده‌اند. افزون بر این، ویژگی‌های ریزساختاری پلیمرهای مزبور نیز در جدول ۴ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، این لاستیک‌ها دارای وزن‌های مولکولی و ریزساختارهای گوناگونی هستند. همچنین، توزیع وزن مولکولی آن‌ها به صورت دوقله‌ای و متفاوت از یکدیگر است. به طور کلی، توزیع وزن مولکولی دوقله‌ای در پلیمرها می‌تواند توازن خوبی بین فرایندپذیری مناسب (از طریق زنجیره‌هایی با وزن مولکولی کم در قله اول) و دستیابی به خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوب (به دلیل وجود زنجیره‌هایی با وزن مولکولی زیاد در قله دوم) برقرار کند [۸]. با بررسی ریزساختار دو لاستیک 5270M و 5270H (جدول ۴) که هر دو از یک سازنده هستند، مشاهده می‌شود، هر دو دارای مقادیر

مدول مقدار ثابتی به خود می‌گیرد.

بررسی مقدار این شاخص در آمیزه‌های پایه می‌تواند نشانگر خوبی از مقدار پراکنش پرکننده (دوده) و در نتیجه سنجش کیفیت اختلاط باشد که در پی آن اثر فراوانی بر خواص نهایی آمیزه خواهد داشت [۱۱، ۱۲]. شکل ۲ نمودار تغییرات مدول ذخیره بر حسب کرنش در بسامد ۱ Hz و دمای ۶۰ °C برای آمیزه‌های پایه ساخته‌شده از سه لاستیک مطالعه‌شده در این پژوهش را نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رود، روند کاهش برای هر سه آمیزه ساخته‌شده از این لاستیک‌ها وجود دارد. اختلاف بین بیشینه و کمینه مدول ذخیره به‌عنوان شاخص اثر Payne در نظر گرفته شده که مقادیر آن‌ها در همان شکل داده شده است. کمترین مقدار این شاخص به لاستیک 563R مربوط است و پس از آن به ترتیب لاستیک‌های 5270H و 5270M قرار دارند. لاستیک 563R اگرچه بیشترین گرانروی مونی را دارد و انتظار می‌رود تا بیشترین مدول اولیه را نشان دهد، اما بیشترین وزن مولکولی متوسط وزنی (M_w) نیز متعلق به همین گونه لاستیک است. این نکته افزون بر بیشتر بودن گرانروی مونی اولیه سبب می‌شود که در مقایسه با دو لاستیک دیگر هنگام اختلاط بیشترین تنش به ذرات دوده انتقال یابد و بیشترین مقدار شکست را در کلوخه‌های دوده سبب شود. با توجه به ثابت بودن مقدار اولیه و نوع دوده در هر سه آمیزه، بدین ترتیب کمترین افزایش در جزء حجمی پرکننده به این لاستیک اختصاص یافته است. بنابراین، آمیزه پایه ساخته‌شده از لاستیک 563R کمترین مدول اولیه را نشان می‌دهد. مقایسه اثر Payne در دو لاستیک دیگر نشان می‌دهد، گونه 5270M اثر Payne بیشتری نسبت



شکل ۲- تغییرات مدول ذخیره با کرنش در بسامد ۱ Hz و دمای ۶۰ °C برای آمیزه‌های پایه (اثر Payne).

Fig. 2. Variations of the storage modulus of the master compounds with strain at 1 Hz and 60 °C (Payne effect).

بررسی توزیع وزنی مولکولی و سایر پارامترهای لاستیک 563R نشان می‌دهد، در این پلیمر تعداد زنجیرهای با وزن مولکولی بیشتر به‌ویژه در قله دوم به مراتب بیشتر از دو لاستیک پیش‌تر گفته‌شده (5270M و 5270H) بوده و همین موضوع موجب گرانروی مونی بیشتر و افزایش خواص آن نسبت به دو لاستیک دیگر شده است. همچنین بیشتر بودن توزیع وزن مولکولی در قله دوم به‌همراه وجود زنجیرهایی با وزن‌های مولکولی بسیار زیاد (تا حدود 3×10^6 g/mol) موجب شده تا وزن مولکولی M_z این پلیمر نسبت دو لاستیک دیگر بیشتر باشد. گفتنی است، این نکته (بیشتر بودن M_z) در مقایسه لاستیک 5270M نسبت به لاستیک 5270H نیز مشاهده می‌شود. افزون بر این، دمای گذار شیشه‌ای لاستیک 563R نسبت دو لاستیک دیگر به دلیل مقادیر درصد کمتر استیرن و وینیل، کمتر (۳۵ °C-) است. این تفاوت‌های ساختاری بر خواص فیزیکی، مکانیکی و عملکردی آمیزه‌های تهیه‌شده از آن‌ها اثر مستقیم دارد که در بخش‌های بعدی به تفصیل بررسی می‌شود.

اثر Payne در آمیزه پایه

اثر Payne به کاهش مدول ذخیره (G') آمیزه با افزایش دامنه کرنش (در بسامد و دمای ثابت) در آزمون دینامیکی اشاره دارد [۹، ۱۰]. علت اصلی این پدیده تشکیل شبکه پرکننده ناشی از برهم‌کنش پرکننده-پرکننده بوده که با ایجاد ساختارهای کلوخه‌ای و خوشه‌ای موجب می‌شود تا بخشی از زنجیرهای پلیمر در داخل آن‌ها قرار گیرند. بدین ترتیب جزء حجمی پرکننده در آمیزه به دلیل غیرفعال شدن آن قسمت از لاستیک که در داخل ساختارهای یادشده محبوس شده، افزایش یافته که به آن جزء حجمی مؤثر پرکننده (effective filler volume fraction, EFVF) گفته می‌شود. با اعمال تغییر شکل بر آمیزه، ساختارها به‌طور موقت شکسته و موجب رهایی لاستیک محبوس‌شده، می‌شود و در نتیجه EFVF نیز کاهش می‌یابد. از آنجا که جزء حجمی پرکننده کم می‌شود، بنابراین مدول آمیزه کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، چون تغییر شکل اعمال‌شده به صورت دینامیکی (نوسانی) است، با برگشت نمونه به حالت اول (به‌ویژه در چرخه‌های اولیه که مقدار کرنش کم است) ساختارهای یادشده دوباره تشکیل می‌شوند. با ایجاد تغییر شکل در چرخه بعدی و افزایش دامنه کرنش اعمالی، ساختار شبکه‌ای بیشتری شکسته شده و لاستیک زیادتری آزاد و بدین ترتیب کاهش بیشتری در مدول ذخیره لاستیک ایجاد می‌شود. این پدیده با افزایش بیشتر دامنه کرنش در چرخه‌های بعدی تشدید شده تا جایی که دامنه کرنش با توجه به بسامد اعمال تغییر شکل به حدی می‌رسد که فرصت تشکیل دوباره ساختارهای یادشده از ذرات پرکننده گرفته شده و

ساخته شده از دو لاستیک دیگر کمتر (بر خلاف رفتار قابل پیش بینی بر پایه مقدار وزن مولکولی) است. علت این موضوع همان دلیلی است که در بخش قبل برای اثر Payne در آمیزه های پایه گفته شد. در واقع وزن مولکولی بیشتر (به ویژه M_z) موجب انتقال تنش بیشتر و شکسته شدن ساختار ذرات پرکننده (دوده) شده و از این رو آمیزه های ساخته شده بر پایه لاستیک 563R کمترین مقدار لاستیک محبوس شده را دارند و در نتیجه مدول یا گشتاور کمتری را نشان می دهند.

درباره اثر سامانه های مختلف پخت، همان طور که از نتایج برمی آید، چگالی اتصال های عرضی در آمیزه هایی که در آن ها از شتاب دهنده TMTD به عنوان شتاب دهنده ثانویه استفاده شده باشد (آمیزه های S1 و S2 مانند MS1) به طور محسوسی بیشتر از آمیزه های دارای شتاب دهنده ثانویه DPG است. علت موضوع نیز با توجه به اینکه همه آمیزه ها دارای مقدار گوگرد یکسان هستند، به گوگرد دهنده بودن (sulfur donor) شتاب دهنده TMTD برمی گردد که موجب می شود تا در آمیزه های دارای این نوع شتاب دهنده از گوگرد بیشتری استفاده شود. افزون بر آن، TMTD می تواند سبب بهبود خواص مکانیکی این دسته از آمیزه ها شود. همچنین این دسته از آمیزه ها در مقایسه با آمیزه هایی که در آن ها از شتاب دهنده DPG استفاده شده است (آمیزه های S3 و S4)، زمان برشتگی کوتاه تری دارند که این نیز موضوعی شناخته شده است و آمیزه های دارای TMTD دارای سرعت پخت بیشتر و زمان برشتگی کمتر هستند. در مقابل آمیزه های دارای

به 5270H دارد. اگرچه گونه 5270M وزن مولکولی متوسط وزنی (M_w) بیشتری نسبت 5270H دارد، از این رو پیش بینی می شود، مطابق توضیح گفته شده برای گونه 563R اثر Payne آن از گونه 5270H کمتر باشد، اما نتیجه به دست آمده این را نشان نداده و بیشترین اثر Payne مربوط به همین گونه (5270M) است. علت این موضوع نیز در کمتر بودن گرانروی مونی آن در مقایسه با نوع 5270H بوده که ۱۳ واحد مونی کمتر است (جدول ۴). این نکته موجب می شود تا نتواند تنش لازم برای شکست بیشتر ساختار دوده را منتقل کرده و بدین ترتیب بیشترین جزء حجمی مؤثر پرکننده را داشته باشد و در نتیجه بیشترین اثر Payne را از خود نشان دهد. همچنین مشاهده می شود، در مقادیر زیاد کرنش به دلیل شکست اکثر ساختار خوشه ای و کلوخه ای هر سه لاستیک از خود مدول یکسانی را نشان می دهند. جدول ۵ داده های آزمون رئومتر در دمای 160°C برای نمونه های ساخته شده شامل زمان برشتگی (ts_1)، زمان پخت (t_{95})، گشتاورهای پیشینه (M_H) و کمینه (M_L) همراه با اختلاف بین آن ها ($M_H - M_L$) را نشان می دهد. ابتدا گشتاور کمینه (M_L) بررسی می شود. این گشتاور به مرحله ای مربوط است که هنوز سامانه پخت فعال نشده است، بنابراین اثر سامانه های مختلف پخت دیده نشده است و مقادیر گزارش شده برای آمیزه های ساخته شده از هر لاستیک تفاوت محسوسی با یکدیگر ندارند. اما، این کمیت برای آمیزه های بر پایه لاستیک 563R به صورت معنی داری از مقادیر مشابه آن برای آمیزه های

جدول ۵- مشخصه های ولکانش آمیزه ها.

Table 5. Vulcanization characteristics of the compounds.

Sample	ts1 (min)	ts2 (min)	t95 (min)	MH (dN.m)	ML (dN.m)	MH-ML (dN.m)
MS1	1.77	1.95	8.15	16.08	1.13	14.95
MS2	1.38	1.53	9.69	16.15	1.15	15.00
MS3	3.04	3.50	15.37	13.33	1.04	12.29
MS4	1.65	1.95	15.14	14.16	1.13	13.03
HS1	1.88	2.12	9.92	16.54	1.42	15.12
HS2	1.52	1.70	10.40	16.95	1.46	15.49
HS3	3.03	3.68	17.15	13.92	1.34	12.58
HS4	1.64	1.99	16.02	14.79	1.38	13.41
RS1	1.84	2.02	7.16	16.38	0.85	15.53
RS2	1.6	1.50	7.92	17.19	0.85	16.33
RS3	3.00	3.40	12.88	14.44	0.84	13.60
RS4	1.74	2.01	13.00	14.81	0.83	13.97

آمیزه‌های ساخته‌شده بر پایه لاستیک‌های 5270M (آمیزه‌های MS3، MS1، MS2 و MS4) و 5270H (آمیزه‌های HS1، HS2، HS3 و HS4) است. افزون بر این‌ها تفاوت معنی‌داری در مقایسه بین خواص پخت آمیزه‌های بر پایه لاستیک 5270M و 5270H به‌جز موارد گفته‌شده در بالا مشاهده نمی‌شود که این نیز به یکسان‌بودن ریزساختار مولکولی این دو لاستیک برمی‌گردد.

خواص مکانیکی ایستا و سایش

داده‌های آزمون کشش، سختی و سایش در جدول ۶ آمده است. مقادیر تنش و درصد ازدیاد طول تا نقطه شکست برای همه آمیزه‌ها در محدوده تقریباً مشخصی قرار داشته هرچند برای برخی آمیزه‌ها (مانند MS4 و RS4) کمی بیشتر است. به‌طور کلی می‌توان گفت، آمیزه‌های دارای شتاب‌دهنده TMTD به‌دلیل ایجاد چگالی اتصال‌های عرضی بیشتر، تنش شکست بیشتر و درصد ازدیاد طول کمتر نشان می‌دهند. همچنین مقادیر یادشده در آمیزه ساخته‌شده بر پایه لاستیک 563R به‌دلیل بیشتر بودن وزن مولکولی نسبت به آمیزه‌های مشابه ساخته‌شده از لاستیک‌های 5270M و 5270H بیشتر است. چنین روندی را درباره داده‌های مدول (تنش) در ۱۰۰ و ۲۰۰٪ کشش نیز

TBBS نسبت به آمیزه‌های دارای MBTS (یعنی MS1 و MS3) در مقابل MS2 و MS4؛ HS1 و HS3 در مقابل S2H و HS4؛ RS1 و RS3 در مقابل RS2 و RS4) زمان برشتگی طولانی‌تری دارند که به اثر تأخیری بیشتر شتاب‌دهنده TBBS به‌عنوان شتاب‌دهنده سولفنامیدی در مقایسه با MBTS (شتاب‌دهنده تیزول) برمی‌گردد [۱۳]. درباره زمان پخت نیز همان‌طوری که عنوان شد و انتظار می‌رود، آمیزه‌های دارای TMTD به‌طور محسوسی زمان پخت کوتاه‌تری نسبت به آمیزه‌های دارای شتاب‌دهنده DPG دارند. اما نکته حائز اهمیت آن است که این مقدار کاهش در آمیزه‌های بر پایه لاستیک 563R بیشتر از دو مجموعه آمیزه‌هایی هستند که در آن‌ها از لاستیک‌های 5270M و 5270H استفاده شده است. دلیل این یافته نیز به درصد کمتر شاخه‌های جانبی گروه وینیل در ساختار پلیمر برمی‌گردد. همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، لاستیک 563R دارای ۵۵/۵٪ وینیل بوده درحالی‌که دو لاستیک دیگر دارای ۶۳٪ گروه وینیل هستند. هیدروژن آلیلی در ساختار ۴،۱-بوتادیان دارای واکنش‌پذیری بیشتری نسبت به هیدروژن آلیلی ساختار ۲،۱-وینیل بوتادیان است [۱۴-۱۶]. بنابراین سرعت واکنش شیمیایی پخت در آمیزه‌های دارای لاستیک 563R (آمیزه‌های RS1، RS2، RS3 و RS4) بیشتر از

جدول ۶- داده‌های آزمون‌های کشش، سختی و سایش.

Table 6. Test data of tensile, hardness and abrasion experiments.

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Stress @100% (MPa)	Stress @ 200% (MPa)	Hardness (Shore A)	Abrasion loss (mm ³)
MS1	14.85±0.12	284.59±0.47	3.77±0.06	10.28±0.15	66.7±0.47	188.06±3.06
MS2	14.11±0.51	273.07±9.65	3.82±0.01	10.10±0.04	67.2±0.77	197.04±4.53
MS3	13.14±0.85	309.21±16.90	2.47±0.01	7.36±0.03	64.5±0.55	185.94±4.62
MS4	16.34±0.29	340.51±3.25	3.26±0.05	9.08±0.09	64±0.65	185.55±2.81
HS1	14.65±0.20	274.61±9.54	3.94±0.17	10.66±0.31	67±0.34	191.33±4.37
HS2	14.00±0.13	249.56±1.74	4.31±0.06	11.18±0.10	66.2±0.30	197.74±3.01
HS3	11.11±0.82	263.41±12.99	2.64±0.05	7.62±0.14	65.7±0.41	188.55±2.33
HS4	14.37±0.92	292.00±14.38	3.40±0.07	9.32±0.20	65±0.34	189.55±4.32
RS1	15.19±0.47	265.55±8.15	3.77±0.12	10.94±0.16	67.7±0.65	172.67±2.61
RS2	13.66±0.06	246.76±3.79	3.80±0.15	10.55±0.28	67±0.24	172.37±3.00
RS3	13.71±1.07	296.53±19.09	2.72±0.02	8.02±0.07	64.7±0.34	160.54±3.50
RS4	15.89±0.34	320.29±8.37	3.09±0.01	8.29±0.37	65±0.38	159.98±1.02

آمیزه‌های ساخته‌شده بر پایه سه لاستیک مطالعه‌شده با سامانه‌های مختلف پخت را در حالت کششی (کرنش ۱٪ و بسامد ۱۰ Hz) نشان می‌دهند.

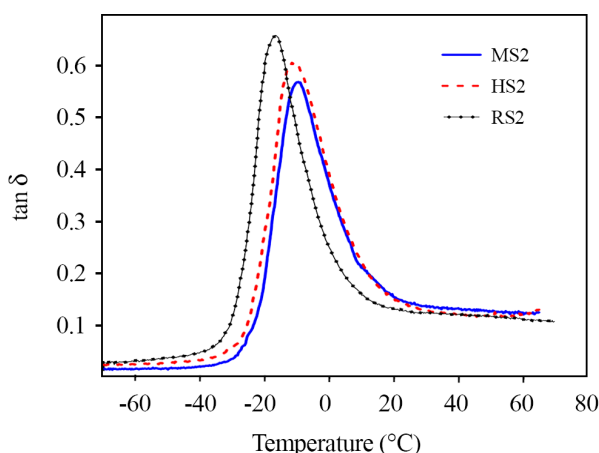
بسامد ۱۰ Hz معادل تقریبی بسامد حرکت یک تایلر سواری در سرعت ۸۰ km/h است. از این داده‌ها برای سنجش عملکرد رویه تایلر ساخته‌شده از این آمیزه‌ها استفاده می‌شود. در این بسامد و براساس رابطه WLF مقادیر ضریب اتلاف در محدوده دمایی 20°C تا 10°C - بیانگر عملکرد کشانش (traction) تایلر روی یخ و محدوده دمایی 10°C - تا 10°C + نشانگر عملکرد کشانش تایلر روی زمین خیس است. همچنین محدوده دمایی 30°C تا 50°C + به عملکرد تایلر روی زمین خشک و سرانجام محدوده دمایی 50°C تا 70°C + به مقدار مقاومت غلتشی تایلر برمی‌گردد [۱۸]. به‌طورکلی، هرچقدر مقدار ضریب اتلاف بیشتر باشد، تایلر از کشانش بهتری برخوردار است، اما در مقابل مقاومت غلتشی بیشتری نیز دارد. بنابراین، بهترین عملکرد برای آمیزه‌ای است که در سه محدوده دمایی مربوط به کشانش بیشترین مقدار اتلاف و در محدوده دمایی زیاد که به مقاومت غلتشی اختصاص دارد، دارای کمترین ضریب اتلاف باشد. همچنین نقطه بیشینه نمودار ضریب اتلاف برحسب دما به دمای گذار شیشه‌ای اشاره دارد که هرچقدر مقدار آن برای یک آمیزه کمتر باشد، تایلر ساخته‌شده از آن مقاومت سایشی بهتری دارد. به‌منظور مطالعه بهتر، مقادیر عددی متوسط ضریب اتلاف برای آمیزه‌های بررسی‌شده در محدوده چهارگانه کشانش روی یخ، زمین خیس، زمین خشک و مقاومت غلتشی به‌همراه دما در بیشینه ضریب اتلاف در جدول ۷ آمده است.

به همان دلایل گفته‌شده مشاهده می‌شود. نمونه‌های ساخته‌شده بر پایه سامانه‌های پخت دارای TMTD به همان دلیل پیش‌تر گفته‌شده یعنی بیشتر بودن چگالی اتصال‌های عرضی سختی زیادتری دارند و به‌نظر می‌رسد، در اینجا وزن مولکولی و توزیع آن و ریزساختار لاستیک‌ها اثر چندانی ندارند. درباره سایش نمونه‌ها دیده می‌شود، نمونه‌های دارای سامانه پخت حاوی TMTD به دلیل سختی بیشتر و قابلیت اتلاف کمتر سایش بیشتری نشان می‌دهند. نکته مهم دیگری که در اینجا مشاهده می‌شود، سایش کمتر نمونه‌های ساخته‌شده بر پایه لاستیک 563R است که از دو نوع دیگر کمتر است. این بدین دلیل است که لاستیک 563R دمای گذار شیشه‌ای (T_g) و درصد شاخه جانبی وینیل کمتری دارد و این به افزایش مقاومت سایشی آن‌ها کمک می‌کند [۱۷]. همچنین با مقایسه مقدار سایش در آمیزه‌های ساخته‌شده بر پایه همین لاستیک (RS4، RS3، RS2v، RS1v) مشخص می‌شود، آمیزه‌های RS2 و RS1 که در آن‌ها از شتاب‌دهنده TMTD استفاده‌شده سایش بیشتری نشان می‌دهند، نسبت به دو آمیزه دیگر که در آن‌ها DPG به‌عنوان شتاب‌دهنده ثانویه به‌کاربرده شده است. این نیز به دلیل بیشتر بودن چگالی اتصال‌های عرضی و در نتیجه سفتی بیشتر و اتلاف کمتر است. یادآور می‌شود، در بخش ارائه نتایج آزمون DMTA مقادیر دمای گذار شیشه‌ای آمیزه‌ها بیشتر بحث می‌شود.

خواص دینامیکی

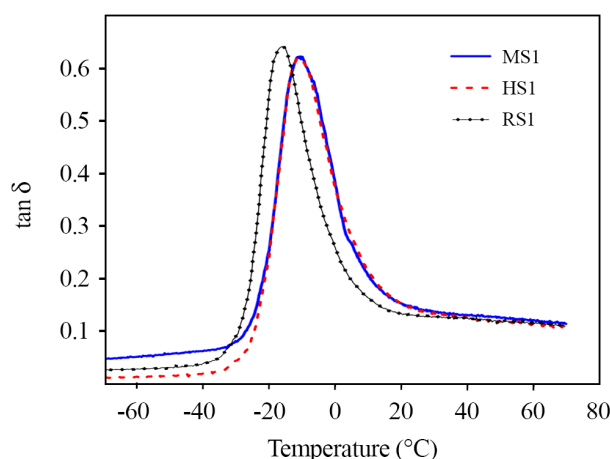
نتایج آزمون DMTA

شکل‌های ۳ تا ۶ تغییرات ضریب اتلاف ($\tan\delta$) برحسب دما را برای



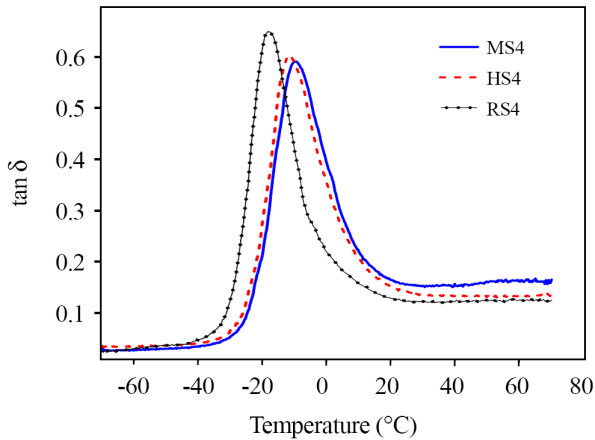
شکل ۴- تغییرات ضریب اتلاف برحسب دما برای آمیزه‌های تهیه‌شده با سامانه پخت S2.

Fig. 4. Variations of the loss factor with temperature in the prepared compounds with cure system S2.



شکل ۳- تغییرات ضریب اتلاف برحسب دما برای آمیزه‌های تهیه‌شده با سامانه پخت S1.

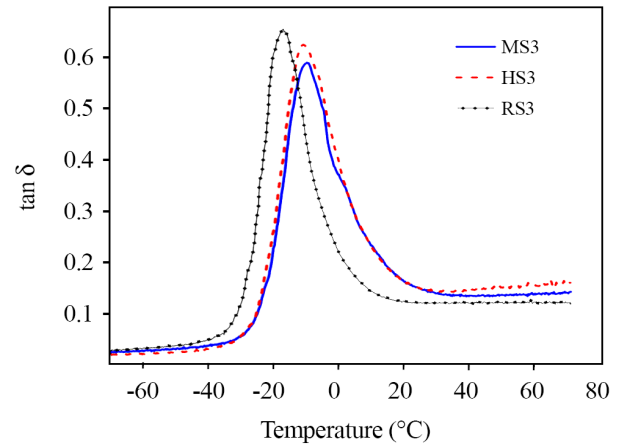
Fig. 3. Variations of the loss factor with temperature in the prepared compounds with cure system S1.



شکل ۶- تغییرات ضریب اتلاف برحسب دما برای آمیزه‌های تهیه شده با سامانه پخت S4.

Fig. 6. Variations of the loss factor with temperature in the prepared compounds with cure system S4.

به دلیل درصد شاخه جانبی وینیل (و البته استیرن کمتر به مقدار ناچیز) دمای گذار شیشه‌ای کمتری نسبت به دو پلیمر دیگر دارد. بنابراین انتظار می‌رود، سایش کمتری نیز داشته باشند که مقادیر داده شده در ستون آخر جدول ۶ به خوبی تأییدکننده این مطلب است. همچنین



شکل ۵- تغییرات ضریب اتلاف برحسب دما برای آمیزه‌های تهیه شده با سامانه پخت S3.

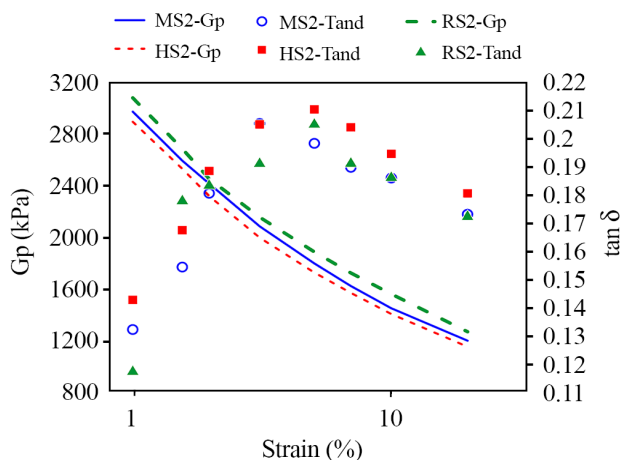
Fig. 5. Variations of the loss factor with temperature in the prepared compounds with cure system S3.

همان‌طور که در شکل‌های یادشده و نیز جدول ۷ مشاهده می‌شود، تمام آمیزه‌های ساخته شده از لاستیک 563R دارای نقطه بیشینه ضریب اتلاف کمتری نسبت به آمیزه‌های تهیه شده از لاستیک‌های 5270H و 5270M است. این بدین دلیل است که لاستیک 563R

جدول ۷- متوسط ضریب اتلاف در محدوده چهارگانه و دما در بیشینه ضریب اتلاف.

Table 7. Average loss factor at different performance zones with temperature at maximum loss factor.

Sample	Loss factor				Temperature (°C) @ maximum loss factor
	(-20°C to -10°C)	(-10°C to +10°C)	(30°C to 50°C)	(50°C to 70°C)	
MS1	0.49	0.39	0.13	0.12	-10.92
MS2	0.41	0.37	0.12	0.13	-9.58
MS3	0.47	0.38	0.13	0.14	-10.33
MS4	0.44	0.39	0.15	0.16	-9.75
HS1	0.245	0.39	0.12	0.11	-11.17
HS2	0.49	0.4	0.12	0.12	-11.08
HS3	0.52	0.39	0.14	0.16	-11.42
HS4	0.49	0.36	0.13	0.13	-11.83
RS1	0.59	0.28	0.12	0.11	-16.7
RS2	0.48	0.27	0.12	0.11	-16.7
RS3	0.58	0.23	0.12	0.12	-17.5
RS4	0.57	0.23	0.12	0.12	-18.33



شکل ۸- تغییرات مدول ذخیره و ضریب اتلاف برحسب کرنش برای آمیزه‌های تهیه‌شده با سامانه پخت S2.

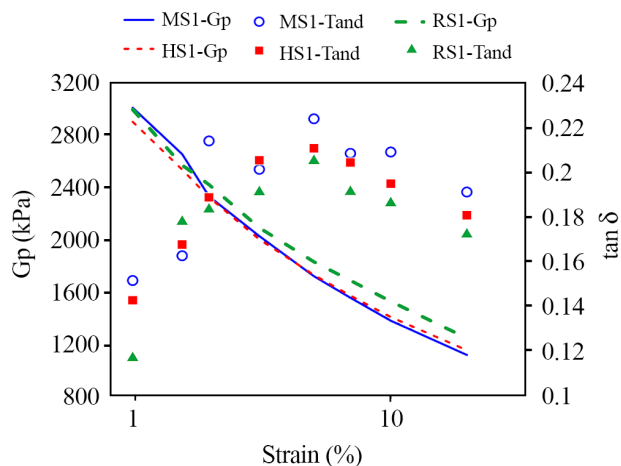
Fig. 8. Variations of the storage modulus and loss factor with strain for the prepared compounds with cure system S2.

بنابراین می‌توان گفت، رویه تأیر ساخته‌شده از لاستیک 563R عملکرد بهتری نسبت به آمیزه‌های تهیه‌شده از دو لاستیک دیگر دارند. افزون بر این، همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، این آمیزه‌ها (ساخته‌شده بر پایه 563R) مقاومت سایشی بیشتری داشته‌اند که گزینه بهینه در میان لاستیک‌های انتخابی به‌شمار می‌آیند.

درباره اثر سامانه‌های گوناگون پخت به‌طور کلی می‌توان گفت، آمیزه‌های ساخته‌شده بر پایه سامانه‌های S1 و S2 که در آن‌ها از TMTD به‌عنوان شتاب‌دهنده ثانویه استفاده‌شده اتلاف کمتری در دماهای بیشتر نشان می‌دهند که این نیز به‌دلیل بیشتر بودن چگالی اتصال‌های عرضی است که به سفتی بیشتر و کاهش رفتار گران‌روکشسانی و در نتیجه اتلاف کمتر منجر می‌شود. در مقابل آمیزه‌هایی که در آن‌ها از سامانه‌های پخت بر پایه شتاب‌دهنده ثانویه DPG استفاده‌شده به‌دلیل نرمی بیشتر و چگالی اتصال‌های عرضی کمتر اتلاف بیشتری نشان می‌دهند. همچنین آمیزه‌هایی که بر پایه لاستیک 563R ساخته‌شده‌اند، به‌دلیل وزن مولکولی و نیز قله‌های بیشتر نسبت به آمیزه‌های ساخته‌شده از دو لاستیک دیگر (5270H و 5270M) نسبت به تغییرات سامانه پخت حساسیت کمتری نشان می‌دهند.

نتایج آزمون RPA

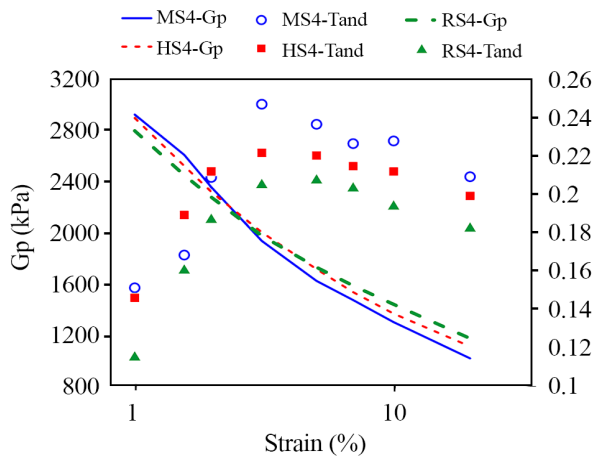
شکل‌های ۷ تا ۱۰ تغییرات مدول ذخیره و ضریب اتلاف برحسب کرنش برشی در بسامد ۱۰ Hz و دمای ۶۰ °C (دمای متوسط سنجش مقاومت غلتشی تأیر) برای آمیزه‌های ساخته‌شده بر پایه سه لاستیک مطالعه شده با سامانه‌های مختلف پخت را نشان می‌دهند. مطالعه



شکل ۷- تغییرات ضریب مدول ذخیره و ضریب اتلاف برحسب کرنش برای آمیزه‌های تهیه‌شده با سامانه پخت S1.

Fig. 7. Variations of the storage modulus and loss factor with strain for the prepared compounds with cure system S1.

آمیزه‌های ساخته‌شده بر پایه لاستیک 563R نسبت به دو لاستیک دیگر در محدوده‌های دمایی مربوط به کشانش روی سطوح یخ زده و برفی (۲۰ °C تا ۱۰ °C-) دارای ضریب اتلاف بیشتر و مقاومت غلتشی (۳۰ °C تا ۵۰ °C+)، ضریب اتلاف کمتری دارند. دلیل این موضوع نیز پیش‌تر در قسمت اثر Payne توضیح داده شده بود. بدین‌صورت که به‌دلیل وزن مولکولی و گران‌روی مونی بیشتر ساختار شبکه پرکننده در این آمیزه بیشتر از دو آمیزه دیگر شکسته شده و در نتیجه دارای لاستیک محبوس‌شده کمتری است. چون در دماهای کم استحکام شبکه پرکننده زیاد است، بنابراین جزء حجمی مؤثر پرکننده در آمیزه‌های ساخته‌شده از لاستیک‌های 5270M و 5270H بیشتر از آمیزه تهیه از لاستیک 563R است. از آنجا که اتلاف در دماهای کم در یک آمیزه به‌طور مستقیم به مقدار پلیمر مربوط است، بنابراین آمیزه ساخته‌شده از لاستیک 563R در دماهای کم که به کشانش مربوط می‌شود، دارای اتلاف بیشتری به‌دلیل کمتر بودن جزء حجمی مؤثر پرکننده (پلیمر بیشتر) است. در مقابل در دماهای زیاد (۵۰ °C تا ۷۰ °C+) به‌دلیل کاهش استحکام شبکه پرکننده [۱۹] بارگذاری دینامیکی می‌تواند موجب شکسته‌شدن جزئی آن شده و در نتیجه بخشی از لاستیک محبوس‌شده آزاد و در پی آن اتلاف افزایش یابد. بنابراین، در این محدوده دمایی آمیزه‌های تهیه‌شده از دو لاستیک 5270M و 5270H اتلاف بیشتری را نشان می‌دهند. شایان ذکر است، اگرچه دو لاستیک 5270H و 5270M دارای ضرایب اتلاف بیشتری در محدوده کشانش خشک و خیس هستند، اما از آنجا که کشانش و چنگ‌زنی روی سطوح یخی در ایمنی نقش بسیار بیشتری دارد،



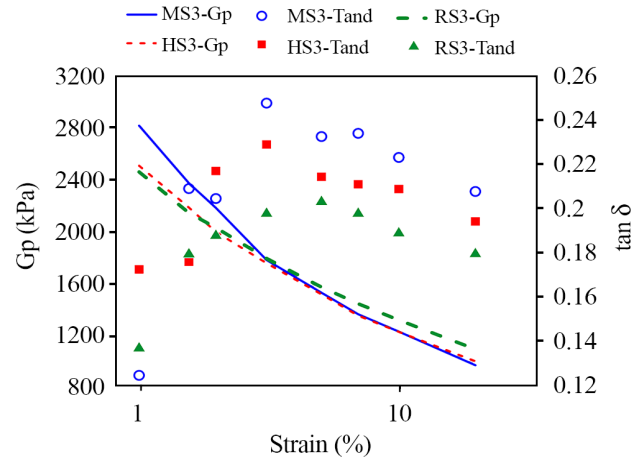
شکل ۱۰- تغییرات مدول ذخیره و ضریب اتلاف برحسب کرنش برای آمیزه‌های تهیه‌شده با سامانه پخت S4.

Fig. 10. Variations of the storage modulus and loss factor with strain for the prepared compounds with cure system S4.

لاستیکی ساخته‌شده بر پایه لاستیک 563R اتلاف کمتری را نسبت به آمیزه‌های تهیه‌شده از دو لاستیک دیگر یعنی 5270M و 5270H نشان می‌دهد. این نتیجه کاملاً منطبق بر نتایجی است که از آزمون DMTA به‌دست آمده است. همچنین نمودار تغییرات مدول ذخیره (G_p یا G') برحسب کرنش نیز حاکی از کمینه‌بودن اثر Payne برای آمیزه‌های بر پایه لاستیک 563R است. همچنین، آمیزه‌هایی که در آن‌ها از سامانه‌های پخت مبتنی بر شتاب‌دهنده ثانویه TMTD استفاده شده است (سامانه‌های S1 و S2)، به دلیل ایجاد چگالی اتصالات عرضی بیشتر و در نتیجه سفتی بیشتر از خود اتلاف کمتر و مدول ذخیره بیشتری را نشان می‌دهند. همچنین همان‌طور که در برخی مراجع عنوان شده آمیزه‌هایی که دارای شتاب‌دهنده TBBS هستند، اتلاف کمتری نسبت به آمیزه‌های دارای شتاب‌دهنده MBTS دارند که این نکته نیز در نتایج مشخص است. نکته حائز اهمیت دیگر آن است که لاستیک 5270M در مقایسه با لاستیک 5270H به دلیل شاخص چند پراکندگی بیشتر اتلاف و اثر Payne بیشتری را در آمیزه‌ها نشان می‌دهد.

نتیجه گیری

در این پژوهش، رفتار فیزیکی و مکانیکی آمیزه‌های ساخته‌شده از سه لاستیک استیرن-بوتادیان محلولی تجاری شامل دو گونه 5270M و 5270H ساخت شرکت Kumho و گونه 563R ساخت شرکت JSR



شکل ۹- تغییرات مدول ذخیره و ضریب اتلاف برحسب کرنش برای آمیزه‌های تهیه‌شده با سامانه پخت S3.

Fig. 9. Variations of the storage modulus and loss factor with strain for the prepared compounds with cure system S3.

تغییرات این متغیرها با کرنش می‌تواند به درک بهتر اتلاف در کرنش‌های زیاد (رفتار غیرخطی) و مقاومت غلتشی در تایلر کمک کند. محاسبات نشان داده‌اند، مقدار کرنش برشی در تایلرهای سواری حدود ۸٪ است. بنابراین، مقدار ضریب اتلاف در محدوده این عدد را می‌توان معیار مناسبی برای سنجش اتلاف انرژی و مقاومت غلتشی در رویه تایلر دانست. همان‌طور که در این نمودارها مشخص است، مقدار ضریب اتلاف با ازدیاد کرنش افزایش می‌یابد. علت موضوع نیز همان‌طور که پیش‌تر در قسمت اثر Payne بیان شد، شکست ساختار شبکه‌ای پرکننده (پرکننده-پرکننده و پلیمر-پرکننده) در اثر اعمال بار است که موجب رهایی لاستیک محبوس شده و موجب کاهش جزء حجمی مؤثر پرکننده می‌شود. از آنجاکه لاستیک محبوس شده، پخت نشده است. بنابراین، بسیار شبیه مایع گران‌رو عمل می‌کند و باعث افزایش اتلاف انرژی می‌شود [۱۹،۲۰]. با توجه به اینکه بارگذاری به صورت دینامیکی است، شبکه یادشده در مرحله برگشت دوباره تشکیل شده و در مرحله بعد با افزایش کرنش مقدار بیشتری از شبکه مزبور شکسته و لاستیک محبوس شده بیشتری آزاد می‌شود، در نتیجه مقدار اتلاف نیز افزایش می‌یابد. بدین ترتیب با افزایش پیوسته کرنش ضریب اتلاف نیز به‌طور مستمر افزایش یافته تا جایی که برای بسامدی مشخص (مثلاً ۱۰ Hz) فرصت تشکیل دوباره ساختار شبکه از بین می‌رود و ضریب اتلاف به مقدار بیشینه می‌رسد [۱۹]. با افزایش بیشتر کرنش (افزایش سرعت برش)، گران‌روی لاستیک آزاد شده (که می‌توان رفتار آن را از نوع شبه‌پلاستیک دانست) کاهش می‌یابد و موجب کاهش ضریب اتلاف می‌شود. در تمام موارد آمیزه

جانبی وینیلی نیز بهبود مقاومت سایشی منجر می‌شود. در مقایسه بین دو لاستیک با ریزساختارهای تقریباً یکسان (گونه‌های 5270M و 5270H)، لاستیکی که توزیع وزن مولکولی پهن‌تری داشته به‌نحوی که شامل زنجیره‌هایی با طول بیشتر است (لاستیک 563R)، خواص بهتری را نشان می‌دهد. این موارد در رفتار دینامیکی آمیزه‌های نیز مشهود بود. همچنین دیده شد، آمیزه‌های ساخته‌شده بر پایه لاستیک با وزن مولکولی بیشتر و توزیع متوسط و نیز شاخه جانبی وینیلی کمتر (لاستیک 563R) دارای بیشترین و کمترین ضریب اتلاف به‌ترتیب در محدود دمایی ۰ و ۶۰ °C بوده است و نیز دمای گذار شیشه‌ای کمتری نشان می‌دهد که می‌تواند به‌عنوان لاستیک مناسب برای کاربرد در رویه تایر استفاده شود.

مراجع

- Hou G., Tao W., Liu J., Zhang X., Dong M., and Zhang L., Effect of the Structural Characteristics of Solution Styrene-Butadiene Rubber on the Properties of Rubber Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 45749, 2018.
- Hua J., Liu K., Wang Z., Geng J., and Wang X., Effect of Vinyl and Phenyl Group Content on the Physical and Dynamic Mechanical Properties of HVBR and SBR, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 45975, 2018.
- Sun X., Zhao F., and Zhao S., Study on Dynamic Fatigue Properties of Solution-Polymerized Styrene Butadiene Rubber T2000R, *J. Elast. Plast.*, **43**, 469-480, 2011.
- Lee J.Y., Ahn B., Kim W., Moon H., Paik H.J., and Kim W., The Effect of Accelerator Contents on the Vulcanizate Structures of SBR/Silica Vulcanizates, *Compos. Interfaces*, **24**, 563-577, 2017.
- Borisenko V.N., Akhmetov I.G., Galimov R.R., and Sakhabudinov A.G., The Influence of Molecular Weight Distribution of Solution-Polymerised Styrene Butadiene Rubber on the Properties of Rubber Mixes and Vulcanisates, *Int. Polym. Sci. Technol.*, **43**, 11-16, 2016.
- Shiva M. and Atashi H., Improvement in Tear Resistance and Crack Growth of Tire Tread Compound with Effective Cure Systems and Use of Semi-Reinforcement Fillers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **21**, 285-295, 2008.
- Pal P.K., Bhowmick A.K., and De S.K., The Effects of Carbon Black-Vulcanization System Interactions on Natural Rubber Network Structures and Properties, *Rubber Chem Technol.*, **55**, 23-40, 1982.
- Long C., Dong Z., Liu X., Yu F., Shang Y., Wang K., Feng S., Hou X., He Ch., and Chen Z.R., Simultaneous Enhancement in Processability and Mechanical Properties of Polyethylenes via Tuning the Molecular Weight Distribution from Unimodal to Bimodal Shape, *Polymer*, **258**, 125287, 2022.
- Payne A.R. The Dynamic Properties of Carbon Black Loaded Natural Rubber Vulcanizates, *Part II, J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 368-372, 1962.
- Payne A.R. and Whittaker R.E. Reinforcement of Rubber with Carbon Black, *Composites*, **1**, 203-214, 1970.
- Meier J.G. and Klüppel M., Carbon Black Networking in Elastomers Monitored by Dynamic Mechanical and Dielectric Spectroscopy, *Macromol. Mater. Eng.*, **293**, 12-38, 2008.
- Klüppel M., Evaluation of Viscoelastic Master Curves of Filled Elastomers and Applications to Fracture Mechanics, *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 035104, 2008.
- Hofmann W., Rubber Chemicals and Additives, In *Rubber Technology Handbook*, Carl Hanser Verlag, Munich, 217-353, 1989.
- Jin J., Noordermeer J.W., Blume A., and Dierkes W.K. Effect of SBR/BR Elastomer Blend Ratio on Filler and Vulcanization Characteristics of Silica Filled Tire Tread Compounds, *Polym. Test.*, **99**, 107212, 2021.
- Skinner T.D., The CBS-Accelerated Sulfuration of Natural Rubber and cis-1,4-Polybutadiene, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 182-192, 1972.
- Coran A.Y., Vulcanization, *In Science and Technology of*

- Rubber*, Mark J.E. and Erman B. (Eds), 3rd ed., Elsevier Academic, Amsterdam, Boston, 2005.
17. Paneka R., Reduction of Heat Build-up: An Ongoing Challenge for the Tire Industry, *Tire Technol. Int.*, 86-89, 2001.
 18. Yuko I., Atsushi K., Shinzo K., and Yukio N., Pneumatic Tire Technology, In *Rubber Science: A Modern Approach*, Springer Nature, Singapore, 155-191, 2018.
 19. Wang M-J., Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates, *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 520-589, 1998.
 20. Heinrich G. and Vilgis T.A., Why Silica Technology Needs S-SBR in High Performance Tires?: The Physics of Confined Polymers in Filled Rubbers. *KGK Kautsch Gummi Kunststoffe*, 61, 2008.