

روش های حذف پدیده شکستگی (Blooming) در لایه های تایر

نویسندگان : هاشم نیکخواه - مهدی سجودی

کارشناس تحقیقات - رئیس تحقیقات: شرکت لاستیک پارس

sojoodimehdi@yahoo.com

چیکده

در آمیزه ای لاستیکی هر جا که بحث چسبندگی آمیزه به آمیزه یا آمیزه به منسوج مطرح می شود، چاره ای جز استفاده از عوامل اتصال دهنده¹ نخواهد بود. این عوامل در حضور یک سیستم رزینی یا ماده ای همچون رزورسینول که امکان شبکه ای شدن دارد، معمولاً با القای یک گروه متیلنی، توده های سه بعدی درگیر را ایجاد می کند که به این مواد عوامل انتقال دهنده متیلن² نیز می گویند. از این دسته مواد می توان به HMT (هگزامتیلن تترآمین) و HMMM (هگزامتوکسی متیلن ملامین) اشاره نمود.

اختلاف در قطبیت کمپلکس HMT و بستر پلیمری موجب گشته است که تجانس مناسب بین آنها صورت پذیرد و عملاً ذرات HMT پس از اختلاط و با گذشت زمان با تشکیل کمپلکس با رزورسینول از بستر آمیزه لاستیکی جدا و به سطح آن مهاجرت کنند و به صورت لکه های سفید کاملاً متمایز خود را نشان دهند. این پدیده را نوعی شکستگی³ از نوع قطبی-غیرقطبی می گویند که از یک طرف موجب کاهش شدید چسبندگی آمیزه به لایه و به تبع آن جدایش لایه در محصول شده و از طرف دیگر در برخی نقاط که تمرکز HMT زیاد است موجب پدیدار شدن لکه های برشته شده می گردد. در این مطالعه ضمن بررسی نحوه تشکیل لکه های شکفته شده در آمیزه لاستیکی دارای HMT و تعیین ساختار آنها به رفع این مشکل با استفاده از مواد ارتباط دهنده کمکی⁴ می پردازیم.

واژه های کلیدی: شکستگی، رزورسینول، هگزامتیلن تترآمین، عوامل اتصال دهنده

محور مقاله : طراحی آمیزه های لاستیکی با هدف تولید تایر های نسل جدید

مقدمه:

یکی از مشکلاتی که برای تایرهای بهنگام سرویس پیش می آید، مشکل جدایش بین لایه ها و همچنین جدایش ترد از کارکاس می باشد. جهت جلوگیری از بروز چنین مشکلی در تایرهای نخ، تا حد امکان چسبندگی آمیزه های لایه آخر تایر را بالا می برند. برای بالا بردن مقدار چسبندگی آمیزه به نخ های لایه و همچنین آمیزه های دیگر تایر از مواد اتصال دهنده استفاده می شود که برخی از این مواد عبارتند از ترکیبات رزورسینول، ترکیبات دهنده متیلن (مانند هگزآمین)، رزورسینول فرمالدئید و سیلیکای تقویت شده است. یکی از پرمصرف ترین مواد در صنعت لاستیک مخلوط رزورسینول و هگزآمین می باشد. مکانیسم عمل این مخلوط به این صورت است که هگزآمین بعنوان دهنده گروه متیلن⁵ که در اثر حرارت تجزیه و فرمالدئید را بعنوان یک متیلن دهنده آزاد می کند. از واکنش گروه متیلن با رزورسینول، رزورسینول فرمالدئید ایجاد می شود که عامل اصلی چسبندگی آمیزه های شامل رزورسینول فرمالدئید به نخ می باشد.

اختلاف در قطبیت کمپلکس HMT و بستر پلیمری موجب گشته است که تجانس مناسب بین آنها صورت پذیرد و عملاً ذرات HMT پس از اختلاط و با گذشت زمان با تشکیل کمپلکس با رزورسینول از بستر آمیزه لاستیکی جدا و به سطح آن مهاجرت کنند و به صورت لکه های سفید کاملاً متمایز خود را نشان دهند. این پدیده را نوعی شکستگی از نوع قطبی-غیرقطبی می گویند که از یک طرف موجب کاهش شدید چسبندگی آمیزه به لایه و به تبع آن جدایش لایه در محصول شده و از طرف دیگر در برخی نقاط که تمرکز HMT زیاد است موجب پدیدار شدن لکه های برشته شده می گردد. در این مطالعه ضمن بررسی نحوه تشکیل لکه های شکفته شده در آمیزه لاستیکی دارای HMT و تعیین ساختار آنها به رفع این مشکل با استفاده از مواد ارتباط دهنده کمکی می پردازیم.

Bonding Agent¹

Methylene Transfer²

Blooming³

Coaxillary Coupling Agent⁴

Methlene Donner⁵

1- مطالعات اولیه

استفاده از ترکیب هگزامین و رزورسینول در آمیزه لایه ها باعث پدیدار شدن پدیده نامطلوب شکستگی می شود، شکستگی پدیده ای است که در اثر مهاجرت اجزاء بکار رفته در آمیزه به سطح آن بروز می کند، علت بروز این پدیده کم بودن حلالیت یک یا تعدادی از اجزاء آمیزه در بستر الاستومری می باشد و کم بودن حلالیت در اثر ناسازگاری یکی از اجزاء با بستر الاستومری مانند تفاوت زیاد در قطبیت می باشد.

در اثر پدیده شکستگی در آمیزه های شامل رزورسینول و هگزامین افت شدید در چسبندگی آمیزه مشاهده می شود که این عامل باعث افت کیفی در تایرهای تولید شده و بروز عیوبی همچون جدایی لایه های تایر از هم و جدایی ترد از کارکاس می شود. قبل از هر گونه اقدامی جهت کنترل عوارض مربوط به شکستگی در آمیزه های شامل رزورسینول و هگزامین و به تبع آن لایه های ساخته شده از این آمیزه می بایست به ماهیت ساختاری اجزاء شکسته شده به پردازیم.

لکه ای سفید رنگ حاصل از شکستگی حداکثر تا قطر 2mm بر روی آمیزه ظاهر می شود و این فرآیند ظاهر شدن لکه های سفید رنگ با دما نسبت مستقیم دارد بطوریکه با افزایش دما تسریع شده در حالیکه در زمستان ظاهر شدن و سرعت تشکیل آنها کمتر است. لکه های ظاهر شده محلول در آب بوده که این نشانگر قطبیت بالایی این لکه ها می باشد بروز این لکه باعث افت چسبندگی می شود که آزمون Green Tacness نیز این کاهش را نشان می دهد.

بنابراین می توان نتیجه گیری کرد که لکه های مزبور از جنس عوامل اتصال دهنده آمیزه می باشند چرا که افت غلظتی این عوامل موجب کاهش چسبندگی می شود.

در آمیزه های آزمایشی ساخته شده هر یک از عوامل اتصال دهنده حذف و پدیده شکستگی مورد بررسی قرار گرفت که نشان داد که نه هگزامین و نه رزورسینول هیچکدام به تنهایی عامل ایجاد لکه های سفیدی روی آمیزه مزبور نمی باشد تنها تحت شرایطی که هگزامین و رزورسینول در کنار یکدیگر باشند پدیده شکستگی اتفاق می افتد.

طبق بررسی انجام شده تشکیل کمپلکس انتقال بار بین رزورسینول و هگزامین که به رزورتروپین موسوم است منشاء ایجاد لکه های سفید رنگ می باشد. در بستر قطبی الاستومر ها وجود ترکیب کاملاً قطبی رزورسینول و هگزامین با خصالت متضاد می تواند محیط مناسبی برای تشکیل چنین کمپلکسی باشد، هگزامین بعنوان باز از یک طرف و رزورسینول با خصالت اسیدی از طرف دیگر با ایجاد یک پیوند یونی از نوع اسید و باز، کمپلکس رزوتروپین را بوجود می آورند.

2- تهیه فرمولاسیون آزمایشی و انجام تست های آزمایشگاهی

روشهای حذف شکستگی در آمیزه های دارای هگزامین و رزورسینول به قرار ذیل می باشد :

1- یکی از روش های حذف پدیده شکستگی استفاده از HMMM (هگزامتیلن متوکسی ملامین) بجای هگزامین می باشد این ترکیب دارای خاصیت متیلن دهنده می باشد و سبب شکستگی کمتر می شود ولی متأسفانه مشکل استفاده از این ترکیب قیمت بالای HMMM در مقایسه با HMT می باشد.

2- یکی دیگر از روش های حذف پدیده شکستگی در آمیزه پوشش دادن هگزامین می باشد با این عمل هگزامین قادر به مجاور شدن با رزورسینول نبوده و فقط در صورت اعمال حرارت بالا (110 درجه) تجزیه شده و با رزورسینول، ترکیب پلیمری رزورسینول فرمالدئید را ایجاد می کند.

3- روش دیگر حذف پدیده پوشش دادن هگزامین با کائوچوی EPDM می باشد که در این روش مزیت نسبی آن نسبت به روش های دیگر قیمت تمام شده محصول می باشد. هگزامین پوشش داده شده با EPDM بخوبی در آمیزه بعنوان عامل اتصال دهنده پخش شده و در نمونه آمیزه های ساخته شده پدیده شکستگی بر سطح آمیزه ملاحظه نشده است.

مطابق جدول (1) فرمولاسیون نمونه های آزمایشی و نمونه مرجع و تغییرات پارت مصرفی و همچنین تغییرات نوع مواد مصرفی در آن منظور شده است.

جدول (1): فرمولاسیون نمونه های آزمایشی و نمونه مرجع

Materials	Ref	sampleA	sampleB
	phr	phr	phr
Rubber blend	100	100	100
Carbon black	45	45	45
zinc oxid	4	4	4
stearic acid	2	2	2
TMQ	1	1	1
Resorcinol	1.5	1.5	1.5
Aromatic processing oil	10	10	10
Sulphur	1.4	1.4	1.4
Accelerator	1.14	1.14	1.14
HMT	1	0	0
Silica and HMT	0	0	1
EPDM and HMT	0	1	0
TOTAL PHR	167.04	167.04	167.04

بر روی آمیزه های فوق آزمونهای آزمایشگاهی (سختی- رزیلینس- تناسیل - درصد سایش - حرارت اندوزی - مقاومت پاره گی و خواص رئومتر) انجام شده، که نتایج آن مطابق جدول (2) می باشد.

جدول (2): نتایج تست های آزمایشگاهی انجام شده بر روی نمونه ها

DATA	R.F	sampleA	sampleB
Hardness(ShoreA)	62	63	62
Resilince(%)	63	62	63
Tensile Strength(gr/mm ²)	1905	1909	1907
Elongation at Break(%)	411	412	415
M100(gr/mm ²)	322	324	326
M300(gr/mm ²)	1272	1275	1274
Stripe-Test (X)	145	147	148
H-Test (X)	14.00	14.5	14.5
Heat Build Up-ΔT(°C)	23.5	23.4	23
Needle Temp(°C)	132.1	131	131.3
Tear Strength(gr/mm)	8756	8857	8931
Density(gr/mm ³)	1.105	1.102	1.103
ML(1+4)100°	46.394	46.394	46.894
Rheometry Properties ODR 2000			
Peak Rate	54.2	54.9	55
Reversion(%)	7.0966	7.6246	7.5248
Final(lb.in)	35.18	35.48	35.17
MH(lb.in)	37.48	36.75	37.47
ML(lb.in)	5.07	5.43	5.49
T90(sec)	115	116	117
TS2(sec)	58	59	59
Rheometry PropertiesMDR 2000			
MH(lb.in)	32.24	31.61	32.62
ML(lb.in)	3.33	3.6	3.78
T90(sec)	78	79	79
TS2(sec)	33	34	33

روش اول :

در فرمولاسیون نمونه آزمایشی A تهیه مستر بیچ هگزامین EPDM از نسبت 4 به 1 هگزامین EPDM استفاده شد. بدین ترتیب HMT روی میل با EPDM (ویسکوزیته 45) میکس گردید و سپس بوسیله پانچ بصورت گرانول درآمد است، اجرای این بهینه سازی در خط تولید به سادگی صورت پذیرفته است.

روش دوم :

در فرمولاسیون نمونه آزمایشی شماره B به منظور متعادل کردن فعالیت و متجانس کردن هگزامین با بستر لاستیکی از سیلیکا استفاده شده است و با در نظر گرفتن تمامی خواص مورد انتظار، بهترین نسبت برای حفظ این شرایط 3% سیکا و 97% هگزامین می باشد. جهت تهیه این مخلوط، HMT را در آب حل کرده و 3% وزنی به آن سیلیکا اضافه شد و در حال بهم زدن حلال آن تبخیر تا کلوخه های بدست آمده جهت استفاده در آمیزه آسیاب گردد. در جدول (3) نتایج تست شکستگی را مشاهده می کنید.

جدول (3) : نتایج تست شکستگی بر روی نمونه ها

	R.F		sample A		sample B	
ساعت	24 H	48 H	24 H	48 H	24 H	48 H
BLOOMING	YES	YES	NO	NO	NO	NO
تمامی تست های دردمای اتاق انجام شده است.						

بحث و نتیجه گیری

در این بررسی بر اساس تئوری علمی پدیده شکستگی، فرمولاسیون آزمایشی جهت حذف این پدیده و افزایش چسبندگی در لایه طراحی گردید، در فرمولاسیون A، HMT با سیلیکا و در آمیزه B، HMT با EPDM مخلوط و مورد استفاده قرار گرفت که در هر دو آمیزه تمام خواص فیزیکی و مکانیکی و چسبندگی گرفته شده و با نمونه شاهد مقایسه گردید که در نمونه آزمایشی A,B علاوه بر حذف پدیده شکستگی در چسبندگی نیز تغییری حاصل نشده و مشابه نمونه مرجع می باشد.

مراجع

- 1) Hofmann-Werner-"Rubber Technology Handbook"
- 2) D 1149 – 99-"Standard Test Method for Rubber Deterioration—Surface Ozone Cracking in Chamber"
- 3) Science and Technology of RUBBER Third Edition Edited by James E. Mark Department of Chemistry The University of Cincinnati, Ohio -Burak Erman -Department of Chemical and Biological Engineering- Koc University-Istanbul, Turkey-Frederick R. Eirich-PolytechnicUniversity -Brooklyn, New York Resistance"