اثر پودر لاستیک بازیافتی به دست آمده از تایرهای فرسوده، بر خواص مکانیکی و حرارتی کامپوزیت‌های لاستیکی زمانمند شده بر پایه BR/SBR/WRP

The effect of recycled rubber powder obtained from reclaimed tires on the mechanical and thermal properties of aging rubber composite materials based on BR / SBR / WRP

چکیده:

ازآنجایی‌که استفاده مجدد از تایرهای ضایعاتی به عنوان جایگزین بخشی از ماتریس پلیمری موردتوجه است، در این مقاله پودر لاستیک ضایعاتی (WRP) تا ۲۰ phr جایگزین مخلوط الاستومری BR/SBR شده و با اعمال زمانمندی از ۲۴۰ تا ۹۶۰ ساعت در اتاقک زمانمندی تحت شرایطی محیطی (دمای ۲۳ ۳ ± ۰ c) نقش پودر لاستیک بازیافتی در تغییر خواص رئولوژیکی و فیزیکو مکانیکی آمیزه بررسی شد. بررسی مورفولوژی و ساختارشناسی کامپوزیت‌ها و همچنین رفتار حرارتی آن‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و دستگاه آنالیز حرارتی (TG/DTG) انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که وجود پودر لاستیک بازیافتی تا ۲۰ phr به عنوان جایگزین ماتریس پلیمری اولیه موجب بهبود در سرعت پخت، مقاومت در برابر رشد ترک، مقاومت پارگی و سختی آمیزه می‌شود. عملکرد کامپوزیت‌های BR/SBR/WRP در مقایسه با نمونه‌های BR/SBR حاکی از تغییر اندکی در خواص مکانیکی است؛ حال آن‌که مدولوس و سختی کامپوزیت‌ها با افزایش کمی همراه است. استفاده از پودرلاستیک بازیافتی علاوه براینکه دارای صرفه اقتصادی است به پاکسازی محیطزیست، کاهش مصرف مواد شیمیایی، جلوگیری از آلودگی آب و خاک، کاهش دفن زباله و غیره نیز کمک می‌کند.

واژه‌های کلیدی: پودر لاستیک بازیافتی، زمانمندی، خواص فیزیکو مکانیکی، خواص رئولوژیکی، BR/SBR.

نوع مقاله: پژوهشی

فرشته مطیعی[1]،*، فهیمه سادات مصطفوی نیشابوری[2]، علی اسمعیلی[2]

۱- استادیار دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

۲- دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

* عهده‌دار مکاتبات:

f_motiee@iau-tnb.ac.ir

مقدمه

تایرهایی که در طبیعت رها می‌شود، خطر جدی برای محیطزیست و سلامت انسان‌ها به شمار می‌آید زیرا به دلیل شکل فیزیکی و دوار بودن جای مناسبی برای زیست جانوران جونده است و شیارهای آن برای انواع پشه‌ها که ناقل بسیاری از بیماری‌ها ازجمله تب زرد است مکان مناسبی فراهم می‌کند. استفاده از تایرهای فرسوده در صنعت لاستیک راهحل مناسبی برای کاهش ضایعات و ایمنی محیطزیست است [۱]. عده‌ای از محققین درزمینه استفاده از ضایعات لاستیکی، اقدام به تولید

کامپوزیت‌هایی از لاستیک بازیافتی/پلی پروپیلن (RR/PP)، و کائوچوی طبیعی/پلی پروپیلن (NR/PP) در درصدهای وزنی مختلف کردند. نتایج نشان داد که با افزایش میزان پودر لاستیک ضایعاتی در ترکیب NR/PP استحکام کششی آمیزه کاهش‌یافته و ترکیب ترموپلاستیک PP با لاستیک بازیافتی، استحکام کششی و خواص بهتری نسبت به آلیاژ PP با NR نشان می‌دهد [۲].

از مطالعات مرتبط در این زمینه می‌توان به نقش سیستم پخت بر روی خواص مکانیکی و مقاومت زمانمندی حرارتی NR با پودر لاستیک بازیافتی در سال ۲۰۰۵ اشاره کرد که حاکی از آن است که اکثر خواص مکانیکی (به استثنای مقاومت کششی) آمیزه پخت شده با روش CV در مقایسه با آمیزه‌های پخت شده با روش EV بهبودیافته است [۳]. در سال ۲۰۱۳ عده‌ای از محققین به بررسی تأثیر سیستم‌های مؤثر و نیمه مؤثر پخت (EV و SemiEV) بر روی خواص آمیزه‌های لاستیکی بر پایه NR/R-EPDM پرداختند، نتایج نشان داد که Tg آمیزه‌های لاستیکی ولکانیزه شده به دلیل محدود بودن حرکت مولکول‌ها در اثر دانسیته اتصالات عرضی، افزایش پیدا می‌کند [۴]. عده‌ای از پژوهشگران به مطالعه تأثیر نسبت درصد الاستومرها در آلیاژ NR/R-EPDM بر روی خواص مکانیکی و خواص ساختاری آن‌ها پرداختند، نتایج حاکی از کاهش رشد ترک با افزایش میزان R-EPDM به آمیزه بود. همچنین ماکزیمم گشتاور، مینیمم گشتاور، TS_2، TC90 آمیزه با افزایش نسبت درصد R-EPDM افزایش یافت [۵]. دباپریا و همکارانش در سال ۲۰۱۲ به مطالعه اثر تقویت‌کننده پودر لاستیک بازیافتی بر روی ترکیبات NR/PBR پرداختند و اعلام داشتند که با افزایش پودر لاستیک بازیافتی گشتاور و ویسکوزیته NR/PBR به دلیل افزایش اتصالات عرضی فعال کاهش‌یافته است [۶]. در سال ۲۰۱۵ محققان به بررسی ساخت کامپوزیت لاستیکی مغناطیسی با استفاده از باریم فریت و پودر لاستیک بازیافتی به کمک ماکروویو پرداختند، نتایج حاکی از سازگاری خوب بین باریم فریت و ماتریس لاستیکی و به دنبال آن تهیه کامپوزیت مغناطیسی با هزینه پایین و خواص مغناطیسی بسیار خوب شد [۷]. عده‌ای از محققان در سال ۲۰۱۶ به بررسی خواص لاستیک طبیعی/لاستیک بازیافتی کلروپرن (RCR) و تأثیر ترکیب درصد آن در مخلوط بر روی زمان پخت، خواص کششی و مورفولوژی آمیزه‌ها پرداختند [۸]. عده‌ای از پژوهشگران به بررسی نقش پودر لاستیک طبیعی در محدوده ۰-۵۰ phr به آمیزه‌های لاستیکی پرداختند. نتایج حاکی از افزایش استحکام کششی و کاهش ازدیاد طول هست [۹].

تاکنون مطالعات زیادی درزمینه استفاده از پودر لاستیک در صنعت تایر و بررسی خواص آمیزه‌ها انجام‌شده است ولی در خصوص نقش WRP بر روی رفتار پخت و ویژگی‌های مکانیکی و مقاومت حرارتی کامپوزیت‌های لاستیکی زمانمند شده بر پایه BR/SBR/WRP مطالعات بسیار محدودی صورت گرفته است. به منظور انجام پژوهش موردنظر ابتدا پودر لاستیک ضایعاتی با مقدار موردنیاز از TMTD و بخشی از روغن آروماتیک درون غلتک مخلوط شده و پس از اینکه به پودری بسیار نرم و چسبنده تبدیل شد با سایر اجزای آمیزه ادغام شد و درنهایت خواص رئولوژیکی و ویژگی‌های مکانیکی نمونه‌ها قبل و بعد از زمانمندی آمیزه‌ها در اتاقک زمانمندی تحت شرایط محیطی (دمای ۲۳ ±۳ °C) موردبررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفت تا بتوان محصولی جدید با قیمت کمتر و خواص قابل‌قبول تولید کرد.

بخش‌تجربی

۱- مواد

مواد استفاده‌شده در این مطالعه در جدول ۱ خلاصه‌شده است:

جدول ۱- مواد مورداستفاده

ماده	شرکت	کشور	ردیف
SBR	پتروشیمی اراک	ایران	۱
BR	پتروشیمی اراک	ایران	۲
N-330	ایران کربن	ایران	۳
Aromatic oil	شیمیایی وحدت	ایران	۴
ZnO	شکوهیه	ایران	۵
Stearic Acid	Acid Chem	مالزی	۶
HB	Nanjing	چین	۷
IPPD	Nocil	هند	۸
Wax	ایران شیمی	ایران	۹
Sulfur	تسداک	ایران	۱۰
TMTD	لنکشس بلژیک	ایران	۱۱
CBS	کیلون کمیکال	چین	۱۲

۲- دستگاه‌ها

دستگاه‌های مورداستفاده در این مطالعه عبارت‌اند از: میل دو غلتکی نیمه‌صنعتی از شرکت WSMCO,LTD کشور تایوان، رئومتر از شرکت HIWA کشور ایران، پرس هیدرولیک از شرکت آزمایشگاهی ایران، تست کشش از شرکت Testometric انگلستان، تست سایش از شرکت Bairss کشور آلمان، تست خستگی از شرکت HIWA ایران. دستگاه SEM از شرکت KYKY مدل EM-3200 ساخت کشور چین، دستگاه آنالیز حرارتی Sinco-STA 1500 از کشور کره.

۳- آماده سازی پودر لاستیک ضایعاتی

ابتدا ۲۰ گرم پودر لاستیک ضایعاتی با مقدار مشخصی از TMTD و حدود ۸ ml روغن آروماتیک به‌طور کامل و یکنواخت مخلوط شده تا زمانی که یک مخلوط همگن و یکنواخت از آن مشاهده شود، سپس مخلوط به دست آمده به وسیله میل دو غلتکی نیمه‌صنعتی با نسبت سرعت ۱:۲ در محدوده دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه به پودری بسیار نرم و چسبنده تبدیل می‌شود.

۴- آمیزه‌سازی

برای مخلوط سازی اجزای آمیزه از میل دو غلتکی نیمه‌صنعتی با نسبت سرعت ۱:۲ و در دمای اتاق در اندازه‌های ۶ × ۱۸ اینچ (که عدد سمت راست نشان‌دهنده قطر و عدد سمت چپ نشان‌دهنده پهنای هریک از غلتک‌ها می‌باشد) مدل 6-SYM ساخت کشور تایوان در محدوده دمایی ۵۰-۸۰ °C استفاده شد. به علت آنکه عموماً پایه آمیزه‌های لاستیکی، پلیمر سیرنشده است که با دوده تقویت‌شده و به وسیله سیستم گوگردی ولکانیزه می‌شود، اجزای آمیزه یکباره در حین ساخت ترکیب نمی‌شوند و ابتدا الاستومر خام توسط میل دو غلتکی تبدیل به محصول یکنواخت با ویسکوزیته کمتر می‌شود. سپس سایر اجزای آمیزه ازجمله پودر لاستیک آماده‌شده و در انتها عوامل پخت با آن افزوده‌شده و مخلوط می‌گردد. استفاده از غلتک باعث خوب پخش شدن و متناسب مواد در سراسر آمیزه می‌شود. عمل

اختلاط به مدت ۲۰ دقیقه صورت می‌گیرد [۱۰].

جدول ۲ فرمولاسیون ۶ آمیزه لاستیکی را که در این پژوهش ساخته‌شده است نشان می‌دهد. نمونه‌ی شاهد آمیزه‌ای بدون پودر لاستیک است و به عنوان مرجع در نظر گرفته می‌شود. ابتدا به مقایسه رفتار پخت و خواص مکانیکی آمیزه شاهد (فاقد پودر لاستیک ضایعاتی) بر پایه BR/SBR با آمیزه هیبریدی BR/SBR/WRP حاوی ۲۰ phr پودر لاستیک ضایعاتی پرداخته می‌شود. سپس ویژگی‌های مکانیکی آمیزه حاوی ۲۰ phr پودر لاستیک بدون اعمال زمانمندی با نمونه‌های حاوی پودر لاستیک زمانمند شده در زمان‌های مختلف به مدت ۲۴۰، ۴۸۰، ۷۲۰ و ۹۶۰ ساعت، در اتاقک زمانمندی تحت شرایط محیطی (دمای ۲۳ ±۳ °C) مقایسه شده و تأثیر مدت زمان نگهداری نمونه‌های هیبریدی پخت نشده حاوی پودر لاستیک بر روی خواص رئولوژیکی، مکانیکی و حرارتی آن‌ها در شرایط محیطی موردبررسی قرار می‌گیرد.

بحث و نتیجه‌گیری

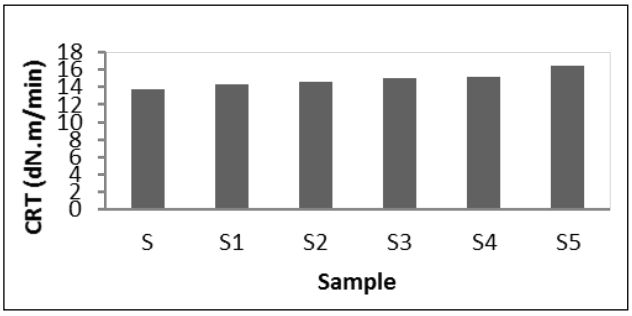
۱- بررسی خواص رئولوژیکی BR/SBR/WRP بدون اعمال زمانمندی و زمانمند شده

به منظور بررسی اثر پودر لاستیک ضایعاتی به عنوان بخشی از ماتریس پلیمری بر روی رفتار پخت آمیزه‌های لاستیکی بر پایه BR/SBR/WRP نتایج به دست آمده از خواص رئولوژیکی، موردبررسی و تفسیر قرار گرفت. همان‌طور که میدانیم هر چه فرآیند پخت انرژی فعال‌سازی کمتری داشته باشد راحت‌تر و سریع‌تر پخت انجام می‌شود.

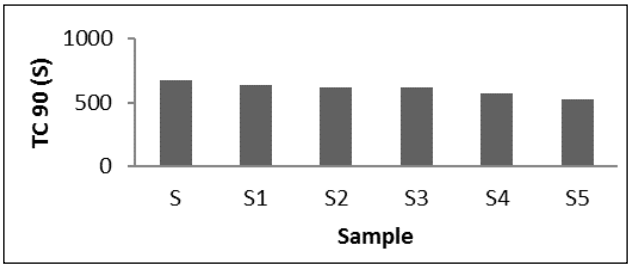
جدول ۲- فرمول‌بندی آمیزه‌های لاستیکی و مشخصه‌های ترکیبات BR/SBR

	فرمول	S	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
۱	SBR	۶۵	۵۵	۵۵	۵۵	۵۵	۵۵
۲	BR	۳۵	۲۵	۲۵	۲۵	۲۵	۲۵
۳	Waste rubber powder(WRP)	-	۲۰	۲۰	۲۰	۲۰	۲۰
۳	N-330	۴۸	۴۸	۴۸	۴۸	۴۸	۴۸
۴	Aromatic Oil	۱۱	۱۱	۱۱	۱۱	۱۱	۱۱
۵	ZnO	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵
۶	Stearic Acid	۲	۲	۲	۲	۲	۲
۷	HB	۱	۱	۱	۱	۱	۱
۸	IPPD	۱	۱	۱	۱	۱	۱
۹	Wax	۱	۱	۱	۱	۱	۱
۱۰	Sulfur	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵
۱۱	TMTD	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱
۱۲	CBS	۰/۹	۰/۹	۰/۹	۰/۹	۰/۹	۰/۹

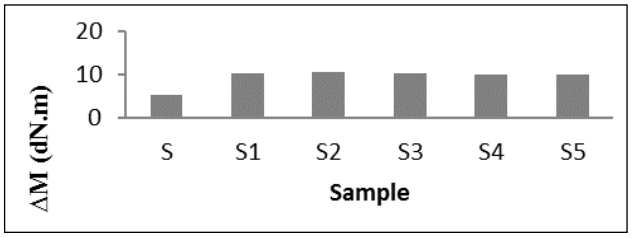
S: نمونه شاهد فاقد پودر لاستیک، S_1: نمونه حاوی پودر لاستیک (۲۰ phr) بدون اعمال زمانمندی، S_2: نمونه حاوی پودر لاستیک ۲۴۰ ساعت زمانمند شده، S_3: نمونه حاوی پودر لاستیک ۴۸۰ ساعت زمانمند شده، S_4: نمونه حاوی پودر لاستیک ۷۲۰ ساعت زمانمند شده، S_5: نمونه حاوی پودر لاستیک ۹۶۰ ساعت زمانمند شده.



نمودار ۱- تغییرات سرعت پخت نمونه‌های BR/SBR/WRP بدون اعمال زمانمندی و زمانمند شده



نمودار ۲- تغییرات زمان پخت بهینه نمونه‌های BR/SBR/WRP بدون اعمال زمانمندی و زمانمند شده



نمودار ۳- تغییرات اختلاف گشتاور نمونه‌های BR/SBR/WRP بدون اعمال زمانمندی و زمانمند شده

در ابتدا، به بررسی روند تغییرات زمان پخت بهینه در آمیزه S و S_1 می‌پردازیم (نمودار ۱ و ۲). با توجه به اینکه در نمونه S_1 بخشی از پودر لاستیک (20phr) به جای پلیمر اولیه جایگزین شده و پودر لاستیک، حاوی شتاب‌دهنده و فعال‌کننده پخت می‌باشد، از طرفی به دلیل کاهش ماتریس پلیمری اولیه تعداد پیوند دوگانه سیرنشده برای تشکیل پیوند کربن-گوگرد کاهش‌یافته بنابراین منطقی به نظر می‌رسد که واکنش تشکیل اتصالات عرضی در نمونه حاوی پودر لاستیک زمانی که لاستیک تا ۱۶۰ °C حرارت داده‌شده، تسریع گردد و زمان پخت کاهش‌یافته و به دنبال آن سرعت پخت آمیزه افزایش یابد [۱۱].

کامپوزیت‌های لاستیکی ولکانیزه شده BR/SBR/WRP با توجه به اینکه پودر لاستیک یک ماده تخریب‌شده است از ویژگی‌های زمانمندی خاصی برخوردار است. همان‌طور که نمودار ۱ و ۲ نشان می‌دهد در نمونه‌های زمانمند شده حاوی پودر لاستیک (آمیزه s_2, s_3, s_4, s_5) در مقایسه با نمونه s_1 سرعت پخت افزایش و زمان پخت کاهش‌یافته است که این می‌تواند ناشی از تخریب زنجیره‌های پلیمری به دلیل حضور پیوند دوگانه در پلیمر باشد که آمیزه‌های زمانمند شده را مستعد به تخریب در اثر اکسایش (به علت حضور اکسیژن و اوزون) در مدت زمان نگه‌داری می‌کند. این امر سبب کاهش جایگاه فعال جهت تشکیل اتصال عرضی کربن-گوگرد شده و به دنبال آن منجر به افزایش سرعت پخت و کاهش زمان پخت می‌شود [۱۱ تا ۱۲].

ملاحظه می‌شود که ΔM یا تفاوت مینیمم و ماکزیمم گشتاور که به‌طور غیرمستقیم نشان‌دهنده دانسیته اتصالات عرضی است (نمودار ۳)، با افزودن پودر لاستیک ضایعاتی به آمیزه شاهد (نمونه S) ΔM افزایش‌یافته است که این می‌تواند به دلیل حضور اتصالات عرضی موجود در پودر لاستیک ضایعاتی باشد، زیرا نباید فراموش کرد که پودر لاستیک قبلاً پخت شده است و حاوی درصدی از اتصالات عرضی است [۱۱].

۲- خواص فیزیکو مکانیکی BR/SBR/WRP بدون اعمال زمانمندی و زمانمند شده

نتایج خواص فیزیکو مکانیکی از قبیل میزان سختی، میزان

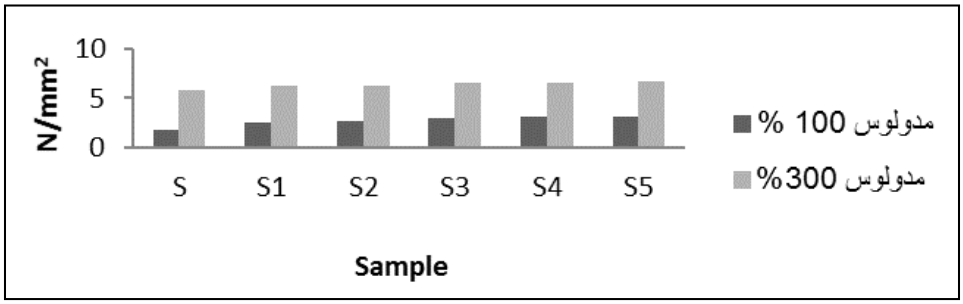
سایش و استحکام کششی به شرح زیر می‌باشد.

۲- ارزیابی خواص کششی آمیزه‌ها

نمودار ۴ حاکی از آن است که میزان ضریب ازدیاد طول (مدولوس) در ۱۰۰٪ و ۳۰۰٪ در آمیزه حاوی پودر لاستیک (S_1) نسبت به آمیزه شاهد (S) افزایش‌یافته است، که این می‌تواند ناشی از افزایش ΔM (تغییرات گشتاور) و به‌طور غیرمستقیم دانسیته اتصالات عرضی نمونه مربوطه در مقایسه با نمونه شاهد باشد. زیرا با افزایش گشتاور، تحرک پذیری زنجیره‌ها محدودشده و به عبارتی کاهش‌یافته و نیرو و فشار بیشتری برای ازدیاد طول تا ۱۰۰٪ و ۳۰۰٪ لازم است. از طرفی می‌توان این افزایش را به میزان دوده موجود در پودر لاستیک که به عنوان یک عامل تقویت‌کننده عمل می‌کند نسبت داد [۱۳] افزایش این ویژگی با اعمال زمانمندی تا ۹۶۰ ساعت احتمالاً می‌تواند به واسطه شکسته شدن برخی پیوندها با گذر زمان و ایجاد پایانه‌های رادیکالی فعال در شبکه پلیمری و به دنبال آن ایجاد اتصالات عرضی مجدد و افزایش نسبی مدولوس در آمیزه‌های زمانمند شده باشد [۱۳].

نتایج به دست آمده برای قدرت کششی نمونه‌ها نشان‌دهنده آن است که این خاصیت در آمیزه حاوی پودر لاستیک (S_1) نسبت به آمیزه شاهد (S) افزایش داشته است که این امر همان‌طور که قبلاً هم به آن اشاره شد احتمالاً می‌تواند ناشی از حضور دوده موجود در پودر لاستیک باشد. دوده موجود در پودر لاستیک بازیافتی می‌تواند با ایجاد اتصالات عرضی همزمان بین سطح زنجیره ذرات پودر لاستیک و زنجیره ماتریس پلیمری که آن‌ها را احاطه کرده به عنوان یک عامل واسطه در افزایش چسبندگی آن‌ها عمل کند و باعث افزایش قدرت کششی آمیزه حاوی پودر لاستیک شود. ولی با اعمال زمانمندی دیده می‌شود (نمودار ۵) که قدرت کششی کامپوزیت‌های لاستیکی زمانمند شده در مقایسه با نمونه S_1 کاهش ناچیزی از خود نشان می‌دهد. این یافته می‌تواند ناشی از این حقیقت باشد که اعمال زمانمندی باعث تخریب و بریدگی زنجیره‌های پلیمری و به دنبال آن تبدیل زنجیره‌های طویل به زنجیره‌های کوتاه‌تر و درنتیجه کاهش در هم رفتن و گوریدگی زنجیرها و کاهش قدرت کششی می‌شود [۱۱]. (جدول ۳).

ازدیاد طول تا حد پارگی در نمونه حاوی پودر لاستیک در مقایسه با نمونه شاهد کاهش داشته است (نمودار ۶) که می‌تواند ناشی از حضور دوده و اتصالات عرضی موجود در پودر لاستیک ضایعاتی و به دنبال آن سخت‌تر شدن آمیزه باشد. روند کاهشی این خاصیت با اعمال زمانمندی و نگهداری نمونه‌ها تا حداکثر ۹۶۰ ساعت به علت شکست اتصالات عرضی بین زنجیره‌های پلیمری و تخریب مولکول‌های زنجیره با گذر زمان و گیر افتادن آن‌ها در شبکه و به دنبال آن کاهش قابلیت کششی آمیزه‌ها می‌باشد.



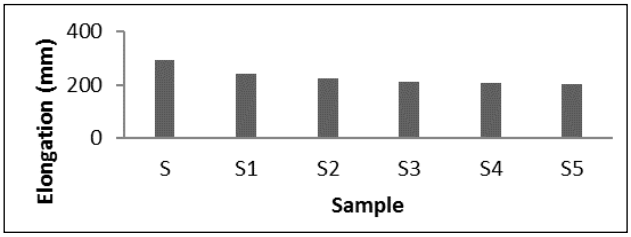
نمودار ۴- تغییرات رفتار مدولوس ۱۰۰٪ و ۳۰۰٪ نمونه‌های BR/SBR/WRP بدون اعمال زمانمندی و زمانمند شده

۳- میزان سختی و سایش

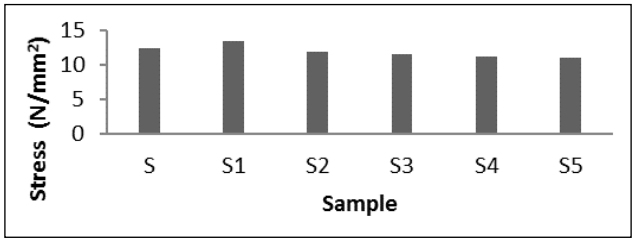
سختی در مورد محصولات لاستیکی عبارت است از مقاومت نسبی سطح لاستیک در مقابل نفوذ یک سوزن با ابعاد مشخص تحت یکبار مشخص. اعداد مربوط به مقادیر مختلف سختی نمایش‌دهنده عمق نفوذ سوزن و یا واحدهای اختیاری مناسب مشتق شده از عمق نفوذ سوزن می‌باشد.

جدول ۳- تفسیر نتایج خواص فیزیکو مکانیکی در نمونه BR/SBR/WRP بدون اعمال زمانمندی و زمانمند شده

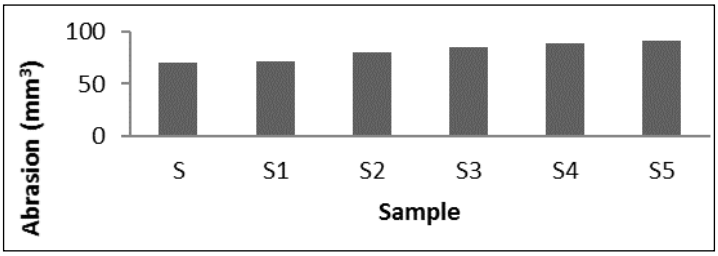
نمونه	میزان سایش Abrasion (mm^3)	دانسیته density (gr/cm3)	میزان سختی (ShoreA)	استحکام کششی			
				استحکام کششی (N/mm2)	ازدیاد طول تا پارگی (mm)	مدولوس ٪۱۰۰	مدولوس ٪۳۰۰
S	۷۰	۱,۱۰	۵۲	۱۲,۵۰	۲۹۱,۸۱	۱,۷۱	۵,۸
S_1	۷۲	۱,۱۴	۶۱	۱۳,۵۴	۲۴۱,۲۱	۲,۵۶	۶,۲
S_2	۸۰	۱,۱۵	۶۲	۱۱,۸۴	۲۲۲,۴۳	۲,۵۹	۶,۲
S_3	۸۵	۱,۱۵	۶۰	۱۱,۶۵	۲۱۰,۸۲	۲,۹۷	۶,۵
S_4	۸۹	۱,۱۶	۶۳	۱۱,۲۴	۲۰۸,۹۸	۳,۱۱	۶,۶
S_5	۹۱	۱,۱۶	۶۲	۱۱,۰۱	۲۰۰,۷۴	۳,۱۵	۶,۷



نمودار ۶- تغییرات رفتار ازدیاد طول تا حد پارگی نمونه‌های BR/SBR/WRP بدون اعمال زمانمندی و زمانمند شده



نمودار ۵- تغییرات استحکام کششی نمونه‌های BR/SBR/WRP بدون اعمال زمانمندی و زمانمند شده

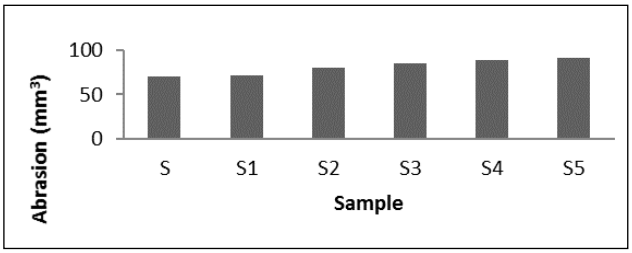


نمودار ۷- تغییرات میزان سختی در نمونه BR/SBR/WRP بدون اعمال زمانمندی و زمانمند شده

با توجه به نمودار (۷) میزان سختی برای آمیزه حاوی پودر لاستیک (S_1) در مقایسه با آمیزه شاهد (S) با افزایش پودر لاستیک افزایش‌یافته است، که این امر می‌تواند ناشی از حضور دوده موجود در پودر لاستیک ضایعاتی و افزایش برهمکنش پرکننده-لاستیک و پرکننده- پرکننده و درنهایت تشکیل ماتریس سه‌بعدی باشد. مهم‌ترین اثر برهمکنش پرکننده- لاستیک مربوط به احتباس یا رابرایز شدن لاستیک و به دنبال آن محدود شدن و کاهش تحرک زنجیره پلیمری و افزایش سختی باشد [۱۳]. همچنین دیده می‌شود سختی آمیزه‌های زمانمند شده افزایش ناچیزی از خود نشان می‌دهد که این می‌تواند به دلیل ولکانش زدایی در زنجیره‌ها و ایجاد پایانه رادیکالی فعال در شبکه پلیمری به واسطه تخریب زنجیره پلیمری و به دنبال آن افزایش تعداد اتصالات عرضی در شبکه باشد [۱۴].

سایش درواقع از بین رفتن تدریجی سطح یک لاستیک در تماس با یک سطح دیگر می‌باشد و کلیه آزمون‌های اندازه‌گیری میزان سایش مبتنی بر حرکت نسبی بین لاستیک و یک سطح زبر تحت یک نیروی ثابت و مشخص است.

نمودار ۸ حاکی از آن است که میزان سایش آمیزه حاوی پودر لاستیک (S_1) نسبت به آمیزه شاهد (S) افزایش‌یافته است. که این می‌تواند به دلیل حضور پودر لاستیک و افزایش سختی آمیزه‌ها به دلیل حضور دوده باشد. میزان سایش با گذر زمان برای کامپوزیت‌های زمانمندی شده افزایش تدریجی را نشان می‌دهد که افزایش نسبی سختی در آمیزه‌های لاستیکی زمانمند شده حاوی پودر لاستیک خود تأکیدی بر این روند است [۱۶].



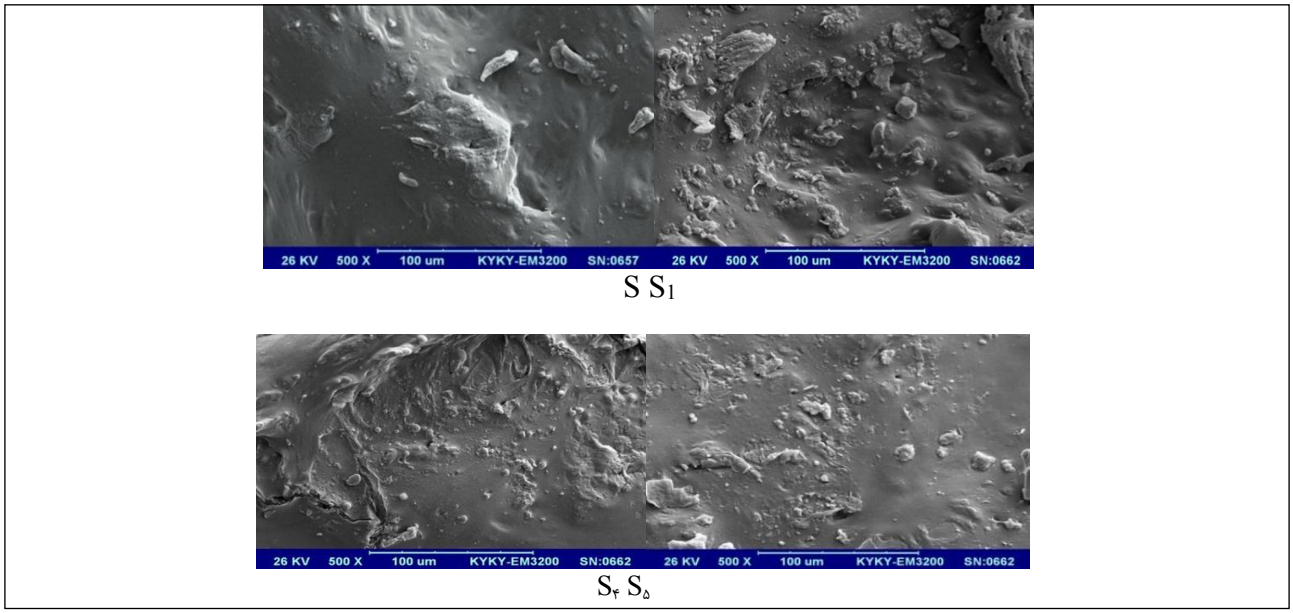
نمودار ۸- تغییرات میزان سایش در نمونه BR/SBR/WRP بدون اعمال زمانمندی و زمانمند شده

۴- تصویر SEM به دست آمده از آمیزه‌ها

مطالعه مورفولوژی یا ریخت‌شناسی کامپوزیت‌های لاستیکی یکی از فاکتورهای مهم در بررسی میزان سازگاری اجزای آمیزه می‌باشد. البته ساختار فازی یک آمیزه به چندین فاکتور ازجمله نسبت اختلاط، ویسکوزیته هر ترکیب و پروسه آمیزه‌کاری بستگی دارد. تصاویر SEM از سطح شکسته‌ی نمونه BR/SBR بدون افزودن پودر لاستیک ضایعاتی و نمونه هیبریدی حاوی پودر لاستیک BR/SBR/WRP و همچنین دو آمیزه زمانمند شده به مدت ۷۲۰ و ۹۶۰ ساعت، به منظور بررسی ساختار، ریخت‌شناسی و همگن بودن آمیزه‌ها موردبررسی قرار گرفت. میکروگراف آمیزه لاستیکی ولکانیزه شده خالص و فاقد پودر لاستیک (S) ساختار همگن و یکنواختی را نسبت به آمیزه ولکانیزه BR/SBR/WRP از خود نشان می‌دهد، ولی نمونه حاوی پودر لاستیک (S_1) تا حدودی ساختاری ناهمگن از خود نشان می‌دهد که این می‌تواند ناشی از حضور پودر لاستیک باشد. از طرفی نمونه‌های زمانمند شده به ویژه نمونه‌ای که به مدت ۹۶۰ ساعت در شرایط محیطی نگهداری شده (S_5) دارای تعدادی خلل و فرج است که ناشی از خروج مواد آلی فرار به دلیل گذشت زمان می‌باشد و در بخش‌هایی از سطح تعدادی ترک دیده می‌شود که به دلیل ولکانش‌زدایی در زنجیره‌ها با گذر زمان، تخریب زنجیره پلیمری و نشان‌دهنده آسیب‌پذیر بودن بیشتر آن در برابر فشار مکانیکی است [۱۱].

۵- آنالیز حرارتی

بسپارها اغلب هنگام کاربرد در معرض دمای بالا قرار می‌گیرند. بنابراین، خواص حرارتی و پایداری حرارتی آن‌ها از اهمیت خاصی برخوردار است. پایداری حرارتی پلیمرها یعنی دمای شروع تخریب پلیمر که طی یک برنامه‌ریزی حرارتی مشخص اندازه‌گیری می‌شود و در حقیقت مقدار و سرعت



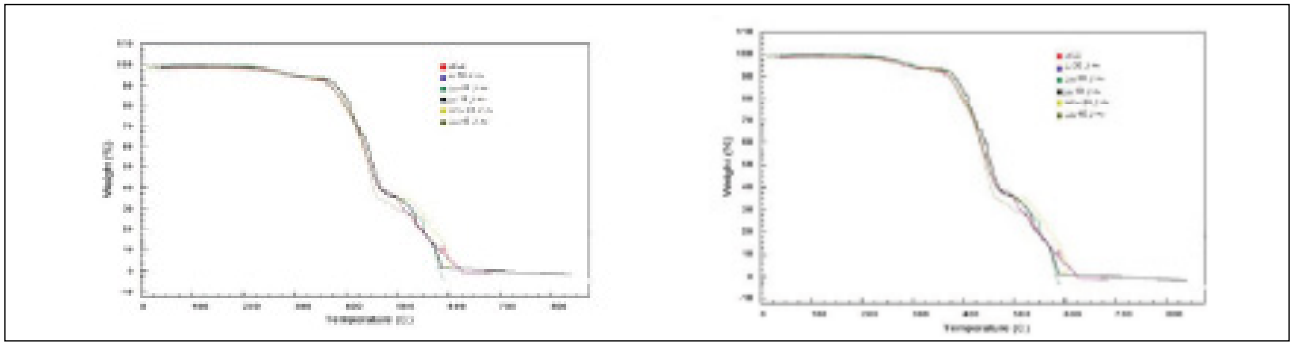
شکل ۱- تصاویر سطح شکسته‌ی کششی میکروگراف‌های آمیزه‌های لاستیکی بر پایه BR/SBR، S: نمونه شاهد فاقد پودر لاستیک، S_1: نمونه حاوی پودر لاستیک بدون اعمال زمانمندی، S_4: نمونه حاوی پودر لاستیک ۷۲۰ ساعت زمانمند شده، S_5: نمونه حاوی پودر لاستیک ۹۶۰ ساعت زمانمند شده

تغییرات به وجود آمده در جرم کامپوزیت‌های پلیمری را به صورت تابعی از دما یا زمان در یک اتمسفر کنترل‌شده اندازه‌گیری می‌کند.

ساده‌ترین فایده این مقادیر اندازه‌گیری شده استفاده از آن‌ها در تعیین میزان پایداری اکسایشی و گرمایی آمیزه‌ها با توجه به اجزای سازنده‌شان و مدت زمان نگهداری‌شان است. نتایج به دست آمده از نمودار TG آمیزه‌های موردنظر به‌وضوح نشان می‌دهد که کلیه نمونه‌ها در دو مرحله تخریب‌شده‌اند و حاکی از آن است که درصد کاهش وزن بخش اول منحنی گرما وزن سنجی که مربوط به حذف مواد فرار مثل آب و یا استئاریک اسید می‌باشد در نمونه شاهد (S) حدود ۶،۲ بوده و بیشتر از نمونه حاوی پودر لاستیک بدون اعمال زمانمندی S_1 است از طرفی دمای شروع تخریب ماتریس پلیمر در نمونه شاهد در دمای بالاتری آغازشده (۳۶۰ °C) است که این امر می‌تواند به ترتیب به دلیل حذف مواد فرار موجود در پودر لاستیک هیبرید شده با ماتریس پلیمر پایه در طول مدت نگهداری و همچنین ولکانش‌زدایی در زنجیره‌های پلیمری موجود در پودر لاستیک با گذر زمان، تخریب زنجیره پلیمری و نشان‌دهنده آسیب‌پذیری بیشتر و سریع‌تر آن در برابر حرارت باشد، زیرا نباید فراموش کرد که پودر لاستیک ضایعاتی از لاستیک‌های فرسوده و زمانمند شده به دست آمده است. در خصوص سایر کامپوزیت‌های هیبریدی زمانمند شده (S_2, S_3, S_4, S_5) نیز همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود به دلیل نتایج ناشی از زمان‌مندی که پیش‌تر به آن اشاره شد، نمونه S_1 که مدت ۲۴ ساعت زمانمند شده در مقایسه با سایر نمونه‌های زمان‌مند شده پایداری حرارتی بهتری از خود نشان می‌دهد (نمودار ۹).

جدول ۴- تغییرات رفتار حرارتی در نمونه BR/SBR/WRP بدون اعمال زمان‌مندی و زمان‌مندشده

آمیزه	دمای شروع تخریب پلیمر	دمای پایان تخریب پلیمر	درصد کاهش وزن ناشی ازتخریب مواد فرار	درصد کاهش وزن ناشی از تخریب ماتریس پلیمر
S	۳۶۰	۵۳۰	۶/۲	۶۶
S_1	۳۴۵	۵۳۰	۵/۷	۶۲
S_2	۳۲۵	۵۲۵	۵/۷	۵۸
S_3	۳۲۵	۵۰۵	۵/۵	۵۷
S_4	۳۲۵	۴۹۰	۵/۷	۵۸
S_5	۳۲۵	۴۹۰	۵/۶	۵۷



نمودار ۹- نمودار تغییرات رفتار حرارتی درآمیزه های هیبریدی BR/SBR/WRP بدون اعمال زمانمندی و زمانمند شده

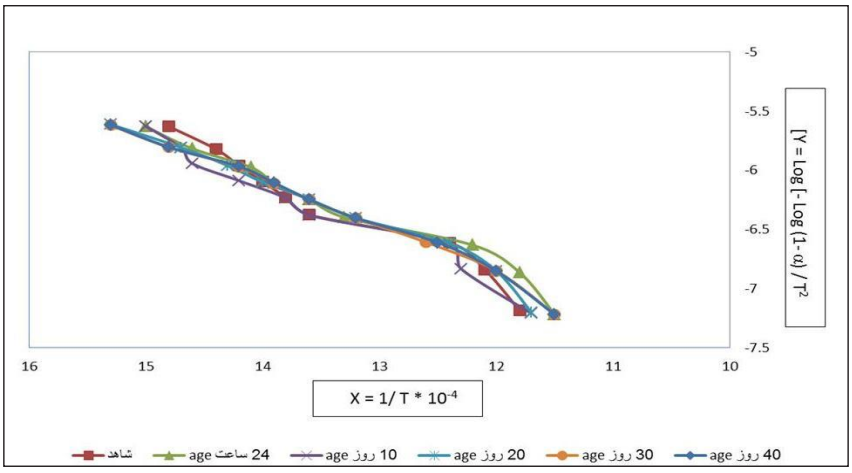
پرواضح است که هرچه تعداد اتصالات عرضی بین زنجیره‌های پلیمری بیشتر باشد، مقدار انرژی گرمایی که باید به کار رود تا بر انرژی افعال سازی شکستن زنجیره‌ها غلبه کرده و باعث تخریب آمیزه‌ها شود بیشتر خواهد بود. انرژی فعال‌سازی آمیزه‌ها به وسیله روش Coats-Redfern's تعیین شد.

$$\log\frac{-\log(1-\alpha)}{T^2} = \log[(\frac{AR}{\beta E}) \times (\frac{1-2RT}{E})] - \frac{E}{2.303RT} \quad (۱)$$

بطوری‌که α جرم مولی کاهش‌یافته در زمان t، T دمای مطلق، R ثابت عمومی گازها، β سرعت حرارت دهی و E انرژی فعال‌سازی است. جدول ۵ انرژی فعال‌سازی ۱۰٪ تخریب (شروع تخریب) و ۷۰٪ تخریب (پایان تخریب) را نشان می‌دهد.

جدول ۵- تغییرات انرژی فعال‌سازی آمیزه‌های هیبریدی BR/SBR/WRP بدون اعمال زمانمندی و زمانمند شده برای مقادیر مختلف اتلاف وزنی

آمیزه	E_S(kj/mol)	E_F(kj/mol)
	$T_{10\%}$	$T_{70\%}$
S	۱۱۸,۳	۱۳۷,۷
S_1	۱۱۵,۹	۱۳۶,۴
S_2	۱۱۵,۹	۱۳۶,۰
S_3	۱۱۵,۰	۱۳۶,۱
S_4	۱۱۴,۹	۱۳۵,۹
S_5	۱۱۵,۳	۱۳۶,۰



نمودار ۱۰- نمودار Coats-Redferns آمیزه‌های هیبریدی BR/SBR/WRP بدون اعمال زمانمندی و زمانمند شده

انرژی فعال‌سازی برای شروع تخریب (E_S) برای نمونه S_1 در مقایسه با نمونه S کوچکتر است که این می‌تواند به دلیل جایگزینی پودر لاستیک ضایعاتی با ماتریس پلیمری پایه باشد که فاقد جایگاه فعال (بند دوگانه) جهت تشکیل اتصالات عرضی در مقایسه با پلیمر اولیه است. ولی در آمیزه‌های هیبریدی زمانمند شده تا ۹۶۰ ساعت (۴۰ روز) انرژی فعال‌سازی شروع و پایان تخریب تغییر چشمگیری نداشته و تقریباً بدون تغییر باقی‌مانده است که حاکی از آن بوده که پودر لاستیک ضایعاتی به دلیل اینکه قبلاً برای مدت زمان نامشخص در معرض عوامل متعدد محیطی قرار داشته ویژگی ضد فرسودگی دارد [۵].

نتایج مربوط به فرمول Coats-Redferns برای آمیزه شاهد و آمیزه‌های حاوی پودر لاستیک با اعمال زمان برای مقایسه بهتر، در نمودار ۱۰ قابل‌مشاهده است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تأثیر پودر لاستیک ضایعاتی (۲۰ phr) بر خواص رئولوژیکی، مکانیکی و حرارتی آمیزه‌های هیبریدی زمانمند شده BR/SBR/WRP تا ۹۶۰ ساعت در شرایطی محیطی بررسی شد.

ارزیابی ویژگی‌های پخت آمیزه‌های بر پایه BR/SBR/WRP نشان داد با افزایش ۲۰ phr پودر لاستیک بازیافتی به آمیزه شاهد سرعت پخت به دلیل کاهش ماتریس پلیمری اولیه و کاهش تعداد جایگاه فعال برای تشکیل اتصالات عرضی، افزایش یافت [۱۵].

بهبود خواص مکانیکی آمیزه حاوی پودر لاستیک بازیافتی می‌تواند به دلیل برهم‌کنش بهتر پودر لاستیک با ماتریس پلیمری BR/SBR باشد. خلل و فرج و ترک‌های مشاهده‌شده در تصاویر SEM مربوط به نمونه پرشده با WRP و زمانمند شده حاکی از تأثیر مدت زمان نگهداری و دمای محیط بر روی آمیزه و خروج مواد فرار از سطح آمیزه است. همچنین عملکرد کامپوزیت‌های زمانمند شده BR/SBR/WRP در مقایسه با نمونه‌های BR/SBR نشان‌دهنده افت ناچیزی در خواص مکانیکی است بطوری‌که مقاومت کششی و ازدیاد طول تا حد پارگی با افزایش زمان در آمیزه‌های زمانمند شده کاهش پیدا می‌کند. در حالی‌که مدولوس و سختی کامپوزیت‌ها به میزان کمی افزایش داشته است. میزان سایش آمیزه‌های زمانمندی شده افزایش تدریجی نشان می‌دهد که می‌تواند ناشی از تغییر شکل شبکه پلیمری درگذر زمان به دلیل افزایش میزان دوده با افزایش پودر لاستیک به آمیزه شاهد و درنتیجه

تشکیل اتصال عرضی جدید و تغییرات شیمیایی در زنجیره پلیمری باشد. در رابطه با میزان سایش آمیزه‌ها از نمودار ۸ رابطه زیر را می‌توان پیش‌بینی [۱۷ تا ۱۸].

$$S < S1 < S2 < S3 < S4 < S5$$

در بررسی رفتار حرارتی نمونه‌ها، کاهش وزن اولیه نمونه‌ها بعد از اعمال زمانمندی در مقایسه با نمونه شاهد روند نزولی از خود نشان می‌دهد که این خود تأکیدی بر خروج مواد فرار گازی در اثر زمان از درون نمونه‌ها و صحت نتایج به دست آمده از تصاویر SEM می‌باشد.

می‌توان پیش‌بینی کرد به دلیل اینکه پودر لاستیک ویژگی ضد فرسودگی دارد، رفتار حرارتی و درنتیجه انرژی فعال‌سازی در کامپوزیت‌های حاوی پودر لاستیک بازیافتی بعد از زمانمندی تغییر چشم‌گیری نداشته است [۱۱].

درنهایت می‌توان نتیجه گرفت که اعمال زمانمندی در آمیزه هیبریدی BR/SBR/WRP تغییرات چشمگیر و خاصی در کیفیت آن از نظر رفتار پخت و ویژگی‌های مکانیکی و حرارتی ندارد که این امر برای تولیدکنندگان صنعت لاستیک هم از لحاظ اقتصادی و هم از لحاظ زیست‌محیطی بسیار حائز اهمیت می‌باشد. بنا به مسائل زیست‌محیطی و بهره‌وری اقتصادی ناشی از کاهش مصرف کائوچوی طبیعی و مصنوعی، استفاده از ضایعات لاستیکی می‌تواند نقطه‌ی عطفی در صنایع لاستیک سازی و بازیافت تایرهای فرسوده از محیط‌زیست به شمار رود. مدیریت تایرهای فرسوده درواقع مدیریت عملیات برنامه‌ریزی، کنترل و هدایت نحوه‌ی استفاده‌ی درست از تایرهای فرسوده و بازیافت آن‌ها را به منظور حفاظت از محیط‌زیست و توسعه اقتصاد ملی به عهده دارد IRM

مراجع

1. Bozorgi. M, Experimental Study on the Effect of Process and Materials on Mechanical Properties of the WGRT Injection Molded Parts, University of Dezful, 2011.
2. Ismail, H., Surydiansyah, Science direct Polymer testing, 21, (2001),389 395.
3. Rattanasom, N., Poonsuk, A., Makmoon, T, Polymer Testing, 24 (2005), 728732.
4. H. NabilH., IsmailEmail author,A. R. Azura, Iranian Polymer Journal, 23, (2014), 3745.
5. H. NabilH., IsmailEmail author,A. R. Azura, Polymer Testing, 32, (2013), 385393.
6. Debapriya De, Prabir Kr.Panda, Madhusudan Roy, SatyabanBhunia, Materials & Design, 46, (2013), 145147.
7. Liu, Junliang; Liu, Ping; Zhang, Xingkai; Lu, Ping; Zhang, Xu;, Chemical Engineering Journal, 295 (2016), 7379.
8. S.Z.Salleh, M.Z.Ahmad, H.Ismail, Procedia Chemistry, 19, (2016), 346350
9. Hanafi Ismail, Razif Nordin, A.M Noor, Polymer Testing, 21, (2002), 565569.
10. Saeed Taghvaei-Ganjali, Fereshteh Motiee, Rubber Chemistry and Technology, 81, (2008), 297317.
11. Debapriya De, Prabir Kr.Panda, Madhusudan Roy, SatyabanBhunia, Materials & Design, 46, (2013), 146150.
12. De D, Maiti S, Adhikari B, Applied polymer, 75, (2000), 14931502.
13. Vojislav Jovanović, Suzana Samaržija-Jovanović, Jaroslava Budinski-Simendić, Gordana Marković, Milena Marinović-Cincovićd, Composites Part B Engineering, 45, (2013), 333340.
14. Shuhairiah Daud, Hanafi Ismail, Azhar Abu Bakar, Polymer Testing, 32, (2013), 631639.
15. S.S.Hamza, Polymer Testing, 17, (1998),131137.

The effect of recycled rubber powder obtained from reclaimed tires on the mechanical and thermal properties of aging rubber composite materials based on BR / SBR / WRP

F. Motiee[2,*], , F. Mostafavi-Neishaboori[1], A. Esmaeeli[1]

1. Islamic Azad University Tehran-North Branch (IAU-TNB),Tehran, Iran.
2. Assistant Prof., Islamic Azad University North Tehran Branch, Tehran, Iran

*Corresponding author Email: f_motiee@iau-tnb.ac.ir

Abstract: Since reusing of reclaimed tire is considered as part of a polymer matrix alternative, in this paper the WRP up to20 phr replaced with the BR / SBR elastomer compound and aged from240 to 960 hours under environmental conditions (23 ± 3 °c) in aging chamber. The effect of the WRP was investigated on their rheological and physico-mechanical properties. Composite morphology and structural analysis, as well as their thermal behavior, were followed by scanning electron microscopy (SEM) and thermal analysis (TG / DTG). The results show that the presence of waste rubber powder up to20 phr as a substitute for the primary polymer matrix improves curing rate, steress crack resistance, tensile strength and hardness of the compound. The performance of BR / SBR / WRP composites compared to the BR / SBR samples shows a slight change in the mechanical properties, while modulus and composite hardness are associated with a slight increase. The use of waste rubber powder, as well as its cost-effectiveness, helps to protect the environment, reduce chemical consumption, prevent water and soil pollution, and reduce landfill, etc.

Keywords: Waste rubber powder, Physico-mechanical properties, Thermal properties, BR/SBR