علمی- فنی

بررسی ویژگی‌های آمیزه‌ی جدید تِرِد با جای‌گزینی روغن فرایندی حاوی مقدارهای کم PCA به‌منظور رعایت قانون REACh

A Study on New Tread Compound Containing Low-PCA Oil Instead of Traditional Processing Oils- An Obligation to REACh Regulation

چکیده:

باوجود مزیت‌های روغن‌های آروماتیک ازجمله قیمت کم و سازگاری بالای آن‌ها با انواع کائوچو، این روغن‌ها دارای درصد حلقه‌های آروماتیک بالا در حدود ۷۰ درصد وزنی هستند و در گروه مواد سرطان‌زا قرار می‌گیرند. در سال ۲۰۰۵ میلادی، شورای اروپا (EC)، بخش‌نامه‌ی EC/2005/69، مبنی بر ممنوعیت تجارت و استفاده از روغن‌های آروماتیک و تایرهای تولیدشده با آن را تصویب کرد. سال ۲۰۰۷ میلادی، REACh 1907/2006 Annex XVII[1]، لیست PAHهای[2] ممنوع برای استفاده در صنعت تایر را اعلام کرد. درنهایت از ابتدای سال ۲۰۱۰ میلادی، بخش‌نامه‌ی ممنوعیت استفاده‌ی از PAHها در اروپا اجرایی شد. در این مطالعه طراحی آمیزه‌ی حاوی سه نوع روغن، با درصد آروماتیسیته‌ی پایین و بررسی اثر این روغن‌ها و نوع الاستومر، بر ویژگی‌های آمیزه، از راه آزمون‌های رئومتر، جهندگی، کشش، مانایی فشاری، سایش و گرمازایی موردبررسی قرار گرفت. بر اساس نتیجه‌های به‌دست‌آمده، آمیزه‌ی تولیدشده با روغن TDAE خارجی، ویژگی‌های قابل‌پذیرشی برای جای‌گزینی در آمیزه‌ی ترد تایر رادیال سواری از خود نشان داد.

واژه‌های کلیدی: تایر سبز، آمیزه‌سازی، روغن فرایندی، آروماتیسیته‌ی کم.

نوع مقاله: پژوهشی

دل‌آرا مهابادی[1]و* و حامد حسنخانی[2]

۱- کارشناس ارشد مهندسی صنایع پلیمر از پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، کارشناس تحقیقات اداره‌ی پژوهش‌های مواد و آمیزه، شرکت تولیدی ایران‌تایر، تهران، ایران

۲- دانشجوی دکترای مهندسی پلیمر، رئیس اداره‌ی پژوهش‌های مواد و آمیزه، شرکت تولیدی ایران‌تایر، تهران، ایران

* عهده دار مکاتبات:
delara_m33@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۹۶/۷/۲۲
تاریخ پذیرش: ۹۶/۹/۱۹

مقدمه:

در فرمولاسیون لاستیک، به‌منظور آسان‌سازی فرایند آمیزه، ویژگی‌ها در دمای کارکرد پایین و ایجاد اختلاط و پخش بهتر پرکننده‌ها در ماتریس الاستومری، از روغن‌های فراورش استفاده می‌شود. به‌صورت‌کلی روغن‌های فراورش باید با ماتریس لاستیکی سازگار باشند و بتواند سه عملکرد اصلیِ کمک به فراورش آمیزه‌ی حین فرایند، از راه روان‌سازی حرکت مولکول‌ها؛ بهبود ویژگی‌های فیزیکی- مکانیکی کائوچوی طبیعی و مصنوعی و نیز کاهش قیمت محصول نهایی را تأمین کند [۱ تا ۴].

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، از ویژگی‌های مهم روغن، سازگاری آن با ماتریس لاستیکی‌ست که این سازگاری ارتباط مستقیم با آروماتیسیته‌ی بالای روغن و وزن مولکولی پایین آن دارد [۵]. معمولاً سمی بودن، پایداری رنگ و

1. Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals قانون ثبت، ارزیابی، صدور مجوز و محدودیت‌های استفاده از مواد شیمیایی
2. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای

زمان‌مندی، با افزایش میزان آروماتیسیته‌ی روغن کاهش پیدا می‌کند [۳]. باوجود مزیت‌های روغن‌های آروماتیک، این روغن‌ها، درصد حلقه‌های آروماتیک بالا، در حدود ۷۰ درصد وزنی، با حدود ۱۰ تا ۱۵ درصد وزنی هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای یا PAH دارند و بر اساس بررسی‌های انجام‌شده روی حیوان‌های آزمایشگاهی، PAHها در گروه مواد سرطان‌زا (دسته‌ی Cars. Cat. 1B, H350) دسته‌بندی می‌شوند [۵ و ۶].

تلاش برای جای‌گزینی PAHها در فرمولاسیون تایر، همراه با حفظ ویژگی‌ها و امنیت آن شروع شد. در سال ۲۰۰۳ میلادی، صنعت تایر اروپا تصمیم به کاهش مصرف این مواد، از راه بازآرایی مواد شیمیایی و بهینه‌سازی فرایند تولید گرفت. در سال ۲۰۰۵ میلادی، شورای اروپا (EC)، بخشنامه‌ی EC/69/2005، مبنی بر ممنوعیت تجارت و استفاده از روغن‌های آروماتیک و تایرهای تولیدشده با آن را تصویب کرد. سال ۲۰۰۷ میلادی، REACh 1907/2006 Annex XVII، لیست PAHهای ممنوع برای استفاده در صنعت تایر را اعلام کرد. درنهایت از ابتدای سال ۲۰۱۰ میلادی، بخش‌نامه‌ی ممنوعیت استفاده از PAHها در اروپا اجرایی شد [۷ و ۸].

با توجه به ملاحظه‌ها و قانون‌های بین‌المللی برای کاهش و حذف روغن‌های آروماتیک، هدف از این مطالعه تهیه‌ی آمیزه‌ی سبز تِرِد، با استفاده از روغن‌های با آروماتیسیته‌ی پایین است. باتوجه به تغییرهای اساسی ویژگی‌های روغن جدید، تغییرهای آمیزه باید به‌گونه‌ای انجام شود که ویژگی‌های اصلی آمیزه، برای کاربرد تِرِد، مانند سایش، گرمازایی، جهندگی و ویژگی‌های مکانیکی، در محدوده‌ی قابل‌پذیرش باشد.

بخش تجربی

مواد و آماده‌سازی نمونه‌ها

روغن‌های استفاده‌شده در این مطالعه، از منابع ایرانی و اروپایی‌ست که ویژگی‌های کلی آن‌ها در جدول (۱)، باهم مقایسه‌ی شده است.

برای آماده‌سازی نمونه‌ها، ابتدا کائوچو، دوده، روغن و سایر افزودنی‌ها، به‌جز سیستم پخت، در بنبوری آزمایشگاهی مخلوط و مستر، در دمای ۱۶۰ °C تخلیه و در میل آزمایشگاهی ورق شد. پس از گذراندن ۸ساعت، مستر به‌دست‌آمده آمده در بنبوری آزمایشگاهی، با عامل‌های پخت مخلوط و در دمای ۱۰۰°C تخلیه و در میل آزمایشگاهی، همگن و ورق شد. آزمون‌های مقایسه‌ای بر روی آمیزه‌ی نهایی شامل رئومتر، سختی، کشش، زمان‌مندی، سایش، گرمازایی و جهندگی بود. به‌منظور مقایسه‌ی ویژگی‌های مکانیکی نمونه‌ها، آزمون کشش درحالت عادی و پس از زمان‌مندی (۷۲ ساعت در ۱۰۰°C) گرفته شد. طراحی فرمولاسیون اولیه و پایه از راه تهیه‌ی نمونه‌های گوناگون و مقایسه‌ی ویژگی‌های آن‌ها با ویژگی‌های تِرِد جاری خط صورت گرفت. نام‌گذاری به‌این‌صورت است که دو رقم اول نشان‌دهنده‌ی گرید کائوچوی مصنوعی (۱۵ برای ۱۵۰۲ و ۱۷ برای ۱۷۱۲)، حرف وسط اول، نام تولیدکننده‌ی روغن (I نشان‌گر ایرانی و **R** نشان‌گر Repsol) و سه حرف

جدول ۱- ویژگی‌های روغن‌های استفاده‌شده در پژوهش

گرید روغن	سازنده	دانسیته در ۱۵°C	ویسکوزیته در ۱۰۰°C	Flash point (°C)	Aniline point (°C)	PCA content (درصد)
Aromatic Oil	بهران- ایران	۰٫۹۸۵ -۱٫۰۲۵	۲۳- ۳۰	حداقل ۲۱۶	حداکثر ۴۵	-
MES1471	Repsol- اسپانیا	۰٫۹۱۰	۱۳- ۱۷	حداقل ۲۲۰	۸۵- ۱۰۰	حداکثر ۳
TDAE1996	Repsol- اسپانیا	۰٫۹۳۵ -۰٫۹۶۶	۱۶- ۲۱	حداقل ۲۲۰	حداکثر ۸۰	حداکثر ۲٫۹
MES-T	ایرانول- ایران	۰٫۸۹۰	۴٫۵	۱۹۰	۸۰	-

آخر، نوع روغن فرایندی‌ست. نمونه‌های Ref. با روغن آروماتیک تولیدمی‌شوند.

نتیجه‌های آزمون‌ها

جدول (۲) ویژگی‌های رئومتری مربوط به نمونه‌ها را نشان می‌دهد. جدول (۳) سایر ویژگی‌های به‌دست‌آمده از نمونه‌های آزمایشی را نشان می‌دهد.

جدول ۲- ویژگی‌های رئومتری مربوط به نمونه‌های آزمایشی

	M_L	M_H	t_{S1}	t_{S2}	t_{10}	t_{50}	t_{90}
15IMES	۶٫۲۲	۴۲٫۱۳	۵٫۱۱	۵٫۷۸	۶٫۲۴	۸٫۷۸	۱۵٫۷۵
15RMES	۶٫۷۸	۴۱٫۵۸	۵٫۶۸	۶٫۵۷	۷٫۱۴	۹٫۹۳	۱۷٫۳۸
15RTDA	۷٫۲۳	۴۵٫۴۶	۴٫۴۴	۵٫۶۰	۶٫۶۵	۹٫۶۲	۱۶٫۵۰
17IMES	۶٫۸۸	۳۸٫۱۱	۵٫۰۱	۵٫۶۹	۶٫۰۷	۸٫۳۵	۱۴٫۹۲
17RTDA	۷٫۷۶	۳۹٫۳۲	۵٫۰۶	۵٫۸۳	۶٫۲۶	۸٫۴۲	۱۴٫۵۸
15Ref.	۷٫۸۷	۴۵٫۳۸	۵٫۰۶	۵٫۸۰	۶٫۳۵	۸٫۸۰	۱۵٫۴۶
17Ref.	۷٫۱۱	۳۶٫۷۰	۶٫۸۵	۷٫۸۳	۸٫۲۱	۱۰٫۵۹	۱۷٫۸۳

بررسی اثر روغن‌های فرایندی گوناگون بر روی ویژگی‌های آمیزه

در این فاز به‌منظور حذف کامل اجزای آروماتیک از آمیزه، از الاستومر SBR1502، به‌همراه روغن‌های کم‌آروماتیک در طراحی فرمولاسیون استفاده شد و آمیزه‌ای مشابه با روغن آروماتیک نیز به‌منظور مقایسه‌ی ویژگی‌های به‌دست‌آمده، تهیه شد.

شیب کردارهای رئومتری به‌دست‌آمده از نمونه‌ها، مطابقت خوبی با نمونه‌ی مرجع داشته و پارامترهای پخت نمونه‌های 15IMES و 15RTDA، مشابهت بهتری با نمونه‌ی مرجع دارند. شکل (۱)، مدول (۳۰۰ درصد برای حالت عادی و ۲۰۰ درصد برای زمان‌مندی) و ازدیاد طول تا شکست نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

همان‌طور که از شکل (۱- الف) مشخص است، نمونه‌ی ۱۵RTDA ازدیاد طول مشابه نمونه‌ی مرجع نشان داده است. علاوه‌ی بر این درصد کاهش ازدیاد طول تا شکست آن، نسبت به همه‌ی نمونه‌ها کمتر است (حدود ۴۳ درصد).

همان‌طور که از جدول (۳) مشخص است، گرمازایی همه‌ی نمونه‌ها، از مرجع پایین‌تر است و سایش مشابه نشان داده‌اند. هم‌چنین جهندگی همه‌ی نمونه‌ها از مرجع بالاتر است که تأییدی بر گرمازایی کمتر آن‌هاست. ویژگی نرم‌کنندگی روغن‌های غیرآروماتیک از نوع آروماتیک بیشتر است و سختی تمام نمونه‌ها، نسبت به نمونه‌ی مرجع پایین‌تر است. به‌همین دلیل استحکام کششی نمونه‌های تهیه‌شده با روغن آروماتیک نیز کمتر از نمونه‌ی تهیه‌شده با روغن آروماتیک است، اما بااین‌حال استحکام کششی همه‌ی نمونه‌ها، بالاتر از استاندارد لازم است.

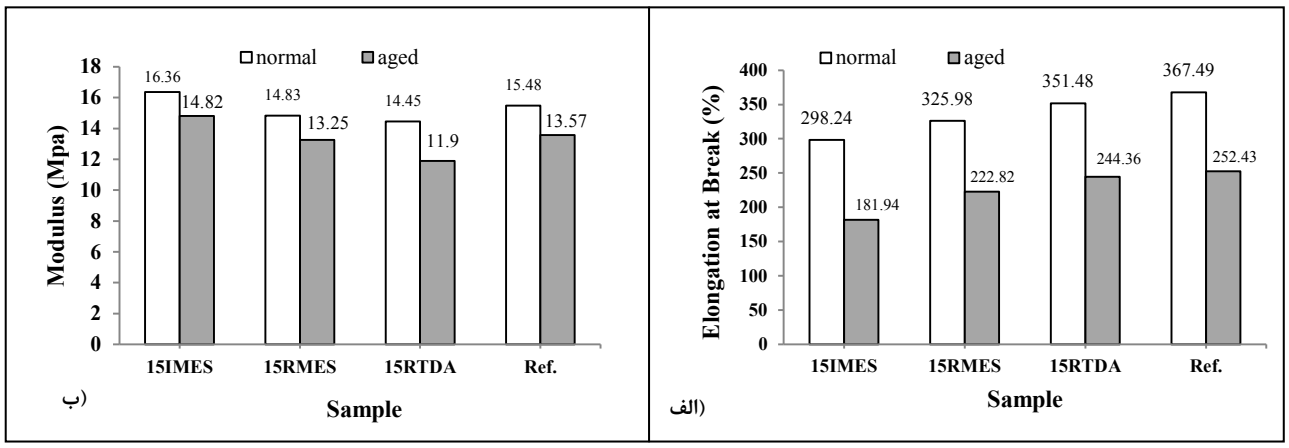
جدول ۳- ویژگی‌های عملکردی نمونه‌های آزمایشی

نمونه		15IMES	15RMES	15RTDA	17IMES	17RTDA	15Ref.	17Ref.
گرمازایی (°C)		۴۶٫۵	۵۱٫۳	۴۸٫۷	۴۶	۴۵٫۹	۵۷٫۸	۴۸٫۵
سایش (Δgr)		۰٫۰۲۹	۰٫۰۳۲	۰٫۰۳۲	۰٫۰۳۷	۰٫۰۳۵	۰٫۰۳۱	۰٫۰۳۷
جهندگی (درصد)		۳۴٫۵	۳۲٫۵	۳۲٫۹	۳۱٫۵	۳۰٫۵	۲۸٫۴	۲۹٫۲
سختی	عادی	۷۱	۷۲	۷۰	۶۹	۶۹	۷۸	۶۴
	زمان‌مندی	۷۹	۷۹	۷۸	۷۵	۷۶	۸۲	۵۸
استحکام کششی (Mpa)	عادی	۱۶٫۸۳	۱۵٫۷۵	۱۶٫۶۳	۱۷٫۴۰	۱۷٫۷۲	۱۸٫۵۰	۱۶٫۲۳
	زمان‌مندی	۱۳٫۶۸	۱۵٫۰۷	۱۵٫۰۴	۱۵٫۵۸	۱۶٫۷۷	۱۷٫۶۹	۱۲٫۸۱

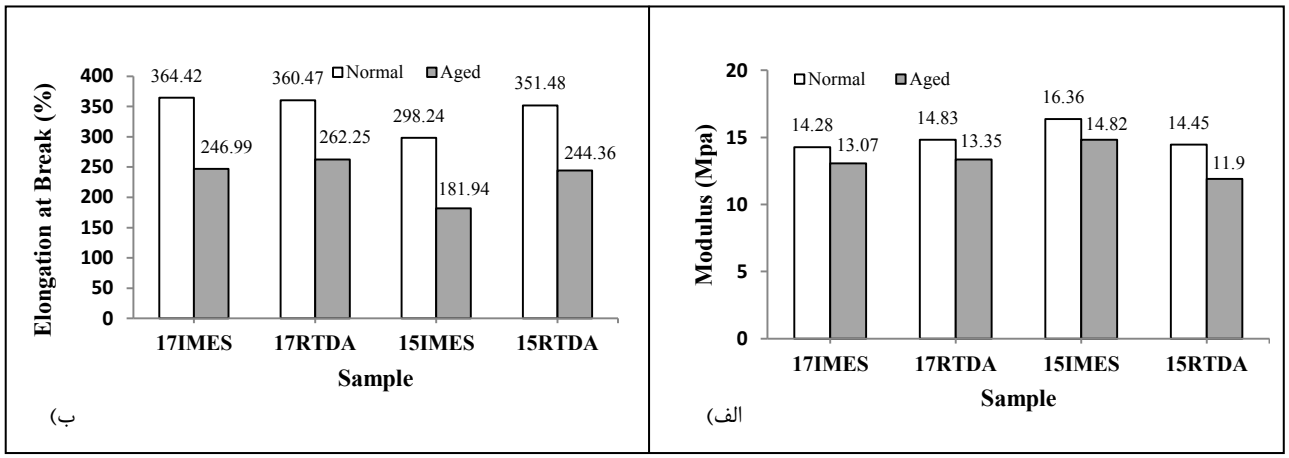
بررسی اثر نوع الاستومر بر ویژگی‌های آمیزه‌ی با روغن‌های آروماتیک و سبز

با توجه به نتیجه‌های مطلوب به‌دست‌آمده از روغن‌های MES ایرانی و TDAE اروپایی، اثر نوع الاستومر بر فرمولاسیون‌های طراحی‌شده، بررسی شد. شکل (۲) مدول و استحکام کششی نمونه‌ها با یکدیگر را مقایسه می‌کند.

بر اساس شکل (۲-الف) نمونه‌ی حاوی RTDAE با SBR1712، مدول بالاتری نسبت به نمونه‌ی با SBR1502 نشان می‌دهد و افت مدول پس از زمان‌مندی کمتر است. این نتیجه برای ازدیاد طول تا شکست نیز به‌دست‌آمده است. علاوه‌ی بر این نمونه‌های حاوی SBR1712، ازدیاد طولِ بسیار بالاتری نسبت به نمونه‌های حاوی SBR1502 و افت ویژگی‌های کمتری را در اثر پیرشدگی نشان می‌دهند. هم‌چنین جدول (۳) نشان می‌دهد نمونه‌های حاوی روغن با PCA[1] پایین و SBR1712، استحکام کششی بالاتری- هم نسبت به نمونه‌های حاوی SBR1502 و هم نسبت به نمونه‌ی .Ref17- نشان داده‌اند. این بهبود ویژگی‌های کششی را می‌توان با افزایش مقدار M_H-M_L (جدول ۲) توجیه کرد. افزایش این مقدار به معنای افزایش درصد پیوندهای عرضی‌ست که منجر به بهبود ویژگی‌های مکانیکی نمونه‌ها



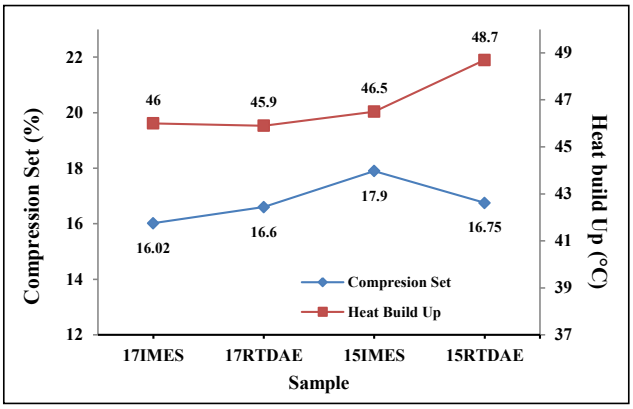
شکل ۱- نتیجه‌های آزمون کشش در حالت عادی و زمان‌مندی: الف) ازدیاد طول تا شکست و ب) مدول



شکل ۲- بررسی اثر روغن و الاستومر بر: الف) مدول و ب) ازدیاد طول تا شکست نمونه‌ها

1. PolyCyclic Aromatic Compounds آمیزه‌های آروماتیک چندحلقه‌ای

می‌شود. ازطرف دیگر استفاده‌ی هم‌زمان از SBR1712 و روغن حاوی آروماتیسته‌ی پایین، باعث کاهش ایمنی اسکورچ و زمان پخت شده است.



شکل ۳- نتیجه‌های مربوط به آزمون‌های مانایی فشاری و گرمازایی

شکل (۳) نتیجه‌های آزمون‌های مانایی فشاری و گرمازایی مربوط به نمونه‌های انتخابی را مقایسه‌ی می‌کند. همان‌طور که در این شکل مشخص است، نمونه‌ی دارای RTDAE و SBR1712، کمترین گرمازایی را نشان می‌دهند که درنتیجه‌ی آن احتمال افزایش دمای آمیزه‌ی حین کارکرد و تخریب حرارتی آن کاهش‌یافته و باعث افزایش عمر تایر می‌شود.

ازسوی دیگر بر اساس شکل (۳) کمترین مانایی فشاری مربوط به نمونه‌ی دارای RMES و SBR1712 بوده و نمونه‌ی 17RTDAE در رتبه‌ی دوم قرار دارد.

نتیجه‌گیری

با توجه به‌ضرورت کاهش خطرهای ناشی از آروماتیسیته‌ی بالای روغن‌های فرایندی آروماتیک، در این مطالعه سعی بر بررسی ویژگی‌های فرمولاسیون‌های تهیه‌شده با روغن فرایندیِ دارای PCA پایین و هم‌گراییِ آن با نمونه‌های مرسومِ دارای روغن آروماتیک بود. بر اساس نتیجه‌های به‌دست‌آمده، نمونه‌ی دارای SBR1502 با روغن TDAE اسپانیایی، بهترین ویژگی را نشان داده است. در این نمونه داده‌های به‌دست‌آمده از آزمون کشش، سایش و مانایی فشاری، ویژگی‌های بهتری نسبت به سایر نمونه‌ها نشان دادند. باید توجه داشت که در این نمونه از SBR1502 که خود بدون روغن است، استفاده شده است و درصورتی‌که نیاز به نوع Oil-extended SBR وجود داشته‌ی باشد، باید نوع روغن استفاده‌شده در ساختار آن نیز موردتوجه قرار گیرد.

IRM

مراجع

1. Petroleum based safe process oils in NR and NR/SBR blends: effects of Oil types on properties of Carbon black filled compounds, Anida Petchkaew, technical meeting of the rubber division of American Chemical Society, 2015.
2. Physico- mechanical properties of SSBR Styrene 40%, Vinyl content 46% based truck tire tread cap compounds with LPCA and HPCA Oils, N. Kumar, IJARET, 2014.
3. Evaluation of thermal and mechanical properties of rubber compositions based on SBR extended with safe Oils, Marcia Delpech, J. of applied Polymer Science, 2012.
4. Comparison of HPCA Oil tire tread cap compound with low Polycyclic Aromatic Oil, N. Kumar, Asian Journal of Chemistry, 2012.
5. Chemical analysis on different Oils use in tire tread cap compound, N. Kumar, ijCEPr, 2011.
6. Oil extended rubber and composition containing low PCA Oil, US patent No. 6977276B2, 2005.
7. Replacement of highly aromatic Oils in tires, European Tire and Rubber Manufacturers' Association, 2010.
8. European Tire Industry Compliance with REACh Annex XVII Restriction, Wolfgang Lauer, Goodyear Dunlop Tires European, 2014.

Study on New Tread Compound Containing Low-PCA Oil Instead of Traditional Processing Oils- An Obligation to REACh Regulation

D. Mahabadi[1,*] and H. Hassankhani[2]

1- MSc in Polymer Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Research Institute, Department of Materials Research and Research, Iran Tire Co., Tehran, Iran
2- PhD. student of Polymer Engineering, Head of Department of Materials Research and Research, Iran Tire Co., Tehran, Iran

*Corresponding author Email: delara_m33@yahoo.com

Recieved: October 2017, Accepted: January 2018

Abstract: Because of high PCA content of aromatic processing oil, its usage has been banned in EU countries since 2010. In this study the effect of three low PCA processing oils and elastomers were investigated by tests including rheometer, tensile, heat buildup, compression set and abrasion. According to test results, properties of sample containing TDAE from Repsol Company showed best match with those of original tread.

Keywords: Low PCA oil, Green tire, Blending, Mechanical properties.