تعیین میزان لاستیک مقید به عنوان معیاری از برهمکنش دوده‌های N330 و N660 با آلیاژهای EPDM/BR و EPDM/NR ،SBR/NR ،SBR/BR

نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

محمد علی سمسارزاده، غلامرضا بخشنده، مسعود قاسم زاده باروزر *

۱.دانشگاه تربیت مدرس، گروه مهندسی پلیمر

۲.پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرآیند، گروه مهندسی لاستیک

۳.بزرگراه جلال آل احمد، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر

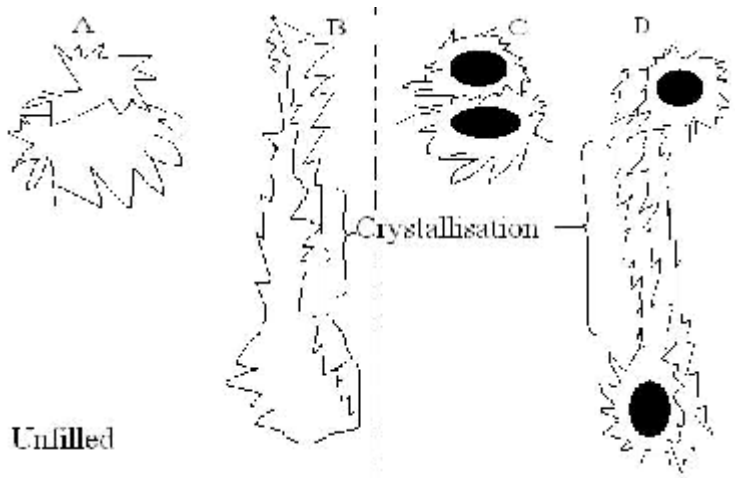
چکیده

دوده یکی از مهمترین پرکننده‌ها در صنعت لاستیک، است که به منظور افزایش خواص فیزیکی مکانیکی محصول نهایی بکار می‌رود. از جمله دلایل مطرح شده برای تقویت کنندگی بسیار شاخص این پرکننده، برهمکنش بین آن و لاستیک می‌باشد. در تحقیق حاضر توسط استخراج لاستیک آزاد و تعیین لاستیک مقید، این پارامتر برای دوده‌های N330 و N660 و آلیاژهای SBR/BR، SBR/NR، EPDM/NR و EPDM/BR تعیین شده و با هم مقایسه شده‌اند. نتایج نشان داد که در بین آلیاژها، آلیاژ SBR/BR بالاترین برهمکنش با دوده‌های مزبور را داشت و EPDM/NR کمترین برهمکنش را به خود اختصاص داد. همچنین مشخص شد که در یک آلیاژ خاص، دوده نوع N330 به خاطر سطح فعال‌تر خود نسبت به نوع N660 برهمکنش بیشتری با آلیاژ برقرار می‌سازد.

کلمات کلیدی: استایرن بوتادین رابر، بوتادین رابر، لاستیک طبیعی، لاستیک اتیلن پروپیلن دی مونومر، دوده، برهمکنش

مقدمه

با وجود تحقیقات گسترده و متعدد انجام شده، دلایل تقویت پلیمرها توسط پرکننده‌ها به طور کامل شناخته نشده است. اما بر اساس همین مطالعات[۱]، نیروهای واکنش داخلی[۱] بین الاستومر و پرکننده باعث تقویت مناسب می‌شود. شکل ۱ شمایی از این برهمکنش را نشان می‌دهد. در این شکل قسمت A نشاندهنده الاستومر بدون پرکننده می‌باشد که در قسمت B تحت کشش قرار گرفته است. در قسمت C لاستیک همراه پرکننده به نمایش درآمده که در قسمت D کشیده شده است. همانطور که مشخص می‌باشد در حالت کشش هنگام حضور پرکننده، قسمت کریستال که باعث تقویت کنندگی می‌گردد، وسیع‌تر است.

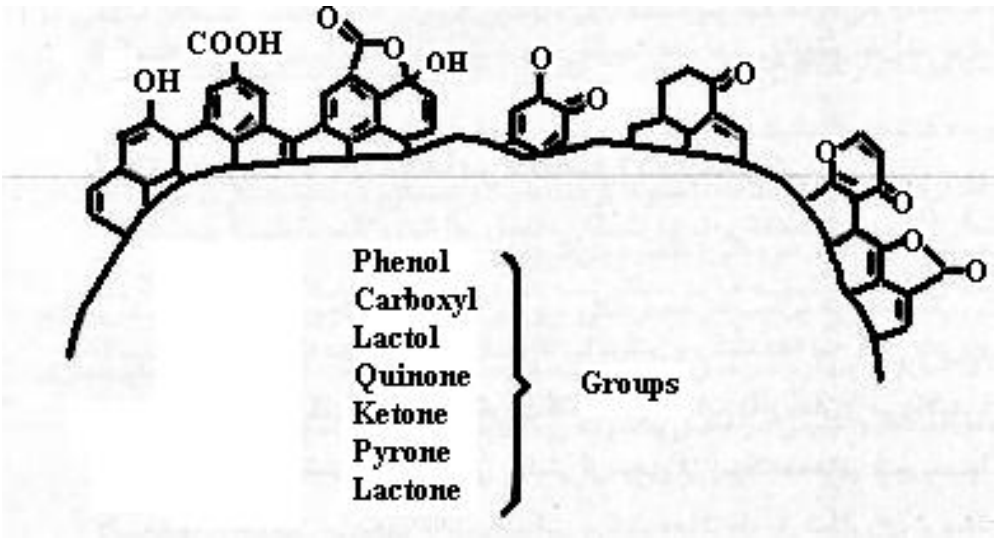


شکل ۱- شمایی از فرآیند کشش در لاستیک طبیعی با پرکننده‌های فعال(C,D) و بدون پرکننده فعال(A,B) [۱]

این نیروهای واکنش داخلی، محدوده‌ای از نیروهای ضعیف واندروالسی تا نیروهای قوی پیوند شیمیایی را در برمی‌گیرند. نیروهای چسبندگی به طور یکنواخت در سطح پرکننده توزیع نمی‌شوند و به صورت ناهمگون و غیریکنواخت تشکیل می‌شوند. از یک طرف ترکیب شیمیایی موجود در سطح پرکننده و از طرف دیگر ساختار ویژه آن مهم است. پیوندهای تشکیل شده طبعاً باعث افزایش سفتی[۲] و سختی آمیزه به دلیل کاهش قدرت حرکت زنجیرهای پلیمری می‌شوند. قدرت واکنش‌دهی[۳] الاستومر نیز به خوبی روی واکنش داخلی بین پلیمر/پرکننده تأثیر می‌گذارد. هنگامی که به عنوان مثال، پرکننده سیلیکا، بدون عامل پیونددهنده[۴] الاستومرهای دی انی را فقط به طور متوسط تقویت می‌کند، می‌توانند منجر به تقویت کنندگی شدید در کائوچوی واکنش پذیر SBR شود. همچنین پودرهای خاک چینی[۵] که در نیتریل رابر فعالیت چندانی ندارند، در کائوچوی X-NBR قدرت تقویت کنندگی زیادی بروز می‌دهند. مراکز فعال روی سطح پرکننده می‌توانند پیوندهای دوگانه در مولکولهای الاستومر را قطبی[۶] کنند، بنابراین قادرند روی واکنش‌ها مؤثر باشند.

[1] Interreaction Forces
[2] Stiffness
[3] Reactivity
[4] Coupling Agent
[5] Clay
[6] Polarize

پرکنندهها به طور شیمیایی و یا از طریق قدرت جذب سطحی، بسته به ماهیتشان، می‌توانند گروههای فعال را به سطح‌شان جذب کنند. به عنوان مثال روی سطح دوده، گروههای فنلی، هیدروکسیل، کوئینون، کربوکسیل، لاکتون و نیز پیوندهای فعال هیدروژنی و رادیکالهای آزاد تشکیل می‌شوند که می‌توانند به طور شیمیایی با مولکولهای کائوچو پیوند برقرار سازند (شکل ۲).

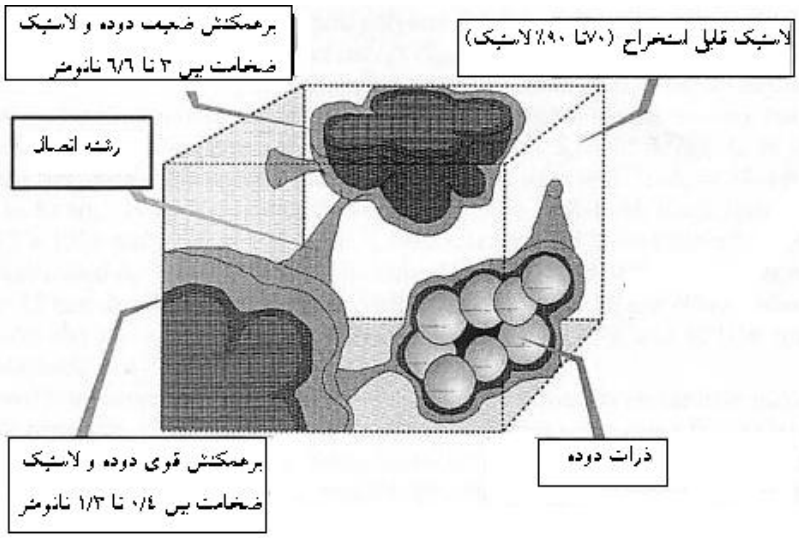


شکل۲- گروههای فعال روی سطح دوده[۱]

پس از یک طرف این قابلیت، که اهمیت ساختار سطح و مراکز فعال دوده را نشان می‌دهد، و از سوی دیگر مقدار مساحت سطح ذره‌های دوده، یعنی اندازه ذره‌هایشان، از جمله عوامل مسئول در پدیده تقویت پلیمر و آمیزه هستند.

اگر آمیزه لاستیکی پرشده را درنظر بگیریم، شمایی به صورت شکل ۳ برای ریزساختار آن ارائه شده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، مقداری از لاستیک به خاطر برهمکنش قوی بین دوده و الاستومر، به روی سطح دوده چسبیده و مقداری از آن به صورت آزاد در آمیزه وجود دارد. یکی از روشهای تخمین برهمکنش بین دوده و لاستیک بدست آوردن مقدار لاستیک چسبیده به روی سطح دوده است. لاستیک چسبیده بر روی سطح دوده توسط حلال آن الاستومر قابل استخراج نمی‌باشد و به صورت یک ژل متورم لاستیک- پرکننده درمی آید ولی قسمت آزاد را می‌توان توسط حلال مخصوص آن، خارج نمود. هرچه درصد لاستیک استخراج شده کمتر باشد، برهمکنش بین پرکننده و الاستومر بیشتر خواهد بود.

در تحقیق حاضر از این روش یعنی استخراج قسمت آزاد لاستیک توسط حلال مربوطه برای تعیین برهمکنش دوده و لاستیک استفاده شده است. این کار برای آلیاژهای SBR/BR، SBR/NR، EPDM/NR و EPDM/BR که دارای درصدهای مختلفی از دوده‌های N330 و N660 بودند انجام گرفت. با نتایج این تحقیق می‌توان تفاوت تقویت‌کنندگی دوده‌های مختلف و حساسیت هر یک از آلیاژها به افزودن این پرکننده را توجیح و پیش‌بینی نمود.



شکل۱- ریز ساختار آمیزه لاستیک پرشده با دوده [۲]

کارهای عملی

مواد

لاستیک‌های مصرفی، عبارتند از: SBR 1502 تولید پتروشیمی بندرامام، BR محصول پتروشیمی اراک، کائوچوی طبیعی RSSI مالزی و EPDM تولید شرکت بایر. افزودنی های دیگر مانند دوده (N330, N660)، سولفور، دی اکسید روی، اسید استئاریک، شتابدهنده TMTD و MBTS نیز در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفتند. حلال مصرفی در این تحقیق تولوئن ساخت شرکت مرک آلمان بود. مشخصات دوده‌های N330 و N660 در جدول شماره ۱ ذکر شده است.

جدول۱- مشخصات دوده‌های N330 و N660

کد	ASTM D1765	متوسط قطر ذرات(nm)	ساختار (cm^3 DBP/100g)	جذب ید (mg/g black)
HAF	N-330	۳۲	۱۰۵	۸۰
GPF	N-660	۷۰	۹۰	۳۵

ساخت نمونه ها

برای ساخت نمونه‌ها از مخلوط‌کنهای بنبوری و غلتک استفاده گردید به این صورت که ابتدا یک مخلوط اولیه شامل لاستیک‌ها و مواد افزودنی به استثنای مواد پخت و دوده، در بنبوری به مدت ۵ دقیقه و با سرعت ۴۰ دور بر دقیقه تهیه شد. سپس آلیاژ نهایی یعنی لاستیک به همراه مواد پخت و دوده در درصد های مختلف، توسط غلتک در دمای حدود ۳۰ الی ۴۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۱۰ دقیقه بدست آمد. در طی فرآیند اختلاط سعی شد که مراحل و شرایط برای تمام نمونه‌ها یکسان باشد. نسخه و کد مورد استفاده در ساخت نمونه ها در جدول ۲ آمده است.

روش آزمایش

با دقت در جدول ۲ مشخص می‌گردد که برای بررسی مقدار دوده بر میزان لاستیک مقید، در آلیاژ SBR/BR میزان دوده هم برای نوع N330 و هم نوع N660 تغییر داده شده است. ولی در آلیاژهای دیگر نسبت ۴۰ phr برای دوده‌های N330 و N660 ثابت درنظر گرفته شد تا در این درصد میزان برهمکنش این آلیاژها با دوده‌های مختلف و با یکدیگر مقایسه گردند.

جدول۲- نسخه و کد مورد استفاده در تهیه نمونه های مورد مطالعه

کد ماده مصرفی / ماده مصرفی	SB546	SB566	SB586	SB543	SB563	SN546	SN543	EB546	EB543	EN546	EN543
نوع آلیاژ	SBR/BR	SBR/BR	SBR/BR	SBR/BR	SBR/BR	SBR/NR	SBR/NR	EPDM/BR	EPDM/BR	EPDM/NR	EPDM/NR
نسبت لاستیکها در آلیاژ	۵۰/۵۰	۵۰/۵۰	۵۰/۵۰	۵۰/۵۰	۵۰/۵۰	۵۰/۵۰	۵۰/۵۰	۵۰/۵۰	۵۰/۵۰	۵۰/۵۰	۵۰/۵۰
مقدار کل لاستیک(phr)	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
اکسید روی(phr)	۳	۳	۳	۳	۳	۳	۳	۳	۳	۳	۳
اسید استئاریک(phr)	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲
کربن بلک نوع N660 (phr)	۴۰	۶۰	۸۰	-	-	۴۰	-	۴۰	-	۴۰	-
کربن بلک نوع N330 (phr)	-	-	-	۴۰	۶۰	-	۴۰	-	۴۰	-	۴۰
شتابدهنده TMTD (phr)	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱
شتابدهنده MBTS (phr)	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵
گوگرد(phr)	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵

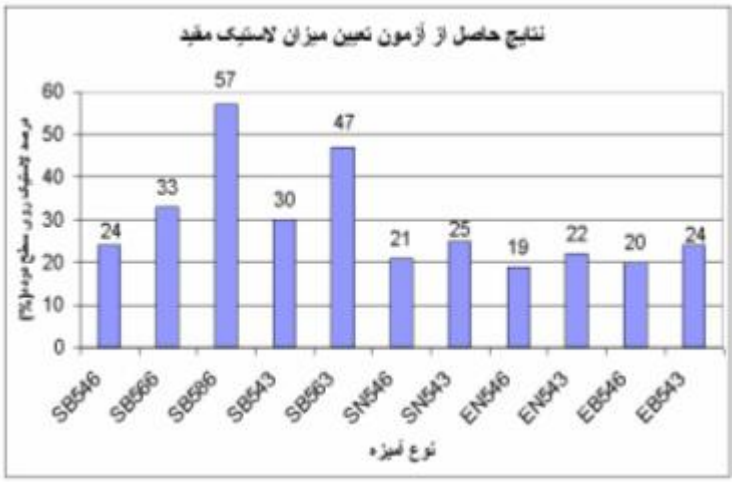
برای تعیین میزان لاستیک مقید روش ثابتی وجود ندارد. Roychoudhury و De [۳] آمیزه لاستیک و دوده را به مدت ۷ روز در دمای اتاق قرار دادند و سپس ۰/۵ گرم از آمیزه را در یک سبد فولاد زنگ نزن قرار دادند و در ۳۰۰ میلی‌لیتر حلال غوطه‌ور ساختند. حلال جدید هر ۲۴ ساعت جایگزین حلال قبلی می‌گردید. پس از ۷۲ ساعت سبد از حلال خارج شده و در دمای اتاق تحت خلأ خشک گردید تا جایی که دیگر وزن آن تغییری نشان ندهد. سپس با استفاده از رابطه ۱ میزان لاستیک مقید تعیین گردید. ولی Wolff و همکارانش [۴] مقدار نمونه را ۰/۲ گرم و مقدار حلال را ۲۵ میلی لیتر انتخاب کردند و زمان استخراج لاستیک توسط حلال، ۷ روز تعیین شد که حلال هر سه روز یکبار تعویض می‌گردید. سپس آمیزه به مدت ۷۲ ساعت در دمای اتاق و ۲۴ ساعت در آون در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد تا تمام حلال موجود در آن تبخیر گردد و وزن آن دیگر تغییری پیدا نکند.

روش کار در این تحقیق نیز برگرفته از روش Wolff و همکارانش بود به این صورت که ۰/۲ گرم از آلیاژ مورد نظر در یک قفس از جنس فولاد زنگ نزن گذاشته و به مدت ۷ روز در حلال تولوئن قرار گرفت. در این مدت هر دو روز یک بار حلال جدید جایگزین حلال قبلی گردید. پس از آن قفس حاوی آلیاژ به مدت ۷۲ ساعت در دمای محیط و در فشار اتمسفر قرار داده شد و سپس ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد در آون قرار گرفت تا تمام حلال آن تبخیر گردد. پس از آن که دیگر تغییر وزنی مشاهده نشد، توسط رابطه زیر درصد لاستیک اتصال یافته به پرکننده محاسبه گردید.

$$BdR(\%) = \frac{m_0 - (m_2 - m_3)}{m_0} * 100 \qquad (۱)$$

که m_0 مقدار لاستیک می باشد و برابر $m_0 = (m_2 - m_1)100 / w_{cpd}$ است. m_1 وزن قفس خالی، w_{cpd} مجموع وزن فرمولاسیون (در واحد phr، قسمت به ازای صدقسمت لاستیک)، m_2 وزن قفس به اضافه نمونه اولیه و m_3 وزن قفس و نمونه خشک شده می باشد. نتایج بدست آمده را می توان در نمودار ۱ مشاهده نمود.

با افزایش مقدار دوده درصد لاستیک روی سطح دوده نیز افزایش می یابد و در بین آلیاژ های مختلف در یک مقدار خاص دوده، آلیاژ EPDM/NR کمترین برهمکنش با دوده را دارد. همچنین درصد لاستیک روی دوده نوع N330 در مقدار مشابه، بیشتر از N660 می باشد یعنی برهمکنش بیشتری با تمام لاستیکها برقرار نموده است.



نمودار ۱- نتایج حاصل از آزمون تعیین میزان لاستیک روی سطح دوده

بحث و نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر به بررسی میزان برهمکنش بین دوده‌های N330 و N660 با آلیاژهای SBR/BR، SBR/NR، EPDM/NR و EPDM/BR پرداخته شد. نتایج نشان داد که:

۱- هر چه مقدار دوده افزایش یابد مقدار لاستیک مقید بیشتر می گردد یعنی برهمکنش دوده با لاستیک با مقدار دوده افزایش می‌یابد.

۲- بین دو نوع N330 و N660، دوده اول دارای برهمکنش قوی‌تری با لاستیک است زیرا سطح N330 فعال تر از نوع N660 می‌باشد. دوده‌ها دارای مشخصات اصلی مانند اندازه ذره، جذب روغن و جذب ید هستند. جذب روغن نشان‌دهنده ساختار تجمعات ذرات دوده و جذب ید نشان‌دهنده میزان فعالیت سطحی دوده می‌باشد. فعالیت سطحی نوع N330 دو برابر نوع N660 می‌باشد (جدول ۱). پس گروههای فعال روی N330 به مراتب بیشتر از نوع دوم هستند و همین عامل باعث بیشتر بودن برهمکنش این دوده با سایر لاستیک‌ها می‌باشد.

۳- در آلیاژ EPDM/NR کمترین برهمکنش با دوده مشاهده می‌گردد و آلیاژ SBR /BR بیشترین برهمکنش را داراست. هنوز تئوری جامع و کاملی در رابطه با توجیه چگونگی برهمکنش لاستیکها و دوده ارائه نشده ولی مطالعات نشان می‌دهند که ارتباطی بین گروههای حاوی اکسیژن روی سطح دوده از قبیل کوئینون و کربوکسیل و ساختار غیراشباع الاستومر یعنی وجود باندهای دوگانه لاستیک وجود دارد [۳].

۴- نتایج حاصل از این تحقیق با نتایج روشهای دیگر مانند IGC[۷] که برهمکنش بین دوده و لاستیک را تخمین زده‌اند[۵] همخوانی دارد.

روش Inverse Gas-Solid Chromatography یا IGC از دیگر روشهای تخمین میزان برهمکنش دوده با لاستیک می‌باشد. در این روش با استفاده از انرژی جذب موادی که مقیاسی از لاستیکها می‌باشند، برهمکنش دوده با لاستیک مورد نظر تخمین زده می‌شود. مطالعات انجام گرفته در این زمینه نتایج حاصل از تحقیق حاضر را تأیید می‌کنند یعنی توسط روش فوق نیز تعیین شده است که نحوه تغییر میزان برهمکنش الاستومر با یک دوده خاص، به صورت SBR>BR>NR>EPDM می‌باشد[۵].

[7] Inverse Gas-solid Chromatography

منابع و مراجع

1. Werner Hofmann; Rubber Technology Handbook, Hanser Publishers, New York, (1989).
2. Jean L. Leblanc; Prog. Polym. Sci., 27, 627-687, (2002).
3. A. Roychoudhury & P.P. De, J. Appl. Poly. Sci., 55, 9-15, (1995).
4. Wolff S, Wang M-J, Tan E-H. Rubber Chem. Technol., 66, 163-177, (1993).
5. Meng J. W & Siegfride W., Rubber Chem. And Technol., 64, 714-736, (1991).