

اثر عوامل ریز ساختاری بر ویژگی‌های فیزیکی- مکانیکی و رئولوژیکی آمیزه‌های لاستیکی

سعید تقوایی گنجعلی^۱، فرشته مطیعی^۲ و زهره قاضی طباطبایی^{۳*}

- ۱- دانشیار شیمی آلی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۲- استادیار شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۳- دانشجوی دکترای شیمی کاربردی، مربی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

دریافت: مهر ۱۳۹۲، بازنگری: آبان ۱۳۹۲، پذیرش: آبان ۱۳۹۲

چکیده: در این مقاله به دلیل تأثیر ریز ساختار الاستومرهای موجود در آمیزه لاستیکی بر ویژگی‌های ویسکوالاستیکی آن‌ها، بررسی تنوع ریز ساختار و درصد پیوندهای عرضی از نوع (C-C) در الاستومر پلی بوتادین با روش طیف‌سنجی ATR FT-IR مدنظر قرار گرفته است. نتیجه‌های به دست آمده از آزمون رئومتری نشان می‌دهد، با افزایش درصد ژل در الاستومر پلی بوتادین، میزان تفاوت گشتاور بیشینه و کمینه، گشتاور پخت، مدت زمان بهینه پخت و نیز زمان برستگی آمیزه کاهش پیدا می‌کند. هم‌چنین دیده شد که با افزایش درصد ژل در آمیزه‌ها، ویژگی‌های مکانیکی آمیزه‌های یاد شده از جمله خستگی، مدولوس ۱۰۰٪، مدولوس ۳۰۰٪، مقاومت سایشی و نیروی کششی کاهش، در حالی که کرنش در نقطه شکست و استحکام کششی آمیزه افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: لاستیک پلی بوتادین، پیوندهای عرضی کربن- کربن، ژل، ویژگی‌های رئولوژیکی، ویژگی‌های فیزیکی- مکانیکی

مقدمه

شده است. به دلیل کم بودن مقدار گرمایی در اثر تنش‌های متناوب در دیواره جانبی و نیز با توجه به مقاومت غلظتی کم در آج تایر، تأثیرات قابل توجهی بر روی ویژگی‌های نهایی فرآورده‌های به دست آمده می‌گذارد [۷]. ساختار ماکروسکوپی گونه‌های متفاوت PBR و توزیع وزن مولکولی آن‌ها تأثیر قابل توجهی روی فرایند پذیری دارد که حدود زیادی به فرایند پلیمریزاسیون آن بستگی دارد. منومر ۳ و ۱- بوتادین در زمان پلیمری شدن می‌تواند به سه صورت ۴، ۱- ترانس، ۴، ۱- سیس و ۲، ۱- وینیل آرایش یابد [۸]. برای مطالعه و تعیین کیفی ریزساختار پلی بوتادین که شامل هر سه ایزومر باشد، می‌توان از روش‌های طیف‌سنجی زیر قرمز [۹]، رامان [۱۰] و ¹HNMR و برای مطالعه آرایش توالی پلی بوتادین از

ویژگی‌های متنوع مواد لاستیکی از جمله قابلیت تغییر شکل یافتن آن‌ها که با الاستیسیته بالا همراه است و وجود فرمولاسیون‌های بسیار متفاوت در طراحی آمیزه‌های لاستیکی باعث شده است که این مواد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار باشند. پژوهشگران برای تعیین ترکیب یا فرمول آمیزه‌های لاستیکی از روش‌های دستگاهی مانند تجزیه گرمایی [۱ و ۲] و طیف‌سنجی زیر قرمز [۳ و ۴] سود جسته‌اند و مطالعات زیادی با استفاده از این روش‌ها بر روی فرایند ولکانیزاسیون انجام داده‌اند [۵ و ۶]. لاستیک پلی بوتادین (PBR) یکی از الاستومرهای سنتزی بوده که در سامانه فرایندهای مهم در صنایع لاستیک به کار گرفته

شرکت Merck، کائوچوی NR گرید 20 ساخت شرکت Thaihua تایلند، دوده گرید 330N از شرکت پارس تایر ایران، روغن آروماتیک از شرکت Rhein Chemie کشور آلمان، روی اکسید از شرکت شکوهی ایران، گوگرد معمولی به عنوان عامل ولکانیزاسیون از شرکت تسداک ایران، استئاریک اسید به عنوان فعال کننده پخت از شرکت Acid chem مالزی، پاد اکسنده HB ساخت کشور چین، پاد اوزن IPPD از شرکت Nacil کشور هلند، شتاب‌دهنده CBS از شرکت Lanxess بلژیک و واکس از شرکت Rhein Chemie آلمان برای آمیزه‌سازی استفاده شد.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، دستگاه سختی‌سنج (shore A) ساخت شرکت Zwick آلمان، دستگاه آزمون جهندگی ساخت شرکت Instron آلمان، دستگاه اندازه‌گیری کشش ۴۳۰۲ ساخت شرکت انگلستان، رثومتر ODR 2000 ساخت شرکت Feexsys انگلستان، غلتک آزمایشگاهی V380AC ساخت شرکت Well shying تایوان و بنبوری آزمایشگاهی ۲ لیتری H ۲۰۵ ساخت شرکت Liming تایوان به کار گرفته شده است.

روش‌های تعیین مقدار ژل در نمونه‌های PBR

روش ASTM D-3616

برای تعیین درصد ژل مطابق دستورالعمل ASTM D-3616، حدود 0.05 ± 0.04 گرم از نمونه‌های بوتادین که در ابعاد 5×1 میلی‌متر بریده شده بود بر روی فیلترهایی با مش 300μ در یک ظرف شیشه‌ای ویژه که حاوی ۱۰۰ ml تلوئن بود، قرار داده شد. بعد از ۱۶-۱۴ صافی‌ها را از محلول بیرون آورده و پس از خشک شدن و توزین از رابطه زیر، درصد ژل موجود در نمونه‌ها تعیین شد.

$$\text{Gel \%} = (A - B) / C \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه A وزن صافی‌ها پس از آزمایش، B وزن صافی‌ها پیش از آزمایش و C مقدار نمونه پلی‌بوتادین اولیه است. نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمایش‌های ASTM که میانگین پنج روش

¹³CNMR استفاده کرد. همچنین استفاده از طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته دو بُعدی نیز گزارش شده است [۱۱ و ۱۳].
با توجه به ساختار پلی بوتادین خام (PBR)، وجود تعداد زیادی شاخه‌های جانبی با زنجیره‌های بلند امکان تشکیل پیوندهای عرضی کربن-کربن بین زنجیره‌های پلیمری، واکنش‌های حلقوی شدن و یا تشکیل پلیمرهای ستاره‌ای را در حین پلیمریزاسیون به وجود می‌آورد که به جهت دندان‌های پلیمری و درهم رفتگی زنجیره‌ها، مواد نامحلول (ژل) در طول فرایند پلیمریزاسیون به‌دست می‌آید. وجود ژل منجر به رشد ویژگی‌های بلورینگی شده و در نتیجه باعث انقباض و افت الاستیسیته می‌شود [۱۴ و ۱۵]. در این پژوهش از روش طیف‌سنجی زیر قرمز مجهز به سل ATR برای تعیین مقدار ژل در نمونه‌های متفاوت پلی بوتادین خام استفاده شده است. هر چند از روش ASTM- D 3616 نیز برای تعیین ژل در پلی بوتادین خام استفاده می‌شود ولی این روش به دلیل نیاز به زمان طولانی، خیلی مطلوب نبوده و نسبت به روش دستگاهی با خطا همراه است. عده‌ای از پژوهشگران طی سال‌های ۱۹۷۹ تا ۱۹۹۸ به بررسی ویژگی‌های فیزیکی- مکانیکی آمیزه‌های NR/BR به ویژه در زمینه استحکام کششی، مقاومت پارگی، مدولوس و مقاومت فرسایشی پرداختند [۱۶ و ۱۷]. همچنین مطالعاتی درباره اثر زمانمندی گرمایی و مدت زمان فرسودگی بر روی ویژگی‌های فیزیکی آمیزه‌های NR/BR انجام شده است [۱۸ و ۱۹] ولی تاکنون گزارشی درباره برقراری ارتباط بین ویژگی‌های آمیزه‌های ولکانیزه و میزان ژل موجود در پلی بوتادین اولیه وجود ندارد. بدین منظور در این مقاله آمیزه‌هایی از کائوچوی طبیعی و پلی بوتادین با درصد ژل‌های متفاوت با فرمولاسیون ویژه مورد استفاده آج تایر تهیه و تأثیر آن بر ویژگی‌های رئولوژیکی، فیزیکی- مکانیکی آمیزه‌ها بررسی شده است.

بخش تجربی

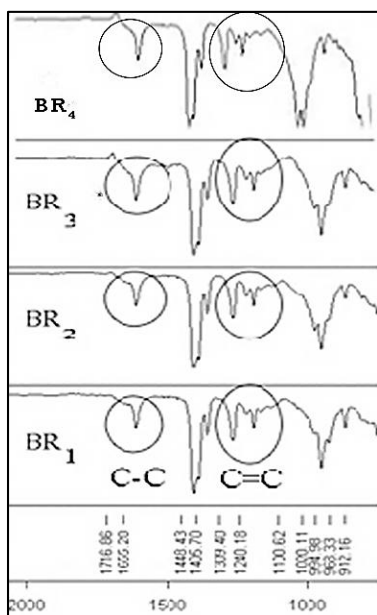
مواد

در این پژوهش، نمونه‌های خالص PBR گرید 1220 با تاریخ تولیدهای متفاوت از فراورده‌های پتروشیمی اراک، تلوئن فراورده

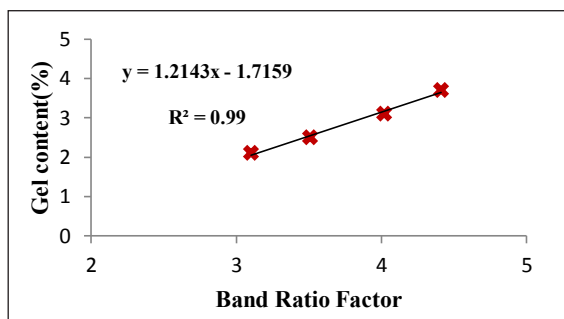
همگرایی بالا به دست می آید (شکل ۲).

جدول ۲ تعیین ریز ساختار نمونه های پلی بوتادین

نمونه ها	1,2-vinyl(%)	1,4-trans(%)	1,4-cis (%)
BR ₁	۱,۵۰	۲,۲۶	۹۶,۱۱
BR ₂	۱,۶۰	۲,۲۸	۹۶,۱۵
BR ₃	۱,۹۴	۲,۶۴	۹۵,۴۲
BR ₄	۲,۳۶	۲,۵۵	۹۵,۱۰



شکل ۱ طیف های نمونه های PBR با در صد ژل متفاوت



شکل ۲ نمودار درجه بندی عامل نسبت در مقابل درصد ژل با روش ASTM

متوالی در هر ۴ نمونه است، هم چنین مقدار ژل فراورده زرد نیز در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول ۱ تعیین درصد ژل در نمونه ها طبق دستورالعمل ASTM D-3616

نمونه	میزان ژل کربن-کربن (%)
BR ₁	۲,۳
BR ₂	۲,۵
BR ₃	۳,۱
BR ₄	۳,۷

روش طیف سنجی ATR FT-IR

طیف سنجی زیر قرمز بیشترین کاربرد را در تعیین آرایش های واحدهای تکرار شونده در طول زنجیر پلی بوتادین داراست. پلی بوتادین در ناحیه 740 cm^{-1} جذب دارد که مشخصه گروه های سیس است و جذب در 965 cm^{-1} و 910 cm^{-1} به ترتیب نشان دهنده گروه های ترانس و ۱-۲ وینیل است [۲۰]. تعیین درصد ایزومرهای موجود در پلی بوتادین از رابطه های ۲ تا ۴ زیر محاسبه شد.

$$\% \text{ 1,4 cis isomer} = S_{740} / (S_{740} + S_{910} + S_{965}) \times 100 \quad (2)$$

$$\% \text{ 1,4 trans isomer} = S_{965} / (S_{740} + S_{910} + S_{965}) \times 100 \quad (3)$$

$$\% \text{ 1,2 vinyl isomer} = S_{910} / (S_{740} + S_{910} + S_{965}) \times 100 \quad (4)$$

در روابط فوق، S_{740} مساحت زیر پیک در ناحیه 740 cm^{-1} ، S_{910} مساحت زیر پیک در ناحیه 910 cm^{-1} و S_{965} مساحت زیر پیک در ناحیه 965 cm^{-1} است. نتیجه های به دست آمده از بررسی ریز ساختار بوتادین در نمونه ها با دستگاه ATR FT-IR در جدول ۲ ارایه شده است.

مطابق شکل ۱، با توجه به جذب پیوندهای C=C در ناحیه 1650 cm^{-1} و پیوندهای C-C در ناحیه $1300-1100 \text{ cm}^{-1}$ و با توجه به این نکته که با افزایش میزان ژل، از چگالی بند دوگانه در واحد سطح کاسته شده و بر شدت پیک های مربوط به پیوندهای C-C افزوده می شود، با محاسبه نسبت انتگرال این دو ناحیه عامل نسبتی به دست می آید که با رسم نمودار میزان ژل تعیین شده با روش ASTM و عامل نسبت، یک منحنی درجه بندی با

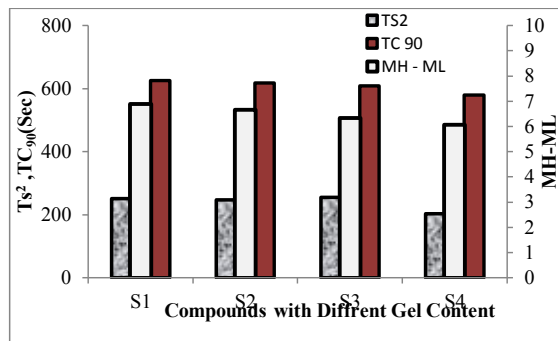
جدول ۳ مقدار ژل محاسبه شده از نمودار درجه بندی

نمونه‌ها	مقدار ژل کربن - کربن محاسبه شده از منحنی کالیبراسیون (%)	عامل نسبت به دست آمده با ASTM	مقدار ژل کربن-کربن
۱	۲,۰۵	۳,۱۰	۲,۱
۲	۲,۵۵	۳,۵۱	۲,۵
۳	۳,۱۶	۴,۰۲	۳,۱
۴	۳,۶۳	۴,۴۱	۳,۷

تأثیر میزان ژل الاستومر پلی بوتادین بر ویژگی‌های نهایی

۱- بررسی ویژگی‌های رئولوژیکی

ویژگی‌های رئومتری در 160°C شامل زمان برستگی (TS_2)، اختلاف گشتاور بیشینه و کمینه (MH-ML) و زمان پخت بهینه (TC_{90}) برای چهار آمیزه اندازه گیری شد که در شکل ۳ مشاهده می‌شود.



شکل ۳ تأثیر میزان ژل پلی بوتادین در ویژگی‌های رئولوژیکی آمیزه‌ها

۲- بررسی ویژگی‌های فیزیکی مکانیکی

به منظور بررسی ویژگی‌های فیزیکی آمیزه‌های لاستیکی با میزان درصد ژل متفاوت در پلی بوتادین، مقاومت در برابر پارگی، درصد ازدیاد طول تا نقطه پارگی، مدولوس، سختی آمیزه‌ها، سایش و آزمون جهندگی مورد مطالعه قرار گرفت (جدول ۵).

جدول ۵ تأثیر افزایش درصد ژل در پلی بوتادین بر ویژگی‌های مکانیکی آمیزه‌های ولکانیزه NR/BR

نام آمیزه				ویژگی‌های فیزیکی- مکانیکی
S _۴	S _۲	S _۲	S _۱	
۱,۱۰	۱,۰۸	۱,۰۵	۱,۰۳	دانسیته (g.cm^{-3})
۴۹	۴۵	۴۴	۴۳	سختی
۵۷۸	۵۴۳	۴۹۲	۴۵۷	کشش
۱۷,۹۰	۱۰,۳۵	۷,۵۷	۴,۷۵	استحکام کششی
۰,۹۳	۱,۰۷	۱,۱۵	۱,۶۲	مدولوس ۱۰۰٪
۳,۲۲	۳,۸۸	۴,۰۲	۶,۲۴	مدولوس ۳۰۰٪
۶۲۷	۵۴۳	۴۴۳	۳۹۶	افزایش طول تا نقطه پارگی
۱۲۰	۱۵۴	۱۷۶	۱۹۰	مقاومت سایشی
۱۸۲۰۰۰	۲۷۷۰۰	۳۰۰۰۰۰	۳۰۰۰۰۰	خستگی

آمیزه‌سازی

به منظور تهیه آمیزه لاستیکی، از میل دو غلتکی نیم صنعتی در اندازه 18×6 اینچ استفاده شد. ابتدا به مدت ۱۰ دقیقه، کائوچوها روی غلتک‌ها نرم شدند و طی این فرایند گرانشی آن‌ها پایین آورده شد تا قابلیت اختلاط آن با دوده و سایر اجزای تشکیل دهنده آمیزه بالا رود. سپس دوده به کائوچوی نرم شده افزوده شد و در ادامه فعال کننده‌ها، پاد اوزن، پاد اکسند و واکس به آمیزه افزوده شد و در پایان کار، شتاب دهنده‌ها و گوگرد به آمیزه ساخته شده افزوده شد. گستره‌ی دمایی آمیزه‌های در حال ساخت بین 70°C تا 75°C ثابت نگه داشته شد و تعداد برش‌های وارد بر آمیزه‌ها در فرایند غلتک کاری به شدت کنترل شد (جدول ۴).

فرمولاسیون چهار آمیزه مطابق جدول ۴ بوده و فقط در صد ژل بوتادین در آن‌ها متفاوت است.

جدول ۴ فرمولاسیون آمیزه مورد مطالعه

مقدار (phr)	مواد
۷۵	NR
۲۵	BR
۴۵	Carbon black N330
۴	ZnO
۳	Stearic Acid
۱	Antioxidant RD
۱,۵	6PPD
۲	Rio wax
۱,۳	Sulfur
۰,۸	OBTS

نتیجه‌ها و بحث:

NR/BR شامل دانسیته الاستومر خام، سختی، قدرت کششی، قدرت پارگی، مقدار ازدیاد طول تا حد پارگی و خستگی بررسی شده است. از نتیجه‌های به دست آمده از این آزمون‌ها در جدول ۴ مشاهده می‌شود که بهترین ویژگی‌های متعلق به نمونه‌هایی با کمترین درصد ژل است.

نتیجه گیری

در این پژوهش، مدلی برای پیش‌بینی میزان ژل در پلی بوتادین با استفاده از فن طیف سنجی ATR FT-IR ارائه شده است. در این مدل همگرایی بین عامل نسبت نمونه‌های پلی بوتادین و درصد ژل موجود در آن‌ها با یک رابطه خطی بیان شد. تغییر این متغیر و تأثیر آن بر ویژگی‌های رئولوژیکی، فیزیکی-مکانیکی نشان داد که وجود ژل در پلی بوتادین کیفیت آمیزه‌های لاستیکی را کاهش داده و در نهایت می‌تواند فرایند اختلاط و پخت را تحت تأثیر قرار داده و بر ویژگی‌های عملکردی لاستیک نیز اثر گذاشته و حتی سبب ترک شیار شود.

آزمایش‌های انجام شده نشان می‌دهد که نقش ژل (پیوندهای عرضی کربن-کربن) در کنترل ویژگی‌های ویسکوالاستیک الاستومر اولیه حائز اهمیت است. از دیدگاه کنترل کیفی، به‌طور معمول رفتار رئولوژیکی آمیزه، دلالت بر ویژگی‌های فراورشی و نهایی لاستیک دارد. همان‌طوری که از نتیجه‌های به‌دست آمده در شکل ۳، مشاهده می‌شود با توجه به این که MH-ML یعنی تفاوت گشتاور بیشینه و کمینه پخت، به چگالی پیوندهای عرضی آمیزه وابسته است افزایش چگالی پیوندهای عرضی کربن-کربن نیز می‌تواند در کاهش تفاوت گشتاور آمیزه مؤثر باشد که با سفتی و سختی آمیزه رابطه عکس دارد. هم‌چنین زمان شروع پخت و (T_{S_2}) و زمان بهینه پخت ($T_{C_{90}}$) که معیاری از مدت زمانی است که طول می‌کشد تا آمیزه پخته شود، نیز با افزایش درصد ژل پلی بوتادین در مخلوط کاهش می‌یابد که این امر نشان‌دهنده ایمنی پایین در فرایند پذیری آن‌هاست. ویژگی‌های فیزیکی-مکانیکی آمیزه‌های ولکانیده شده بر پایه

مراجع

- [1] Cai, J.; Yu, Q.; Han, Y.; Zhang, X.; Jiang, L.; European Polymer Journal, 43, 2866–2881, 2007.
- [2] Mansilla, M.A.; Silva, L.; Salgueiro, W.; Marzocca, A.J.; Somoza, A.; J. Appl. Polym. Sci., 125(2), 992–999, 2012.
- [3] Chakraborty, S.; Bandyopadhyay, S.; Ameta, R.; Mukhopadhyay, R.; Deuri, A.S.; Polymer Testing, 26, 38–41, 2007.
- [4] Keefe, J.F.O.; Rubber World, 37, 27–32, 2004.
- [5] Khaled, F.; El-Nemr, Materials and Design, 32, 3361–3369, 2011.
- [6] Tomer, N.S.; Delor-Jestin, F.; Singh, R.P.; Lacoste, J.; Polymer Degradation and Stability, 92, 457–463, 2007.
- [7] Mark, J.E.; Polymer data handbook. New York: Oxford university press; p. 318, 1999.
- [8] Edwards, H.G.M.; Farwell, D.W.; Johnson, A.F.; Lewis, I.R.; Webb, N.; Ward, N.J.; Macromolecules, 25, 525–529, 1992.
- [9] Binder, J.L.; J. Polym. Sci. Part A, 1, 47–58, 1969.
- [10] Edwards, H.G.M.; Johnson, A.F.; Lewis, I.R.; Macleod, M.A.; Polymer, 34, 3184–3190, 1993.
- [11] Sadeghi, G.M.M.; Morshedian, J.; Barikani, M.; Polym. Test., 22, 165–168, 2003.
- [12] Hatada, K.; Kitayama, T.; Springer – Verlag, Berlin, Heidelberg, 2004.
- [13] Ziaee, F.; Salehi-Mobarakeh, H.; Nekoomanesh, M.; Arabi, H.; e-Polymers, 118, 2008.
- [14] Dick, J.S.; Rubber Technology Compounding and Testing for Performance, 3, 60–64, 2001.
- [15] Paul, K.T.; Pabi, S.K.; Chakraborty, K.K.; Nando, G.B.; Polym. Compos., 30, 1647–1656, 2009.

- [16] Bristow, G.M.; Metherell, C.; Rubber ind., 7, 252-258, 1973.
- [17] Mallik, A.k.; Shah, R.D.; Indian Rubber Manufacturers Research Association, Thana, 31-43, 1983.
- [18] Exposito, J.; Becker, C.; Ruch, D.; Aubriet, F.; Research Letters in Physical Chemistry, 1-5, 2007.
- [19] Funt, J.M.; Rubber World, 93, 21-25, 1986.
- [20] Marcilla, A.; Garcia-Quesada, J.C.; Hernandez, J.; Ruiz-Femenia, R.; Perez, J.M.; Polymer Testing, 24, 925-931, 2005.

Effect of micro structural parameters on physico-mechanical and rheological properties of rubber compounds based on NR/BR

S. Taghvaei¹, F. Motiee² and Z. Ghazi-Tabatabaei^{3,*}

1. Associate Prof. of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Assistant Prof. of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
3. PhD student in Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: October 2013, Revised: November 2013, Accepted: November 2013

Abstract: In this paper, because of the effect of micro structural formula of rubber compounds on their viscoelastic properties, diversity of the microstructure and the crosslinking percentage type of (C-C) of Poly Butadiene elastomer were considered using ATR FT-IR spectroscopy.

The rheometric results show that as the gel percentage of poly-butadiene elastomer increases, the amount of MH-ML, torque, optimum cured time, and scorch time will decrease. Also, it was found that increasing the gel content in poly butadiene causes reduction of the mechanical properties of samples such as fatigue life, modulus 100%, modulus 300%, abrasion resistance and tensile strength, but increase in elongation at break and strain of samples.

Keywords: Poly butadiene rubber, C-C crosslink, Gel content, Physico-mechanical and rheological properties