

بررسی همبستگی میان ویژگی شارش‌شناسی و فیزیکی-مکانیکی آمیزه لاستیکی برپایه لاستیک طبیعی با مقدار لیپید موجود در لاستیک طبیعی با طیف‌سنجی ATR-FTIR


زهرة اصغری برزگر^۱، سعید تقوایی گنجعلی^۲، مرصده ملک‌زاده^{۳*} و فرشته مطیعی^۳

۱- دانشجوی دکتری شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران.

۲- استاد تمام شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران.

۳- استادیار شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران.

دریافت: آذر ۹۹ بازنگری: بهمن ۹۹ پذیرش: بهمن ۹۹

 20.1001.1.17359937.1400.15.3.10.9

چکیده

در این کار پژوهشی همبستگی میان ویژگی پخت و ویژگی فیزیکی-مکانیکی آمیزه‌های لاستیکی برپایه لاستیک طبیعی (NR) با مقدار لیپید طبیعی موجود در آن‌ها با روش ساده، سریع و غیرتخریبی طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه-بازتاب کلی تضعیف‌شده (ATR-FTIR) بررسی شده است. نتیجه‌ها نشان داد که همبستگی مناسبی میان ویژگی پخت و برخی ویژگی فیزیکی-مکانیکی آمیزه‌های لاستیکی برپایه لاستیک طبیعی با مقدار لیپید موجود در آن‌ها وجود دارد. همچنین، برای ارزیابی مدل‌های به‌دست‌آمده از کائوچوی طبیعی SMR20 JU به‌عنوان پایه کشاورزی آمیزه لاستیکی برای مطالعه موردی استفاده شد. نتیجه‌ها نشان داد که مقدار خطای به‌دست‌آمده با استفاده از معادله‌های همبستگی زمان برشتگی (T_{S2})، زمان پخت بهینه (T^*_{C90})، گران‌روی مونی و سختی کمتر از ۵٪ و نتیجه‌ها قابل قبول بود. سرعت پخت (CRI) و خستگی خطای به‌دست‌آمده کمتر از ۳۰٪ و نتیجه‌ها بسته به نوع فرایند قابل قبول بود. مدل‌های همبستگی به‌دست‌آمده از روش طیف‌سنجی ATR-FTIR می‌توانند به‌عنوان روش ساده، سریع و غیرتخریبی با قابلیت تکرارپذیری بالا برای پیش‌بینی ویژگی پخت و برخی ویژگی فیزیکی-مکانیکی آمیزه لاستیکی به‌کار گرفته شوند.

واژه‌های کلیدی: لیپید، لاستیک طبیعی، طیف‌سنجی ATR-FTIR، ویژگی پخت، ویژگی فیزیکی-مکانیکی

مقدمه

در طی سال های گذشته نخستین کشتار^۱ مصرفی در جهان لاستیک طبیعی^۲ بوده است. لاستیک طبیعی در صنعت لاستیک از اهمیت فنی فوق العاده ای برخوردار است [۱]. اگرچه از نظر ساختاری پلی ایزوپرن تهیه شده مشابه با لاستیک طبیعی است اما قابل رقابت با لاستیک طبیعی نیست [۲]. ویژگی بی همتا لاستیک طبیعی از قبیل چسبندگی، استحکام خام بالا و گرمایی کم جایگزین کردن آن را با لاستیک های تهیه شده دشوار کرده است [۱ تا ۴]. این ویژگی برتر لاستیک طبیعی به علت وجود ترکیب های غیرالاستومری موجود در لاستیک طبیعی که ۴ تا ۵٪ از ماده خشک را شامل می شوند، است [۱ و ۵]. این ترکیب ها شامل پروتئین ها، کربوهیدرات ها، ترکیب های معدنی و به ویژه لیپیدها است [۱، ۲، ۶ و ۷]. در مدت فرایند انعقاد و خشک شدن لاتکس بعضی از این ترکیب های غیرالاستومری در سرم آبی از لاستیک خشک اولیه جدا شده و بعضی دیگر از این ترکیب ها مانند لیپیدها بعد از فرایند خشک شدن و انعقاد در لاستیک خشک باقی مانده و تأثیر خود را روی ویژگی لاستیک طبیعی بر جا می گذارد [۱، ۲]. لیپید موجود در لاستیک طبیعی به سه گروه مشخص لیپیدهای خنثی شامل اسیدهای چرب آزاد، گلیکولیپیدها و فسفولیپیدها تقسیم می شود [۸]. لیپیدها بر ویژگی لاستیک طبیعی در حالت خام و ولکانیزه تأثیر می گذارند [۲]. آن ها می توانند به عنوان فعال کننده های طبیعی عمل کنند و از این راه موجب افزایش شاخص سرعت پخت^۳ آمیزه لاستیکی شوند [۹ و ۱۰]. همچنین، برخی از لیپیدها می توانند به عنوان پاداکسیدان عمل کنند و از تخریب پیوندهای دوگانه کاتوچوی طبیعی محافظت کنند [۱۱ و ۱۲]. لیپیدها دارای ویژگی نرم کنندگی برجسته در لاستیک طبیعی هستند [۴،

۱۳]. اسیدهای چرب آزاد این ویژگی را نشان می دهند به طوری که با استخراج آن ها با استون از لاستیک طبیعی، استحکام خام لاستیک افزایش می یابد [۱۴]. لیپیدهای خنثی نیز به علت ویژگی نرم کنندگی موجب کاهش ویژگی جریان پذیری لاستیک طبیعی مانند شاخص بازداری نرمینگی^۴ (PRI) و گرانروی مونی می شوند [۱۵]. مشاهده شده است که اسیدهای چرب غیراشباع نیز می توانند به عنوان نرم کننده در لاستیک طبیعی عمل کنند [۴]. گروه کربونیل اسیدهای چرب آزاد مانند استئاریک اسید، اولئیک اسید و لینولئیک اسید در لاستیک طبیعی اهمیت ویژه ای در بریدگی زنجیره پلی ایزوپرن دارند. افزون بر آن، اسیدهای چرب آزاد سیر نشده موجب افزایش سرعت اکسایش خودبه خودی می شوند. زنجیره بریده شده می تواند در کاهش شاخص ابقای نرمینگی نقش داشته باشد [۱۵ و ۱۶]. از طرف دیگر، فیتواسترول ها^۵ می توانند در پدیده پیوندهای عرضی که در طول اندازه گیری PRI اتفاق می افتد شرکت کنند و موجب بیشتر شدن مقدار PRI شوند [۱۵]. فسفولیپیدها می توانند در سازوکار تشکیل ژل شرکت کنند و از این راه موجب ایجاد تغییر در ویژگی لاستیک طبیعی مانند گرانروی شوند و همچنین، مقدار ژل می تواند در پراکنش پرکننده در لاستیک طبیعی اثرگذار باشد [۱۷ و ۱۸]. شبکه های طبیعی ایجاد شده با فسفولیپیدها و پروتئین ها و همچنین، اسیدهای چرب با ویژگی هسته زایی خود می توانند موجب افزایش بلورینگی کرنشی شوند و از این راه در بسیاری از ویژگی های لاستیک طبیعی مانند استحکام خام و ازدیاد طول تا نقطه پارگی و غیره شرکت کنند [۱۹ تا ۲۲]. لیپیدها می توانند در برهم کنش میان پرکننده و لاستیک طبیعی اثرگذار باشند. به عنوان مثال فسفولیپیدها با ایجاد پیوند π کاتیونی بین سطح لاستیک طبیعی با نانولوله کربنی می تواند برهم کنش میان لاستیک

1. Elastomer

2. Natural Rubber

3. Cure Rate Index

4. Plasticity Retention Index (PRI)

5. Phytosterols

(مالزی)، 20 (SIR^۳) از شرکت Barena Group (مالزی)، Thomson Rubbers India, PVT ltd (RSS1^۴) (هند)، دوده N-۶۶۰ از شرکت دوده صنعتی پارس (ایران)، روغن آروماتیک از شرکت ایرانول (ایران)، روی اکسید (۹۹/۰٪) از شرکت شکوهیه (ایران)، پاد اکسند 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydroquinoline (TMQ) از شرکت Rongcheng (چین)، (۹۸/۵٪) N-Cyclohexyl-2-benzothiazole (چین)، (۹۵/۰٪) و sulphenamide (CBS) استئاریک اسید (۹۵/۰٪) و گوگرد (۹۹/۷٪) هر سه از Taizhou Chemical Co (چین) تهیه شدند.

دستگاه‌ها

طیف FTIR نمونه‌ها با طیف‌سنج فروسرخ مجهز به ATRCELL ساخت شرکت BRUCKER به دست آمد. گران روی نمونه‌ها با دستگاه اندازه‌گیری گران روی مونی HIWA 400 تعیین شد. برای اندازه‌گیری سختی و مقاومت خستگی نمونه‌ها به ترتیب دستگاه‌های Hardnessmeter 46038 شرکت BARISS و HIWA600 شرکت HIWA به کار گرفته شدند. ویژگی پخت نمونه با 900 MDR Rhemoeter شرکت HIWA بررسی شد. برای تهیه آمیزه‌ها از غلتک "۲۰*۸" WELLSHAYANG استفاده شد. ورقه و قرص برای انجام آزمون‌ها با پرس آزمایشگاهی PTP600 شرکت PGH در دمای C° ۱۶۰ و فشار ۲۲۰ کیلوپاوند تهیه شد.

اندازه‌گیری مقدار لیپید با طیف‌سنجی ATR-FTIR

در کار پیشین [۲۷]، اندازه‌گیری مقدار لیپید با دو روش استخراج برپایه روش لینگریون^۵ [۱] و طیف‌سنجی ATR-FTIR بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که دو روش اندازه‌گیری همبستگی خوبی با یکدیگر دارند. به طوری که می‌توان از روش طیف‌سنجی ATR-FTIR به عنوان روشی

طبیعی و پرکننده را افزایش دهند. همچنین، با افزایش زمان اختلاط، گزینش پذیری نانولوله کربنی در لاستیک طبیعی نسبت به لاستیک تهیه‌شده به دلیل وجود ترکیب‌های لیپیدی بیشتر می‌شود [۲۳]. استفاده از مدل‌ها برای پیش‌بینی رفتار آمیزه‌های لاستیکی یک موضوع به طور کامل شناخته شده است که به طور جدی در مطالعه‌های پیشین مطرح شده است [۲۴ تا ۲۶]. در این مطالعه بررسی تأثیر مقدار لیپید بر ویژگی پخت و برخی ویژگی‌های فیزیکی-مکانیکی یک آمیزه لاستیکی بر پایه لاستیک طبیعی و امکان مدل‌سازی رفتارهای مربوط با روش ساده و غیرتخریبی طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه-بازتاب کلی تضعیف‌شده ATR-FTIR^۱ انجام شده است. معرفی مدل‌های مناسب برای ارتباط میان مقدار لیپید موجود در لاستیک طبیعی با ویژگی پخت و ویژگی فیزیکی-مکانیکی آمیزه لاستیکی برپایه کائوچوی طبیعی با یک روش سریع و غیرتخریبی دیدگاهی جدید است که در کارهای پیشین کمتر به آن پرداخته شده است. این مدل‌ها امکان پیشگویی ویژگی آمیزه‌هایی برپایه کائوچوی طبیعی که فرمولبندی مشابه با فرمولبندی معرفی شده را دارند، پیش از تهیه آمیزه و تنها با طیف‌سنجی FTIR امکان پذیر می‌سازد.

بخش تجربی

مواد

در این پژوهش، متانول (۹۹/۵٪)، کلروفرم (۹۹/۰٪) سدیم کلرید (۹۹/۵٪) همه از شرکت مرک مورداستفاده قرار گرفتند. 20 (SMR^۲) از شرکت Deligon Sdn Bhd (مالزی)، SMR 20 CR از کارخانه Tiong Huat Rubber Factory Sdn Bhd (مالزی)، SMR 20 JV و SMR 20 از شرکت Southland Tatt Win Rubber Sdn Bhd

1. Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared Spectroscopy

2. Standard Malaysian rubber (SMR)

3. Standard Indonesian rubber (SIR)

4. Ribbed smoked sheet 1 (RSS1)

5. Liengprayoon

ارتعاش‌های کششی کربونیل از گروه‌های کربوکسیل و استر است. این دو نوار وجود لیپیدها را در ساختار لاستیک طبیعی تأیید می‌کنند. پیک ناحیه 1664 cm^{-1} به ارتعاش کششی C=C نسبت داده می‌شود [۸ و ۲۸]. برای اندازه‌گیری مقدار لیپید، بیشینه جذب پیک‌های لیپید (کربوکسیل و استر) با بیشینه جذب ارتعاش کششی C=C بهنجار شده و بهنجارش جذب کلی کربونیل با جمع بیشینه جذب از نوارهای کربوکسیل و استر که با بیشینه جذب ارتعاش کششی C=C به‌طور جداگانه بهنجار شدند، انجام شده است. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از اندازه‌گیری مقدار لیپید در جدول ۲ آورده شده‌اند.

جدول ۲ نوارهای جذبی بهنجارشده برای لیپید

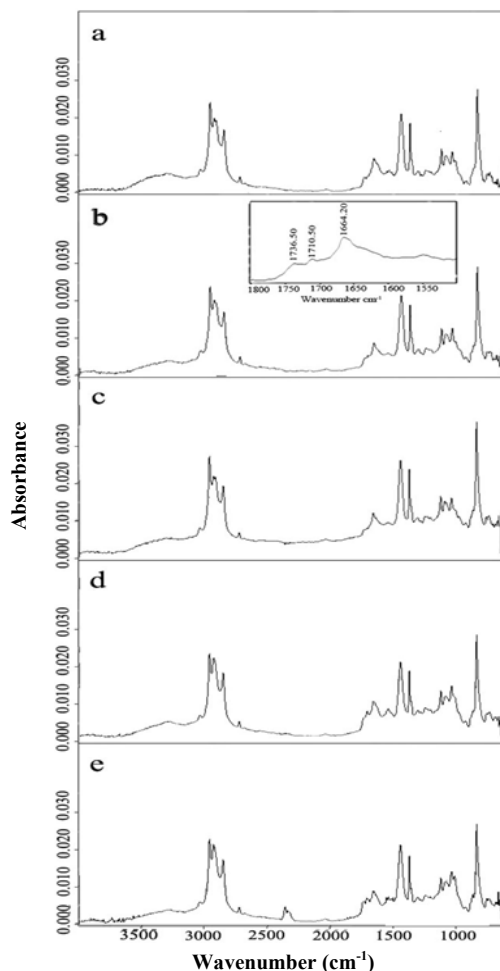
$A_{1714}/A_{1664} + A_{1740}/A_{1664}$	A_{1740}/A_{1664}	A_{1714}/A_{1664}	NR
۰٫۹۸	۰٫۴۹	۰٫۴۹	RSS1
۱٫۱۷	۰٫۵۵	۰٫۶۲	SMR 20
۱٫۳۹	۰٫۶۳	۰٫۶۶	SIR 20
۱٫۳۵	۰٫۶۰	۰٫۷۵	SMR 20 JV
۱٫۴۶	۰٫۶۸	۰٫۷۸	SMR 20 CR

A مقدار جذب برای لیپیدهای موجود در NR در ناحیه 1714 cm^{-1} و 1740 cm^{-1} و برای NR در 1664 cm^{-1}

تهیه آمیزه‌ها

تهیه آمیزه‌ها با هدف بررسی اثر مقدار لیپید کائوچوهای طبیعی بر ویژگی آمیزه انجام شد. برای این منظور تمام اجزای آمیزه به‌جز کائوچوی مورد استفاده (که مقادیر متفاوت لیپید را دارد) ثابت نگه‌داشته شده. برای تهیه آمیزه‌ها از میل دو غلتکی در دمای 70 C° استفاده شد و افزودنی‌های لازم در مدت ۱۲ دقیقه به‌ترتیب به غلتک افزوده شد (دقیقه صفر: نرم‌شدن کائوچوی طبیعی، دقیقه ۱/۵: استتاریک اسید و اکسید روی، دقیقه ۳: دوده و روغن آروماتیک، دقیقه ۷/۵: TMQ، دقیقه ۱۰: افزودن عوامل پخت و دقیقه ۱۲ تخلیه). جدول ۳ فرمولبندی آمیزه‌های تهیه شده را نشان می‌دهد.

سریع، ساده و غیرتخریبی برای اندازه‌گیری مقدار لیپید در لاستیک طبیعی استفاده کرد. در این پژوهش از روش طیف‌سنجی ATR-FTIR برای اندازه‌گیری مقدار لیپید در کائوچوهای طبیعی متفاوت استفاده شد. طیف‌های ATR-FTIR نمونه‌های متفاوت کائوچو در شکل ۱ نشان داده شده‌اند.



شکل ۱ طیف‌های ATR-FTIR نمونه‌های کائوچوهای RSS1 (a)، SMR 20 (b)، SIR 20 (c)، SMR 20 JV (d) و SMR 20 CR (e)

در نمونه‌های کائوچوی طبیعی دو پیک در ناحیه حدود 1714 cm^{-1} و 1740 cm^{-1} دیده می‌شود که به‌ترتیب مربوط به

به دست آمد. این همبستگی منفی می تواند ناشی از ویژگی فعال کنندگی لیپیدها باشد [۹، ۱۰ و ۲۹].

$$Y = -149.42 X + 474.21 \quad (1)$$

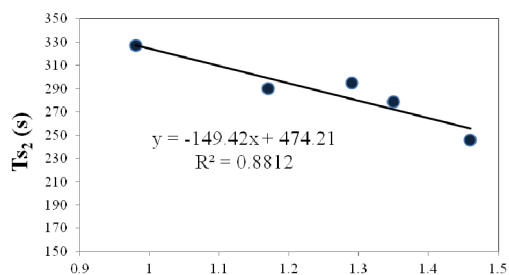
در معادله ۱، $Y = Ts_2$ و X ، مجموع جذب کربونیل بهنجار شده است. مقدار $T'c_{90}$ و CRI در آمیزه های به دست آمده از کائوچوهای متفاوت به ترتیب یک روند کاهشی و افزایشی با افزایش مقدار لیپید از خود نشان می دهند. رابطه خطی با معادله ۲ و $R^2 = 0.9637$ برای $T'c_{90}$ و رابطه خطی با معادله ۳ و $R^2 = 0.9929$ برای CRI به دست آمد. همبستگی های به دست آمده می تواند به علت ویژگی فعال کنندگی لیپیدها باشد [۹، ۱۰ و ۲۹].

$$Y = -275.17 X + 782.6 \quad (2)$$

در معادله ۲، $Y = T'c_{90}$ و X ، مجموع جذب کربونیل بهنجار شده است.

$$Y = -31.253 X + 1.3193 \quad (3)$$

در معادله ۳، $Y = CRI$ و X ، مجموع جذب کربونیل بهنجار شده است.



لیپید به دست آمده از مجموع جذب کربونیل بهنجار شده شکل ۲ نمودار Ts_2 بر حسب مقدار لیپید به دست آمده از روش طیفسنجی ATR-FTIR

جدول ۳ فرمولبندی آمیزه های تهیه شده (مقادیر بر حسب phr است).

نام آمیزه						اجزاء
۶	۵	۴	۳	۲	۱	
					۱۰۰	SMR ^I 20
				۱۰۰		SMR 20 JV
			۱۰۰			SMR 20 JU
		۱۰۰				SMR 20 CR
	۱۰۰					SIR ^{II} 20
۱۰۰						RSS ^{III}
۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	دوده
۲	۲	۲	۲	۲	۲	Aro.oil ^{IV}
۴	۴	۴	۴	۴	۴	ZnO
۱.۵	۱.۵	۱.۵	۱.۵	۱.۵	۱.۵	گوگرد
۱.۵	۱.۵	۱.۵	۱.۵	۱.۵	۱.۵	CBS ^V
۱	۱	۱	۱	۱	۱	TMQ ^{VI}
۲	۲	۲	۲	۲	۲	St-Ac ^{VII}

- I Standard Malaysian rubber.
- II Standard Indonesian rubber.
- III Ribbed smoked sheet.
- IV Aromatic oil.
- V N-Cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide.
- VI 2,2,4-Trimethy-1,2 di-hydroquinoline.
- VII Stearic acid.

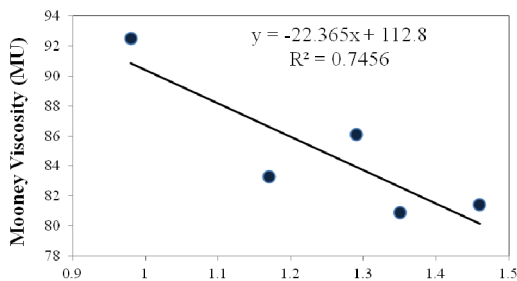
نتیجه ها و بحث

بررسی همبستگی میان مقدار لیپید با ویژگی پخت (Ts_2^1 ، $T'c_{90}^2$ و CRI)

همبستگی میان مقدار لیپید به دست آمده از روش طیفسنجی ATR-FTIR با ویژگی پخت آمیزه های به دست آمده از آن در شکل های ۲ تا ۴ نشان داده شده است. مقدار Ts_2 آمیزه های به دست آمده از نمونه های متفاوت کائوچو یک همبستگی منفی با افزایش مقدار لیپید از خود نشان می دهد. رابطه خطی با معادله ۱ و $R^2 = 0.9637$

$$Y = -22.365 X + 112.8 \quad (4)$$

در معادله ۴، Y، گران روی مونی و X، مجموع جذب کربونیل بهنجار شده است.



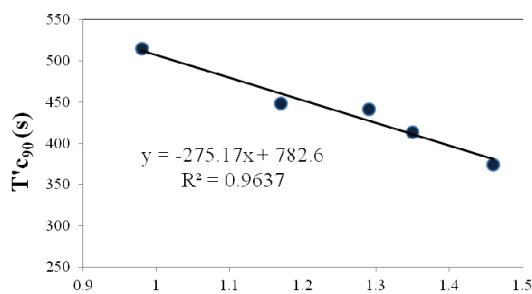
لیپید به دست آمده از مجموع جذب کربونیل بهنجار شده شکل ۵ نمودار گران روی مونی برحسب مقدار لیپید به دست آمده از روش طیفسنجی ATR-FTIR

سختی

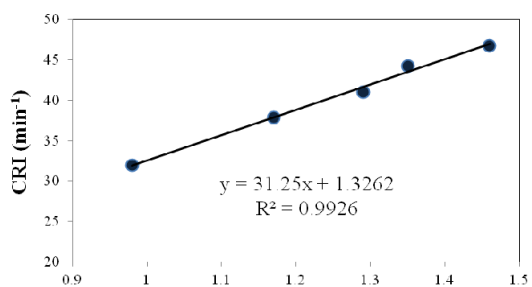
همبستگی میان سختی آمیزه‌ها با مقدار لیپید در شکل ۶ نشان داده شده است. رابطه خطی با معادله ۵ و $R^2 = 0.8339$ به دست آمد. در مجموع یک روند کاهشی و همبستگی منفی با افزایش مقدار لیپید در سختی آمیزه‌ها مشاهده می‌شود و این همبستگی منفی می‌تواند ناشی از ویژگی نرم‌کنندگی لیپیدها باشد که میان زنجیره‌های بسیار فاصله انداخته و موجب تحرک و سرخوردن زنجیره‌ها و کاهش پیوندهای عرضی و در نتیجه کاهش سختی آمیزه می‌شود. نتیجه‌های به دست آمده از سختی با نتیجه‌های به دست آمده از گران روی مونی همخوانی دارد [۴، ۱۳، ۱۴ و ۱۵].

$$Y = -9.5556 X + 61.144 \quad (5)$$

در معادله ۵، Y، سختی و X، مجموع جذب کربونیل بهنجار شده است.



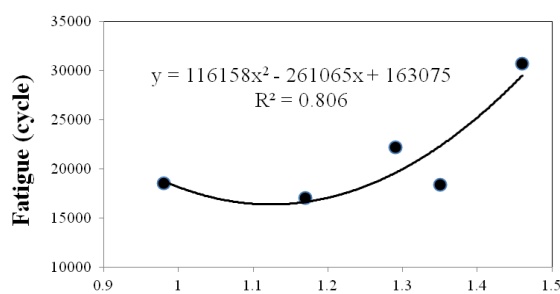
لیپید به دست آمده از مجموع جذب کربونیل بهنجار شده شکل ۳ نمودار $T'c_{90}$ برحسب مقدار لیپید به دست آمده از روش طیفسنجی ATR-FTIR



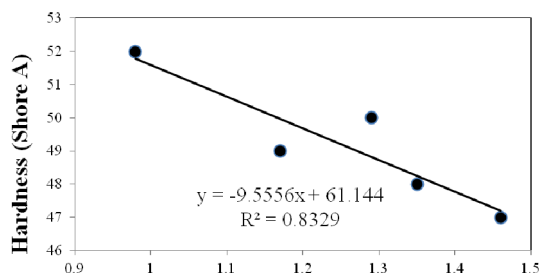
لیپید به دست آمده از مجموع جذب کربونیل بهنجار شده شکل ۴ نمودار CRI برحسب مقدار لیپید به دست آمده از روش طیفسنجی ATR-FTIR

بررسی همبستگی میان مقدار لیپید با ویژگی فیزیکی- مکانیکی (گران روی مونی، سختی و خستگی) گران روی مونی

همبستگی میان گران روی مونی کائوچوهای مورد استفاده با مقدار لیپید در شکل ۵ نشان داده شده است. رابطه خطی با معادله ۴ و $R^2 = 0.7456$ به دست آمد. نتیجه‌ها نشان داد که در مجموع مقدار گران روی مونی یک روند کاهشی و همبستگی منفی با افزایش مقدار لیپید دارد. این روند منفی می‌تواند ناشی از ویژگی نرم‌کنندگی لیپیدها باشد که موجب کاهش گران روی مونی می‌شود [۴، ۱۳، ۱۴ و ۱۵].



لیپید به دست آمده از مجموع جذب کربونیل بهنجار شده
شکل ۷ نمودار خستگی برحسب مقدار لیپید به دست آمده از روش
ATR-FTIR



لیپید به دست آمده از مجموع جذب کربونیل بهنجار شده
شکل ۶ نمودار سختی برحسب مقدار لیپید به دست آمده از روش
ATR-FTIR

ارزیابی مدل‌های همبستگی

مقایسه‌ای میان مقادیر اندازه‌گیری و محاسبه شده T_{S2} ، CRI ، $T^{\circ}C_{90}$ ، گران‌روی مونی، سختی و خستگی که از معادله‌های همبستگی به دست آمده‌اند برای آمیزه‌های ۱ تا ۵ در جدول‌های ۴ تا ۹ نشان داده شده است. درصد خطای نسبی برای اندازه‌گیری‌ها برپایه معادله ۷ به دست آمده است.

$$(\%) \times 100 = \left| \frac{\text{مقدار محاسبه شده} - \text{مقدار اندازه گیری شده}}{\text{مقدار اندازه گیری شده}} \right|$$

درصد خطای نسبی

جدول ۴ مقایسه نتیجه‌های اندازه‌گیری و محاسبه شده T_{S2} به-

دست آمده از معادله همبستگی T_{S2} با مقدار لیپید

خطا (%)	T_{S2} محاسبه-	T_{S2} اندازه‌گیری-	آمیزه لاستیکی برپایه کائوچوهای متفاوت
	شده (s)	شده (s)	
۰٫۲۴	۳۲۷٫۷۸	۳۲۷٫۰۰	RSS1
۳٫۱۲	۲۹۹٫۳۹	۲۹۰٫۳۴	SMR 20
۴٫۶۵	۲۸۱٫۴۶	۲۹۵٫۲۰	SIR 20
۲٫۱۷	۲۷۲٫۴۹	۲۷۸٫۵۲	SMR 20 JV
۴٫۰۴	۲۵۶٫۰۶	۲۴۶٫۱۲	SMR 20 CR

خستگی

همبستگی میان مقدار لیپید با خستگی آمیزه‌ها در شکل ۷ نشان داده شده است. رابطه درجه دوم با معادله ۶ و $R^2 = 0.806$ به دست آمد. در مورد خستگی این نکته باید مورد توجه قرار بگیرد که لیپیدها تأثیرهای متفاوتی بر ویژگی لاستیک طبیعی دارند. اسیدهای چرب غیرسیر شده می‌توانند به عنوان نرم‌کننده^۱ در غلظت‌های کم عمل کنند و افزون بر آن، در غلظت‌های بالا سرعت بلورینگی لاستیک طبیعی را افزایش دهند [۱۳]. و این اسیدهای چرب حجم زیاد و قابل توجهی از لیپیدها را شامل می‌شوند. در واقع با افزایش مقدار لیپید از یک مقدار ویژه، بلورینگی لاستیک طبیعی افزایش می‌یابد [۳۰] و بلورینه شدن کرنشی بر بهبود خستگی آمیزه‌های لاستیکی تأثیرگذار است [۳۱]. این دو تأثیر متفاوت لیپیدها می‌تواند رفتار متناقض خستگی را نسبت به افزایش لیپید توجیه می‌کند.

$$Y = 116158 X^2 - 261065 X + 163075 \quad (6)$$

در معادله ۶، Y ، خستگی و X ، مجموع جذب کربونیل بهنجار شده است.

جدول ۸ مقایسه نتیجه‌های اندازه‌گیری و محاسبه شده سختی به دست آمده از معادله همبستگی سختی با مقدار لیپید

خطا (%)	سختی (Shore A)		آمیزه لاستیکی بر پایه کائوچوهای متفاوت
	اندازه‌گیری شده	محاسبه شده	
۰/۰۰	۵۲	۵۲	RSS1
۲/۰۴	۵۰	۴۹	SMR 20
۲	۴۹	۵۰	SIR 20
۰/۰۰	۴۸	۴۸	SMR 20 JV
۰/۰۰	۴۷	۴۷	SMR 20 CR

جدول ۹ مقایسه نتیجه‌های اندازه‌گیری و محاسبه شده سختی به دست آمده از معادله همبستگی سختی با مقدار لیپید

خطا (%)	سختی (چرخه)		آمیزه لاستیکی بر پایه کائوچوهای متفاوت
	اندازه‌گیری شده	محاسبه شده	
۱/۴۷	۱۸۷۸۹	۱۸۵۱۶	RSS1
۲/۴۵	۱۶۶۳۸	۱۷۰۵۵	SMR 20
۱۱/۷۳	۱۹۶۰۰	۲۲۲۰۴	SIR 20
۲۱/۴۳	۲۲۳۳۵	۱۸۳۹۴	SMR 20 JV
۳/۸۷	۲۹۵۲۲	۳۰۷۱۰	SMR 20 CR

با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از محاسبه خطای نسبی، مقدار خطاهای به دست آمده کمتر از ۵٪ است که نشان می‌دهد این روش ساده و غیرتخریبی ATR-FTIR روشی مناسب برای پیش‌بینی ویژگی پخت و ویژگی فیزیکی-مکانیکی است.

مطالعه موردی

از نمونه کائوچوی طبیعی SMR 20 JU به عنوان مطالعه موردی برای پیش‌بینی ویژگی پخت و ویژگی فیزیکی-مکانیکی برای راستی آزمایی استفاده شد. شکل ۸ طیف ATR-FTIR نمونه SMR 20 JU و جدول ۱۰ مقادیر لیپید به دست آمده با روش ATR-FTIR را نشان می‌دهد. مدل‌های همبستگی برای

جدول ۵ مقایسه نتیجه‌های اندازه‌گیری و محاسبه شده T^*C_{90} به دست آمده از معادله همبستگی T^*C_{90} با مقدار لیپید

خطا (%)	T^*C_{90} (s)		آمیزه لاستیکی بر پایه کائوچوهای متفاوت
	اندازه‌گیری شده	محاسبه شده	
۰/۳۳	۵۱۲/۹۳	۵۱۴/۶۲	RSS1
۲/۶۷	۴۶۰/۶۵	۴۴۸/۶۸	SMR 20
۳/۱۲	۴۲۷/۶۳	۴۴۱/۴۲	SIR 20
۰/۷۰	۴۱۱/۱۲	۴۱۴/۰۰	SMR 20 JV
۱/۷۱	۳۸۰/۸۵	۳۷۴/۴۶	SMR 20 CR

جدول ۶ مقایسه میان نتیجه‌های اندازه‌گیری و محاسبه شده CRI به دست آمده از معادله همبستگی CRI با مقدار لیپید

خطا (%)	CRI (min^{-1})		آمیزه لاستیکی بر پایه کائوچوهای متفاوت
	اندازه‌گیری شده	محاسبه شده	
۰/۰۹	۳۱/۹۵	۳۱/۹۸	RSS1
۰/۰۳	۳۷/۸۸	۳۷/۸۹	SMR 20
۱/۴۶	۴۱/۶۴	۴۱/۰۴	SIR 20
۱/۷۴	۴۳/۵۱	۴۴/۲۸	SMR 20 JV
۰/۴۵	۴۶/۹۵	۴۶/۷۴	SMR 20 CR

جدول ۷ مقایسه نتیجه‌های اندازه‌گیری و محاسبه شده گران‌روی مونی به دست آمده از معادله همبستگی گران‌روی مونی با مقدار لیپید

خطا (%)	گران‌روی مونی (MU)		آمیزه لاستیکی بر پایه کائوچوهای متفاوت
	اندازه‌گیری شده	محاسبه شده	
۱/۷۸	۹۰/۸۸	۹۲/۵۳	RSS1
۴/۰۱	۸۶/۶۳	۸۳/۲۹	SMR 20
۲/۵۰	۸۳/۹۵	۸۶/۱	SIR 20
۲/۱۳	۸۲/۶۱	۸۰/۸۹	SMR 20 JV
۱/۵۴	۸۰/۱۵	۸۱/۴	SMR 20 CR

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

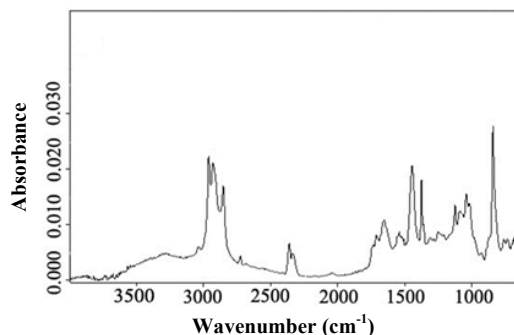
سال پانزدهم، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۰

نتیجه گیری

در این مطالعه همبستگی میان مقدار لیپید با گرانروی مونی کائوچوهای طبیعی و ویژگی پخت ($T'S_2$, $T'C_{90}$) و CRI، سختی و خستگی آمیزه‌های لاستیکی به دست آمده از آن‌ها بررسی شد که نتیجه‌ها در زیر خلاصه شده است:

- لیپیدها تأثیرهای متفاوتی بر لاستیک طبیعی و آمیزه‌های به دست آمده از آن‌ها دارند. آن‌ها می‌توانند به عنوان فعال کننده‌های طبیعی بر ویژگی پخت آمیزه‌های لاستیکی تأثیرگذار باشند. لیپیدها می‌توانند به عنوان نرم کننده عمل کرده و موجب کاهش گرانروی مونی لاستیک طبیعی و سختی آمیزه‌های مبنی بر لاستیک طبیعی شوند.
- همبستگی منفی با معادله درجه یک میان مقدار لیپید با $T'S_2$ و $T'C_{90}$ و به پیروی از آن یک همبستگی مثبت با CRI به دست آمد که می‌تواند ناشی از ویژگی فعال کنندگی لیپیدهای موجود در لاستیک طبیعی باشد.
- همبستگی منفی با معادله درجه یک میان مقدار لیپید با گرانروی مونی NR و سختی آمیزه لاستیکی بر پایه NR به دست آمد که می‌تواند ناشی از ویژگی نرم کنندگی لیپیدها باشد.
- همبستگی میان مقدار لیپید با خستگی لاستیکی بر پایه NR با معادله درجه دوم به دست آمد که این روند دوگانه می‌تواند به علت ویژگی متفاوت لیپیدها در غلظت‌های کم و زیاد باشد به طوریکه در غلظت‌های کم لیپیدها به عنوان نرم کننده عمل می‌کنند و افزون بر آن، در غلظت‌های بالا بلورینگی لاستیک طبیعی را نیز افزایش می‌دهند که موجب بهبود خستگی آمیزه لاستیکی می‌شود.

پیش بینی $T'S_2$ ، $T'C_{90}$ ، CRI، گرانروی مونی، سختی و خستگی به کار گرفته شدند. نتیجه‌ها در جدول ۱۱ نشان داده شده است.



شکل ۸ طیف ATR-FTIR کائوچوی SMR 20 JU طبیعی

جدول ۱۰ نوارهای جذبی بهنجار شده برای لیپید در کائوچوی

طبیعی SMR 20 JU

$A_{1714}/A_{1664} + A_{1740}/A_{1664}$	A_{1740}/A_{1664}	A_{1714}/A_{1664}	NR
۱,۳۶	۰,۶۰	۰,۷۶	SMR 20 JU

جدول ۱۱ مطالعه موردی آمیزه به دست آمده از SMR 20 JU

خطا (%)	مقدار		عامل
	محاسبه شده	اندازه گیری شده	
۰,۳۸	۲۷۱,۰۰	۲۷۲,۰۴	$T'S_2$ (s)
۵,۶۷	۴۰۸,۳۷	۴۳۲,۹۰	$T'C_{90}$ (s)
۱۷,۴۸	۴۳,۸۲	۳۷,۳۰	CRI (min^{-1})
۰,۵۷	۸۲,۳۸	۸۱,۹۱	گرانروی مونی (MU)
۵,۸۸	۴۸	۵۱	سختی (Shore A)
۲۴,۰۶	۲۲۸۷۲	۳۰۱۲۰	خستگی (چرخه)

با توجه به مقدار خطای به دست آمده، نتیجه‌های $T'S_2$ ، $T'C_{90}$ ، گرانروی مونی و سختی قابل قبول، نتیجه‌های CRI و خستگی بسته به نوع فرایند قابل قبول است [۲۶].

مراجع

- [1] Liengprayoon, S.; Bonfils, F.; Sainte-Beuve, J.; Sriroth, K.; Dubreucq, E.; Vaysse, L.; Eur. J. Lipid Sci. Technol. 110, 563-569, 2008.
- [2] Liengprayoon, S.; Chaiyut, J.; Sriroth, K.; Bonfils, F.; Sainte-Beuve, J.; Dubreucq, E.; Vaysse, L.; Eur. J. Lipid Sci. Tech. 115, 1021-1031, 2013.
- [3] Rodphukdeekul, S.; Liengprayoon, S.; Santisopasri, V.; Sriroth, K.; Bonfils, F.; Dubreucq, E.; Vaysee, L.; Kasetsart J.; Nat. Sci. 42, 306-314, 2008.
- [4] Kawahara, S.; Kakubo, T.; Sakdapipanich, J.T.; Isono, Y.; Tanaka Y.; Polymer 41, 7483-7488, 2000.
- [5] Hasma, H.; Subramaniam, S.; J Nat Rubber Res. 1, 30-40, 1986.
- [6] Rolere, S.; Bottier, C.; Vaysse, L.; Sainte-Beuve, J.; Bonfils, F.; Express. Polym. Lett. 10(5), 408-419, 2016.
- [7] Rolere, S.; Cartault, M.; Sainte-Beuve, J.; Bonfils, F.; Polym. Test. 61, 378-385, 2017.
- [8] Rolere, S.; Liengprayoon, S.; Vaysse, L.; Sainte-Beuve, J.; Bonfils, F.; Polym. Test. 43, 83-93, 2015.
- [9] Altman, R.F.A.; Ind. Eng. Chem. 40(2), 241-249, 1948.
- [10] Smitthipong, W.; Tantatherdtam, R.; Rungsanthie, K.; Suwanruji, P.; Sriroth, K.; Radabutra, S.; Thanawan, S.; Vallet, M.; Nardin, M.; Mougin, K.; Chollakup, R.; Adv. Matter. Res. 844, 345-348, 2014.
- [11] Musigamart, N.; Ph.D. Thesis, University of Montpellier SupAgro, Montpellier, France, 2015.
- [12] Siritwong S.; Rungvichaniwat, A.; Klinpituksa, P.; Musa, K.H.; Abdullah, A.; Glo.; Adv. Res. J. Agri. Sci. 70(2), 053-063, 2018.
- [13] Kawahara, S.; Tanaka, Y.; J. Polym. Sci. Pol. Phys. 33, 753-758, 1995.
- [14] Monadjemi, S.M.A.; McMahan, C.; Cornish, K.; J. Res. Updates Polym. Sci. 5, 87-96, 2016.
- [15] Liengprayoon, S.; Ph.D. Thesis, University of Montpellier SupAgro, Montpellier, France, 2008.
- [16] Salomez, M.; Subileau, M.; Intapun, J.; Bonfils, F.; Sainte-Beuve, J.; Vaysse, L.; Dubreucq, E.; J. Appl. Microbiol. 117, 921-929, 2014.
- [17] Amnuaypornsril, S.; Nimpalboon, A.; Sakdapipanich, J.; KGK Marz. 88-92, 2009.
- [18] Nimpaiboon, A.; Amnuaypornsril, S.; Sakdapipanich, J.; Polym. Test. 32, 1135-1144, 2013.
- [19] Amnuaypornsril, S.; Toki, S.; Hsiao, B.S.; Sakdapipanich, J.; Polymer. 53, 3325-3330, 2012.
- [20] Nimpaiboon, A.; Sakdapipanich, J.; Polym. Test. 32, 1408-1416, 2013.
- [21] Ramirez-Cadavid, D.A.; Cornish, K.; Michel Jr, F.C.; Ind. Crop. Prod. 107, 624-640, 2017.
- [22] Le, H.H.; Abhijeet, S.; Ilisch, S.; Klehm, J.; Henning, S.; Beiner, M.; Sarkawi, S.S.; Dierkes, W.; Das, A.; Fischer, D.; Stöckelhuber, K. W.; Wiessner, S.; Khatiwada, S.P.; Adhikari, R.; Pham, T.; Heinrich, G.; Radosch, H.J.; Polymer. 55, 4738-4747, 2014.
- [23] Amnuaypornsril, S.; Sakdapipanich, J.; Toki, S.; Hsiao B.S.; Rubber Chem. Technol. 81, 753-766, 2008.
- [24] Lee, Y.S.; Lee, W.K.; Cho, S.; Kim, I.; Ha, C.; J. Anal. Appl. Pyrol. 78, 85-94, 2007.
- [25] Taghvaei-Ganjali, S.; Motiee, F.; Fotoohi, F.; Rubber Chem. Technol. 81, 297-317, 2008.
- [26] Motiee, F.; Taghvaei-Ganjali, S.; Malekzadeh, M.; Int. J. Ind. Chem. 4, 1-8, 2013.
- [27] Asghari-Barzegar, Z.; Taghvaei-Ganjali, S.; Malekzadeh, M.; Motiee, F.; Rubber Chem. Technol. 94(1), 108-120, 2020.
- [28] Grange, J.; PhD thesis, Université de Bordeaux, Bordeaux, France, 2018.

- [29] Morton, M.; "Rubber Technology", Third edition, Springer, Dordrecht, Netherlands, 1999.
- [30] Toki, S.; Hsiao, B.S.; Amnuaypornsi, S.; Sakdapipanich, J.; Polymer. 50, 2142–2148, 2009.
- [31] Vaysse, L.; Bonfils, F.; Sainte-Beuve, J.; Cartault, M.; "Natural rubber" in: Matyjaszewski K.; Moller M. (Eds.); "Polymer science: a comprehensive reference", Elsevier, Netherlands, 281-293, 2012.

Investigation of correlation between rheological and physico-mechanical properties of rubber compound based on NR with NR's Lipid content by ATR-FTIR spectroscopy

Z. Asghari-Barzegar¹, S. Taghvaei- Ganjali², M. Malekzadeh^{3,*} and F. Motiee³

1. Ph.D. Student of Applied Chemistry, Department of Chemistry, Islamic Azad University of Tehran North Branch, Tehran, Iran
2. Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
3. Assistant Prof. of Applied Chemistry, Department of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Abstract: In this study, correlation between cure characteristics and some physico-mechanical properties of rubber compound based on natural rubber (NR) with NR's lipid content was investigated by simple, fast, and nondistractive attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR), spectroscopy. The results demonstrated that NR's lipid content had satisfactory correlation with cure characteristics and some physico-mechanical properties of rubber compound based on NR. Also for evaluation of obtained models SMR 20 JU-based rubber compound was selected as case study. The results showed that Ts_2 , T'_{c90} , viscosity, and hardness could be predict by error lower than 5 % and the results were acceptable. CRI and fatigue could be predicted by error lower than 30 % and the results might be acceptable, but it depended on the process type. Obtained modeling techniques by ATR-FTIR data could be used as simple, fast, and nondistractive method with good repeatability for predicting of cure characteristics and physico-mechanical properties of rubber compound based on NR.

Keywords: Lipid, Natural rubber, ATR-FTIR Spectroscopy, Cure characteristics, Physico-mechanical properties