JARC

علمی-پژوهشی

به‌کارگیری ماکروسیکل کالیکس[٤]آرن به‌عنوان عامل افزایش‌دهنده استحکام خام در آمیزه‌های لاستیکی

فرشته مطیعی[۱و*]، سعید تقوایی گنجعلی[۲] و هنریک مارقاریان پکاچکی[۳]

۱. استادیار شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۲. استاد شیمی آلی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۳. دانشجوی دکترای شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

دریافت: آبان ۹۸ بازنگری: مرداد ۹۹ پذیرش: مهر ۹۹

چکیده: در این پژوهش، برای نخستین بار اثر تقویت‌کنندگی ماکروسیکل کالیکس[۴]آرن در بستر لاستیک و بر مقدار بهبود قوام آمیزه‌های لاستیکی (مورداستفاده در تایر) پیش از فرایند ولکانش و به‌وجود آمدن هر گونه پیوندهای عرضی بررسی شد. آمیزه‌های ویژه بید و لایه مورداستفاده در تایر موتورسیکلت، برای بررسی اثر مشتق ماکروسیکل کالیکسارن بر استحکام خام (با توجه به اهمیت بالا) انتخاب شده‌اند. با توجه به خام‌بودن آمیزه‌ها و عدم وجود هرگونه پیوند عرضی، مقادیر درصد ازدیاد طول در نقطه پارگی به‌عنوان شاخص برای بررسی درصد استحکام خام آمیزه‌ها در نظر گرفته شد. کلونی‌های دوتایی کالیکس‌آرن نقش ویژه‌ای در آمیزه لاستیکی ایفا می‌کنند. مولکول‌های کالیکسی که دوبه‌دو جفت شده‌اند، به‌عنوان پلی بین زنجیره‌های لاستیکی عمل می‌کنند. بنابراین، موجب تقویت آمیزه‌ها شده و رفتاری شبیه به چندسازه‌ها از خود نشان می‌دهند و منجر به افزایش استحکام خام آمیزه می‌شوند.

واژه‌های کلیدی: کالیکس[۴]آرن، لاستیک، استحکام خام، بید، لایه

مقدمه

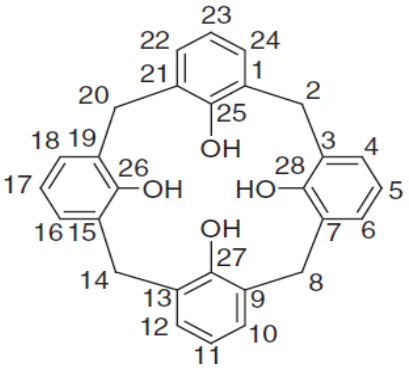
تولید تایر قدمتی بالغ بر یک قرن دارد. در ۱۰۰ سال گذشته صنعتگران کوشیده‌اند تا با تکامل ساختار تایر به سهم خود، امکان توسعه هر چه بیشتر صنایع وسایل نقلیه را فراهم کنند. برای اشاره به بخش‌های اصلی هر تایر، می‌توان نواحی آج، دیواره، منجید شامل لایه، بید و آستر داخلی را نام برد. ناحیه بید در تایرها محل قرارگیری تایر بر رینگ است که باید سطح تماس مطلوبی میان تایر و رینگ ایجاد کند و در واقع، تکیه‌گاه مناسبی برای جلوگیری از خروج هوا (در تایرهای تیوبلس) باشد [۱].

* عهده‌دار مکاتبات: f_motiee@iau-tnb.ac.ir

لایه‌های تشکیل‌دهنده منجید متحمل فشار باد داخلی تایر و تعیین‌کننده مقدار استحکام آن هستند. لایه‌ها به‌طورمعمول از جنس نخ‌های نایلون، پلی‌استر و از سیم‌های فولادی نازک تولید می‌شوند که به‌صورت تار کنار یکدیگر قرار گرفته و از رشته‌های بسیار نازکی نیز به‌عنوان پود یا عامل نگهدارنده آن‌ها استفاده می‌شود. استفاده از این رشته‌ها تنها برای حفظ یکنواختی بوده و در کارایی فراورده نهایی اثر چندانی ندارد. تعداد لایه‌های منجید نیز به نوع و کاربرد تایر بستگی دارد. همانگونه که چسبندگی لاستیک به عوامل تقویت کننده (سیم و نخ) در آمیزه‌های بید و لایه بسیار مهم است، استحکام خام[1] آمیزه نیز در فرایند تولید از اهمیت بسزایی برخوردار است.

کالیکس‌آرن نام خانواده‌ای از درشت‌حلقه‌های سنتزی است. این مولکول‌ها از حلقه‌هایی تشکیل شده‌اند که از موقعیت اُرتو نسبت به گروه هیدروکسیل با پل‌های متیلنی با یکدیگر پیوند یافته‌اند [۲]. نام کالیکس‌آرن در اصل به شکل تترامر حلقوی (مشتق شده از فنل) اشاره دارد که در پیکربندی آن هر چهار گروه آریل در جهت یکسانی قرار دارند [۳]. در شیوه متداول نامگذاری کالیکس‌آرن‌ها، عدد درج شده درون کروشه بین دو بخش کالیکس و آرن، نشان دهنده‌ی تعداد واحدهای فنلی در ساختار مولکول است [۲].

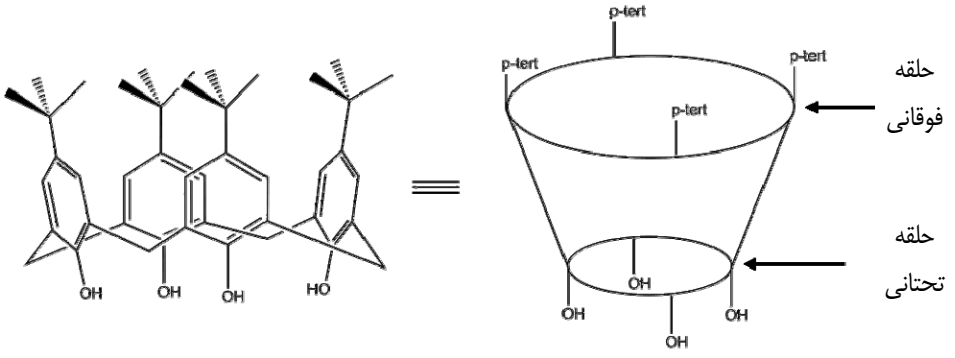
کالیکس‌آرن‌های مشتق شده از فنل و رزورسینول[2] را می توان با موقعیت قرارگیری گروه‌های OH تشخیص داد. به گونه‌ای که، کالیکس‌آرن‌های تشکیل‌شده از فنل، گروه‌های OH در موقعیت اِندو[3] و در جهت حلقه میانی قرار دارند [۳] (شکل ۱).



شکل ۱ ترتیب و چگونگی شماره‌گذاری کالیکس[۴]آرن
calix[4]arene-25,26,2,28-tetrol

همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، در این مولکول‌ها، به‌منظور مشخص‌ساختن استخلاف بر مولکول، نامگذاری با نام استخلاف و موقعیت آن انجام می‌شود [۲]. همان‌گونه که در شکل ۲ نشان داده شده، ساختار کالیکس آرن‌ها همانند فنجانی با لبه‌های بالایی و پایینی و حفره‌ی میانی است. سمت راست شکل، نوع هم‌ارز مولکول کالیکس[۴] آرن است که به‌طورعمومی به‌صورت فنجانی‌شکل[4] نمایش داده می‌شود [۴].

1. Green-strength
2. Resorcinol
3. Endo
4. Cup-shape



شکل ۲ دو حالت هم ارز برای نمایش مولکول کالیکس[۴]آرن

از آنجایی که گلدان‌ها به‌صورت قائم بر پایه خود می‌ایستند و این امر که کالیکس‌آرن نام خود را از گلدان (یا جام) یونانی گرفته است، ساختار کالیکس‌آرن‌ها می‌بایست ترجیحاً بدین صورت ترسیم شود که گروه‌های OH به سمت پایین و استخلاف‌های پارا متصل به آن به سوی بالا (اِگزو) باشد. هدف از این پژوهش، بررسی اثر کالیکس[۴]آرن بر افزایش چسبندگی خام آمیزه بید و لایه بود و برای نخستین بار اثر تقویت‌کنندگی این ماکروسیکل در بستر لاستیک و بر مقدار بهبود قوام آمیزه‌های لاستیکی پیش از فرایند ولکانش[1] بررسی شد. به‌تازگی، بررسی اثر ماکرومولکول‌های کالیکس‌آرن در آمیزه‌های لاستیکی موردتوجه قرارگرفته است، زیرا پژوهش‌ها حاکی از چندمنظوره‌بودن این ساختار در آمیزه‌های لاستیکی است [۵ تا ۹].

بخش تجربی

مشخصات کائوچوهای به‌کارگرفته‌شده در این پژوهش در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ مشخصات کائوچوهای مورداستفاده

کائوچو	ویژگی‌ها	شرکت سازنده	کشور
NR	SMR-20 Dirt (max)= 0.16 %wt PRI index (min)= 40	Teh Ah Yau Rubber Factory	مالزی
SBR-1502	Cold emulsion copolymerization Bonded Styrene= 22.5-24.5% Cobalt catalyst	پتروشیمی تخت جمشید	ایران
SBR-1712	Cold emulsion copolymerization Bonded Styrene= 22.5-24.5% Cobalt catalyst Oil content= 37.5 phr	پتروشیمی تخت جمشید	ایران

مواد تشکیل‌دهنده آمیزه‌ها

مواد استفاده‌شده برای تهیه آمیزه‌های لاستیکی در جدول ۲ گزارش شده است. همه از نوع تجاری بودند و بدون هیچ‌گونه فرایندی به‌کارگرفته شده‌اند.

1. Vulcanisation

جدول ۲ مواد مورداستفاده در آمیزه‌های لاستیکی

نام ماده	شرکت سازنده	کشور
استئاریک اسید	PT. DUA KUDA	اندونزی
دوده (N-330)	کربن ایران	ایران
دوده (N-660)	کربن ایران	ایران
سیلیکا	(ULTRASIL Precipitated Silica) Evonik Industries AG	آلمان
رناسیت-۷	(Peptizol-7) Acmechem Limited	هند
روی اکسید	اکسید روی شکوهیه	ایران
روغن آروماتیک	ایرانول	ایران
کائولین	نرم کوبان	ایران
TMQ	Rongcheng CO., LTD.	چین
CBS	Taizhou Huangyan Donghai Chemical CO., LTD	چین
گوگرد نامحلول (OT-20)		
6PPD		
SP-1068		
MBTS		
PVI		

مواد شیمیایی برای تهیه پارا-ترشیوبوتیل کالیکس[۴]آرن

در جدول ۳ مواد شیمیایی مورداستفاده برای تهیه ماکروسیکل پارا-ترشیوبوتیل‌کالیکس[۴]آرن ارایه شده‌اند.

جدول ۳ مواد مورد نیاز برای سنتز کالیکس[۴]آرن با خلوص آزمایشگاهی

نام ماده	شرکت سازنده
پارا-ترشیوبوتیل فنول	Merck
سدیم هیدروکسید	Sigma-Aldrich
محلول فرمالدهید (۳۷٪)	-
دی‌فنیل اتر	Tetrachem
اتیل استات	Merck
استیک اسید	Merck
استون	Merck
آب مقطر	-

سنتز پارا-ترشیوبوتیل کالیکس[۴]آرن (۵، ۱۱، ۱۷، ۲۳-تتراترشیوبوتیل-کالیکس[۴]آرن) پارا-ترشیوبوتیل‌کالیکس[۴]آرن مورداستفاده در این پژوهش برپایه روند زیر و در سه مرحله اصلی فرونشاندن[1] (الف)، گازدایی[2] / شکست گرمایی[3] (ب) و رسوب‌دهی[4] (ج) در آزمایشگاه تهیه شده است.

الف) مرحله فرونشاندن

مخلوط ۱۰۰ گرم پارا-ترشیوبوتیل‌فنل (۰/۶۶۶ مول)، ۶۲ میلی‌لیتر محلول ۳۷ ٪ فرمالدهید (۰/۸۳ مول HCHO) و ۱/۲ گرم (۰/۰۳ مول) سدیم هیدروکسید (متناظر با ۰/۰۴۵ هم‌ارز به نسبت فنل) در ۳ میلی‌لیتر آب، در یک بالن سه دهانه سه لیتری به‌مدت ۱۵ دقیقه در دمای اتاق با یک همزن مکانیکی هم‌زده شد. سپس، ۲ ساعت در دمای ۱۰۰ تا ۱۲۰ °C در یک منتل گرمایی قرار گرفت. در این مدت مخلوط واکنش به توده‌ای گران‌رو (زرد تیره رنگ) تبدیل شد.

ب) مرحله گاززدایی/ شکست گرمایی

پس از رساندن دمای ظرف واکنش به دمای اتاق، محتویات بالن در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر دی‌فنیل اتر حل و در مدت ۱ ساعت در دمای اتاق با هم‌زن مکانیکی مخلوط شد. سپس، درحالی‌که جریان گاز نیتروژن با شدت زیاد به مدت حدود ۲/۵ ساعت از سطح محلول می‌گذشت، ظرف واکنش تا دمای ۱۲۰ °C گرم و در این دما ثابت نگه داشته شد. در طول این مدت که گاززدایی و شکست گرمایی گفته می‌شود، رنگ زرد محلول به خاکستری تغییر یافت. زمانی که تبخیر آب متوقف شد، محتویات بالن با یک منتل گرمایی به‌مدت ۴ ساعت بازروانی شد. بدین منظور، همزن مکانیکی به دهانه فوقانی بالن و به دو دهانه دیگر یک چگالنده[5] (مبرد) و دماسنج متصل شد. پس از رسیدن دمای سامانه به ۲۴۸ °C،

1. Settle down
2. Degassing
3. Thermal cracking
4. Work-up
5. Condenser

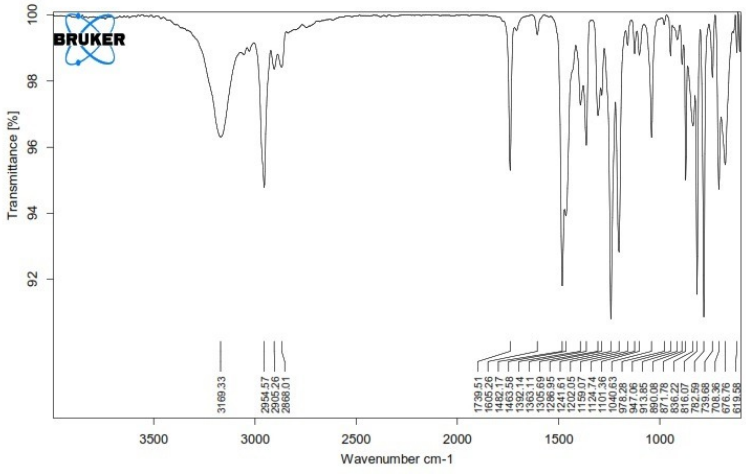
فرایند اختلاط و بازروانی به مدت ۴ ساعت ادامه یافت. سپس، منتل از بالن جدا شد تا بالن به دمای محیط برسد.

ج) مرحله رسوب‌دهی

برای رسوب‌دادن فراورده، ۱/۵ لیتر حلال اتیل‌استات به بالن افزوده و مخلوط ۳۰ دقیقه هم‌زده شد تا رسوب تشکیل شود. پس از صاف کردن تحت خلأ، جامد به‌دست آمده دوبار با ۱۰۰ میلی‌لیتر اتیل استات، یک بار با ۲۰۰ میلی‌لیتر استیک اسید، دوبار با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر و یک بار با ۵۰ میلی‌لیتر استون شسته شد. تحت شرایط یادشده، ۶۶ گرم پارا–ترشیوبوتیل کالیکس[۴]آرن با دمای ذوب ۳۴۲ تا ۳۴۴ °C به‌دست آمد.

شناسایی پارا–ترشیوبوتیل کالیکس[۴]آرن

برای شناسایی این ماده از FTIR (ATR Cell, Bruker, Tensor 27, Germany) در گستره ۶۰۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} استفاده شد. طیف FTIR پارا–ترشیوبوتیل کالیکس[۴]آرن سنتزشده در شکل ۳ نشان داده شده است. این طیف بیانگر سنتز موفق پارا–ترشیوبوتیل کالیکس[۴]آرن است.



شکل ۳ طیف FTIR مولکول پارا–ترشیوبوتیل کالیکس[۴]آرن

تهیه آمیزه‌های لاستیکی

فرمولاسیون آمیزه‌های لاستیکی تهیه‌شده ویژه آمیزه بید و لایه به ترتیب در جدول‌های ۴ و ۵ نشان داده شده‌اند. آمیزه‌های لاستیکی برپایه استاندارد ASTM D3182 و با دستگاه‌هایی با مقیاس آزمایشگاهی تهیه شدند. مرحله نخست، اختلاط آمیزه‌های لاستیکی (آمیزه مستر) با مخلوط‌کن داخلی آزمایشگاهی با دور چرخش ۷۰ rpm انجام شد. سپس، آمیزه به‌دست آمده بر غلتک آزمایشگاهی چرخانده شد تا آمیزه به‌صورت یکنواخت در آید. در مرحله دوم، مواد پخت همراه با پارا–بوتیل کالیکس[۴]آرن (و یا رزین SP-1068 در آمیزه بید) (فاینال) بر غلتک آزمایشگاهی به آمیزه‌ها افزوده شدند. مواد ریزش‌یافته به روی سینی زیر غلتک‌ها، جمع‌آوری و دوباره بر آمیزه‌ها (در میان دو غلتک) افزوده شدند. برای اختلاط کامل، از سمت راست و چپ برش‌هایی بر آمیزه به مقدار دو سوم طول غلتک داده شد و آمیزه برش داده‌شده به سمت مخالف تا زده شد. فرایند چاقوزنی از هر طرف ۴ بار تکرار شد. در طول زمان اختلاط، فاصله میان غلتک‌ها به‌طوردستی تنظیم شدند. در نهایت،

آمیزه نواری رول شده در چندین مرحله از جهت‌های معکوس تا زده شدند و با عبور از میان غلتک‌ها به‌صورت آمیزه نهایی در آمدند. هر یک از آمیزه‌ها پس از مرحله نخست و دوم اختلاط، به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق برای استراحت آمیزه بر صفحه‌ای فلزی نگهداری شدند. در جدول ۶ مشخصات تجهیزات و دستگاه‌های به کار رفته ارائه شده است.

جدول ۴ فرمولاسیون آمیزه بید

اجزا، phr	نمونه								
	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9
SMR-20	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰
روغن + دوده	۶۸/۰	۶۸/۰	۶۸/۰	۶۸/۰	۶۸/۰	۶۸/۰	۶۸/۰	۶۸/۰	۶۸/۰
نسبت شتاب‌دهنده/ گوگرد	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱
رزین فنولی	–	۱/۰	۲/۵	۵/۰	۷/۵	–	–	–	–
کالیکس[۴]آرن	–	–	–	–	–	۱/۰	۲/۵	۵/۰	۷/۵
افزودنی‌های دیگر	۱۷/۶	۱۷/۶	۱۷/۶	۱۷/۶	۱۷/۶	۱۷/۶	۱۷/۶	۱۷/۶	۱۷/۶

جدول ۵ فرمولاسیون آمیزه لایه

اجزا، phr	نمونه					
	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
SMR-20	۵۴/۶	۵۴/۶	۵۴/۶	۵۴/۶	۵۴/۶	۵۴/۶
SBR-1712	۳۳/۵	۳۳/۵	۳۳/۵	۳۳/۵	۳۳/۵	۳۳/۵
SBR-1502	۲۱/۱	۲۱/۱	۲۱/۱	۲۱/۱	۲۱/۱	۲۱/۱
روغن + دوده	۶۹/۰	۶۹/۰	۶۹/۰	۶۹/۰	۶۹/۰	۶۹/۰
نسبت شتاب‌دهنده/ گوگرد	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵
کالیکس[۴]آرن	۰/۰	۱/۰	۲/۵	۳/۷	۵/۰	۷/۵
افزودنی‌های دیگر	۱۶/۵	۱۶/۵	۱۶/۵	۱۶/۵	۱۶/۵	۱۶/۵

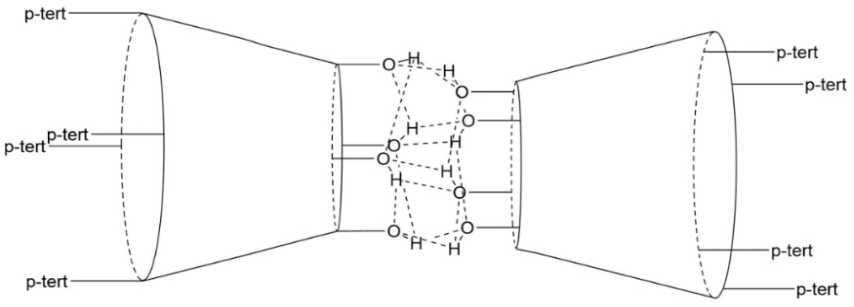
جدول ۶ دستگاه‌های آزمایشگاهی مورداستفاده در تهیه آمیزه لاستیکی و انجام آزمون

دستگاه‌ها	شرکت سازنده	مدل	کشور
دستگاه اندازه‌گیری کشش (Tensile Machine)	Instron	1026	بریتانیا
مخلوط کن داخلی آزمایشگاهی (Banbury)	Farrel	-	بریتانیا
میل (غلتک) آزمایشگاهی (Open-mill)	Inoue Rubber CO., LTD.	8×20 (Inch)	ژاپن

نتیجه‌ها و بحث

فرضیه پیوند مولکول‌های کالیکس‌آرن

در پیش، عملکرد ماکروسیکل کالیکس[۴]آرن در آمیزه‌های لاستیکی بید و لایه بر ویژگی رئولوژیکی و فیزیکی- مکانیکی توسط نگارندگان این مقاله بررسی شده است [۱۰]. در پژوهش حاضر، با در نظر داشتن این نکته که دمای ذوب کالیکس حدود ۳۴۳ °C است و این ماده در دمای پخت اعمال‌شده (۱۵۵ °C) به حالت مذاب در نمی‌آید تا واکنش شیمیایی رخ دهد، آزمون استحکام خام از آمیزه برای اثبات آن انجام شد. با توجه به این که واکنش شیمیایی می‌تواند رخ دهد، مولکول‌های کالیکس قادر هستند تا به یکدیگر متصل شوند. همان‌گونه که در شکل ۴ نمایش داده شده است، مولکول‌های کالیکس‌آرن از جهت حلقه پایینی خود با برقراری پیوندهای هیدروژنی به یکدیگر می‌پیوندند و کلونی‌های دوتایی به‌وجود می‌آورند. لازم به ذکر است، پیوندهای هیدروژنی یادشده بین‌مولکولی و درون‌مولکولی هستند.



شکل ۴ یک کلونی کالیکس[۴]آرن دوتایی، تشکیل‌شده با پیوندهای هیدروژنی بین‌مولکولی از جهت حلقه‌های پایینی

برپایه نتایج به‌دست آمده، با افزودن کالیکس با غلظت بیش از ۱/۰ phr در آمیزه لاستیکی، این مولکول‌ها با یکدیگر اتصالات دوتایی برقرار کرده و پس از جفت‌شدن تشکیل کلونی‌های دوتایی می‌دهند و در سرتاسر آمیزه لاستیکی پخش می‌شوند.

استحکام خام آمیزه لاستیکی

برپایه تعریف ارائه شده در استاندارد ISO 9026[11]، به مقاومت آمیزه لاستیکی خام یا واولکانش[1] یافته در برابر تغییر شکل کششی یا شکست، استحکام خام گفته می‌شود. با توجه به خام‌بودن آمیزه‌ها و عدم وجود هرگونه عرضی[2]، آزمون ازدیاد طول در نقطه پارگی به‌عنوان شاخص برای بررسی درصد استحکام خام آمیزه‌ها درنظرگرفته‌شد. برای اندازه‌گیری مقدار استحکام خام، برپایه استاندارد مذکور، ورق هایی به ضخامت ۲ تا ۴ میلی‌متر از آمیزه‌های لاستیکی (فاینال) حاوی مقادیر متفاوتی از کالیکس آماده شد. تعداد ۵ دمبل (Type 1[3]) برپایه استاندارد ISO 37 از ورق هر آمیزه خارج شدند. آزمون ازدیاد طول در نقطه پارگی با دستگاه کشش انجام شد. نتایج این آزمون در جدول ۷ گزارش شده است. شایان ذکر است، میانه درصد ازدیاد طول در نقطه پارگی با پنج تکرار برای هر نمونه به‌عنوان مقدار استحکام خام در جدول‌های ۸ و ۹ آورده شده است. اثر غلظتی مولکول‌های کالیکس نیز بر استحکام خام آمیزه‌های لاستیکی در شکل ۵ نشان داده شده است. شکل‌های ۵ و ۶ نشان می‌دهند که با افزایش مقدار کالیکس در آمیزه‌ها بیش از ۱/۰ phr، ازدیاد طول در نقطه پارگی دچار افت می‌شود. این نتیجه نشان‌دهنده افزایش استحکام خام آمیزه‌ها است. عاملی که منجر به افزایش استحکام خام می‌شود، افزایش غلظت کالیکس است. در بخش فرضیه پیوند مولکول‌های کالیکس‌آرن، قابلیت مولکول‌های کالیکس در تشکیل کلونی‌های دوتایی مطرح شد. این کلونی‌ها نقش ویژه‌ای در آمیزه‌ها ایفا می‌کنند. همان‌طور که در شکل ۷ نمایش داده شده است، مولکول جفت‌شده کالیکس همانند یک پل میان زنجیره‌های بسپاری لاستیک رفتار می‌کند و به نوعی زنجیره‌های لاستیک را به‌هم پیوند می‌دهد. این پیوند به کمک گروه‌های آلکیلی در دو سوی کلونی‌ها به وقوع می‌پیوندد. در این میان، با افزایش غلظت کالیکس و به‌دنبال افزایش مقدار پیوندهای هیدروژنی در پل‌های تشکیل شده، استحکام خام آمیزه افزایش می‌یابد [۱۲]. از این‌رو، کلونی‌های کالیکس موجب افزایش استحکام آمیزه شده و با تقویت آن، رفتاری مشابه با چندسازه از خود نشان می‌دهد. درنتیجه، زمانی که جفت‌های کالیکس‌آرن زنجیره‌های بسپاری را از دو طرف نگه می‌دارند، استحکام خام آمیزه‌ها

1. Devulcanisation
2. Crosslink
3. Die C in ASTM D412

به‌طور یقین افزایش می‌یابد. همبستگی همه نتایج به‌دست آمده از آمیزه‌های خام را می‌توان با نتایج به‌دست آمده از مقاله پیشین تصدیق کرد [۱۰].

جدول ۷ ازدیاد طول در نقطه پارگی نمونه آمیزه‌های خام

آمیزه لایه	ازدیاد طول در نقطه پارگی (٪)	آمیزه بید	ازدیاد طول در نقطه پارگی (٪)
P-1	۸۸۰	B-1	۵۰۵
	۴۴۰		۴۴۰
	۴۱۰		۴۳۰
	۷۲۰		۴۸۵
	۴۸۵		۵۳۰
P-2	۴۴۰	B-6	۵۷۰
	۳۴۰		۵۳۰
	۴۶۵		۴۶۵
	۳۸۵		۵۰۵
	۴۲۰		۵۷۰
P-3	۳۸۰	B-7	۳۴۰
	۲۵۰		۴۲۵
	۳۱۵		۴۷۷
	۲۷۰		۴۹۵
	۳۲۰		۴۷۷
P-4	۲۴۸	B-8	۴۵۵
	۲۸۵		۴۲۷
	۳۱۰		۴۰۵
	۲۸۵		۴۱۵
	۲۶۸		۴۲۵

ادامه جدول ۷ ازدیاد طول در نقطه پارگی نمونه آمیزه‌های خام

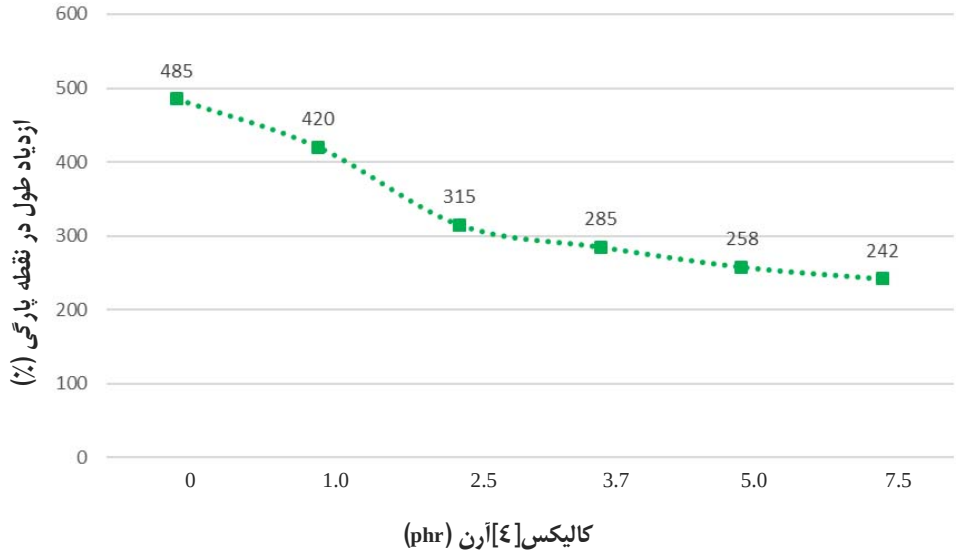
آمیزه لایه	ازدیاد طول در نقطه پارگی (٪)	آمیزه بید	ازدیاد طول در نقطه پارگی (٪)
P-5	۲۹۰	B-9	۴۱۰
	۱۹۰		۴۲۷
	۲۴۲		۴۶۵
	۲۹۰		۳۵۰
	۲۵۸		۳۸۳
P-6	۲۷۰		
	۱۸۰		
	۲۵۰		
	۲۴۲		
	۱۸۰		

جدول ۸ میانه مقادیر ازدیاد طول در نقطه پارگی (٪) نمونه آمیزه‌های خام لایه

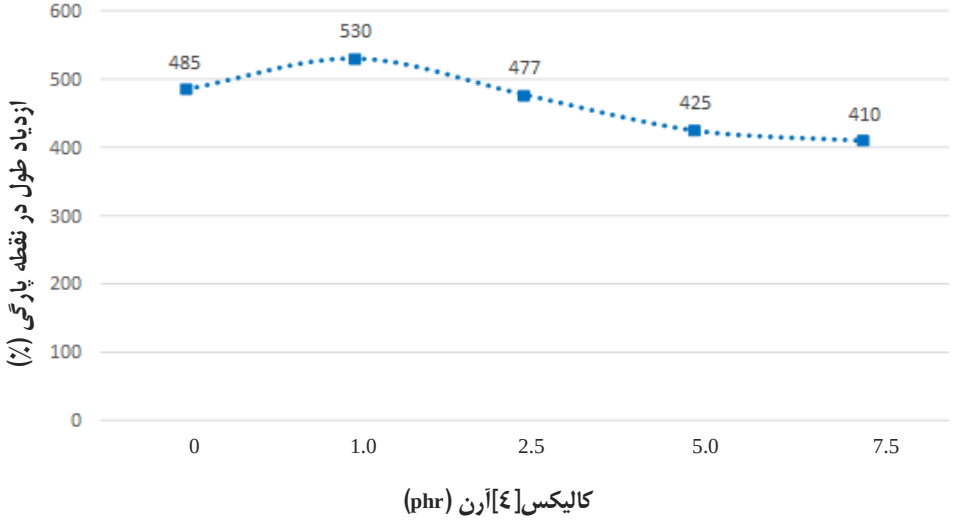
آمیزه لایه	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
کالیکس[۴]آرن، phr	۰/۰	۱/۰	۲/۵	۳/۷	۵/۰	۷/۵
ازدیاد طول در نقطه پارگی (٪)	۴۸۵	۴۲۰	۳۱۵	۲۸۵	۲۵۸	۲۴۲

جدول ۹ میانه مقادیر ازدیاد طول در نقطه پارگی (٪) نمونه آمیزه‌های خام بید

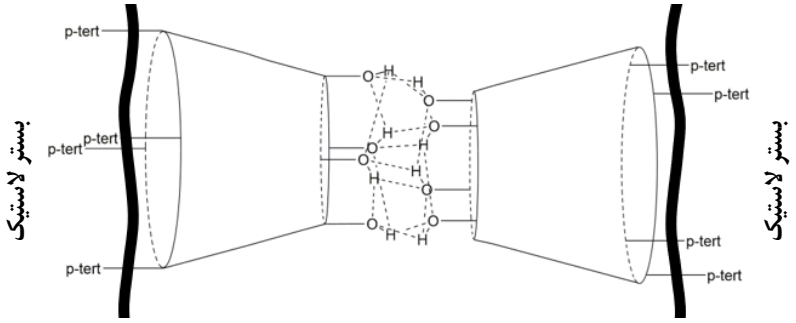
آمیزه بید	B-1	B-6	B-7	B-8	B-9
کالیکس[۴]آرن، phr	۰/۰	۱/۰	۲/۵	۵/۰	۷/۵
ازدیاد طول در نقطه پارگی (٪)	۴۸۵	۵۳۰	۴۷۷	۴۲۵	۴۱۰



شکل ۵ ارتباط میان مقدار کالیکس و مقادیر میانه ازدیاد طول در نقطه پارگی (٪)، نمونه آمیزه‌های خام لایه



شکل ۶ ارتباط میان مقدار کالیکس و مقادیر میانه ازدیاد طول در نقطه پارگی (٪)، نمونه آمیزه‌های خام بید



شکل ۷ افزایش استحکام خام آمیزه توسط مولکول‌های کالیکس

نتیجه‌گیری

در آمیزه‌های خام لاستیکی بید و لایه که عاری از هرگونه پیوند عرضی هستند، مقادیر درصد ازدیاد طول در نقطه پارگی به‌عنوان شاخص برای بررسی مقدار (درصد) استحکام (قوام) خام آمیزه‌ها در نظر گرفته شد. نقش ویژه‌ای که جفت‌های دوتایی کالیکس‌آرن در کامپاند لاستیکی ایفا می‌کنند، پس از انجام آزمون‌ها تعیین شد. مولکول‌های کالیکس جفت‌شده، به‌عنوان پلی بین زنجیره‌های لاستیکی موجب تقویت آمیزه‌ها می‌شوند و رفتاری شبیه به چندسازه‌ها از خود نشان می‌دهند. در نتیجه، زمانی که زنجیره‌ها را از دو طرف نگه می‌دارند، استحکام خام آمیزه‌ها باید افزایش یابد. در نتیجه، در آمیزه‌های حاوی بیش از ۱٫۰ phr کالیکس، اثر غلظت کالیکس[۴]آرن بر استحکام خام همانند یک واکنش استوکیومتری از درجه صفر است که مستقل از غلظت است.

مراجع

[1] Erman, B.; Mark, E.; Roland, M.C.; The Science and Technology of Rubber 12, 14-25, 2013.

[2] Sameni, S.; M.Sc. Dissertation, Tehran North Branch, Islamic Azad University, 1382.

[3] Gutsche, C.D., "Calixarenes: An Introduction (2)", The Royal Society of Chemistry, Germany. 2008.

[4] Gutsche, C.D.; Chemistry 12, 114-120, 2008.

[5] Li, H.; Journal of Applied Polymer Science 134(31), 45144-45152, 2017.

[6] Li, H.; Plastics, Rubber and Composites 46(6), 251-257, 2017.

[7] Mohamadi, H.; Russian Journal of Applied Chemistry 92(6), 809-816, 2019.

[8] Servati, Z; Journal of Porous Materials 25(5), 1463-1474, 2018.

[9] Subramaniam, K.; Heinrich, G.; Carbon Nanotubes Rubber Composites 12, 310-315, 2015.

[10] Pekachaki, H.M.; Rubber Chemistry and Technology 10, 118-125, 2017.

[11] ISO 9026, Raw rubber or unvulcanized compounds determination of green strength, 2007.

[12] Durairaj, R.B.; Rubber Science 26, 148-157, 2013.

JARC

Application of calix[4]arene macrocycle to improve green strength in rubber compounds

Fereshteh Motiee[1,*], Saeed Taghvaei-Ganjali[2], Henrik Margharian Pekachaki[3]

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

Abstract: In this research, the reinforcing effect of calix[4]arene macrocycle on the green strength in the rubber matrix is investigated for the first time. The calixarene derivative is mixed into raw rubber compounds before the vulcanization process. The bead and ply rubber compounds used in the motorcycle tire are selected for the tests. Due to the rawness of the rubber compounds and the absence of crosslinks to measure the green strength, elongation at break values of the raw compounds were considered as the indicator. Calixarene molecules can connect; this connection is through H-bonding between two calixarene moiety. These molecules pair each other two by two and make colonies. Paired calix molecules act as a bridge between rubber chains. Therefore, they reinforce the compounds and behavior similar to composites could be seen. Consequently, when they hold the chains, the green strength of the compounds increases.

Keywords: Calix[4]arene, Rubber, Green-strength, Bead, Ply

*** Corrsponding author Email:** f motiee@iau-tnb.ac.ir