



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال چهارم، شماره‌ی ۱۴
بهار ۱۳۹۲، صفحات ۱۹-۱۵

ارتباط بین خواص فیزیکی - مکانیکی آمیزه‌های لاستیکی با میکروساختار الاستومر تشکیل دهنده

زهره قاضی طباطبایی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

zghazitatababai@yahoo.com

سعید تقوایی

دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، دانشکده شیمی

فرشته مطیعی

دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، دانشکده شیمی

چکیده

وجود ژل در پلی بوتادین اولیه باعث کاهش میزان اتصال شیمیایی و چسبندگی در طول فرایند تولید و پخت تأیر شده و در نتیجه موجب ترک شیار می‌گردد. بنابراین در این تحقیق تجزیه حرارتی نمونه‌های پلیمری PBR در دمای ۶۵۰-۰ درجه سانتیگراد توسط روش‌های STA مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. تجزیه هم دمای نمونه‌های پلیمری با درصد ژل مختلف در شرایط یکسان نشان داد که اکسیداسیون و تجزیه نمونه‌ها در سه مرحله مختلف صورت می‌گیرد و منحنی DSC ساختمان شبکه‌ای ژل را نشان داد. خواص فیزیکی مکانیکی آمیزه‌های لاستیکی بر پایه NR/BR اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که ارتباط خوبی بین خواص فیزیکی مکانیکی و ترک خوردگی شیار آج تأیر با درصد محتوای ژل مختلف PBR اولیه وجود دارد.

کلید واژه‌ها: لاستیک پلی بوتادین، اتصالات عرضی کربن - کربن، DSC، خواص فیزیکی - مکانیکی.

مقدمه

ستاره‌ای می‌شود که این پلیمرها به جهت درگیری و درهم رفتگی باعث پدید آمدن ژل می‌شوند [۶-۷].

وجود ژل پلی بوتادین را سخت و کریستالی می‌نماید و حلالیت را کاهش می‌دهد. خواص الاستیکی و همچنین خواص پخت نیز از میزان بند دوگانه متأثر نبوده و افزایش ژل و در نتیجه موجب ترک شیار می‌گردد بنابراین تشخیص و تعیین میزان ژل در بوتادین اولیه می‌تواند عملکرد بهتر و طول عمر بیشتری برای تایر به همراه آورد.

در این پژوهش در ابتدا با تبیین تکنیک‌های آنالیز حرارتی، به کاربرد این تکنیک در آنالیز و شناسایی مقدار ژل در پلی بوتادین پرداخته شد و سپس ارتباط بین خواص آمیزه‌های ولکانیزه و میزان ژل موجود در پلی بوتادین اولیه به دست آمد. بدین منظور آمیزه‌هایی از کائوچوی طبیعی و پلی بوتادین با درصد ژل‌های مختلف با فرمولاسیون خاص مورد استفاده ترد تایر تهیه و تاثیر آن بر ویژگی‌های فیزیکی-مکانیکی آمیزه‌ها بررسی شده است.

مواد و روش‌ها

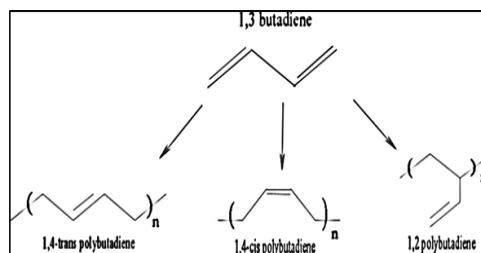
در این پژوهش، چهار نمونه خالص PBR گرید ۱۲۲۰ از محصولات راکتور CSTR پتروشیمی اراک و تولوئن محصول شرکت Merck استفاده شد.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، آزمایش‌های آنالیز گرمایی توسط دستگاه STA مدل S-1500 ساخت شرکت Sinco کشور کره جنوبی دستگاه سختی‌سنج (shore A) ساخت شرکت Zwick آلمان، دستگاه آزمون جهندگی ساخت شرکت Zwick آلمان، دستگاه اندازه‌گیری کشش ۴۳۰۲ ساخت شرکت Instron انگلستان، غلتک آزمایشگاهی AC ۳۸۰۷ ساخت شرکت Well shying تایوان، بنوری آزمایشگاهی ۲ لیتری H ۲۰۵ ساخت شرکت Liming تایوان به کار گرفته شده است.

در مرحله اول حلالیت نمونه‌ها در تولوئن و رفتارهای حرارتی آن‌ها و میزان شبکه‌ای شدن ژل در هر یک از نمونه‌ها با استفاده از نمودارهای DTG-TG-DSC بررسی

پلی بوتادین یک هموپلیمر تهیه شده از بوتادین است که هم به روش امولسیون و هم محلولی پلیمریزه می‌گردد که در روش محلولی پلی بوتادین با محتوای سیس زیاد تولید می‌شود. محصولات ساخته شده از پلی‌بوتادین دارای مقاومت سایشی، پایداری حرارتی و مقاومت دینامیکی برجسته‌ای می‌باشند و به همین دلیل از این کائوچو در روکش، زیره آج و دیواره تایرها استفاده می‌گردد [۱]. برای مطالعه و تعیین ریزساختار پلی بوتادین که شامل ایزومرهای سیس، ترانس و ۱و۲ وینیل می‌باشد، می‌توان از روش‌های طیف‌سنجی مادون قرمز [۲] و رامان [۳] استفاده کرد. البته از این دو روش بیشتر در موارد کیفی استفاده می‌شود. جهت تعیین میزان کمی ایزومرها و بررسی‌های دقیق تر ریز ساختار می‌بایست از NMR استفاده نمود [۴-۵].



شکل ۱: ایزومرهای سیس، ترانس و ۱و۲ وینیل پلی بوتادین

با توجه به ساختمان پلی بوتادین خام (PBR)، امکان تشکیل اتصال‌های عرضی کربن-کربن در داخل راکتور پلی بوتادین اولیه به روش‌های زیر صورت می‌گیرد.

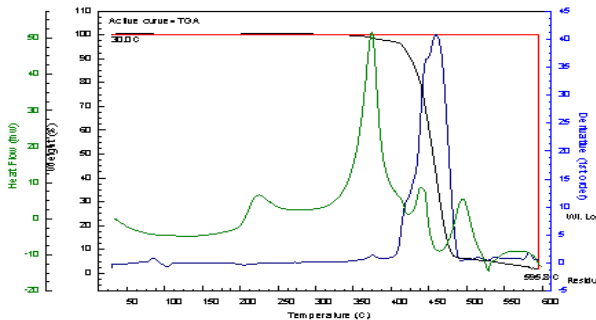
۱-مولکول‌های بسیار درشت به علت جرم مولکولی بالا تحرک کم داشته در نتیجه به جداره راکتور می‌چسبند و ژل به وجود می‌آورد. این ژل سبب از کار افتادن راکتور طی یک مقطع زمانی دو ماهه و صرف هزینه‌های زیاد جهت پاک کردن و راه اندازی مجدد می‌گردد.

۲-ژلهایی که در اثر به دام افتادن منومر در پلیمر با نسبت‌های وزنی خاص به وجود می‌آید. در این صورت محصول غیر یکنواخت ایجاد می‌شود و موجب پیدایش ژل می‌گردد.

۳-حلقوی شدن پلیمرها

۴-ایجاد اتصالات عرضی: در صورتی که واکنش از طریق افزایش ۱ و ۲ انجام شود باعث پیدایش پلیمرهای شاخه‌ای یا

هم‌چنین با افزایش میزان ژل، غلظت بند دوگانه کاهش یافته و در ترموگرام ناحیه 450°C مقدار انرژی آزاد شده در ناحیه اکسیداسیون و تجزیه به علت باز شدن شبکه‌های پلیمری و شکسته شدن اتصالات عرضی افزایش می‌یابد.



شکل ۲: نمودارهای TG-DTG, DSC نمونه PBR₁

۲- آمیزه سازی

به منظور تهیه آمیزه‌ی لاستیکی، از میل دو غلتکی نیمه صنعتی در اندازه‌ی 18×6 اینچ استفاده شد. ابتدا به مدت ۱۰ دقیقه، کائوچوها روی غلتک‌ها نرم شدند و طی این فرایند ویسکوزیته‌ی آن‌ها پایین آورده شد تا قابلیت اختلاط آن با دوده و سایر اجزای تشکیل دهنده‌ی آمیزه بالا رود. سپس دوده به کائوچوی نرم شده اضافه شد و در ادامه فعال کننده‌ها، آنتی‌ازون، آنتی‌اکسیدانت و واکس به آمیزه افزوده شد و در پایان کار، شتاب دهنده‌ها و گوگرد به مستر ساخته شده اضافه شد. محدوده‌ی دمایی آمیزه‌های در حال ساخت بین 70°C - 75°C ثابت نگه داشته شد و تعداد برش‌های وارد بر آمیزه‌ها در فرایند غلتک کاری شدیداً کنترل شد (جدول ۱).

شد. سپس آمیزه‌هایی با بوتادین‌های متفاوت تهیه و خواص فیزیکی مکانیکی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

بحث و نتایج

۱- آنالیز حرارتی نمونه‌های PBR

با استفاده از آنالیز حرارتی، نمودارهای DSC-DTG-TG برای چهار نمونه با محتوای ژل‌های مختلف ترسیم شد و رفتار تخریب حرارتی آن‌ها تحت جریان نیتروژن با سرعت $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ مورد بررسی قرار گرفت. نمودارهای DSC-TG نشان دادند که یک مرحله افت وزنی از دمای 350°C شروع می‌شود، در 460°C به حداکثر مقدار خود و در دمای 490°C به پایان می‌رسد. نکته قابل توجه در منحنی DSC-TG این است که با توجه به این که در منحنی TG تا قبل از دمای 350°C هیچ گونه افت وزنی مشاهده نمی‌شود، اما در منحنی DSC سه پیک گرمازا در دماهای 220°C ، 370°C و 450°C مشاهده می‌شود که پیک گرمازا در دمای 220°C مربوط به تبدیل ایزومری سیس به ترانس است. پیک گرمازا در دمای 370°C مربوط به واکنش‌های شبکه‌ای بند دوگانه (cyclization) بوده و در 450°C واکنش‌های اکسیداسیون صورت می‌گیرد (شکل ۲) [۸].

نمودارهای DSC نشان می‌دهند هرچه میزان ژل افزایش می‌یابد، به دلیل ایجاد اتصالات عرضی C-C و هم‌چنین به واسطه ساختارهای متفاوت و اندازه‌های گوناگون شبکه‌های پلیمری به واسطه ژل تبدیل سیس به ترانس در محدوده‌ی دمایی وسیع‌تر و در دماهای پایین‌تری صورت می‌گیرد.

جدول ۱- فرمولاسیون آمیزه‌های مورد مطالعه

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

به منظور بررسی خواص فیزیکی آمیزه‌های لاستیکی (S₄-S₁) با میزان درصد ژل متفاوت در پلی بوتادین (درصد ژل از آمیزه ۱ به آمیزه ۴ افزایش می‌یابد)، مقاومت در برابر پارگی، درصد ازدیاد طول تا نقطه پارگی، مدولوس، سختی آمیزه‌ها، سایش و آزمون جهندگی مورد مطالعه قرار گرفت (جدول ۲).

فرمولاسیون چهار آمیزه مطابق جدول ۱ بوده و فقط در صد ژل بوتادین در آن‌ها متفاوت بود.

۳- بررسی خواص فیزیکو - مکانیکی آمیزه‌ها

آزمون‌های انجام شده بر روی یک آمیزه به دو منظور صورت می‌گیرد:

- جهت کنترل کیفیت
- جهت شناخت ویژگی‌های محصول و اینکه تا چه حد قادر به تأمین نیازهای مصرف‌کننده می‌باشد.

جدول ۲- تاثیر افزایش درصد ژل در پلی بوتادین بر خواص مکانیکی آمیزه‌های ولکانیزه NR/BR

نام آمیزه				
S ₄	S ₃	S ₂	S ₁	
				خواص فیزیکو- مکانیکی
۱/۱۰	۱/۰۸	۱/۰۵	۱/۰۳	دانسیته (gr.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

موجب ترک شیار می‌گردد. بررسی خواص فیزیکو مکانیکی آمیزه‌های لاستیکی بر پایه BR و خواص عملکردی تایرهای حاصل از آن‌ها با طرح SR، بیانگر این مطلب است که هرچه میزان درصد ژل در نمونه‌ها افزایش یابد می‌تواند ترک‌هایی در امتداد گل‌های آج تایر سبب شود که موجب ترک شیار گردد.

از نتایج به دست آمده از این آزمون‌ها در جدول ۲ مشاهده می‌شود که بهترین خواص متعلق به نمونه‌هایی با کم‌ترین درصد می‌باشد بالا بودن میزان ژل در پلی بوتادین اولیه سبب کاهش چگالی بند دوگانه در واحد سطح شده و هم‌چنین میزان اتصال شیمیایی و چسبندگی را کم می‌کند و به دلیل وجود مکان‌های واکنش نداده در فرایند پخت، ترک‌هایی را در امتداد گل‌های آج تایر سبب می‌شود و

منابع

- 5- Ziaee F., Salehi-Mobarakeh H., Nekoomanesh M., Arabi H., e-Polymers, 118, 2008.
- 6- Dosko cilová D, Straka J, Schneider B. Study of thermal degradation of polybutadiene in inert atmosphere: 2. Characterization of thermal crosslinking in polybutadiene by high resolution solid state ^{13}C and ^1H magic angle spinning n.m.r. spectroscopy. Polymer; 34, 437-449, 1993.
- 7- Paul K. T., Pabi S.K., Chakraborty K.K., Nando G.B., Polym. Compos., 30, 1647-1656, 2009.
- 8- Chiantore O, Cortemiglia MPL, Guaita M. Thermal degradation of polybutadiene, Reactions at temperatures lower than 250°C. Macromol Chem.; 190, 3143-3152, 1989.
- 1- Sasaki T., Sunago H. and Hoshikawa T., Multiple melting behavior of syndiotactic 1,2-polybutadiene, Polym. Eng. Sci. 43, 629-638, 2003.
- 2- A. Marcilla, J.C. Garcia-Quesada, J. Hernandez, R. Ruiz-Femenia, J.M. Perez, Polymer Testing, 24, 925-931, 2005.
- 3- Edwards H.G.M., Johnson A.F., Lewis I.R., Macleod M.A., Polymer, 34, 3184-3190, 1993.
- 4- Chae Y.K., Kang W.Y., Jang J.H., Choi S. S., A simple NMR method to measure crosslink density of natural rubber composite, Polymer Testing, 29, 953-957, 2010.