JARC

بررسی تاثیر توزیع جرم ملکولی در واکس های محافظ بر رفتار مهاجرتی ضد ازونانت ها در آمیزه های لاستیکی بر پایه NR/BR

فرشته مطیعی[1] و تانیا بیگ دلی[*1,2]

1– دانشکده شیمی، دانشکده آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران
2- باشگاه پژوهشگران جوان

دریافت: خرداد 1390، بازنگری: تیر 1390، پذیرش: مرداد 1390

چکیده: پارافین واکس ها در مصنوعات لاستیکی قادر به مهاجرت به سطح هستند که توسط آن یک لایه محافظ در برابر حمله ازونی را در سطح به وجود می آورند. در این تحقیق 5 واکس متفاوت به وسیله ی کروماتوگرافی گازی (GC) مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج به دست آمده از کروماتوگرافی گازی با خواص فیزیکی متفاوت آمیزه های لاستیکی بر پایهNR/BR مورد مقایسه قرار گرفتند. اثر میزان روغن موجود بر رفتار مهاجرتی ضد ازونانت ها در آمیزه های لاستیکی ولکانیزه شده در زمانهای متفاوت و شرایط متفاوت نگهداری در اتاقک زمانمندی بررسی شد. داده های به دست آمده نشان داد با افزایش میزان روغن موجود در پارافین واکس، مقاومت ازونی ، سایش و خستگی در آمیزه های لاستیک بر پایه NR/BR کاهش می یابد.

واژه های کلیدی: پارافین واکس، کروماتوگرافی گازی، زمانمندی، سایش، خستگی، مقاومت ازونی.

نویسندگان مقاله، این اثر پژوهشی را به روح بزرگوار مرحوم دکتر حسین آقابزرگ، استاد برجسته علم و ادب کشور تقدیم می کنند.

مقدمه

فرآیند های تخریب را در هر نوع آمیزه لاستیکی با افزودن عوامل محافظ در مقابل اکسایش و ازون می توان به تاخیر انداخت. لاستیک طبیعی (NR)، لاستیک استایرن بوتادین (SBR) و لاستیک بوتادین (BR) از جمله الاستومر هایی می هستند که به آسانی با ازون و اکسیژن وارد واکنش می شوند. این واکنش باعث گسستگی ساختار زنجیره ای این لاستیک ها می شود. برای حفاظت در مقابل حملات ازونی، واکس های محافظ و آنتی ازونانت های شیمیایی به آمیزه های لاستیکی افزوده می شوند[1-2]. واکس ها به عنوان یک ماده محافظ با تشکیل مانعی فیزیکی در مقابل عوامل محیطی همانند ازون برای آمیزه های لاستیکی به کار می روند، واکس ها در لاستیک قادر به مهاجرت

*Corresponding Autor Email: Tania_bigdeli@yahoo.com

به سطح هستند و با تشکیل یک لایه مقاوم در سطح آمیزه عمل محافظت از سطح لاستیک را به همراه آنتی ازونانت ها و آنتی اکسیدانت ها انجام می دهند [3-5]. دو نوع از انواع واکس ها برای محافظت از سطح آمیزه های لاستیکی در مقابل حملات ازونی مورد استفاده قرار می گیرند: پارافینیک و میکروکریستالین واکس، خواص منحصر به فرد واکس ها با اندازه و ساختار مولکولی، ترکیب شیمیایی و درصد روغن موجود در آن ها تعیین می شود. واکس ها از برش های نفت به دست می آیند. پارافین واکس ها شامل هیدروکربن های با زنجیر خطی و اشباع هستند، هیدروکربن های شاخه دار (در صورت وجود) از نوع ایزو پارافین ها هستند. هیدرو کربن های سازنده این نوع واکس دارای20 تا40 کربن می باشند و جرم مولکولی آن ها به نسبت پایین و در حدود280 تا560 متغیر است[6-7] و این نوع واکس به علت ساختار خطی اش دارای ساختاری بلوری است و به علت بلور های بزرگ موجود در ساختارشان دمای ذوب این واکنش در گستره 74 – 35 درجه سانتی گراد می باشد. میکروکریستالین واکس ها از برش های سنگین تر (مواد اولیه با نقطه جوش بالا) به دست می آیند، بلور های آن از انواع واکس های پارافینی ریزتر بوده و جرم مولکولی بالاتری در حدود 800- 450 را دارا می باشد [9-8] و تعداد متوسط کربن در ساختار آن ها در گستره 57-32 است. این نوع واکس ها ساختاری شاخه ای دارند و به علت نامنظمی شبکه بلوری شان، نقطه ذوبشان در گستره 100-57 درجه سانتی گراد است [10]. عمل حفاظت توسط واکس ها، با رخ دادن پدیده شکفتگی[1] در سطح آمیزه های لاستیکی و تشکیل لایه ای مقاوم نسبت به ازون انجام می پذیرد. حفاظت از سطح زمانی به خوبی انجام می شود که لایه تشکیل شده در سطح آمیزه از ضخامت کافی برای ایجاد یک مانع در مقابل نفوذ ازون از سطح آمیزه لاستیکی برخوردار باشد. ضخامت لایه واکس تشکیل شده در سطح به حلالیت و سرعت انتشار واکس در لاستیک بستگی دارد، که این پارامتر ها نیز وابسته به دما هستند. هرچه جرم مولکولی واکس کمتر باشد سرعت مهاجرت واکس به سطح افزایش یافته، در نتیجه عوامل محافظت کننده شیمیایی همانند ضد ازونانت و ضد اکسیدانت را همراه با خود خارج می کند [11]. با توجه به کارایی واکس های محافظ در صنعت لاستیک پژوهش های فراوانی در این زمینه صورت پذیرفته است. از آن جمله می توان به بررسی اثر پارافین واکس های محافظ بر روی لاستیک های ولکانیزه شده با اندازه گیری ضخامت لایه ایجاد شده پارافین واکس در سطح NR ولکانیزه شده، توسطDimauro و همکارانش اشاره کرد. آن ها اعلام داشتند که ضخامت لایه واکس با افزایش مقدار پارافین واکس افزایش یافته و با افزایش نقطه ذوب واکس، کاهش می یابد [3]. در سال 2001 Mhlongo به بررسی اثر اتصالات عرضی بر روی خواص حرارتی و توزیع جرم مولکولی در پارافین واکس ها پرداخت [13]. بررسی رفتار حرارتی پارافین واکس های متفاوت از لحاظ جرم مولکولی با فن های گرما وزن سنجی از دیگر پژوهش های انجام شده بود که در سال 2008 انجام شد [14]. Choi در سال 1999 بیان داشت، سرعت مهاجرت ضد ازونانت ها در لاستیک ولکانیزه شده حاوی واکس سریع تر ازلاستیک های ولکانیزه شده بدون واکس می باشد و سرعت مهاجرت در لاستیک ولکانیزه شده حاوی واکس با توزیع جرم مولکولی بالا کند تر از لاستیک های ولکانیزه شده حاوی واکس با توزیع جرم مولکولی پایین است [16-15]. همچنین اعلام داشت ضخامت لایه واکس تاثیر کوچکی بر روی مهاجرت ضد ازونانت در لاستیک ولکانیزه شده دارد [17] و در سال 2009 نشان داد که توزیع جرم مولکولی و میزان انحلال پذیری واکس، به طور گسترده برروی تعیین نوع و مقدار واکس در آمیزه مورد بررسی، موثر است [12]. در این تحقیق به بررسی تاثیر توزیع جرم مولکولی 5 نوع واکس معمول استفاده شده در صنایع لاستیک ایران با کمک تکنیک کروماتوگرافی گازی بر روی آمیزه های لاستیکی بر پایه NR/BR که تحت شرایط مختلف زمانمندی با استفاده از اتاقک زمانمندی (Aging box) و شرایط محیطی قرارگرفته اند پرداخته شد، در این مطالعه آزمون خستگی ، سایش و مقاومت ازونی صورت پذیرفته است.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پروژه عبارتند از: NR گرید 20 ساخت شرکت Thaihua کشور تایلند، BR Cis -1220 ساخت شرکت پتروشیمی اراک کشور

[1] Blooming

ایران، پارافین واکس داخلی 3 نمونه (شیمیایی وحدت– ایران شیمی – شکوهیه)، پارافین واکس وارداتی 1 نمونه Rhein Chemie Germany (fully refined/semi refined) و میکروکریستالین واکس داخلی 1 نمونه (احسان شیمی)، ضد ازون IPPD، ضد اکسیدانت HB، استئاریک اسید، روی اکسید، گوگرد معمولی، شتاب دهنده OBTS. فرمولاسیون آمیزه های لاستیکی به کار گرفته شده بر اساس جدول 1 است.

دستگاه های مورد استفاده در این مطالعه

1- میل دو غلتکی نیمه صنعتی مدل SYM-6 ساخت کشور تایوان

2- دستگاه رئومتر MDR (Moving Die Rheometer) مدل HIWA ساخت شرکت HIWA کشور ایران

3- دستگاه گاز کروماتوگراف مدل Varian 3380 ساخت کشور هلند

4- دستگاه پرس هیدرولیکی آزمایشگاهی مدل PTP60

5- دستگاه تست ازون مدل SIM 6050 ساخت شرکت Anseros کشورآلمان

6- دستگاه خستگی HIWA600 ساخت کشور ایران

7- دستگاه سایش Bairss 3380 ساخت کشور آلمان

در فاز اول به منظور بررسی کیفیت 5 نوع واکس محافظ لاستیک، ابتدا با استفاده از دستگاه کروماتوگراف گازی، کروماتوگرام هر 5 واکس مختلف [نمونه T_1 حاوی پارافین واکس داخلی با توزیع جرم مولکولی در گستره (C_{17}-C_{46})، نمونه T_2 حاوی میکرو کریستالین واکس داخلی با توزیع جرم مولکولی در گستره (C_{17}-C_{49})، نمونه T_3 حاوی پارافین واکس داخلی با توزیع جرم مولکولی در محدوده (C_{14}-C_{46})، نمونه T_4 حاوی پارافین واکس داخلی با توزیع جرم مولکولی در گستره (C_{17}-C_{46})، نمونه T_5 حاوی پارافین واکس وارداتی با توزیع جرم مولکولی اتم کربن در گستره (C_{17}-C_{46})]، به دست آمد و سپس با استفاده از این کروماتوگرام ها درصد روغن موجود درهر واکس (جدول 2) مشخص شد که به تفصیل نحوه تعیین محدوده کربنی و درصد روغن آنها در کارهای قبلی اشاره شده است[20]. برای بررسی کیفیت واکس ها نسبت به یکدیگر کروماتوگرام مقایسه ای رسم شد (نمودار 1). در فاز دوم 15 آمیزه لاستیکی بر پایه NR/BR با فرمولاسیون یکسان (آج تایر) که تنها در نوع واکس به کار رفته متفاوت هستند ساخته شد. که با توجه به زمانمندی اعمالی بر روی آمیزه ها، آن ها را به 3 دسته 5 تایی (به دلیل یکسان بودن فرمولاسیون آج تایر در کلیه 15 آمیزه، تقسیمات براساس نوع واکس محافظ 5 نوع

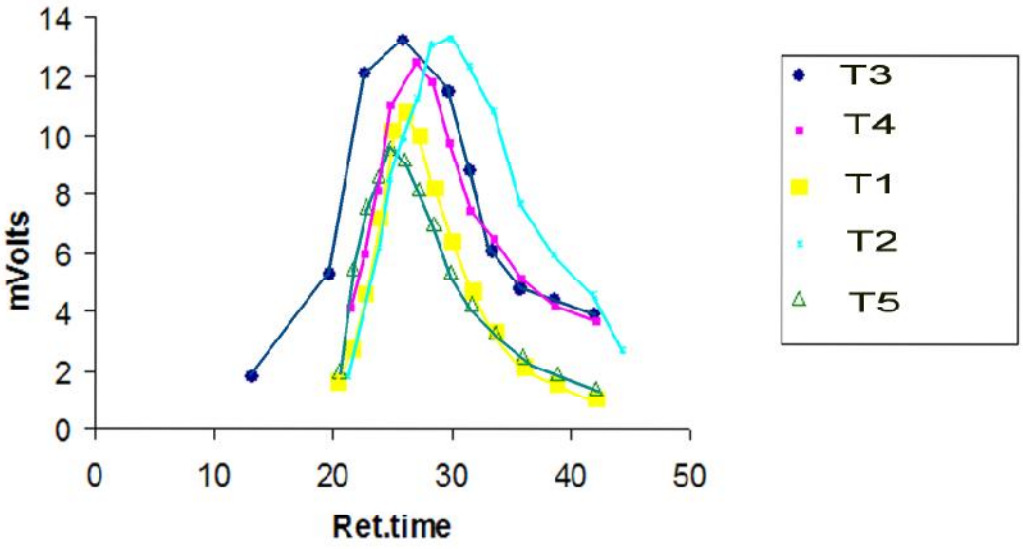
جدول 1 فرمولاسیون آج لاستیک برای ساخت آمیزه

نوع ماده	Phr
کائوچوی طبیعی NR	75
پلی بوتادین BR	25
دوده N330	45
روی اکسید	4
استئاریک اسید	3
HB	1
IPPD	1/5
WAX	2
گوگرد	1/3
OBTS	0/8

متفاوت است) تقسیم کرده بطوری که 5 نمونه اول پس از ساخت و زمانبندی 24 ساعته پخت شد و آزمون های سایش، خستگی و مقاومت ازونی بر روی آنها انجام شد، 5 آمیزه دوم 21 روز در شرایط محیط و دمای اتاق زمانمندی و سپس پخت و مورد آزمون واقع شد، 5 آمیزه سوم 21 روز در اتاقک زمانمندی با دمای 40 درجه سانتی گراد (دمای لاستیک در حین اصطکاک با زمین ضمن حرکت) و رطوبت 35% قرار گرفتند و سپس عمل پخت انجام و مورد آزمون واقع شدند. آزمون رئومتري براي همه نمونه ها انجام گرفت. نتایج به دست آمده از آزمون های انجام شده بر روی هر 15 آمیزه (سایش، خستگی، آزمون مقاومت ازونی) در بخش بحث و نتیجه گیری (جداول 2 و 3) آورده شده است. آزمون سایش بر اساس استاندارد ISO 4649 ، آزمون مقاومت ازونی بر اساس استانداردASTM D1171 و استاندارد ASTM D4482 برای آزمون "خستگی" یا fatigue استفاده شد[19- 18].

ساخت آمیزه

به منظور تهیه آمیزه های لاستیکی بر مبنای فرمولاسیون ارائه شده در جدول 1، از میل دوغلتکی نیمه صنعتی استفاده شد. به علت آن که عموما پایه آمیزه های لاستیکی پلیمر سیر نشده هستند که با دوده تقویت شده و به وسیله سیستم گوگردی ولکانیزه می شود، اجزای آمیزه یکباره در حین ساخت ترکیب نمی شوند بلکه در دو مرحله آمیزش صورت می پذیرد. الاستومر ها، دوده، اکسید روی، ضد ازونانت، ضد اکسیدانت در مرحله اول و مواد پخت در مرحله دوم که شامل گوگرد و OBTS است به آمیزه افزوده می شود. دما، زمان و شکل برش ها به دقت کنترل شده و گستره ی دمایی بین 75-80 درجه سانتی گراد ثابت نگه داشته شد. بعد از آمیزش، به منظور اینکه پدیده متورم شدن[1] یا جمع شدگی[2] زنجیره های پلیمری بعد از ساخت آمیزه ها به تعادل برسد، نمونه ها به مدت 24 ساعت در دمای اتاق نگه داری شد.



[1] Swelling
[2] Shrinkage

جدول 2 نتیجه های به دست آمده از آزمون های انجام شده بر روی 5 آمیزه لاستیکی بدون اعمال زمانمندی.

کد نمونه(*)	درصد روغن(%)	مقاومت ازونی	سایش(٪)
T_1	4/53	No Crack	3/4
T_2	2/84	No Crack	2/9
T_3	9/53	No Crack	4/7
T_4	6/93	No Crack	3/9
T_5	5/05	No Crack	3/5

جدول 3 نتیجه های به دست آمده از آزمون های انجام شده بر روی 10 آمیزه لاستیکی با اعمال زمانمندی در شرایط محیطی و اتاقک زمانمندی (35% رطوبت و دمای 40 درجه سانتی گراد).

کد نمونه(*)	درصد روغن(%)	مقاومت ازونی	سایش(٪)	خستگی
T'_1	4/53	Crack	5/44	88798
T''_1		Crack	6/69	61106
T'_2	2/84	No Crack	5/14	368104
T''_2		No Crack	5/30	253897
T'_3	9/53	No Crack	7/62	155648
T''_3		No Crack	9/01	60594
T'_4	6/93	No Crack	6/27	159976
T''_4		No Crack	8/69	60859
T'_5	5/05	No Crack	5/66	253790
T''_5		No Crack	7/20	88798

T: بدون اعمال زمان مندی

T′: 21 روز در شرایط محیطی

T″: 21 روز در اتاقک زمانمندی با شرایط (35 % رطوبت و دمای 40 درجه سانتی گراد

T_1^*: پارافین واکس پارس

T_2: میکروکریستالین واکس

T_3: پارافین واکس بارز

T_4: پارافین واکس Semi

T_5: پارافین واکس وارداتی Fully

نتیجه ها و بحث

کروماتوگرام هر یک از 5 نمونه واکس مورد آزمون در این تحقیق، به منظور بررسی اثر توزیع جرم مولکولی اتم های کربن سازنده واکس بر روی کیفیت آن (نمودار 1) رسم شد. هرچه درصد هیدروکربن های با دمای ذوب زیر 35 درجه سانتی گراد[1] یا به عبارتی هیدرو کربن های با تعداد کربن زیر 20 کربن (گستره روغن) کمتر باشد، مهاجرت عوامل محافظت کننده به سطح لاستیک در زمان مناسب صورت می پذیرد و هرچه روغن موجود در واکس (هیدروکربن های با تعداد کربن زیر C_{20}) بیشتر باشد سرعت مهاجرت واکس به سطح افزایش یافته، در نتیجه عوامل محافظت کننده (ضد ازونانت و ضد اکسیدانت) را همراه با خود خارج می کند. در این مطالعه با استفاده از نمودار 1 می توان پیش بینی کرد واکسی که توزیع جرم مولکولی اتم های کربن زنجیره هیدروکربن های آن در ناحیه ی C_{40}-C_{20} قرار داشته باشد (پیک میانگین کروماتوگرام آن در این گستره باشد) و درصد روغن کمتری را دارا باشد، با تشکیل لایه ای با ضخامت مناسب بر روی سطح آمیزه های لاستیکی حمایت بیشتری از لاستیک در برابر عوامل تخریب ساز محیطی همانند ازون انجام خواهد داد . در نتیجه نمونه T_2 با درصد روغن 2/84 ٪ دارای بیشترین مقدار هیدروکربن C_{31} بوده و با توجه به نتیجه های به دست آمده در جدول 2 می توان پیش بینی کرد که این نمونه با دارا بودن کمترین درصد روغن، کمترین سایش و بیشترین مقاومت ازونی را دارا باشد، همچنین نمونه T_3با درصد روغن 9/53 % دارای بیشترین مقدار هیدروکربن C_{25} به علت دارا بودن بیشترین میزان درصد روغن، بیشترین سایش و کمترین مقاومت ازونی را دارا باشدکه داده ها به خوبی نمایانگر این مطلب هستند.

با توجه به درصد روغن هر نمونه واکس، میزان سایش نمونه های ساخته شده با آنها به ترتیب از لحاظ مقاومت برابرند با:

$$T_2 \rangle T_1 \rangle T_5 \rangle T_4 \rangle T_3$$

در مرحله بعدی تحقیق ویژگی های نمونه های بدون زمانبندی با نمونه های زمانبندی شده [21 روز در شرایط محیطی و اتاقک زمانمندی (35 % رطوبت و 40 درجه سانتی گراد)] مورد بررسی قرار گرفت (جدول 2 و 3) و همانطور که نشان می دهد نمونه های T''_2 ،T'_2 با وجود اعمال زمانمندی، مقاومت ازونی بیشتر، سایش کمتر و مقاومت دینامیکی بالاتری از خود نشان می دهند، که این تائیدی است بر نتایج بدست آمده از نمودار 1 و نشان می دهد که به دلیل کمتر بودن درصد روغن موجود در نمونه T''_2 ،T'_2 ،T_2 نسبت به سایر نمونه ها، حتی بعد از زمانمندی نیز مهاجرت در زمان مناسب تر و در نتیجه سد فیزیکی بهتری در مقابل نفوذ ازون واکسیژن بر روی سطح آمیزه لاستیکی ایجاد شده است.

نتیجه گیری

با توجه به نتیجه های به دست آمده از آزمون های سایش، خستگی و مقاومت ازونی صورت پذیرفته (جدول 2)، می توان بیان داشت، در نمونه های T_5- T_1 که هیچ گونه زمانمندی دریافت نکرده اند و بلافاصله بعد از ساخت، پخت و مورد آزمون واقع شدند، نمونه T_2 به علت دارا بودن پیک میانگین توزیع جرم مولکولی C_{31} که در گستره موثر C_{40}-C_{20} واقع است و به دلیل میزان کم روغن موجود در آن با سرعت مناسب به سطح آمیزه مهاجرت کرده و سبب تشکیل لایه با ضخامت کافی می شود و بیشترین مقاومت سطحی را داشته و در مقابل آزمون سایش نسبت به سایر نمونه ها مقاوم تر بوده است. در خصوص نتیجه های به دست آمده از آزمون های صورت پذیرفته بر روی نمونه های T'_5 - T'_1 و نمونه های T''_5 - T''_1 (جدول 3) که در شرایط متفاوت نگهداری شده اند و سپس پخت و مورد آزمون واقع شدند، علیرغم آن که زمانمندی آمیزه های لاستیکی تحت شرایط ذکر شده تاثیر عوامل مخرب را بر روی آمیزه های لاستیکی افزایش می دهد، ولی نمونه های T'_2 و T''_2، مقاومت بالاتری نسبت به سایر نمونه ها در کلیه آزمون های صورت پذیرفته را دارا می باشند.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله قدردانی خود را از آقای دکتر حمیدرضا آقابزرگ، آقای دکتر مسعود تقی زاده، خانم مهندس آتوسا مجلل، خانم مهندس فرسا فتوحی، خانم مونا فراهانی و آقای مهندس حسین کرمی ابراز داشته، همچنین از مرکز تحقیقات صنایع لاستیک ایران برای حمایت بی دریغشان تشکر می نمایند.

[1] MSDS: Material Safety Data Sheet

منابع

[1] Nah S.H, Thomas A.Gt; Rubber Chem.Technol; 54, (2), 255, (1981)

[2] Lederer D.A, Fath M.A, Rubber Chem. Technol; 54(2), 415, (1981)

[3] Dimauro P.J, paris H.I, Fath M.A; Rubber Chem. Technol; 52(5), 973, (1979)

[4] Sulekha P.B, Joseph R, Prathapan;j.Appl. polym. Sci; 81(9), 2183(2001)

[5] Cataldo F, Polym. Deg. Stab, 72 (2), 278(2001)

[6] Mafi M,yazdani F, Farhadi F.A;9th Iran Chemical Engineering Conference

[7] Sosa J.m, and Lombana L, and Petit L. j of chromatography .157, 371-377(1996)

[8] Farhadi, F., Nikraftar, S. and Aminian, H., Final Research Report to Vice Chancellor of Research, Sharif University of Technology, Petroleum and Chem. Eng. Dept, 1996

[9] Latlimel R, Hooser P; Rubber Chem and Technology, 56,431(1983)

[10] Layer RW, Lattimer RP; Rubber Chem Technol, 63, 426 (1990)

[11] Cataldo F ; Polymer Degradation and Stability,72, 287-296 (2001)

[12] Choi S.S, Im S.H, Park J.H, Kim J.S; polymer Testing 28,696-701(2009)

[13] Mhlongo F.M, Luyt A.S, Van Sittert C.G.C.E, Polymer Degradation and Stability; 73,151-155(2001)

[14] Luyt A.S, Krupa I, Thermochimica Acta; 467,117-120(2008)

[15] Choi S.S, Elastomer; 34(2), 147(1999)

[16] Choi S.S, J.Appl.polym Sci; 71 (142), 1987(1999)

[17] Choi S.S, Chem.soc; 19(10), 1121(1998)

[18] Hofmann: rubber industries engineering & research CO; 797-807(1380)

[19] John S.Dick; basic rubber testing: rubber industries engineering & research CO: 77-96 (1388)

[20] مطیعی، فرشته. بیگ دلی، تانیا; صنعت لاستیک ایران; شماره 61 ، صفحه 54-47 ، 1390.

JARC

A study of effect of molecular weight distribution of protective wax on migration behaviors of antiozonants in rubber compound based on NR/BR

Fereshteh Motiee[1] and Tania Bigdeli[*1, 2]

1- Chemistry Department, North Tehran Branch Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2- Young Researchers Club.

Recieved: May 2011, Revised: June 2011, Accepted: July 2011

Abstract: Paraffin wax compounded into rubber is capable of migrating to the surface, thereby providing protection against ozone attack by formation of an impervious barrier. In this study, five waxes of different types were characterized by gas chromatography (GC). The resulting GC data were compared with various physical properties of rubber compound based on NR/BR. The influence of oil content on the migration behavior of antiozonants in rubber compound vulcanizate was studied at different aging time and various storage conditions using aging box. The resulting data revealed that by increasing the oil content of paraffin wax, ozone resistance, abrasion and fatigue properties of rubber compound based on NR/BR will be decreased.

Keywords: paraffin wax- GC - aging- abrasion-fatigue- ozone resistance.

*Corresponding Autor E mail: Tania_bigdeli@yahoo.com