علمی- فنی

افزودنی‌های شیمیایی صنعت لاستیک و توانمندی‌های تولید داخل

Rubber industry chemical additives and manufacturing capabilities

چکیده:

امروزه مصنوعات لاستیکی از جایگاه ویژه‌ای در زندگی بشر برخوردار هستند. افزودنی‌های شیمیایی از اجزاء مهم فرمولاسیون آمیخته‌های لاستیکی به‌حساب می‌آیند که موجب بهبود خواص فیزیکی، مکانیکی و افزایش کارایی محصول می‌شوند. در این پژوهش، با مطالعه و بررسی خصوصیات تعدادی از افزودنی‌های شیمیایی مهم صنایع لاستیک، توانمندی‌ها و ضرورت تولید داخلی آن‌ها معرفی‌شده است.

واژه‌های کلیدی: صنایع لاستیک، افزودنی‌های شیمیایی، پرکننده‌ها، عوامل پخت، نرم‌کننده‌ها، آنتی‌اکسیدانت‌ها.

نوع مقاله: مروری

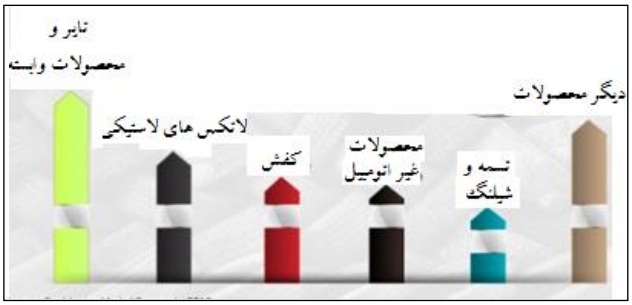
سید مهرداد جلیلیان
استادیار پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران
*** عهده‌دار مکاتبات:**
m.djalilian@ippi.ac.ir

مقدمه

الاستومرها یا لاستیک‌ها خانواده بزرگی از بسپارهای بی‌شکل هستند که به‌دلیل خواص ارتجاعی بالا و مدول پایین در تولید انواع تایر، کفش، تسمه و نوار نقاله، روکش کابل و سیم و همچنین، در صنایع مختلف شیمیایی و پتروشیمیایی کاربردهای فراوانی دارند. در شکل ۱ مقایسه مصرف هرکدام از این مصنوعات نشان داده‌شده است. تایر و لاتکس‌های لاستیکی نسبت به سایر محصولات دارای سهم مصرف بالاتری هستند

اهمیت روزافزون لاستیک‌ها باعث رشد تولید و مصرف آن‌ها در جهان شده است. در جدول ۱ میزان رشد مصرف دو لاستیک سنتزی (SBR) و طبیعی (NR) را در ۱۸ سال اخیر نشان می‌دهد. مجموع مصرف لاستیک سنتزی و طبیعی در سال‌های اولیه رشدی در

حدود ۵ درصد و در سال‌های اخیر، این رشد به ۳ درصد کاهش‌یافته که می‌تواند به‌دلیل به‌کارگیری دیگر الاستومرها در کاربردهای تخصصی‌تر باشد.

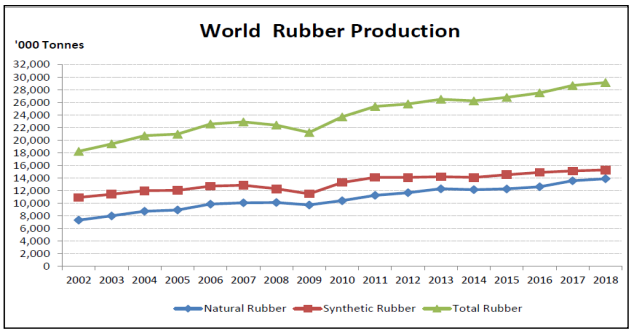


شکل ۱- مقایسه مصنوعات لاستیکی

جدول ۱- مصرف لاستیک طبیعی و سنتزی از سال ۲۰۰۱

Year	Rubber Consumption ('000 tonnes)		
	Natural Rubber	Synthetic Rubber	Total Rubber
2001	7,039	10,253	17,292
2002	7,515	10,679	18,194
2003	7,797	11,177	18,973
2004	8,562	11,693	20,255
2005	9,049	11,731	20,780
2006	9,513	12,434	21,947
2007	10,138	12,576	22,714
2008	10,187	12,173	22,360
2009	9,289	11,228	20,517
2010	10,759	13,225	23,983
2011	11,034	13,856	24,889
2012	11,046	13,964	25,009
2013	11,430	14,148	25,578
2014	12,181	14,159	26,340
2015	12,134	14,663	26,796
2016	12,670	14,876	27,547
2017	13,203	15,234	28,437
2018	13,813	15,342	29,156

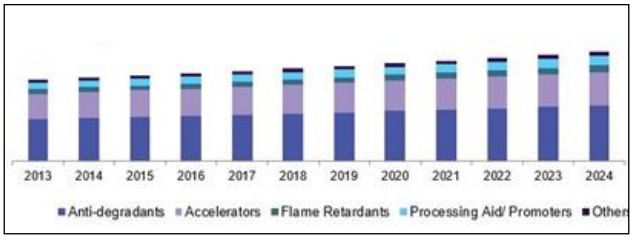
از طرف دیگر، به‌دنبال کاربردهای متنوع مصنوعات لاستیکی، تولید نیز در همین راستا افزایش‌یافته است. در شکل ۲ روند رشد تولید لاستیک از سال ۲۰۰۳ تا ۲۰۱۸ نشان داده‌شده است. مقدار تولید لاستیک طبیعی در سال ۲۰۱۸ برابر با ۱۴ میلیون تن و لاستیک سنتزی ۱۵ میلیون تن بوده است که نسبت به سال ۲۰۱۷ رشدی برابر ۴٫۶ درصد داشته است. قاره آسیا قطب اصلی تولید لاستیک طبیعی است و سه کشور اندونزی، مالزی و تایلند در حدود ۷۰ درصد سهم تولید لاستیک طبیعی را در جهان دارا هستند



شکل ۲- روند رشد تولید لاستیک در سال‌های اخیر

افزودنی‌های شیمیایی (Chemicaladditives)

با افزایش تولید و مصرف لاستیک‌ها، نیاز به به‌کارگیری افزودنی‌های شیمیایی در فرمولاسیون تولید فراورده‌های لاستیکی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. این مواد به‌منظور افزایش خواص فیزیکی، مکانیکی و بهبود کارایی و کیفیت لاستیک در حین فرایند تولید بکار گرفته می‌شوند. آنتی‌اکسیدانت‌ها، شتاب‌دهنده‌ها، روغن‌ها، پرکننده‌ها و عوامل پخت از افزودنی‌های شیمیایی هستند که در اکثریت ترکیبات لاستیکی بکار گرفته می‌شوند. در شکل ۳ سهم بازار هرکدام از این مواد نشان داده‌شده است.



شکل ۳- سهم بازار افزودنی‌های شیمیایی در سال‌های اخیر

از متداول‌ترین افزودنی‌های شیمیایی آنتی‌اکسیدانت‌ها،

شتاب‌دهنده‌ها و عوامل شبکه‌ای کننده هستند. در سال ۲۰۱۸ سهم بازار آنتی‌اکسیدانت‌ها برابر با ۴۱٫۶ درصد، شتاب‌دهنده‌ها ۳۶٫۸ درصد و سولفور برابر با ۷٫۹ درصد است. پیش‌بینی می‌شود که درآمد طرح‌های تحقیقاتی در خصوص افزودنی‌های شیمیایی با رشدی برابر با ۵٫۶ از ۴۵۷۰ در سال ۲۰۱۷ به ۶۳۵۰ میلیون دلار در سال ۲۰۲۳ خواهد رسید.

در ادامه، با توجه به اهمیت و کاربرد فراوان افزودنی‌های شیمیایی صنعت لاستیک به‌طور اختصار به معرفی تعدادی از آن‌ها خواهیم پرداخت.

پرکننده‌ها (Fillers)

یکی از اجزاء اساسی در فرمولاسیون تایر و قطعات لاستیک‌های مهندسی پرکننده‌ها هستند. پرکننده‌ها با قرارگیری در بین زنجیره‌های پلیمری لاستیک باعث تقویت و استحکام قطعه می‌شوند. همچنین، به‌کارگیری این مواد به‌دلیل قیمت پایین آن‌ها موجب کاهش هزینه تمام‌شده آمیخته می‌شود. در این خصوص، پارامترهایی مانند اندازه و شکل ذرات، سطح ویژه، میزان جذب روغن و ساختار پرکننده را بایستی در انتخاب صحیح آن مدنظر قرارداد تا تعادلی بین خواص تقویت‌شده قطعه تولیدی مانند استحکام کششی، مقاومت سایشی و قیمت نهایی آن ایجاد شود.

دوده (Carbon black) از پرکننده‌های مهمی است که در بهبود استحکام قطعه تأثیر زیادی دارد و در بعضی از موارد تا ۳۰٪ در فرمولاسیون ترکیبات بکار می‌رود. دوده فرم کلوئیدی کربن است که با وجود پارامترهای مذکور خواص آن به شیمی سطح و حالت تراکم اولیه ذرات کربن بستگی دارد. دوده از پرکننده‌هایی است که باعث سیاهی رنگ ترکیب‌شده و ناخالصی‌هایی مانند رطوبت، خاکستر، گوگرد که در فرایند تولید آن ایجاد می‌شود، بر ویژگی‌های دوده مؤثر است.

طیف وسیعی از پرکننده‌های سفید یا رنگی در فرمولاسیون لاستیک بکار می‌رود. همان‌گونه که گفته شد، اندازه ذرات پرکننده‌ها بر خواص فیزیکی و مکانیکی آمیخته تأثیر مستقیمی دارد. ذرات کوچک‌تر سبب افزایش خواص فیزیکی و مکانیکی می‌شوند ولی در مقابل هزینه به‌کارگیری آن‌ها بالا است. از طرف دیگر، ذرات پراکنده هرچه غیر کروی‌تر باشد، مانند تالک و کائولن، مدول بهتری را ایجاد می‌کند. درصد به‌کارگیری یکسان پرکننده‌هایی با ذرات ریز و توزیع اندازه ذرات پهن نسبت به ذراتی با توزیع باریک‌تر پرکنندگی بهتر و گرانروی پایین‌تری را باعث می‌شود. پرکننده‌ها به دو دسته معدنی و سنتزی طبقه‌بندی می‌شوند. کربنات کلسیم، باریت، سیلیکا، کائولین، تالک و آلومینا از پرکننده‌های معدنی و کربنات سیلیکا رسوبی، اکسیدهای فلزی، سیلیکا رسوبی و سیلیکات‌های بی‌شکل از نوع سنتزی هستند.

روغن‌ها (Process oil)

روغن‌ها به‌منظور کاهش گرانروی و بهبود فرایند تولید مورد مصرف قرار می‌گیرند. این روغن‌ها، از فرایند تقطیر نفت خام و پس از جداسازی ترکیبات سبک‌تر در سه دسته آروماتیک، نفتنیک و پارافینیک به‌دست می‌آیند. به‌کارگیری روغن‌های فرایندی باعث کاهش مدول و مقاومت کششی و سایشی محصول نهایی می‌شود. همچنین، در فرمولاسیون‌هایی که دوده بکار می‌رود، به‌دلیل نقش متفاوت روغن‌ها مصرف صحیح آن‌ها سبب تعادل خواص نهایی می‌شود. از طرف دیگر، به‌دلیل قیمت پایین‌تر روغن‌ها نسبت به دوده و بسپارها کاهش قیمت قطعه را موجب می‌شوند.

نرم‌کننده‌ها(Plasticizers)

نرم‌کننده‌های استری سنتزی به‌طور وسیع در صنایع لاستیک به‌منظور بهبود خواص فیزیکی و انعطاف‌پذیری

لاستیک‌ها بکار می‌روند. به‌دلیل وجود پیوند کربن و اکسیژن در ساختار شیمیایی و قطبیت بالا، به‌کارگیری این استرها در الاستومرهای قطبی توصیه‌شده است. با افزایش طول زنجیره کربنی در ساختمان این استرها، از قطبیت آن‌ها کاهش می‌یابد و امکان استفاده از این ترکیبات در الاستومرهایی با قطبیت کمتر بیشتر می‌شود. از آن‌جایی‌که روش سنتز این ترکیبات از واکنش استریفیکاسیون اسید و الکل‌های آلی است. بنابراین، تغییر بنیان هرکدام از این واکنشگرها، طیف وسیعی از استرها حاصل می‌شود. استرهایی بر پایه فتالات‌ها، آدیبات‌ها، سباسات‌ها، فسفات‌ها، گلیکول‌ها و روغن‌های اپوکسیدی به‌وفور در صنعت لاستیک مورد مصرف قرار می‌گیرند. در جدول ۲ تعدادی از این نرم‌کننده‌ها نشان داده‌شده است.

سامانه‌های پخت (Curing systems)

پخت و یا ولکانیزاسیون (Vulcanization) یک فرایند شیمیایی

جدول ۲- نرم‌کننده‌های صنایع لاستیک

Adipates	
DBEA	dibutoxyethyl adipate
DBEEA	dibutoxyethoxyethyl adipate
DNODA	di(normal C8C10) adipate
DOA	dioctyl (2-ethylhexyl) adipate
7006	alkyl alkylether diester adipate
DIDA	diisodecyl adipate
DINA	diisononyl adipate
97A	C9C7 adipate
Epoxies	
ESO	epoxidized soyabean oil
G-60	epoxidized soyabean oil
G-62	epoxidized soyabean oil
7170	epoxidized soyabean oil
IOES	isooctyl epoxy stearate
OET	octyl (2-ethylhexyl) epoxy tallate
6.8	epoxidized soyabean oil
10.4	epoxidized linseed oil
EpGdO	epoxidized glycerol dioleate
Glycol Diesters	
TeEGEH	tetraethylene glycol di-2-ethylhexoate
TrEGCC	triethylene glycol caprate caprylate
TrEGEH	triethylene glycol di-2-ethylhexoate
PGd2EH	polyethylene glycol di-2-ethylhexoate
Phosphates	
EHdPF	2-ethyl hexyl diphenyl phosphate
IDdPF	isodecyl diphenyl phosphate
TrAF	triaryl phosphate
Phthalates	
BBP	butylbenzyl phthalate
C7C11P	dinormal 7,9,11 carbon phthalate
DBP	dibutyl phthalate
DIDP	diisodecyl phthalate
DOP	dioctyl (2-ethylhexyl) phthalate
DUP	diundecyl phthalate
DINP	diisononyl phthalate
DIOP	diisooctyl phthalate
DN711P	dinormal 7,9,11 phthalate
DOTP	dioctyl terephthalate
DTDP	ditridecyl phthalate

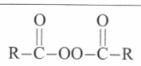
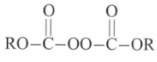
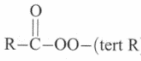
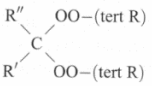
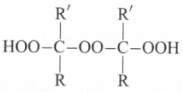
Polymerics	
25P	polymeric sebacate, 200,000 cps viscosity
300P	polymeric, 3,300 cps viscosity
315P	polymerics, 7.5K cps viscosity
325P	polymerics, 5.3K cps viscosity
330P	polymeric, 5.8K cps viscosity
7035P	polymeric glutarate, 11K cps viscosity
7046P	polymeric glutarate, 12K cps viscosity
7092P	polymeric glutarate, 24K cps viscosity
P-670	adipate polymeric, low viscosity
P-675	adipate polymeric, low viscosity
P-7068	phthalate polymeric, low viscosity
Sebacates	
83SS	dibutoxyethoxyethyl substitute sebacate
DBES	dibutoxy ethyl sebacate
DBS	dibutyl sebacate
DOS	dioctyl (2-ethylhexyl) sebacate
Trimellitates	
TIDTM	tri-isodecyl trimellitate
TNODTM	tri-n-octyl n-decyl trimellitate
TOTM	trioctyl (2-ethyhexyl) trimellitate
uTM	unidentified trimellitate
LTM	linear (mixed normal alcohol) trimellitate
TINTM	tri-isononyl trimellitate
TIOTM	tri-isooctyl trimellitate

است که برای کاهش اثرات حرارت، سرما، حلال‌ها و ایجاد خواص مکانیکی مطلوب بر لاستیک خام انجام می‌شود. انجام این فرایند سبب تشکیل پیوند عرضی در بین زنجیره‌های پلیمری و ایجاد شبکه سه‌بعدی در ساختار لاستیک می‌شود. ترکیباتی مانند گوگرد، پراکسایدها و رزین‌های آلی به‌همراه حرارت در فرایند مشبک کردن بکار می‌رود. پارامترهایی مانند دما و زمان پخت، ساختار الاستومر، درصد پیوندهای غیراشباع، نوع سامانه پخت و فرمولاسیون پخت بر خواص نهایی قطعه مؤثر هستند. فعال‌کننده‌ها (Activators) موادی معدنی یا آلی هستند که به‌منظور افزایش و بهبود سرعت پخت در فرمولاسیون بکار می‌روند. ترکیباتی مانند روی اکسید و اسیدهای چرب مانند اسید استئاریک از فعال‌کننده‌های رایج در سامانه پخت گوگردی هستند. البته قابل‌ذکر است در غیاب شتاب‌دهنده‌ها، فعال‌کننده‌ها نمی‌توانند تأثیر زیادی در افزایش چگالی اتصالات عرضی داشته باشند. به‌کارگیری شتاب‌دهنده‌ها (Accelerators) در فرمولاسیون ترکیب سبب افزایش سرعت پخت بهبود مدول و تأخیر در پدیده نیم‌سوز می‌شود. این ترکیبات بر پایه مشتقات تیازول (Thiazoles) مانند مرکاپتو بنزو تیازول (MBT) و سولفونامیدها که حاصل واکنش تیازول و آمین است، هستند. پرواکسایدها از ترکیبات آلی هستند که در اثر حرارت با تشکیل رادیکال آزاد و واکنش با پیوندهای غیراشباع الاستومر می‌توانند اتصالات عرضی را تشکیل و سبب شبکه‌ای شدن ترکیب می‌شوند. هفت خانواده اصلی پروکسایدها عبارت‌اند از:

دی‌آسیل‌پروکساید، پروکسی دی‌کربنات، پروکسی‌استر، پروکسی‌کتال، دی‌آلکیل پروکساید، هیدروپروکساید و کتون پروکساید که ساختار و نیم‌عمر آن‌ها در جدول ۳ نشان داده‌شده است. البته کتون‌پروکسایدها و پروکسی‌کربنات‌ها به‌دلیل شرایط نگهداری و ضرورت به‌کارگیری سامانه‌های اکسایش و کاهش بندرت در پخت الاستومرها بکار می‌روند.

انتخاب پروکسید مناسب برای شبکه‌ای کردن ترکیب به پارامترهایی مانند حداقل زمان پخت، نیم‌عمر پروکساید، حداقل دمای انبارداری، دمای تخریب و انرژی لازم برای ایجاد رادیکال آزاد بستگی دارد.

جدول ۳- طبقه‌بندی پروکسایدها

Organic peroxide class	Structure	10 h half-life
Diacyl peroxides		21–75 °C
Peroxydicarbonates		49–51 °C
t-Alkyl peroxyesters		38–107 °C
Peroxyketals		92–112 °C
Dialkyl peroxides	(tert R′)–OO–(tert R″)	115–131 °C
tert-Alkyl hydroperoxides	(tert R)–OOH	Not applicable
Ketone peroxides		Not applicable

رزین‌ها (Resins)

یکی از مواد اولیه پرکاربرد در فرمولاسیون الاستومرها رزین‌ها هستند. به‌کارگیری رزین‌ها می‌تواند اهدافی مانند بهبود چسبندگی، پخت و استحکام را در برداشته باشد. در جدول ۴ تعدادی از رزین‌های پرمصرف یاد شده است.

جدول ۴- رزین‌ها و عملکرد آن‌ها

Curing resins	Reinforcing resins	Tackifying resins
a. Phenol-formaldehyde resol type	a. Phenol-formaldehyde novolak type b. High styrene resins c. Methylene donors d. Resorcinol e. Resorcinol-formaldehyde f. Poly-butadiene resins g. Styrene-acrylonitrile h. Poly-vinyl-chloride resins	a. Phenol-formaldehyde novolak type b. Hydrocarbon c. Rosin derivatives d. Phenol-acetylene condensation e. Terpene derivatives f. Cumarone Indene g. Tall oil derivatives

رزین‌های فنلی به دو صورت رزول و نووالاک بسته به ساختار و خصوصیات خود می‌توانند هر سه اثر پخت،

تقویت‌کنندگی و چسبندگی را در فرمولاسیون الاستومر داشته باشند. رزین‌های استایرن- بوتادی ان با درصد استایرن بالای ۵۰ درصد با توجه به کارایی خود دارای توجیه اقتصادی مطلوبی هستند.

بازدارنده‌ها (Retarders)

بازدارنده‌ها موادی هستند که به‌منظور کنترل برشتگی آمیخته در الاستومرهایی که با استفاده از سولفور پخت می‌شوند، مورداستفاده قرار می‌گیرند. سالیسیلیک اسید، بنزوئیک اسید، انیدرید فتالیک، از بازدارنده‌هایی هستند که در سامانه پخت تیازول‌ها بکار می‌روند. البته این مواد در سامانه‌های پخت سولفونامیدها مؤثر نیستند و فقط نقش یک فعال‌کننده را ایفاء می‌کنند.

آنتی‌اکسیدانت‌ها (Antioxidants)

الاستومرهای غیراشباع مانند لاستیک طبیعی (NR) و سنتزی (SBR) لاستیک‌های بوتادی ان (BR) و نئوپرن (CR) تحت تأثیر نور، حرارت، اکسیژن، اوزون (Ozone)، فلزات سنگین مانند مس و منگنز، خستگی دینامیکی و دیگر عوامل محیطی و فرایندی تخریب می‌شوند. اثرات تخریب این ترکیبات در اثر هریک از عوامل بالا می‌تواند متفاوت باشد. شکست زنجیره پلیمری و کاهش خواص فیزیکی و مکانیکی، ازدیاد طول، سختی می‌تواند در اثر پدیده اکسیداسیون باشد که عواملی مانند حرارت، فلزات سنگین و نور این مسئله را تسریع می‌کنند. اوزون با ایجاد رادیکال‌های آزاد باعث ایجاد ترک‌های سطحی و در بعضی موارد سبب شبکه‌ای شدن آمیخته می‌شود. به‌منظور پیشگیری از هرکدام از این پدیده‌ها به‌کارگیری آنتی‌اکسیدانت‌ها و آنتی‌ازونانت‌ها در فرمولاسیون ترکیبات ضروری است. آنتی‌اکسیدانت‌ها از فرایند اکسایش با اکسیژن و آنتی ازونانت‌ها از زوال آمیخته در اثر حمله اوزون جلوگیری می‌کنند.

پارامترهای زیر در انتخاب انواع مختلف آنتی‌اکسیدانت‌ها و آنتی ازونانت‌ها مهم است:

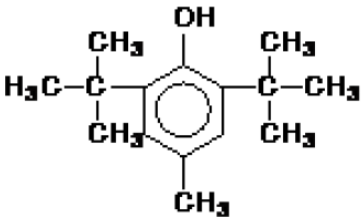
- نوع الاستومر
- کاربرد نهایی
- مدت‌زمان سرویس‌دهی
- رنگ آمیخته
- سامانه پخت
- عوامل محیطی
- قیمت

همچنین، ویژگی مانند لکه‌زایی، فراریت، حلالیت، مهاجرت، پایداری شیمیایی، فرم فیزیکی و درصد به‌کارگیری از پارامترهای دیگر انتخاب این مواد هستند.

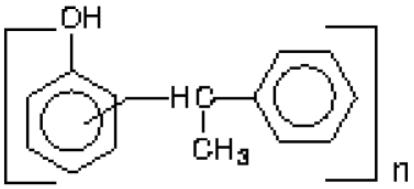
الویت اول در انتخاب این مواد برای به‌کارگیری درآمیخته غیرلکه‌زا (Non-staining) و لکه‌زایی (Staining) بودن آن‌ها است. آنتی‌اکسیدانت‌های غیرلکه‌زا به شش دسته اصلی طبقه‌بندی می‌شوند:

- فنل‌های با ممانعت فضایی
- به یس فنل‌های با ممانعت فضایی
- هیدروکینون‌ها
- ترکیبات آلی سولفوردار
- فسفیت ها
- ترکیبات نیتروکسی و آمین‌های ممانعت شده

مشتقات فنل و بیس‌فنل‌ها با گروه‌های حجیم به خصوص در ناحیه ارتو حلقه آروماتیک، آنتی‌اکسیدانت‌هایی را با دامنه محافظت‌کنندگی متوسط و قیمت مناسب را ایجاد می‌کنند. این آنتی‌اکسیدانت‌ها نسبت سایر آنتی‌اکسیدانت‌ها دارای فراریت بیشتری هستند. BHT و SPH از آنتی‌اکسیدانت‌های متداول فنلی و 22M46، TMBC از به یس فنل‌ها است.

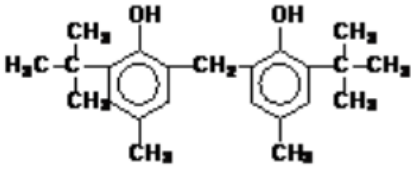


Butylated hydroxytoluene

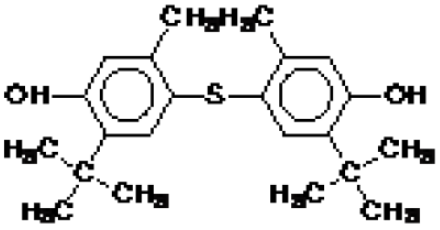


n=1-3

Styrenated Phenol

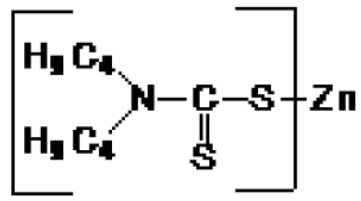


2.2'-methylenebis (6-t-butyl-4methyl phenol)

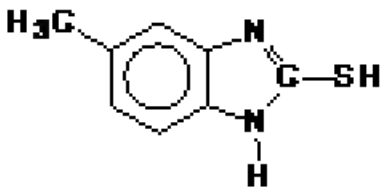


4,4'-thiobis-6-(t-butyl metacresol

هیدروکینون‌های استخلاف شده بیش‌تر در چسب‌ها و آمیخته‌های پخت نشده بکار می‌روند و سبب افزایش چسبندگی می‌شوند. ترکیبات آلی سولفوردار مانند دی بوتیل‌دی تیوکرباماتها نیز بیشتر در چسب‌های بر پایه لاستیک‌ها و لاستیک‌های بوتیل کاربرد دارد. مرکاپتو بنزیمیدازول‌ها و نمک‌های آن‌ها نیز آنتی‌اکسیدانت‌های متداول هستند که اثر هم‌افزایی (Synergism) دارند.

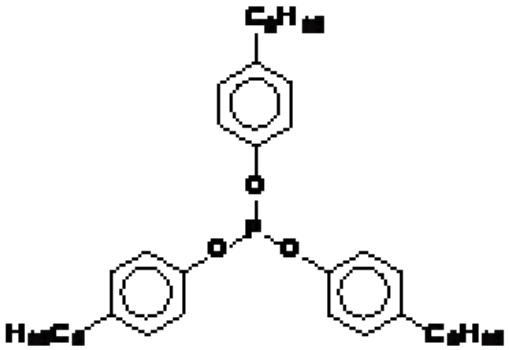


Zinc dibutyl dithiocarbamate



1,2-Mercapto-4(5)-methylbenzimidazole

فسفیت‌ها از واکنش‌تری کلرو فسفرها و فنل‌ها به‌دست می‌آیند. این آنتی‌اکسیدانت‌ها در فرایند تولید و نگهداری لاستیک‌های سنتزی مورداستفاده قرار می‌گیرند و در لاستیک‌های پخت شده بکار نمی‌روند.



Trinonyl phosphate

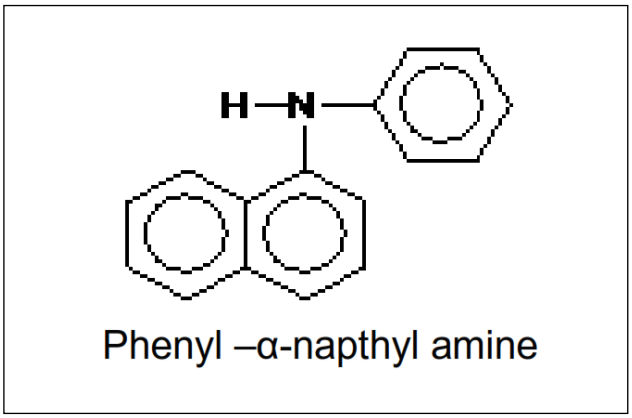
آمین‌های و نیتروکسی‌های ممانعت شده از آنتی‌اکسیدانت‌های

بسیار گرانی هستند که اثربخشی خوبی دارند. این ترکیبات بیشتر در آمیخته‌هایی مانند پلی‌پروپیلن و اتیلن - پروپیلن و لاستیک‌های غیراشباع که حساسیت بالایی در برابر نور دارند، بکار می‌روند.

آنتی‌اکسیدانت‌های لکه‌زا در آمیخته‌هایی که در آن‌ها مسئله تغییر رنگ دارای اهمیت کمتر و یا در فرمولاسیون آن‌ها دوده بکار رفته است، مورد مصرف قرار می‌گیرند. البته این دسته از آنتی‌اکسیدانت‌ها می‌توانند در بعضی موارد نقش آنتی ازونانتی را نیز دارا باشند. چهار گروه اصلی این آنتی‌اکسیدانت‌ها عبارت‌اند از:

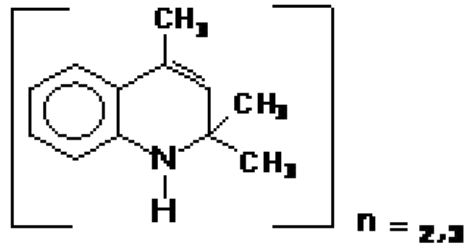
- فنیل نفتیل آمین‌ها (PANA,PBNA)
- دی هیدرو کینولین‌ها
- مشتقات دی فنیل آمین
- مشتقات پارافنیلن دی آمین (PPDs)

فنیل نفتیل آمین‌ها از قدیمی‌ترین آنتی‌اکسیدانت‌هایی هستند که تا سال ۱۹۹۰ به‌وفور مورداستفاده قرار می‌گرفتند و دارای خواص حرارتی و اکسیداسیونی مطلوبی هستند. به‌دلیل سمیت بالای این ترکیبات در حال حاضر مصرف آن‌ها محدودشده است.



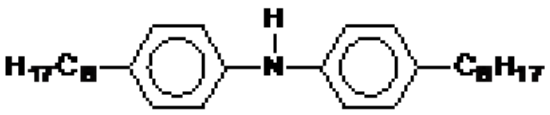
Phenyl –α-napthyl amine

دی هیدرو کینولین‌های پلیمریزه شده مانند ۱ و ۲ دی هیدرو ۲ و ۲ و ۴ تری متیل‌کینولین (TMQ) از متداول‌ترین آنتی‌اکسیدانت‌های صنعت لاستیک هستند که در اکثریت فرمولاسیون‌ها بکار می‌رود. درجه بسپارش و به‌تبع آن جرم مولکولی از پارامترهای مهم این آنتی‌اکسیدانت است که باعث تغییر در نقطه نرمی آن می‌شود.



Polymerized 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydroquinoline

مشتقات دی فنیل آمین دارای خواص ضعیف‌تری نسبت به هیدروکینولین‌ها هستند و بسته به درجه حرارت آزمون پیری (Aging) مشتقات مختلف آن بکار می‌رود. این ترکیبات در الاستومرهای نئوپرن و نیتریل مؤثرتر هستند.

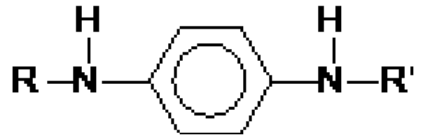


Octylated Diphenyl amine

مشتقات پارا فنیل دی آمین‌ها از آنتی‌اکسیدانت‌هایی هستند که بسیار در فرایند لاستیک‌های سنتزی و شرایط نگهداری آن‌ها بکار گرفته می‌شوند. این مشتقات به‌عنوان آنتی ازونانت‌ها نیز کاربرد دارند. تایر و قطعات لاستیکی می‌توانند در مجاورت

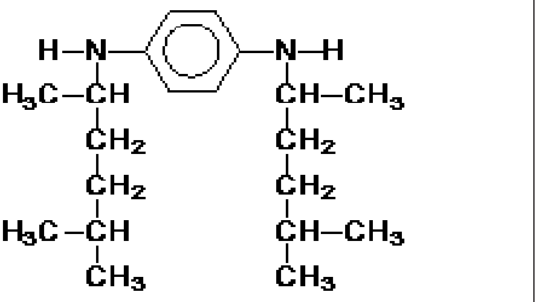
شرایط محیطی اوزونی (Ozone) ایستا و یا دینامیکی قرار گیرند که بسته به نوع کارایی، آنتی ازونانت‌ها متنوعی بکار می‌رود. واکس‌های پارافینی و میکرو کریستالین از آنتی اوزونات‌هایی هستند که در شرایط ایستایی استفاده می‌شوند.

پارا فنیل دی آمین‌ها دارای ساختار شیمیایی ذیل هستند که بسته به گروه‌های استخلاف آریلی و یا آلکیلی مشتقات متنوعی ایجاد می‌شود.



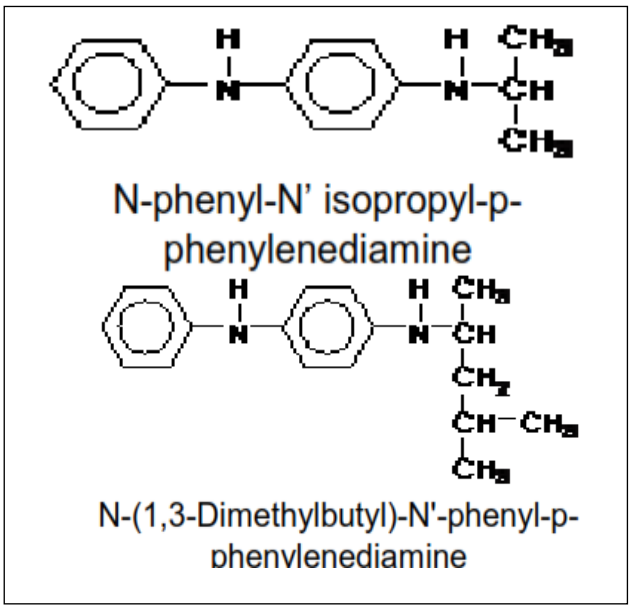
Para phenylenediamines (PPDs)
(General Structure)

دی آلکیل پارا فنیل دی آمین با زنجیرهای شاخه‌دار ۷ اتم کربن (77PPD) مایعی با خواص آنتی ازونانتی بسیار عالی است که در شرایط ایستایی بکار می‌رود. به‌کارگیری اینانتی ازونانت با آریل پارا فنیل دی آمین خواص مطلوب‌تری را در شرایط دینامیکی حاصل می‌کند.



N,N'-Bis (1,4-dimethylpentyl)-p-phenylenediamine

در صورت جایگزینی یک استخلاف آریلی بر روی پارا فنیل دی آمین مانند 6IPPD و IPPD خواص آنتی ازونانتی و آنتی‌اکسیدانتی به‌شدت بهبود پیدا می‌کند.



N-phenyl-N' isopropyl-p-phenylenediamine

N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine

دی‌آریل پارا فنیل دی‌آمین‌ها دارای خواص ضعیف‌تر و قیمتی پایین‌تر از آلکیل- آریل پارا فنیل مین هستند که به‌دلیل جرم مولکولی زیاد دارای حلالیت‌های پایین‌تری هستند.

توانمندی‌های داخلی تولید افزودنی‌های شیمیایی

براساس آخرین آمارهای گزارش‌شده در کشور بدون در نظر گرفتن شرکت‌های تولیدکننده قطعات لاستیکی در کشور، صنایع تایرسازی در حدود ۲۵۰ هزار تن انواع تایر را در کشور تولید می‌کنند که نیاز سالیانه کشور در حدود ۴۰۰ هزار تن است. افزودنی‌های شیمیایی بسته به نوع تایر و شرایط عملکردی موردنظر در حدود ۲۰-۱۵ درصد فرمولاسیون آمیخته را تشکیل می‌دهند. در سال‌های اخیر، واحدهای تحقیق و توسعه تولیدکننده‌های تایر و صنایع وابسته و شرکت‌های دانش‌بنیان فعالیت‌های خوبی در خصوص تولید انواع افزودنی‌های شیمیایی مورد مصرف انجام داده‌اند. پرکننده‌های معدنی، سیلیکات‌های سنتزی، اکسیدهای فلزی، نخ تایر، سیم، دوده و روغن‌ها ازجمله این تولیدات هستند.

نتیجه‌گیری

همان‌گونه که موردبحث قرار گرفت، شتاب‌دهنده‌ها، رزین‌ها، عوامل پخت، آنتی‌اکسیدانت‌ها و آنتی اوزونانت‌ها نقش مهمی را در آمیخته دارا هستند و در صنعت لاستیک به‌وفور مصرف می‌شوند. از طرف دیگر، ارزش‌افزوده و دانش فنی بالای این مواد سبب شده که تولیدکنندگان آن‌ها در جهان محدود باشد و اطلاعات تخصصی به‌صورت پتنت گزارش شود. متأسفانه تاکنون هیچ فعالیت جدی و مؤثری در خصوص تولید افزودنی‌های شیمیایی در کشور انجام نگردیده است و از مجموع این‌همه مواد، فقط فرم‌های مختلف آنتی‌اکسیدانت‌ها ی فنلی غیرلکه‌زا در مقیاس صنعتی تولید می‌شود. این آنتی‌اکسیدانت‌ها بر پایه استخلاف‌های آروماتیکی فنل‌ها هستند که در صنعت تایر، قطعات لاستیکی و لاتکس‌های پلیمری بکار می‌رود. با توجه به خانواده بزرگ و تنوع زیاد افزودنی‌های شیمیایی که تعدادی از آن‌ها موردبحث قرار گرفت، نیاز به انجام طرح‌های مطالعاتی، اقتصادی و فنی در کشور برای تولید این مواد بیش از بیش احساس می‌گردد که لازمه آن مشارکت تمامی دست‌اندرکاران این حوزه است*IRM*

مراجع

1. JohnS.Dick,.Rubber Technology compounding and testing for performance,. 2nd Edition,Hanser Publication,.2009
2. Datta R.N,.Rubber Technologist Handbook,.P:167,.2005
3. Rubber Additives Market Trends,,Tranceparency market research, https://www.transparencymarketresearch.com/rubber-additives-market.html,.2019
4. https://www.gminsights.com/industry-analysis/rubber-processing-chemicals-market

Chemical Additives in the Rubber Industry and Domestic Production Capabilities

M. Jalilian

Assistant Prof., of Polymer and Petrochemical Institute of Iran, Tehran, Iran

⁎**Corresponding author Email:** m.djalilian@ippi.ac.ir

Abstract: Nowadays, rubber products have a special place in human life. Chemical additives are an important compound of the formulation of the rubber compound that improve physical, mechanical properties and increase product performance. In this study, we study the characteristics of a number of important chemical additives in the rubber industry, their potentials and the necessity of domestic production.

Keywords: Rubber industries,Chemical additives, Fillers, Curing agents, Antioxidants