

فعال ساز گرفته شده از نیشکر به عنوان یک جایگزین دوست دار محیط زیست برای افزودنی های رایج پخت

R

Activator from sugar cane as a green alternative to conventional vulcanization Additives

چکیده:

فعال سازها، افزودنی های لازم در تهیه آمیزه های لاستیکی هستند. اگر چه اکسیدروی به همراه اسیداستئاریک اکثرا استفاده می شوند، اما به علت رفتگی تآیر صدمات زیست محیطی را ایجاد می کند که در نتیجه پیامد رهاسازی آمیزه ی پودر شده در محیط زیست است. به همین دلیل تحقیقات عدیده ای برای یافتن افزودنی هایی از منابع تجدیدپذیر که ماندگار، ارزان تر و دوست دار محیط زیست باشند، انجام شده است. این مقاله به معرفی یک ماده ی جدید به عنوان فعال ساز جایگزین در پخت کائوچوی طبیعی پرداخته است. جایگزینی افزودنی های پخت متداول با مواد گرفته شده از سلولز، واکنش پخت آمیزه های لاستیکی را تغییر می دهد که در پی آن ساختار شیمیایی و ریخت شناسی فازی آمیزه ی نهایی دست خوش تغییر می گردد. این اصلاحات در ساختار آمیزه، چگالی اتصالات عرضی، حداکثر گشتاور، پایداری گرمایی و خواص مکانیکی را نیز تحت تاثیر قرار داده که نتیجه ها نویدبخشی را در پی دارد. نتایج مطلوب به دست آمده و کاهش چشمگیر مقدار روی استفاده شده (۷۴٫۴٪) در آمیزه، در مقایسه با نمونه ی استاندارد، احتمال تغییر فعال سازهای رایج، مانند اکسیدروی، با یک جایگزین دوست دار محیط زیست گرفته شده از نیشکر را برجسته می سازد.

واژه های کلیدی: کائوچوی طبیعی، ماندگاری، افزودنی های رایج، افزودنی های دوست دار محیط زیست، نیشکر

نوع مقاله: ترجمه

فاطمه خودکار^{۱*}، محمد صفری^۲

مقدمه:

صنعت لاستیک به طور مداوم در تکاپوی

گسترش فراورده های جدید ارزان، بادوام و

دوست دار محیط زیست که نیازهای بازار را

برآورده سازد، است. در راستای تحقق این

خواسته، بحث توسعه ی پایدار مطرح شده

است. این امر به پاسخگو بودن تحقیقات به

مسائل اقتصادی و گسترش مواد بدون آسیب

۱- دکترای تخصصی. سایر. رئیس واحد تحقیق و توسعه - مواد و آمیزه شرکت ایران یاسا تایر

و رابر، تهران، ایران

۲- کارشناسی. دانشگاه آزاد اسلامی - واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

* عهده دار مکاتبات:

f.khodkar@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۴

تاریخ بازنگری: ۱۳۹۸/۰۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷

را به جاندارانی که در راس هرم زنجیره‌ی غذایی قرار دارند وارد می‌کند. بنابراین مطلوب است که تا حد امکان مقدار ZnO کم در نظر گرفته شود، نه فقط به خاطر این که خطر آلودگی کاهش یابد، بلکه از نظر اقتصادی نیز باید ارزش سرمایه‌گذاری داشته باشد.

اتحادیه‌ی اروپا و ایالات متحده ZnO را در دسته‌ی مواد مضر برای محیط زیست دسته‌بندی کرده است. در نتیجه کاهش مقدار اکسیدروی مصرفی در آمیزه‌ی لاستیکی حائز اهمیت بوده تا حضور آن و اثرات ناشی از آن در منابع آبی به حداقل برسد.

روش‌های مختلفی برای کاهش مقدار روی موجود در آمیزه‌ی لاستیکی مطالعه و گسترش یافته است. Heideman و Pysklo از همتافت (کمپلکس)‌های فلز-روی به عنوان جایگزین فعال‌ساز پخت در حضور گوگرد و نانوذرات اکسیدروی استفاده کرده‌اند. طبق مطالعات این نویسندگان، نانوذرات اکسیدروی به عنوان فعال‌کننده در فرمول‌بندی‌های حاوی گوگرد، یک جایگزین ممکن برای اکسیدروی هستند که به مشخصات پخت آسیب نمی‌زنند، مضاف بر این که چگالی اتصالات عرضی را نیز افزایش می‌دهند. Gujell و همکارانش، استفاده از استئارات روی را به عنوان جایگزین ZnO در آمیزه‌های کائوچوی اتیلن-پروپیلن-دی‌ان (EPDM) بررسی کردند و دریافتند کاهش ۶۰ درصد مقدار روی، بدون آسیب به عملکرد فنی محصول نهایی، امکان‌پذیر است. به‌طور خلاصه این مطالعات شامل استفاده از منابع تجدیدپذیر یا بازیافت شده‌ی مواد خام است.

هدف اصلی کار حاضر، گسترش فرمول‌بندی‌های لاستیک حاوی یک فعال‌ساز برگرفته از نیشکر به عنوان جانشین اکسیدروی و اسیداستئاریک (افزودنی‌های متداول پخت) در نسبت‌های مختلف، با هدف کاهش میزان روی مصرفی، است. در این مقاله استفاده از شیمی سبز به جهت حفاظت از جانداران و گیاهان دریایی در برابر اثرات زیست محیطی روی است که با کاهش میزان مصرفی آن تحقق می‌یابد. تمایلات اخیر مبنی بر جایگزینی افزودنی‌های سنتی

به حیات انسان‌ها و محیط زیست با استفاده‌ی هوشمندانه از منابع طبیعی اشاره دارد، چرا که نسل‌های آینده نیز به آن‌ها نیاز دارند. در این راستا محققان مطالعات زیادی در زمینه‌ی اثر افزودنی‌های تجدیدپذیر که برای محیط زیست یا سلامت انسان مضر نیستند انجام داده‌اند، تا موادی که نیازهای بازار را برآورده سازد و منجر به تهیه‌ی محصولات پاک شود، تولید کنند. مبنای مطالعات امروزی افزودنی‌های جدید، جایگزینی افزودنی‌های قبلی با افزودنی‌های برگرفته از منابع زیستی و ماندگار است که منجر به تولید موادی به عنوان بسیار دوست‌دار محیط زیست یا سبز شده است.

شیمی سبز^(۱) را می‌توان تحت عنوان طراحی، ساخت و پیاده‌سازی فرایندها و فرآورده‌های شیمیایی با کاهش یا حذف، استفاده یا تولید مواد مضر برای سلامت انسان و محیط‌زیست، معنا کرد. طبق این مفهوم، فرایندهایی که باعث ایجاد مشکلات زیست محیطی می‌شود می‌تواند با فرایندهای کم آلاینده یا بدون آلاینده‌ی جایگزین شود.

در میان انواع افزودنی‌های مورد استفاده در فرمول‌بندی لاستیکها، فعال‌سازهای پخت معمولاً شامل اکسید فلز (اکسیدروی یا ZnO) و اسید چرب (اسید استئاریک) هستند. به علت مسائل زیست محیطی فلز روی موجود در ساخت لاستیک موضوع پژوهش‌های بسیاری است. رهایش فلز روی در محیط زیست می‌تواند در طی تولید، بازیافت یا از بین بردن مصنوعات لاستیکی، به ویژه در محیط مسئله‌سازی مانند آب، اتفاق بیفتد.

آلودگی آب با روی موجود در ساخت لاستیک عمدتاً به‌صورت غیرمستقیم و به علت دفع پسماند در خاک (به خاطر رفتگی طبیعی تایرها) که منجر به حل شدن یا شستشو توسط آب باران و رسیدن به منابع آبی زیرزمینی یا سطحی می‌شود، رخ می‌دهد. این پسماندها آلودگی‌های معدنی هستند و سمومی را به سامانه‌های آبی اضافه می‌کنند که ممکن است برای گیاهان و جانداران دریایی مضر باشند. موجودات زنده ممکن است حساسیت‌هایی نسبت به زیست‌انباشتگی^(۲) این سموم نشان دهند و احتمالاً این ویژگی مضر

1. Green chemistry 2. Bioaccumulation

اختلاط، سرعت چرخانه^(۳) ۵۰ rpm و دما °C ۱۲۰. پس از مرحله اول اختلاط، افزودنی‌های پخت (گوگرد و شتاب‌دهنده) روی آسیای دوغلتکی^(۴) (Prenmar) اضافه شدند. در متن این مقاله، فعال‌ساز گرفته شده از نیشکر تحت عنوان DC یا افزودنی سبز به کار برده شده است.

با منابع تجدیدپذیر می‌تواند فرایند پخت کائوچوی طبیعی (NR) را تحت تاثیر قرار دهد. بنابراین اثر تغییر افزودنی‌ها بر فرایند پخت و در نهایت تاثیر مواد برگرفته از منابع سلولزی در فرمول ساخت اهداف این مقاله می‌باشد که می‌تواند کاربردی بودن آن را به عنوان یک محصول جدید معین سازد.

مواد و روش‌ها

مواد

مواد استفاده شده در این پژوهش در جدول ۱ آورده شده است. اجزای تشکیل‌دهنده افزودنی گرفته شده از نیشکر که با تجزیهی گرماوزن‌سنجی^(۱) (TGA) شناسایی شده‌اند عبارتند از آب (۶/۱ درصد)، کربوکسیلات روی (۱۰ درصد)، اسیداستئاریک (۲۰/۳ درصد) و لیگنین^(۲) (۲۹/۴ درصد). مقدار فلز روی ۲۵/۶ درصد به‌دست آمد.

اختلاط آمیزه

همه‌ی افزودنی‌ها به جز عوامل پخت در مخلوط‌کن بنبوری (Cope) در شرایط زیر مخلوط شدند: وزن کل ۱/۲ کیلوگرم در هر

شناسایی آمیزه‌ها

اثرپایین^(۵)

اختلاف ($\Delta G'$) بین مدول کشسان^(۶) در کرنش کم ($G'0$) و کرنش زیاد (G'_{∞})، اندازه‌ای از اثر پایین است که به ساختار پرکننده و به پیوندهای فیزیکی (نیروهای واندروالسی و لاندن^(۷)) موجود در کلوخه‌های پرکننده نسبت داده می‌شود و در کرنش‌های زیاد می‌شکنند. این روش برای ارزیابی برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده در آمیزه با استفاده از تحلیل‌گر فرایند لاستیک (RPA-2000) به کار گرفته شده است. مدول کشسان با افزایش آهسته کرنش از ۱٪ تا ۳۰۰٪ در آمیزه‌های پخت نشده در دمای °C ۱۰۰ به دست آمده است. اثر پایین ($\Delta G'$) از تفاضل دو مقدار G' در ۱٪ و G' در ۱۰۰٪ محاسبه شده است.

جدول ۱- دستورالعمل آمیزه‌های لاستیکی

DC5	DC3	شاهد	شرکت سازنده	مواد
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	Lanxess, Duque de Caxias, RJ, Brazil	NR
-	-	۵	Agrozinc Industry and Commerce Ltd., Ferraz de Vasconcelos, SP, Brazil	اکسیدروی
-	-	۱	Proquitech Chemical Products Industry S/A, Vargem Grande Paulista, SP, Brazil	اسیداستئاریک
۵۰	۵۰	۵۰	GR COUPSIL® 8113/8113, Evonik Industries, São Paulo, SP, Brazil	سیلیکای سیلان‌دار
۵	۵	۵	Agecom 600 N, Agecom Petroleum Products Ltd., Mauá, SP, Brazil	روغن نفتنیک
۲/۵	۲/۵	۲/۵	Basile Chemical Industry and Commerce Ltd., São Paulo SP, Brazil	گوگرد
۱	۱	۱	Interchemical Industry and Commerce of hemical Products Ltd., São Leopoldo, RS, Brazil	مرکاپتو بنزوتیازول (MBT)
۱	۱	۱	Interchemical Industry and Commerce of Chemical Products Ltd., S Leopoldo, RS, Brazil	تترا متیل‌دی‌سولفید (TMTD)
۵	۳	-	Quimica Madater Industry and Commerce Ltd., Estância Velha, RS, Brazil	فعال‌کننده گرفته شده از نیشکر

1. Thermogravimetric analysis 2. Lignin 3. Rotor 4. Tow-roll mill 5. Payne effect 6. Elastic moduli 7. Van der Waals forces, London

مشخصات پخت

هیپتان در دمای 23 ± 2 °C به مدت ۷۲ ساعت به دور از نور غوطه‌ور شد. سپس حجم پرکننده از حجم نمونه کسر شد. در معادله (۲)، [X] چگالی اتصالات عرضی ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)، v_r جزء حجمی لاستیک متورم شده، χ پارامتر حلالیت کائوچو (۰٫۵۹)، V_0 حجم مولی حلال ($147.47 \text{ cm}_3 \cdot \text{mol}^{-1}$) است.

$$[X] = \frac{-[\ln(1-v_r) + v_r + \chi \cdot v_r^2]}{V_0(v_r^{1/3} - \frac{v_r}{2})} \quad (2)$$

تحلیل گرمایی

پایداری گرمایی آمیزه‌ها با استفاده از تجزیه‌ی گرمائزسنجی (Q500 TGA, TA Instruments) بررسی شد. حدود ۶-۷ mg از هر نمونه از دمای اتاق تا دمای 800 °C با آهنگ گرمایش 10 °C/min تحت محیط نیتروژن گرم شد. همهی تحلیل‌ها دوبار تکرار شدند.

اندازه‌گیری‌های تحلیل دینامیکی مکانیکی (DMA Q800, TA Instruments) (DMA) نیز انجام شد. نمونه‌ی به روش قالب‌گیری فشاری با ابعاد $3 \times 13 \times 35$ mm³ تهیه شد و در حالت دو سرگیردار آزمایش شد. دما از 100 - تا 30 درجه‌ی سانتی-گراد با آهنگ 3 °C/min در بسامد 1 Hz افزایش یافت. کرنش در 25 μm تنظیم شد. ، مدول ذخیره‌ای (E') و مدول اتلافی (E'') برحسب دما محاسبه شد و دمای گذار شیشه‌ای (T_g) در بیشترین قله منحنی E'' تعیین شد.

پیرسازی سریع^(۴)

نوراکسایش^(۵) طبق استاندارد ASTM G154 در محفظه‌ی Comexin UV در دمای 50 °C به مدت 500 ساعت در 2 چرخه‌ی 50 ٪ مربوط به فشردگی و 50 ٪ مربوط به تابش UVB انجام شد. نمونه‌های پیر شده به روش ATR-FTIR طبق بخش تحلیل شیمیایی تحیل شد.

مشخصات پخت با استفاده از RPA 2000 Alpha Technologies در دمای 160 °C طبق استاندارد ASTM D2084 مشخص شده است. ویژگی‌های مربوط به پخت شامل زمان رسیدن به پخت بهینه، t_{90} (زمان رسیدن به 90 ٪ حداکثر گشتاور پخت)، زمان برشتگی^(۱)، ts_1 (زمان ایمنی)، حداکثر گشتاور M_H (مربوط به سفتی)، حداقل گشتاور M_L (متناسب با گرانیوی) و مقدار میانگین سرعت پخت (CRA) طبق معادله‌ی ۱ محاسبه می‌شود.

$$CRA = \frac{100}{t_{90} - ts_1} \quad (1)$$

آمیزه‌ها در دمای 160 °C و فشار 7.5 MPa در یک پرس هیدرولیکی (با ابعاد $2 \times 160 \times 160$ میلی‌متر) طبق استاندارد ASTM D3189 پخت شدند. زمان پخت قطعات مطابق با t_{90} به‌دست آمده از مشخصات پخت بود. در تمام تحلیل‌ها آمیزه‌ی پخت شده مورد بررسی قرار گرفته، به جز اثر پایین که با استفاده از آمیزه‌ی خام انجام شد.

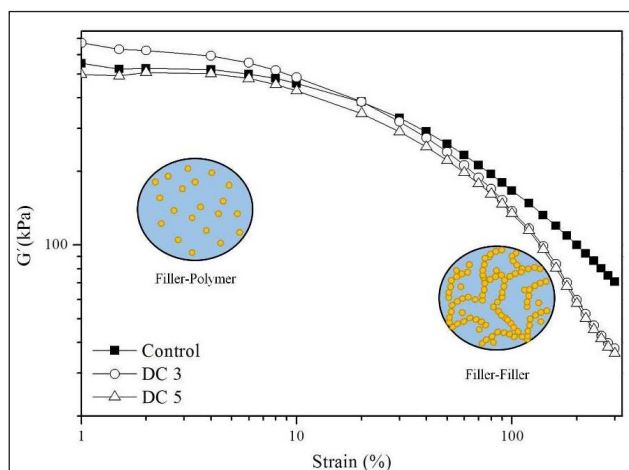
تحلیل شیمیایی

اصلاح شیمیایی آمیزه با طیف‌سنجی فرسرخ انتقال فوریه با بازتابندگی کلی تضعیف شده^(۳) (ATR-FTIR) و تورم با حلال انجام شد. طیف‌ها با طیف‌سنج Nicolet 6700 و با تفکیک 2 cm⁻¹ در $4000 - 400$ cm⁻¹ ثبت شدند. سطح نمونه و ناحیه نزدیک به مرکز ضخامت نمونه (در عمق 1 میلی‌متر) تحلیل شد. چگالی اتصالات عرضی به روش تورم در حلال طبق معادله‌ی فلوری-رنر^(۲) اندازه‌گیری شد (معادله‌ی ۲). روش تورم بر مبنای این اصل است که لاستیک پخت شده در یک مایع غوطه‌ور و تا رسیدن به درجه‌ی تعادلی متورم شود. نمونه با ابعاد $2 \times 20 \times 20$ mm³ در

1. Scorch time 2. Flory- Rehner 3. Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR) 4. Flory- Rehner
5. Accelerated aging

لاستیکی اشاره دارد.

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، برهم‌کنش پرکننده-کائوچو و پرکننده-پرکننده در آمیزه‌ها با اثر پایین ارزیابی شده که از طریق مطالعه‌ی مدول کشسان در گستره‌ی وسیعی از کرنش با ثابت نگه‌داشتن دما و بسامد انجام شده است.



شکل ۱- G' آمیزه‌ها در تغییر شکل‌های مختلف

می‌توان مشاهده کرد که اختلاف مدول کشسان $DC3$ به ترتیب برای نمونه‌ی شاهد، $DC5$ و برابر با 451.2 و 858.2 و 470.9 است. اثر پایین در نمونه‌ی $DC3$ بیشتر مشخص است که به شکسته‌تعداد بیشتری از برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده‌ی اشاره دارد. غلظت زیاد کلوخه‌ها در بستر لاستیکی می‌تواند به تمامی خواص، به ویژه خواص دینامیکی، آسیب برساند.

مشخصات شیمیایی و پخت

در شکل ۲ نتیجه‌های ATR-FTIR آمیزه‌ی کائوچوی طبیعی آورده شده است. نمونه‌ی شاهد، قله‌های شناسایی مربوط به ساختار NR را نشان می‌دهد (جدول ۲).

قله‌های اصلی مشاهده شده در نمونه‌ها در جدول ۳ نمایش داده شده است. قله در 751 cm^{-1} ، قله مشخصه‌ی پیوند S-S

خواص مکانیکی

خواص کششی آمیزه‌های دمبلی شکل با دستگاه کشش (Instron Universal) تحت بارگذاری^(۱) 20 kN و سرعت کشش 500 mm.min^{-1} طبق استاندارد (نوع D) ASTM 412 ارزیابی شد. آزمون سختی طبق استاندارد ASTM D2240 با استفاده از سختی‌سنج (Reed model HT-6510A) Shore A انجام شده است.

تحلیل ریخت‌شناسی^(۲)

ویژگی‌های ریخت‌شناسی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) (FESEM JMS-6701F, JEOL)^(۳) بررسی شد. نمونه‌ها در نیتروژن مایع شکسته شدند و سپس توسط یک پوشش‌دهنده پرنانشی^(۴) با طلا پوشش‌دهی شدند تا از تجمع بارهای الکترواستاتیک روی سطح نمونه جلوگیری شود.

میکروسکوپ نیروی اتمی^(۵) (NX10, Park systems) برای بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها به کار گرفته شد. تصاویر فازی به واسطه‌ی ضربه زدن یک نوار سیلیکونی ثبت شد. کاوند^(۶) با بسامد تشدید^(۷) حدود 320 kHz و ثابت فنر^(۸) 48 N/m نوسان داشت.

بحث و نتیجه‌گیری

اثر پایین

اختلاف $(\Delta G')$ بین مدول کشسان در کرنش کم ($G'0$) و کرنش زیاد ($G'∞$)، اندازه‌ای از اثر پایین است که به ساختار پرکننده نسبت داده می‌شود و می‌تواند به عنوان پیوندهای فیزیکی درون کلوخه‌های پرکننده (نیروهای واندروالسی و لاندن) که در کرنش‌های زیاد شکسته می‌شوند، درک شود. برطبق نظریه‌ی اثر پایین تغییرشکل کم مربوط به برهم‌کنش‌های پرکننده-کائوچو و تغییرشکل زیاد مربوط به برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده است. $\Delta G'$ بزرگ‌تر منجر به اثر پایین بیشتر میشود که به شکست بیشتر برهم‌کنش پرکننده-پرکننده و حضور خوشه‌های^(۹) بیشتر در بستر

1. Load cell 2. Morphological analysis 3. Scanning electron microscope 4. Sputter coater 5. Atomic force microscope 6. Probe
7. Resonance frequency 8. Spring 9. Cluster

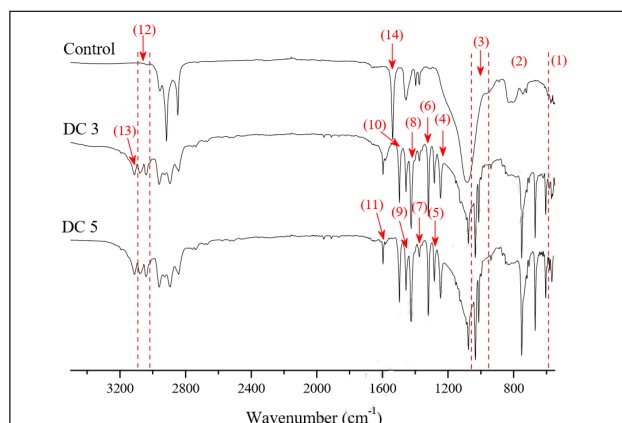
قله‌های جدیدی در آمیزه‌های حاوی افزودنی سبز می‌تواند مشاهده شود. آن‌هایی که در 669 cm^{-1} و 938 cm^{-1} هستند مربوط به پیوندهای C-S هستند. در 1013 cm^{-1} و 1035 cm^{-1} مربوط به پیوندهای C-O-C هستند و آن‌ها درجه‌ای از اکسایش زنجیرهای اصلی NR را نشان می‌دهند. در 1245 ، 1285 و 1319 cm^{-1} به ترتیب قله‌های لیگنین، شبه سلولز⁽¹⁾ و سلولز هستند. در 1424 cm^{-1} و 1495 cm^{-1} نیز از لیگنین $C=C(\delta(C-H))$ ناشی از حلقه‌ی آروماتیک و تغییرات زاویه‌ای پیوندهای C=O و O-H می‌باشد) هستند. 1596 cm^{-1} قله مشخصه‌ی کشش COO^- (مربوط به کربوکسیلات روی است. قله‌های بین $3038-3088\text{ cm}^{-1}$ به کشش C-H گروه متیل/متیلن موجود در NR و 3114 cm^{-1} قله شناسایی تغییر شکل محوری گروه‌های OH- و پیوند هیدروژنی درون مولکولی مربوط به سلولز است.

برای تحلیل کمی اتصالات گوگردی، قله پیوند S-S (571 cm^{-1}) با تقسیم ارتفاع آن بر ارتفاع قله در 2837 cm^{-1} (مربوط به پیوند C-H در زنجیر اصلی NR) نرمال شد که منجر به نسبت شدت پیوندهای S-S 0.79 (در نمونه‌ی شاهد)، 1.72 (در DC3) و 1.13 (در DC5) می‌شود. تعداد پیوندهای S-S در نمونه‌های حاوی افزودنی سبز بیش از نمونه‌ی شاهد است. انرژی لازم برای شکست این نوع پیوند کمتر از انرژی لازم برای شکست پیوند C-S است (به ترتیب 268 و 285 kJ/mol). این نوسان در مقدار اتصالات دی‌سولفیدی و پلی‌سولفیدی بین نمونه‌ها می‌تواند ناشی از توانایی کمتر DC برای فعال‌سازی سامانه پخت باشد. بنابراین، برای موثر بودن به اندازه‌ی ZnO باید از مقدار بیشتری از افزودنی سبز استفاده کرد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار افزودنی زیستی از 3 phr تا 5 phr ، اتصالات پلی‌سولفیدی کاهش می‌یابد. به دلیل وجود پیوندهای S-S بیشتر، نمونه‌های حاوی این افزودنی پایداری گرمایی کمتری نسبت به نمونه‌ی شاهد دارند. برای اثبات این رفتار، نمونه در محفظه‌ی UV به مدت 500 ساعت پیرسازی شد و نتایج طیف FTIR از نمونه‌ی پیرشده در شکل ۳ نمایش داده

می‌باشد. این قله‌ها در هر نمونه‌ی حاوی افزودنی سبز به خوبی مشاهده می‌شوند. قله در 605 cm^{-1} نمایانگر پیوندهای C-S است. همان‌طور که برای پیوندهای S-S مشاهده شد، پیوندهای C-S در نمونه‌های حاوی افزودنی سبز بهتر نمایان می‌شوند. قله‌ها در 1372 cm^{-1} و 1454 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی $-CH_3$ حاصل از NR هستند و در تمام نمونه‌ها ثابت میمانند. قله در 1424 cm^{-1} مربوط به تغییر شکل CH_2 درون NR و در 1540 cm^{-1} مربوط به کشش پیوندهای C=C درون NR است. همان‌طور که کشش COO^- کربوکسیلات روی اختصاص داده شود و اشاره به آن دارد که کاتوچوی خالص حساسیت بیشتری نسبت به اتافک UV دارد (نور اکسایش). این امر حاکی از آن است که آمیزه‌های لاستیکی حاوی افزودنی سبز مقاومت بیشتری نسبت به اکسایش دارند، زیرا فعال‌ساز گرفته شده از نیشکر حاوی مقادیر زیاد لیگنین است که مشخصات پاداکسندگی دارد.

جدول ۲- قله‌های شناسایی مربوط به ساختار NR

عدد موجی (cm^{-1})	علت مشاهده قله
۲۹۱۲ و ۲۹۶۰	ν_s C-H of $-CH_3$
۲۸۳۷	ν_s C-H of $-CH_2-$
۲۷۲۶	$\nu-CH_2-C=(CH_3)$
۱۴۵۰	$\delta-CH_2-$
۱۳۷۵	δ_s-CH_3
۱۳۰۹ و ۱۲۴۴	$-CH_2-$ twist
۱۱۲۸	bending in the plane/ ν C-C cis/ $-CH_2-$ wag
۸۳۷	δ C=C-H



شکل ۲: طیف FTIR نمونه‌های شاهد، DC3 و DC5. اعداد مرجع همان‌هایی هستند که در جدول ۳ آمده‌اند

شده است. تحلیل‌ها در زمان‌های مختلف قرارگیری در محفظه‌ی UV نیز انجام شد که در کارهای آینده به آن‌ها اشاره خواهد شد. قله مربوط به پیوند S-S (571 cm^{-1}) در نمونه‌ی پیر شده واضح نیست، به خصوص در نمونه‌های حاوی افزودنی سبز. به نظر می‌رسد که در نمونه‌های DC3 و DC5 این اتصالات شکسته و به علت بازآرایی رادیکال‌های آزاد گوگرد موجود در نمونه، اتصالات دوباره تشکیل شده‌اند. در نتیجه آمیزه‌های حاوی افزودنی سبز، پایداری محیطی کمتری در شرایط هوازدگی دارند (منظور، نمونه‌های پیر نشده است). چگالی اتصالات عرضی آمیزه‌ها در جدول ۴ آورده شده است. به عنوان یک هم‌فعال‌کننده^(۱) پخت عمل کرده و برای تشکیل

جدول ۳- باندهای اصلی مشاهده شده در نمونه‌های شاهد، DC3 و DC5

شماره‌ی مرجع	عدد موجی (cm^{-1})	مشخصه‌ی پیوند	منبع
۱	۵۷۱	S-S	(Li و هم‌کارانش ۲۰۰۱)
۲	۶۰۵،۶۶۹،۷۵۰،۹۳۸	C-S	(Saron و Hirayama ۲۰۱۲)
۳	۱۰۱۳ و ۱۰۳۵	C-O-C	(Zanchet و هم‌کارانش ۲۰۱۲)
۴	۱۲۴۵	شبه سلولز (C-O)	(Pastore و هم‌کارانش ۲۰۰۸)
۵	۱۲۸۵	لیگنین (C-O)	(Pastore و هم‌کارانش ۲۰۰۸)
۶	۱۳۱۹	سلولز δ (C-H)	(Pastore و هم‌کارانش ۲۰۰۸)
۷	۱۳۷۲	ارتعاشی کششی CH_3 - در کائوچوی طبیعی	(Jiang و هم‌کارانش ۲۰۱۱)
۸	۱۴۲۴	تغییر شکل CH_2 - در کائوچوی طبیعی و سلولز δ (C-H)	(Pastore و هم‌کارانش ۲۰۰۸)
۹	۱۴۵۴	ارتعاشی کششی CH_3 - در کائوچوی طبیعی	(Jiang و هم‌کارانش ۲۰۱۱)
۱۰	۱۴۹۵	C=C حلقه‌ی آروماتیک و تغییر زاویه‌ی پیوندهای C=O و O-H در لیگنین	(Pastore و هم‌کارانش ۲۰۰۸ و Silva و هم‌کارانش ۲۰۱۵)
۱۱	۱۵۹۶	کشش COO^- کربوکسیلات روی	(Gujel و هم‌کارانش ۲۰۱۴)
۱۲	۳۰۳۸-۳۰۸۸	کشش C-H گروه‌های متیل/متیلن NR	(Santos و هم‌کارانش ۲۰۱۱)
۱۳	۳۱۱۴	تغییر شکل محوری گروه‌های OH- و پیوند هیدروژنی درون مولکولی	(Gujel و هم‌کارانش ۲۰۱۴)
۱۴	۱۵۴۰	ارتعاش کششی C=O در استنارات روی و کشش COO^- در کربوکسیلات روی	(Zanchet و هم‌کارانش ۲۰۱۲)

جدول ۴- مشخصات پخت و چگالی اتصالات عرضی آمیزه‌ها

نمونه‌ها	چگالی اتصالات عرضی	CRA	ΔM	M_H	M_L	t_{90}	t_{s1}
	$([X] \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3})$	(min^{-1})	(dN.m)	(dN.m)	(dN.m)	(min)	(min)
شاهد	$2/78 \pm 0/23$	۲۵/۸	۲۲/۴	۲۴/۰	۱/۴۷	۴/۵۰	۰/۶۲
DC 3	$2/30 \pm 0/11$	۱۸/۳	۱۹/۹	۲۱/۴	۱/۴۵	۶/۰۱	۰/۵۴
DC 5	$3/19 \pm 0/39$	۱۱/۲	۲۲/۶	۲۴/۲	۱/۶۶	۹/۴۲	۰/۵۰

1. Co-activator

مشابهی به دست می‌آید که ثابت می‌کند افزودنی‌های سبز به اندازه‌ی اکسیدروی کارآمد هستند. افزودنی گرفته شده از منابع طبیعی در نسبت ۵ phr همان مقدار چگالی اتصالات عرضی را ایجاد می‌کند. در مقایسه با نمونه‌ی شاهد، مقدار روی موجود در این فرمول به میزان ۷۴٫۴ درصد کاهش داشته، که نمایانگر آینده‌ی روشن این ماده است. جزئیات مشخصات پخت در جدول ۴ خلاصه شده است.

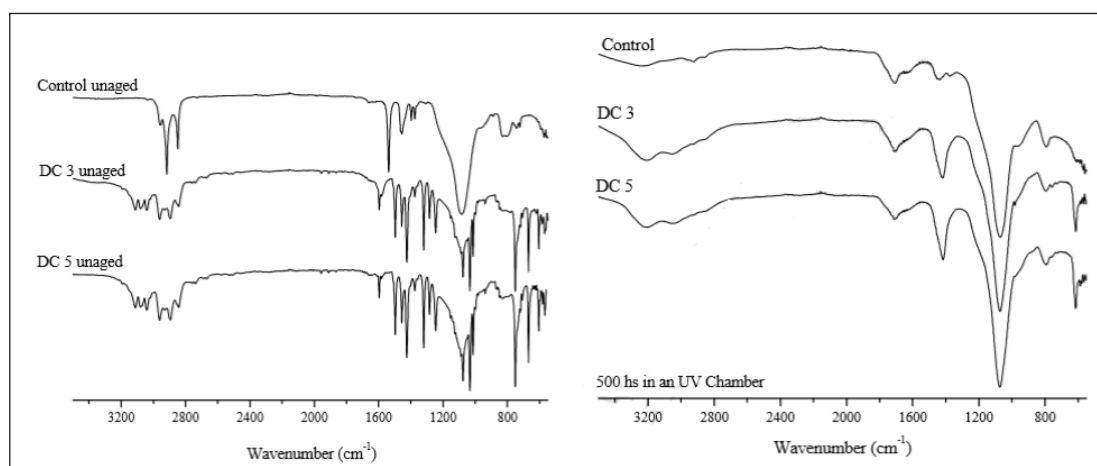
در مقایسه‌ی آمیزه‌های DC با نمونه‌ی شاهد، t_{90} کاهش و افزایش می‌یابد که به معنی شروع زودتر واکنش پخت در نمونه‌های حاوی افزودنی سبز است. در این شرایط، این نمونه‌ها مقادیر CRA کمتری را نشان می‌دهند که آهسته‌تر اتفاق افتادن واکنش را بیان می‌کند. افزودنی سبز در ساختار خود، استعارات روی دارد. بنابراین، اثر کمتری نسبت به ترکیب اسید استعاریک و اکسیدروی موجود در نمونه‌ی شاهد، نشان می‌دهد. این رفتار ممکن است منجر به مقادیر کمتر CRA شود.

در کل، گرانیوی، که متناسب با ML است، تحت تاثیر مقدار افزودنی سبز قرار می‌گیرد. در خصوص نمونه‌ی شاهد و نمونه‌ی DC3، کاهش گرانیوی به علت افزایش برهم‌کنش‌های سیلیکا-سیلیکا و در نتیجه تمایل پرکننده به تشکیل کلوخه (اثر پلین)

استعارات روی واکنش می‌دهد و با آزاد کردن Zn^{2+} ، کمپلکس‌ها با شتاب‌دهنده‌ها را تشکیل می‌دهد. علاوه بر این اسید چرب با گوگرد نیز واکنش می‌دهد. طبق گفته‌ی Yu و همکارانش (۲۰۱۶)، حضور لیگنین (که در فعال‌ساز گرفته شده از نیشکر وجود دارد) ممکن است فرایند پخت را تحت‌تاثیر قرار دهد و چگالی اتصالات عرضی نمونه‌های حاوی این افزودنی را کاهش دهد.

افزودن مستقیم استعارات روی، در افزودنی سبز، می‌تواند بر مشخصات پخت تاثیر منفی بگذارد و در نتیجه چگالی اتصالات عرضی نیز کاهش دهد. در واقع، استعارات روی به عنوان فعال‌ساز اثر کمتری، در مقایسه با سامانه متداول، نشان می‌دهد و این امر، تمایل یون‌های روی (Zn^{2+}) برای تشکیل کمپلکس‌ها با شتاب‌دهنده‌های آلی و در نتیجه فرایند پخت مناسب را کاهش می‌دهد. چگالی اتصالات عرضی کمتر در نمونه‌ی DC3 ممکن است مربوط به حضور لیگنین باشد که اسیدی بوده و با شتاب‌دهنده در طی فرایند پخت واکنش می‌دهد. علاوه بر این لیگنین می‌تواند به علت داشتن اثر رادیکال‌خواری، فرایند پخت را به تاخیر بیندازد، زیرا لیگنین حاوی فنل تاخیرانداز است. در این شرایط چگالی اتصالات عرضی، کمتر از نمونه‌ی شاهد است.

از سوی دیگر با مقایسه‌ی نمونه‌ی DC5 با نمونه‌ی شاهد، نتایج



شکل ۳- طیف ATR-FTIR (a) نمونه‌ی پیر نشده، (b) نمونه‌ی پیر شده به مدت ۵۰۰ ساعت در محفظه‌ی UV

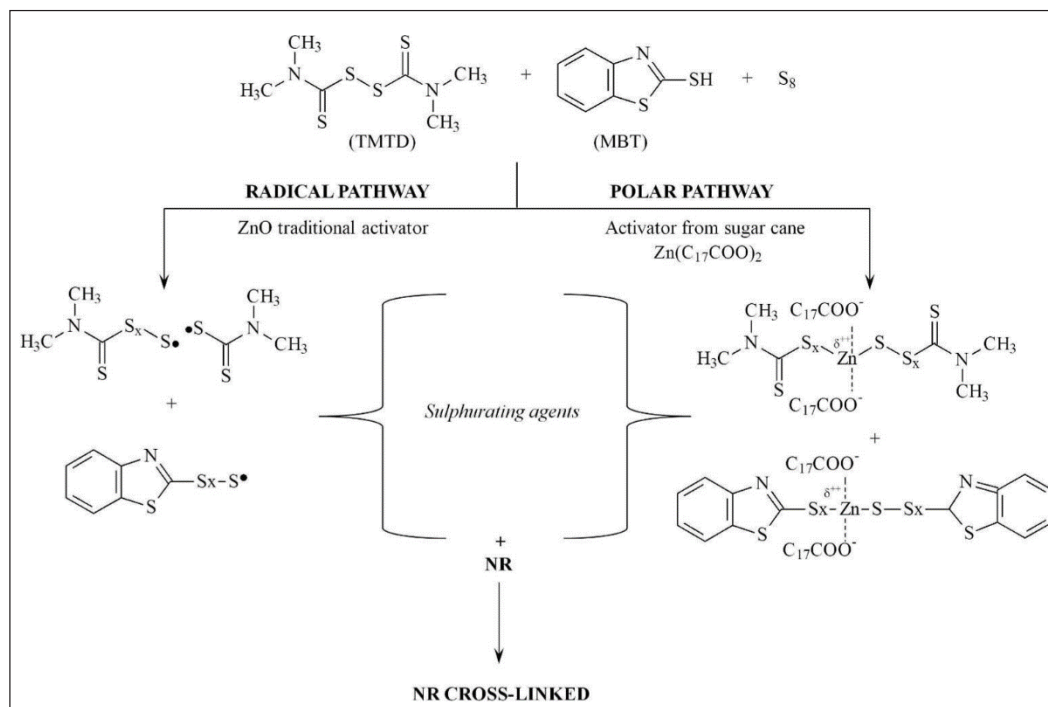
زنجرهای NR قرار دارند، واکنش می‌دهد. از سوی دیگر نمونه‌ی شاهد با ZnO متداول، به علت دشوار بودن واکنش با استعاریک موجود در توده، به صورت رادیکالی وارد واکنش می‌شود. به‌طور کلی، بعد از این، به دلیل اکسایش و پخت، این پیوندهای اولیه شکسته می‌شوند که پیامد آن کمتر بودن مقدار پیوندهای پلی‌سولفیدی در لاستیک پخت شده است. در همین راستا بر طبق نتیجه‌ها FTIR نمونه‌ی حاوی افزودنی سبز در مقایسه با نمونه‌ی شاهد، پیوندهای S-S بیشتری نشان داد که احتمالاً نتیجه‌ی فعالیت افزودنی سبز در فرایند پخت و اکسایش اتصالات اولیه است.

تحلیل گرمایی

نتایج FTIR نشان می‌دهد که جایگزین کردن فعال‌ساز پخت متداول با مواد گرفته شده از منابع تجدیدپذیر منجر به اصلاح ساختار شیمیایی آمیزه پخت شده می‌شود. با تغییر در ساختار شیمیایی، سایر ویژگی‌های پخت از قبیل پایداری گرمایی تغییر

در آمیزه است. هر چقدر پرکننده‌ی کلوخه‌ای شده بیشتر باشد، مقدار کائوچوی محبوس^(۱) در انبوهه‌ها بیشتر بوده که منجر به اثر هیدرودینامیکی بیشتر و کاهش برهم‌کنش پرکننده با بستر لاستیکی می‌شود. این تمایل در ادامه با استفاده از روش‌های میکروسکوپی تحلیل خواهد شد. در مورد DC5 برهم‌کنش پرکننده - بستر لاستیکی افزایش یافته و هیچ کلوخه‌ای مشاهده نمی‌شود. MH که مربوط به سفتی لاستیک پخت شده است می‌تواند با افزایش چگالی اتصالات عرضی تایید گردد. (همان‌طور که در جدول ۴ نیز بحث شد). نمونه‌ی DC5 سفتی بیشتری را در مقایسه با نمونه‌های دیگر نشان می‌دهد که مقادیر MH نیز این امر را تایید می‌کنند.

در شکل ۴ به اختصار طرح ساده‌ای از اثرات افزودنی‌های سبز و متداول بر پخت نمایش داده شده است. در مرحله‌ی اول فعال‌ساز گرفته شده از نیشکر (نمک آلی کربوکسیلات) به راحتی در بستر لاستیکی نفوذ کرده و با مولکول‌های گوگرد و فعال‌ساز که در بین



شکل ۴- طرح ساده‌ی فرایند پخت NR در اثر افزودنی‌های سبز و افزودنی‌های متداول

1. Occluded

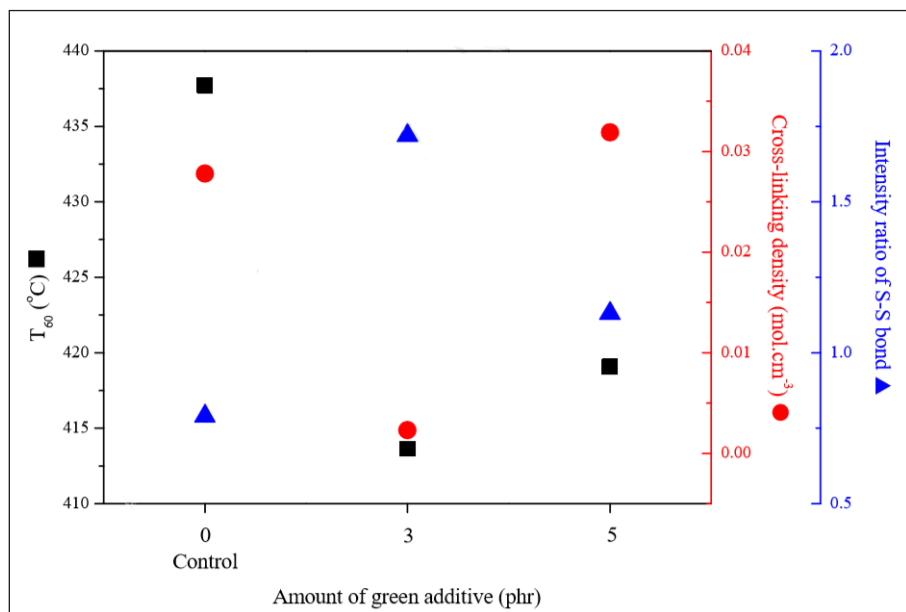
می‌کنند که توسط تحلیل گرموزنسنجی بررسی شده است. نتایج در جدول ۵ نمایش داده شده‌اند. در جدول ۵، T_{10} و T_{40} و T_{60} به ترتیب دماهایی هستند که در آن ۱۰، ۴۰ و ۶۰ درصد افت جرمی رخ داده است و T_{max} حداکثر دمای تخریب است.

جدول ۵ نتایج آزمون گرموزنسنجی

نمونه	T_{10} (°C)	T_{40} (°C)	T_{60} (°C)	T_{max} (°C)	باقیمانده (%)
شاهد	۳۵۲/۳	۳۹۰/۳	۴۳۷/۷	۳۶۷/۳	۳۵/۸
DC3	۳۳۳/۱	۳۷۹/۶	۴۱۳/۶	۳۵۶/۲	۲۸/۶
DC5	۳۳۶/۸	۳۸۰/۷	۴۱۹/۱	۳۶۵/۳	۳۰/۴

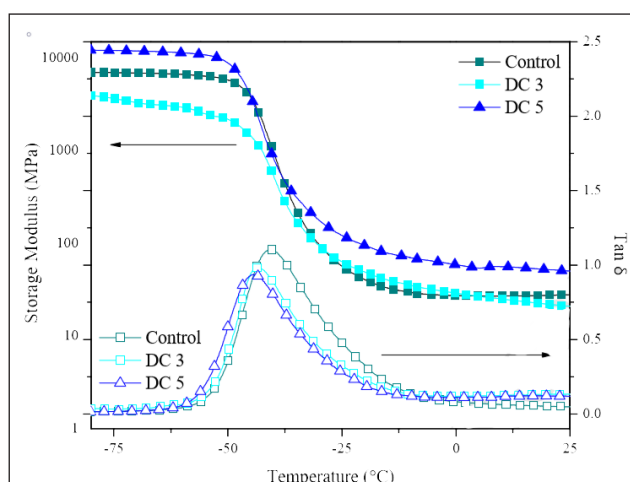
بر طبق نتایج، نمونه‌ی شاهد، DC3 و DC5 به ترتیب افت وزن ۶۴٫۲، ۷۱٫۴ و ۶۹٫۶ را نشان داده‌اند. دماهای (T_{10} ، T_{40} ، T_{60}) نمونه‌های حاوی افزودنی سبز در مقایسه با نمونه‌ی شاهد کمتر بوده که نشان می‌دهد نمونه‌های DC در یک محیط خنثی پایداری گرمایی کمتری دارند. DC مقدار زیادی لیگنین در ساختار خود دارد. طبق گفته‌ی Yu و همکارانش (۲۰۱۶)، لیگنین میتواند پایداری گرمایی آمیزه را در محیط خنثی کاهش دهد، زیرا یک

زیست فراورده‌ی آلی با پایداری گرمایی کمتر است. شکل ۵ ارتباط بین T_{60} ، چگالی اتصالات عرضی و نسبت شدت پیوند S-S را نمایش می‌دهد که تابعی از مقدار DC است و میزان وابستگی آن‌ها را می‌توان از شکل استنباط کرد. شایان ذکر است که T_{40} ، T_{10} و T_{max} رفتاری مشابه T_{60} دارد. بنابراین تعداد کمتر پیوندهای S-S و چگالی اتصالات عرضی کمتر منجر به پایداری گرمایی بیشتر می‌شود. مشاهده می‌شود که نتایج مطابق با نوع فعال‌ساز مصرفی و غلظت آن‌ها در آمیزه متفاوت است. چگالی اتصالات عرضی کمتر در نمونه DC3 شاید به خاطر مقادیر ناکافی روی در مقایسه‌ی با DC5 و نمونه‌ی شاهد باشد. در این شرایط چگالی اتصالات عرضی کمتر از نمونه‌ی شاهد است. از سوی دیگر، هنگامی که نمونه‌ی DC5 با نمونه‌ی شاهد مقایسه می‌شود نتایج مشابه بوده که اثبات می‌کند افزودنی سبز با غلظت ۵ phr به اندازه‌ی روی موثر است. افزودنی سبز با نسبت ۵ phr همان مقدار چگالی اتصالات عرضی را ایجاد می‌کند. هرچند مقدار روی موجود در این فرمول‌بندی، در مقایسه با نمونه‌ی شاهد، ۷۴٫۴٪ کاهش یافته که این نویدبخش آینده‌ی روشن این ماده است.



شکل ۵- رابطه‌ی بین چگالی اتصالات عرضی، نسبت شدت پیوند S-S و T_{60} برحسب مقدار افزودنی سبز موجود در نمونه‌ها.

را در کائوچو افزایش می‌دهد و در اثر هم‌افزایی^(۱) بین دو افزودنی، تاثیر آن افزایش می‌یابد. بعضی از نتایج به وضوح اهمیت این افزودنی را برای شروع واکنش و افزایش آهنگ آن، ثابت می‌کند. در مورد جایگزینی این افزودنی‌ها با مواد دیگر گرفته شده از منابع تجدیدپذیر، مانند نمونه‌های DC، حضور کربوکسیلات روی و اسید استتاریک با نتایج FTIR اثبات شده است، اما بسته به غلظت آن‌ها در آمیزه‌ی لاستیکی می‌توانند به عنوان فعال‌ساز کم‌تاثیر یا ناتوان باشند، همان‌طور که این امر در مورد نمونه‌ی DC3 اتفاق افتاد. در مورد نمونه‌ی DC5، مقدار کربوکسیلات روی و اسید استتاریک احتمالاً به غلظت موجود در نمونه‌ی شاهد نزدیک بوده که منجر به مشاهده‌ی بیشترین چگالی اتصالات عرضی در این نمونه شده و به طور مستقیم سفتی را تحت تاثیر قرار داده است. به علاوه، تحرک مولکولی کائوچو با افزایش مقدار افزودنی سبز کاهش یافته است. این به علت برهم‌کنش بین ذرات و زنجیرهای کائوچو است.



شکل ۶: منحنی‌های مدول ذخیره‌ای و $\tan \delta$ برحسب دما در نمونه‌ها

سفتی مواد متأثر از هر دو عامل پیوندهای شیمیایی بین زنجیرها و گره‌خوردگی مولکولی است که ویژگی‌های فیزیکی را ارتقا می‌بخشد. گره‌خوردگی‌ها وابستگی بیشتری به جنبش مولکولی دارند و با افزایش دما افزایش می‌یابد، در حالی که اتصالات عرضی در مقابل گرما پایدارتر هستند. کاهش سفتی می‌تواند مربوط به

نتایج تورم در حلال (جدول ۴) نشان می‌دهد که DC3 چگالی اتصالات عرضی کمتری در مقایسه با سایر نمونه‌ها دارد. به علت پایداری گرمایی کم و چگالی اتصالات عرضی کم، این نمونه بیشترین کاهش وزن را در آزمون گرم‌ماوزن‌سنجی داشته است. هم‌چنین DC3، کلوخه‌های پرکننده در بستر لاستیکی نشان می‌دهد که با اثر پایین اثبات می‌شود. به عبارت دیگر برهم‌کنش کمتر بین پرکننده و بستر لاستیکی وجود دارد که ممکن است منجر به ایجاد کمترین پایداری گرمایی شده باشد. هم‌چنین این رفتار می‌تواند پیامد اصلاح ساختار شیمیایی، که در نتایج FTIR مشاهده شد، باشد. با وجود این که همه‌ی نمونه‌ها با سامانه پخت متداول سازگار پخت شده‌اند، نمونه‌ی شاهد، اتصالات گوگردی پایداری را در مقایسه با نمونه‌های حاوی افزودنی سبز نشان داد. شکست اتصالات عرضی، پایداری لاستیک را تضعیف می‌کند و امکان تخریب در دماهای کمتر را فراهم می‌سازد. بنابراین با این که نمونه‌ی حاوی افزودنی سبز مقدار پیوندهای S-S بیشتری را نشان می‌دهد، این پیوندها پایداری گرمایی ندارند و امکان دارد این پیوندها تخریب نمونه‌ها را در آزمون TGA تسهیل کنند که به علت عدم پایداری آن‌ها است. به عبارت دیگر، مقادیر بیشتر پیوندهای ناپایدار گرمایی (S-S) موجود در نمونه‌های DC به نحوی تخریب این نمونه‌ها را تحت تاثیر قرار داده است.

منحنی‌های مدول ذخیره‌ای و $\tan \delta$ برحسب دما در شکل ۶ آورده شده‌اند. این روش برای تحلیل سفتی مواد لاستیکی قبل و بعد از دمای گذار شیشه‌ای (Tg) بسیار مفید است.

سفتی آمیزه‌های لاستیکی با چگالی اتصالات عرضی ارتباط دارد. نتایج تورم نمونه‌ها نشان داد که نمونه‌ی DC3 کمترین مقدار چگالی اتصالات عرضی را در بین نمونه‌ها دارد، از این رو این نمونه کمترین مدول ذخیره‌ای را، به ویژه در دماهای کمتر از T_g کائوچوی طبیعی، نشان می‌دهد.

در طول فرایند پخت با استفاده از فعال‌سازهای متداول مانند اکسیدروی و اسیداستتاریک، اسیداستتاریک حلالیت اکسیدروی

1. Synergistic effect

(۲۰۱۴)، ZnO می‌تواند نقش یک پرکننده تقویت‌کننده را داشته باشد. در تحقیق مورد مطالعه، چون اثبات مصرف تمام مقدار ZnO در طول واکنش ممکن نیست، مقداری از آن می‌تواند به عنوان تقویت‌کننده عمل کند و نتایج را تحت تاثیر قرار دهد، حتی با علم بر این که مقدار ZnO موجود در نمونه‌ی شاهد کم است.

تحلیل ریخت‌شناسی

تصاویر SEM نمونه‌ی شاهد و DC3 در شکل ۸ نمایش داده شده‌اند. ابتدا مشاهده می‌شود که مقیاس تصاویر متفاوت هستند. زیرا هدف در این بخش مقایسه‌ی آن‌ها نبود، بلکه بررسی رفتار خوشه‌ای شدن افزودنی سبز بود.

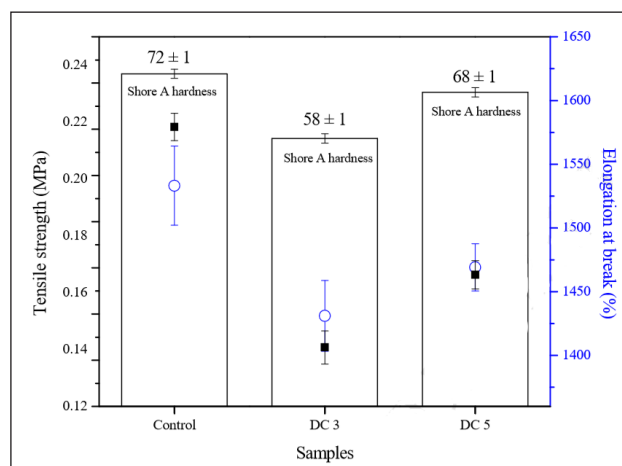
چالش اصلی در تهیه‌ی آمیزه‌های حاوی مواد گرفته شده از سلولز، رسیدن به پراکنش مناسب پرکننده در بستر لاستیکی است، زیرا این مواد تمایل کمی به یکدیگر دارند. سازگاری شیمیایی بین افزودنی سبز و بستر لاستیکی، نقش کلیدی در پراکنش ذرات پرکننده در بستر لاستیکی و چسبندگی بین دو فاز ایفا می‌کند. حضور DC در بستر غیرقطبی، به علت سطح بسیار قطبی آن، می‌تواند منجر به مشکلاتی هم‌چون سازگاری بین سطحی کم، مقاومت/سدرگی کم در برابر آب و تشکیل انبوه‌های ذرات به دلیل ایجاد پیوندهای هیدروژنی شود. این پیوندهای هیدروژنی، عامل تشکیل ساختار رشته‌ای با بلورینگی زیاد در مواد سلولزی است. برخی از روش‌های فیزیکی و شیمیایی برای افزایش پراکنش ذرات این ماده در محیط آب‌گریز مانند اصلاح شیمیایی سطح مواد سلولزی به کار گرفته می‌شوند.

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، اسیداستناریک هم به عنوان فعال‌ساز عمل کرده و هم حلالیت اکسیدروی در کائوچو را افزایش می‌دهد. با استناد به شکل ۸ مشاهده می‌شود که در نمونه‌ی DC3، مقدار اسید موجود در افزودنی سبز احتمالاً برای عملکرد مناسب به عنوان فعال‌ساز کافی نبوده که منجر به چگالی اتصالات عرضی کم در آمیزه می‌شود. هم‌چنین نتوانسته اثری بر حلالیت افزودنی

حضور گره‌خوردگی‌های فیزیکی باشد که در نمونه‌های حاوی افزودنی سبز بیشتر است. با توجه به نتایج $\tan \delta$ برای نمونه‌ی شاهد، DC3 و DC5 مقادیر T_g به ترتیب 40.8°C ، 43.2°C و 44.4°C شد. DC5 کم‌ترین T_g را دارد که می‌تواند نتیجه‌ی برهم‌کنش بیشتر پرکننده-بستر لاستیکی باشد و به فرایند تغییر صورت‌بندی زنجیرها، کمک کند یا مانع آن شود.

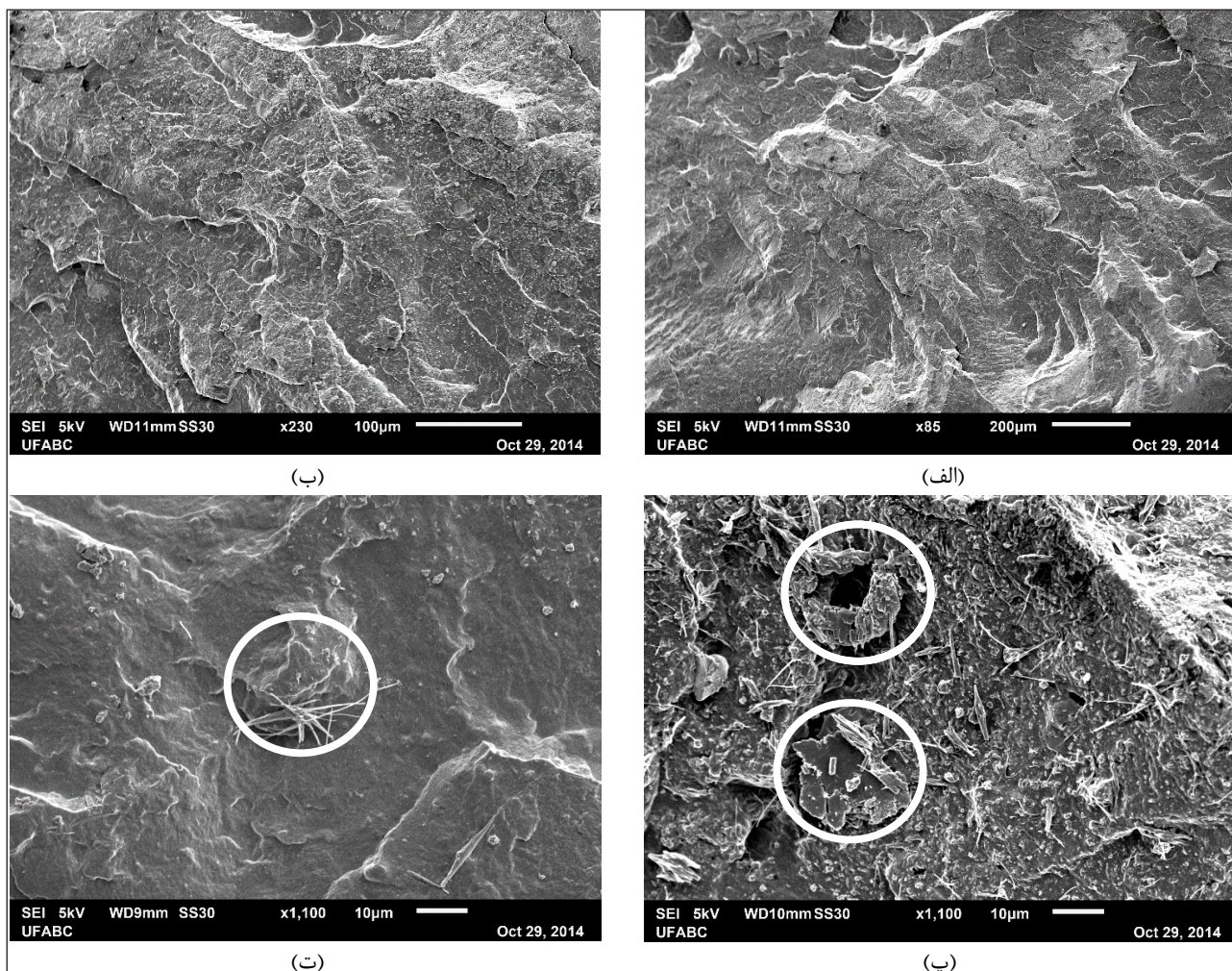
خواص مکانیکی

نتایج آزمون کشش و سختی در شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج سختی نیز رفتاری مشابه MH دارد، به این معنی که نمونه‌ی DC3 کمترین مقدار سختی را نشان می‌دهد. هر دو نتیجه، پیامد سفتی ماده هستند و در این مورد، نتیجه‌ی سفتی، پیامد کلوخه‌ای شدن پرکننده در بستر لاستیکی و چگالی اتصالات عرضی است که به طور مستقیم مقدار MH را تحت تاثیر قرار داده است.



شکل ۷ خواص مکانیکی آمیزه‌ها

در مورد نتایج تنش و افزایش طول (کشامد) در نقطه‌ی پارگی، نمونه‌ی DC3 مجدداً کم‌ترین مقدار را نشان داد که تاییدی بر نتایج MH، چگالی اتصالات عرضی و سختی است. نمونه‌ی شاهد، بیشترین خواص مکانیکی را نشان داد. علاوه بر تمام عواملی که در این باره ذکر شد، این نکته که مقدار ZnO می‌تواند خواص مکانیکی را تحت تاثیر قرار دهد، کاملاً مشخص است. بر طبق گفته‌ی Ikede



شکل ۸- تصاویر SEM نمونه‌ها. (الف) و (ب) نمونه شاهد، (پ) و (ت) نمونه DC3. دایره‌ها در شکل‌های (پ) و (ت) کلوخه‌های DC را نشان می‌دهد.

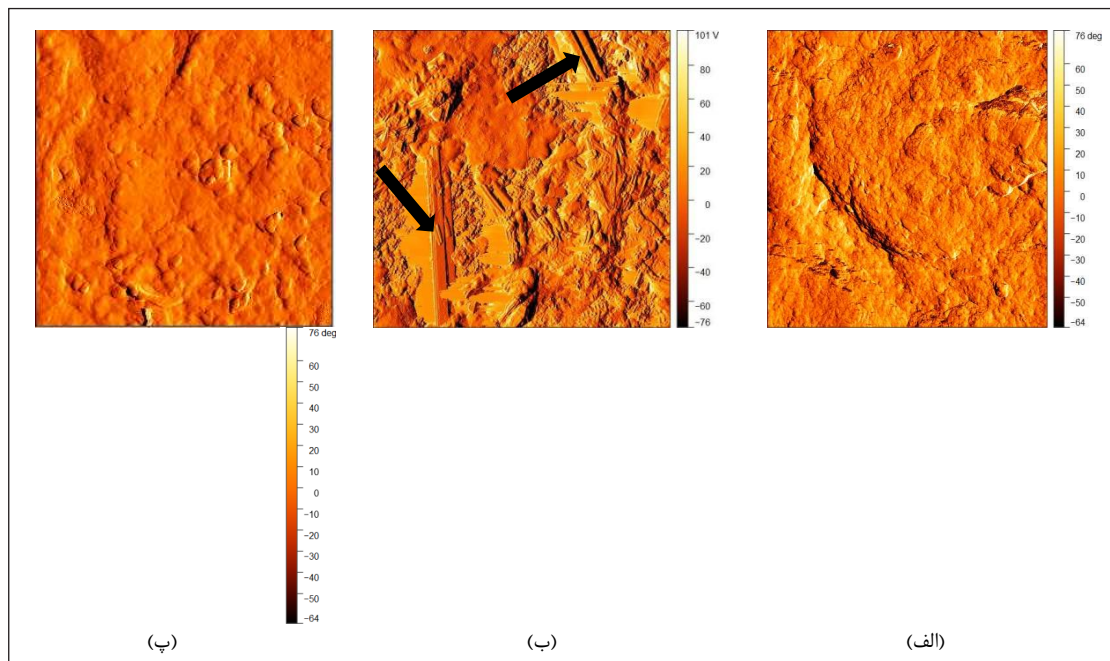
دلایلی که قبلاً اشاره شد، رفتار مشابهی را نشان می‌دهد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که روش‌های ماکروسکوپی مختلف یکدیگر را تایید میکنند.

در شکل ۱۰ نمای کلی اثرات استفاده از افزودنی‌های سبز و متداول پخت نشان داده شده است. تمام مشاهدات در این پژوهش اشاره به این دارد که افزودنی‌های گوناگون بررسی شده قادراند که واکنش پخت را به کلی تغییر دهند و این، پیامد اصلاح ساختار شیمیایی و ریخت‌شناسی فازی ماده‌ی پخت شده‌ی نهایی است. در نتیجه،

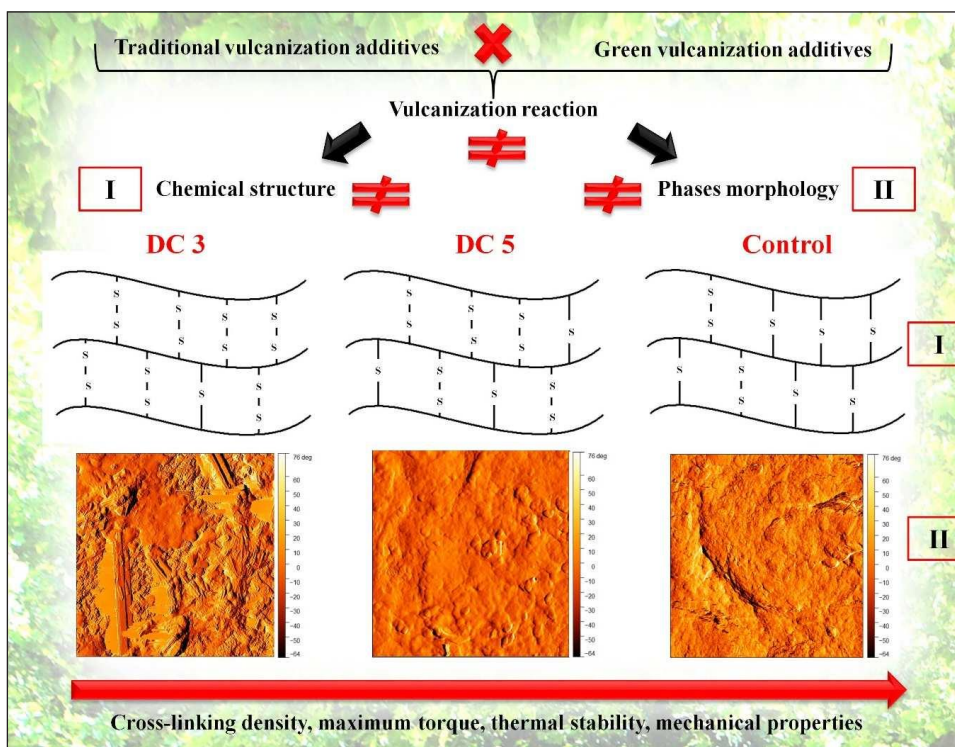
در بستر لاستیکی بگذارند که منجر به کلوخه‌ای شدن DC می‌شود (شکل ۸ (c) و (d)).

تصاویر AFM در شکل ۹ نمایش داده شده‌اند. علی‌رغم مشاهده نشدن کلوخه در نمونه‌ی DC5، کلوخه‌هایی در بستر لاستیکی نمونه‌ی DC3 مشاهده شد که قبلاً در تصاویر SEM نیز مشاهده شد. این امر به خاطر سطح زیاد و برهم‌کنش شدید پیوندهای OH بین بستر لاستیکی و افزودنی سبز است. تصاویر AFM (شکل ۹) و تصاویر SEM (شکل ۸) با وقوع خوشه‌ای شدن به علت همان

این اصلاحات در ساختار آمیزه، تغییراتی در چگالی اتصالات عرضی، حداکثر گشتاور، پایداری گرمایی و خواص مکانیکی به وجود می‌آورد.



شکل ۹- تصاویر AFM نمونه‌ها. (الف) شاهد، (ب) DC 3 و (پ) DC5. قله‌ها کلوخه‌هایی از افزودنی سبز را در بستر لاستیکی نشان می‌دهند



شکل ۱۰- اصلاحات ساختار در نمونه‌ی پخت شده بسته به انتخاب افزودنی پخت سبز یا افزودنی پخت متداول در فرمول‌بندی نمونه‌ها

نتیجه‌گیری

ZnO و استتاریک اسید، مقدار روی مصرفی در فرمول‌بندی را ۷۴/۴ درصد کاهش می‌دهد. این موضوع حائز اهمیت است، چرا که روی یک پسماند آلاینده سمی بوده و برای سلامتی انسان، گیاهان و جانداران دریایی مضر است. بنابراین به منظور کاهش تخریب محیط زیست و کمک به بقای حیات و عدم استفاده از منابع تجدیدنپذیر و کاهش قیمت محصولات لاستیکی در نتیجه‌ی مواد دوست‌دار محیط زیست، استفاده از شیمی سبز و افزودنی‌های گرفته شده از منابع طبیعی اهمیت زیادی دارد.

جایگزینی افزودنی‌های پخت متداول (ZnO و استتاریک اسید) با مواد گرفته شده از سلولز، واکنش پخت آمیزه‌های لاستیکی را تغییر می‌دهد که در پی آن ساختار شیمیایی و ریخت‌شناسی فازی آمیزه نهایی دست‌خوش تغییر می‌گردد. این اصلاحات در ساختار آمیزه، چگالی اتصالات عرضی، حداکثر گشتاور، پایداری گرمایی و خواص مکانیکی را نیز تحت تاثیر قرار داده که نتایج نویدبخشی را در پی دارد. استفاده از فعال‌ساز گرفته شده از نیشکر (افزودنی سبز)، جایگزین

مراجع

- 1- Al-hartomy, O.A., Al-ghamdi, A.A., Al-said, S.A.F., Dishovsky, N., 2014. A comparative study of the phase distribution in carbon-silica hybrid fillers for rubber obtained by different methods. *Materials Sciences and Applications*, v. 5, n. 10, p. 685, 2014685–697.
- 2- Boeriu, C.G., Bravo, D., Gosselink, R.J.A., Van Dam, J.E.G., 2004. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. *Ind. Crops Prod.* 20, 205–218.
- 3- Chan, C.H., Kammer, H.W., Sim, L.H., Karum, M.K., 2013. Blends of epoxidized natural rubber and thermoplastics, in: Popa, G.A. (Ed.), *In: Rubber: Types, properties and use*. Nova Science Publishers, Malaysia, 306–336.
- 4- Coran, A.Y., 1995. Vulcanization: Conventional and dynamic. *Rubber Chem. Technol.* 68, 351–375.
- 5- Dall'Antonia, A.C., Martins, M. a., Moreno, R.M.B., Mattoso, L.H.C., Gonçalves, P.S., Job, A.E., 2009. Caracterização mecânica e térmica da borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600. *Polímeros* 19, 63–71.
- 6- Dasgupta, S., Agrawal, S.L., Bandyopadhyay, S.; Mukhopadhyay, R., Malkani, R.K., Ameta, S.C., 2008. Characterization of eco-friendly processing aids for rubber compounds: Part II. *Polym. Test.* 27, 277–238.
- 7- de Sousa, F.D.B., Scuracchio, C.H., 2012. Vulcanization behavior of NBR with organically modified clay. *J. Elastomers Plast.* 44, 263–272.
- 8- de Sousa, F.D.B., Scuracchio, C.H., 2015. The role of carbon black on devulcanization of natural rubber by microwaves 18, 791–797.
- 9- de Sousa, F.D.B., 2016. Vulcanization of natural rubber: Past, present and future perspectives, in: Hamilton, J.L. (Ed.), *Natural rubber: Properties, behavior and applications*. Nova Science Publishers, New York, 47–88.

- 10- de Sousa, F.D.B., Scuracchio, C.H., Hu, G.H., Hoppe, S., 2017a. Devulcanization of waste tire rubber by microwaves. *Polym. Degrad. Stab.* 138, 169–181.
- 11- de Sousa, F.D.B., Zanchet, A., Scuracchio, C.H., 2017b. Influence of reversion in compounds containing recycled natural rubber : In search of sustainable processing. *J. Appl. Polym. Sci.* 134, 45325.
- 12- Dos Santos, K.A.M., Suarez, P.A.Z., Rubim, J.C., 2005. Photo-degradation of synthetic and natural polyisoprenes at specific UV radiations. *Polym. Degrad. Stab.* 90, 34–43.
- 13- Flory, P.J., 1953. Principles of polymer chemistry, Cornel Uni. ed. New York.
- 14- Freire, C.S.R., Silvestre, A.J.D., Neto, C.P., Gandini, A., Martin, L., Mondragon, I., 2008. Composites based on acylated cellulose fibers and low-density polyethylene: Effect of the fiber content, degree of substitution and fatty acid chain length on final properties. *Compos. Sci. Technol.* 68, 3358–3364.
- 15- Garcia, P.S., de Sousa, F.D.B., de Lima, J.A., Cruz, S.A., Scuracchio, C.H., 2015. Devulcanization of ground tire rubber: physical and chemical changes after different microwave exposure times. *Express Polym. Lett.* 9, 1–21.
- 16- Gualtieri, M., Andrioletti, M., Vismara, C., Milani, M., Camatini, M., 2005. Toxicity of tire debris leachates. *Environ. Int.* 31, 723–730.
- 17- Gujell, A.A., Bandeira, M., Veiga, V.D., Giovanela, M., Carli, L.N., Brandalise, R.N., Crespo, J.S., 2014a. Development of bus body rubber profiles with additives from renewable sources: Part I – Additives characterization and processing and cure properties of elastomeric compositions. *Mater. Des.* 53, 1112–1118.
- 18- Gujell, A.A., Bandeira, M., Giovanela, M., Carli, L.N., Brandalise, R.N., Crespo, J.S., 2014b. Development of bus body rubber profiles with additives from renewable sources: Part II – Chemical , physical–mechanical and aging characterization of elastomeric compositions. *Mater. Des.* 53, 1119–1123.
- 19- Heideman, G., Noordermeer, J.W.M., Datta, R.N., van Baarle, B., 2006. Various ways to reduce zinc oxide levels in S-SBR rubber compounds. *Macromol. Symp* 245–246, 657–667.
- 20- Helaly, F.M., El Sabbagh S.H., El Kinawy, O.S., El Sawy, S.M., 2011. Effect of synthesized zinc stearate on the properties of natural rubber vulcanizates in the absence and presence of some fillers. *Mater. Des.* 32, 2835 – 2843.
- 21- Henning, S.K., 2007. Reduced zinc loading: using zinc monomethacrylate to activate accelerated sulfur vulcanization. Cray Valley USA: Cleveland, 2007.
- 22- Hirayama, D., Saron, C., 2012. Chemical modifications in styrene-butadiene rubber after microwave devulcanization. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 3975–3980.
- 23- Hubbe, A.M., Rojas, O.J., Lucia, L.A., Sain, M., 2008. Cellulosic nanocomposites: a review. *BioResources* 3, 929–980.

- 24- Kohjiya, S., Ikeda, Y. (Eds.), 2014. Chemistry, manufacture and applications of natural rubber. Elsevier.
- 25- Jiang, G., Zhao, S., Li, W., Luo, J., Wang, Y., Zhou, Q., Zhang, C., 2011. Microbial desulfurization of SBR ground rubber by *Sphingomonas* sp. and its utilization as filler in NR compounds. *Polym. Adv. Technol.* 22, 2344–2351.
- 26- Kleps, T., Piaskiewicz, M., Parasiewicz, W., 2000. Use of thermogravimetry in the study of rubber devulcanization. *J. Therm. Anal. Calorim.* 60, 271–277.
- 27- Kraus, G., 1963. Swelling of filler-reinforced vulcanizates. *J. Appl. Polym. Sci.* 7, 861–871.
- 28- Lenardão, E.J., Freitag, R.A., Dabdoub, M.J., Batista, A.C.F., Silveira, C.C., 2003. “Green chemistry” - Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Quim. Nova* 26, 123–129.
- 29- Li, F., Hanson, M.V., Larock, R.C., 2001. Soybean oil–divinylbenzene thermosetting polymers: synthesis, structure, properties and their relationships. *Polymer.* 42, 1567–1579.
- 30- Mark, J.E., 1999. *Polymer data handbook*, second ed. Oxford University Press, New York.
- 31- Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J., 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews. Chem. Soc. Rev.* 40, 3941–3994.
- 32- Moresco, S., Giovanela, M., Carli, L.N., Crespo, J.S., 2015. Development of passenger tire treads: Reduction in zinc content and utilization of a bio-based lubricant. *J. Clean. Prod.* v. 117, p. 199–206, 2016
- 33- Nando, G.B., De, S.K., 1980. Effect of lignin on the network structure and properties of natural rubber mixes vulcanized by conventional, semiefficient and efficient vulcanization systems. *J. Appl. Polym. Sci.* 25, 1249–1252. doi:10.1002/app.1980.070250625
- 34- Nelson, S.M., Mueller, G., Hemphill, D.C., 1994. Identification of tire leachate toxicants and a risk assessment of water quality effects using tire reefs in canals. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 52, 574–581.
- 35- Pastore, T.C.M., de Oliveira, C.C.K., Rubim, J.C., Santos, K.O., 2008. Effect of artificial weathering on tropical woods monitored by infrared spectroscopy (DRIFT). *Quimica Nova*, 31(8), 2071–2075.
- 36- Payne, A.R., 1962. The dynamic properties of carbon black loaded natural rubber vulcanizates. Part II. *J. Appl. Polym. Sci.* 6, 368–372, 1962.
- 37- Payne, A.R.; Whittaker, R.E., 1971. Low strain dynamic properties of filled rubbers. *Rubber chemistry and technology*, 44, n. 2, 440–478, 1971
- 38- Pysklo, L.; Pawlovski, P.; Parasiewicz, W., 2007. Study on reduction of zinc oxide level in rubber compounds part I. *KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe* 60, 548–553.
- 39- des Santos, M.L., de Lima, O.J., Nassar, E.J., Ciuffi, K.J., Calefi, P.S., 2011. Study of the storage conditions of

the sugarcane bagasse through thermal analysis. *Quim. Nova* 34, 507–511.

- 40- da Silva, E.J., Marques, M.L., Velasco, F.G., Fornari Junior, C.C.M., Luzardo, F.H.M., 2015. Degradação da fibra de coco imersa em soluções alcalinas de cimento e NaOH. *Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambient.* 19, 981–988.
- 41- Weber, T., Zanchet, A., Brandalise, R.N., Crespo, J.S., Nunes, R.C.R., 2008. Grinding and Characterization of Scrap Rubbers Powders. *J. Elastomers Plast.* 40, 147–159.
- 42- Yu, P., He, H., Jia, Y., Tian, S., Chen, J., Jia, D., Luo, Y., 2016. A comprehensive study on lignin as a green alternative of silica in natural rubber composites. *Polym. Test.* 54, 176–185.
- 43- Zanchet, A., Weber, T., Carli, L.N., Giovanella, M., Crespo, J.S., Scuracchio, C.H., Nunes, R.C.R., 2009. Characterization of microwave-devulcanized composites of ground SBR scraps. *J. Elastomers Plast.* 41, 497–507.
- 44- Zanchet, A., Carli, L.N., Giovanella, M., Brandalise, R.N., Crespo, J.S., 2012. Use of styrene butadiene rubber industrial waste devulcanized by microwave in rubber composites for automotive application. *Mater. Des.* 39, 437–443.
- 45- Zanchet, A., Garcia, P.S., Nunes, R.C.R., Crespo, J.S., Scuracchio, C.H., 2016. Sustainable natural rubber compounds: Naphthenic oil exchange for another alternative from renewable source. *Int. Ref. J. Eng. Sci.* 4, 10–19.

A ctivator from sugar cane as a green alternative to conventional vulcanization Additives

F. Khodkar^{1,*}, M. Safari²

1. Ph.D. Head of R&D Unit - Materials and Mixtures of Iran Yasa Tire & Rubber Company,tehran,iran
2. Masters. Islamic Azad University - Science and Research Branch, tehran,iran

*Corresponding author Email: f.khodkar@gmail.com

Abstract: Activators are essential additives in the production of industrially viable elastomeric compounds. However, zinc oxide, the most widely used along with stearic acid, produces environmental damage due to tire wear; as a consequence, the powdered compound is released into the environment. For this reason, there is an intense search for additives from renewable sources that are sustainable, cheaper and eco-friendly. This work brings about the use of a new material from sugar cane as an alternative activator in the vulcanization of natural rubber. The replacement of conventional vulcanization additives (ZnO and stearic acid) by another option of cellulosic origin changes the vulcanization reaction of the elastomeric compounds, which consequently modifies the chemical structure and phase morphologies of the final compounds. These modifications in the structure of the compounds influenced changes in the cross-linking density, maximum torque, thermal stability and the mechanical properties. These changes showed very promising results. Both the favorable results obtained and the considerable reduction of zinc content (74.4%) used in the compounds, with similar results compared to the standard sample, highlight the possibility of changing conventional activators such as zinc oxide to a green option from sugar cane.

Keywords: natural rubber, sustainability, conventional additives, green additive, sugar cane