

مروری بر روش‌های تولید، کاربردها و مشخصات فنی سیلیکا

An overview of production methods, applications and technical specifications of silica

چکیده:

استفاده از سیلیکا (رسوبی و دودی)، به‌عنوان پرکننده تقویتی در صنعت لاستیک- به‌ویژه صنعت تایر- پیشرفت قابل توجهی داشته است. اصولاً استفاده از سیلیکا، نسبت به دوده، مقاومت غلتشی تایر را تا حدود ۲۰ درصد کاهش می‌دهد. با فرض اینکه تایر تحت فشار صحیح و مناسب قرار گرفته و با سرعت‌های متفاوت در حرکت باشد، کاهش ۲۰ درصد در مقاومت غلتشی تقریباً معادل ۳ تا ۴ درصد ذخیره سوخت مصرفی وسیله نقلیه است. جایگزینی دوده با سیلیکا در تایرهای سواری علاوه بر کاهش مقاومت غلتشی، باعث بهبود استحکام کششی تایرها (ترد تایر) در شرایط مطلوب شده است. علاوه بر آن، سیلیکا در فصل زمستان برای تایرها مزیت‌های بسیاری دارد و آمیزه‌هایی که با سیلیکا تقویت می‌شوند، اغلب در دمای کم، نرم و انعطاف‌پذیرتر می‌شوند که این مورد موجب ترمزگیری و چنگ‌زنی مطلوب‌تری می‌شود. مشکل اصلی سیلیکا به نیروهای بین‌مولکولی شدید آن مربوط می‌شود که پراکنش مطلوب ذره‌های آن را در بستر آمیزه دشوار می‌سازد. سطح سیلیکا به‌دلیل وجود تعدادی گروه‌های سیلانول (Si-OH)، آبدوست است. ماهیت آبدوستی سطح سیلیکا و تمایل آن برای تشکیل پیوندهای هیدورژنی منجر به تمایل بسیار زیاد آن به برهمکنش پرکننده- پرکننده و جلوگیری از پراکنش مناسب و یکنواخت در حین اختلاط می‌شود. در نتیجه، غالباً ویژگی‌های نامطلوب ولکانشی را به‌دنبال دارد. این مشکل را می‌توان با استفاده از عامل‌های پیونددهنده سیلان‌دار که قابلیت واکنش شیمیایی با سیلیکا و کائوچو را در طول مراحل اختلاط و ولکانش دارند، برطرف ساخت.

واژه‌های کلیدی: سیلیکا، تایر، روش‌های تولید، عامل پیونددهنده سیلان‌دار

نوع مقاله: پژوهشی

پروانه مسعودی^{۱*}، مهرداد کریمیان پورگروسی^۲

- ۱- کارشناس ارشد، کارشناس پژوهش و فناوری، شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک، تهران، ایران، شماره تماس: ۰۹۱۲۰۴۴۸۳۹۴
- ۲- کارشناس ارشد، مدیرخدمات فنی و مهندسی، شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک، تهران، ایران، شماره تماس: ۰۹۱۲۴۳۷۶۳۰۲

* عهده دار مکاتبات:

1-parvane.masoudi@yahoo.com

2-m_karimian_71@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۶/۰۴

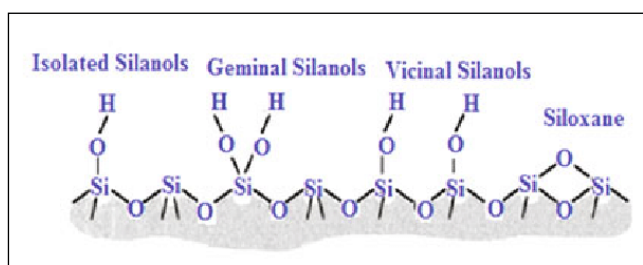
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۶/۰۵

مقدمه

امروزه، فرآورده‌های لاستیکی به دلیل کاربردهای بسیار زیاد و در عین حال مهمی که دارند، به طرز چشم‌گیری در زندگی روزمره مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین تقویت کائوچوها با استفاده از پرکننده‌ها از اهمیت علمی و فنی بالایی برخوردار است؛ زیرا باعث بهبود عملکرد فرآورده‌ها می‌شود و از این رو، موضوع بسیاری از پژوهش‌ها را به خود اختصاص داده است. پیشرفت پرکننده‌های تقویتی برای تایرها که امروزه بیشترین مصرف کائوچو را در سراسر دنیا از آن خود ساخته‌اند، یک مثال کاملاً روشن است. سیلیکا قابلیت بهبود مدول، استحکام کششی، مقاومت سایشی، مقاومت لغزشی و دیگر ویژگی‌های فیزیکی را به همراه دارد. در بین انواع مختلف سیلیکا، سیلیکای رسوبی و دودی می‌توانند به‌طور قابل توجهی در عملکرد لاستیک نقش داشته و در بسیاری از کاربردها مزایای منحصر به فردی ارائه کنند. با توجه به مساحت زیاد سطح و طبیعت شیمیایی، سیلیس آمورف مصنوعی پتانسیل تقویت‌کنندگی بسیار خوبی را فراهم می‌کند و شما را قادر می‌سازد مواد لاستیکی رنگی یا شفاف را با استحکام و دوام بالا همراه کنید. همچنین در بعضی از کاربردها، اتصال لاستیک به سیم‌های فلزی یا قطعات فلزی از اهمیت اساسی برخوردار است که استفاده از سیلیس به طور قابل توجهی توانایی اتصال را بهبود می‌بخشد. علاوه بر این، اصولاً تاثیر تقویت‌شده با سیلیکا، از نظر اقتصادی مقرون به صرفه‌تر است؛ زیرا این تایرها مصرف سوخت خودروها را کاهش می‌دهند. با این وجود، دشواری‌های بسیاری به دلیل خصلت شیمیایی سطح این پرکننده و قابلیت ضعیف آن برای برهمکنش با کائوچوها پیش می‌آید. به هر حال، وضعیت کنونی نشان می‌دهد که عوامل پیونددهنده سیلان‌دار می‌توانند بر این مسأله چیره شوند و به همین دلیل است که عموماً در صنعت لاستیک مورد استفاده قرار می‌گیرند. علاوه بر سیلان، به کارگیری کائوچوهای قطبی برای بهبود هرچه بیشتر بازدهی تقویت‌کنندگی سیلیکا نیز بسیار مورد توجه است [۱].

طبقه‌بندی پرکننده‌ها

به طور کلی، پرکننده‌ها به صورت پرکننده‌های سیاه و غیرسیاه طبقه‌بندی می‌شوند. در گروه پرکننده‌های با رنگ روشن، ترکیب شیمیایی آن‌ها اصولاً مبنای طبقه‌بندی آن‌ها قرار می‌گیرد. برای مثال سیلیکای کلئیدی، سیلیکات آلومینیوم و کلسیم، ژل آلومینیوم، کائولین، سیلیکا، تالک، کربنات کلسیم، اکسید فلزی شبیه اکسیدروی و کربنات‌های فلزی می‌توانند در فهرست یک لیست باشند. در هر طبقه از پرکننده‌ها، درجه‌های مختلف فعالیت وجود دارد. اساساً بیشتر دوده‌ها، سیلیکای کلئیدی و بیشتر سیلیکات‌ها با اندازه ذره‌های کوچک متعلق به پرکننده‌های با فعالیت متوسط و بالا هستند، در حالی که کربنات کلسیم به پرکننده‌های غیرفعال تعلق دارد [۲]. شکل ۱ شیمی سطح سیلیکای رسوب‌کرده را نشان می‌دهد. سطح ذره‌ها یا انبوهه‌های^(۱) سیلیکا توسط گروه‌های سیلانول (Si-OH) پوشیده شده است که هم بسیار قطبی و هم از نظر شیمیایی شدیداً فعال هستند. این ویژگی اصولاً منجر به سازگاری بسیار کم آن‌ها با کائوچوها و در نهایت برهمکنش ضعیف میان پرکننده - کائوچو می‌شود. در نتیجه، با در نظر گرفتن عوامل پیونددهنده، ویژگی‌های کائوچوی پر شده از سیلیکا مانند ویژگی‌های فیزیکی/ مکانیکی یا ویژگی‌های کشسانی را می‌توان بهبود بخشید [۳ و ۴].



شکل ۱ ساختار شیمیایی سطح سیلیکا در سه حالت مختلف از گروه‌های سیلانول: دوتایی، مجزا و مجاور [۳]

پرکننده‌های غیرسیاه فعال

سیلیکاهای خالص نماینده پرکننده‌های خیلی فعال هستند. با

1. Aggregates

مساحت سطح ویژه بی نظیر این پرکننده، محصول ولکانیزه شده‌ای به دست می‌آید که در مقایسه با دوده‌های تقویت کننده، استحکام کششی و مقاومت پارگی تقریباً معادلی (با دوده) نشان می‌دهد. در حالی که مقاومت سایشی آن حدود ۱۵ تا ۲۰ درصد کمتر (از دوده) است. مقادیر کرنش و سختی نیز معمولاً کمتر هستند. از طرف دیگر، رفتار الکتریکی فرآورده‌های تهیه شده با سیلیکاها تا اندازه‌ای بهتر است. سیلیکاها با بالاترین فعالیت، به خاطر مساحت سطح بزرگشان، آمیزه‌هایی با گرانروی بالا به دست می‌دهند که فرآیندپذیری را مشکل تر می‌کند، این عیب با مصرف فعال کننده‌های پرکننده تعدیل و تنظیم می‌شود [۲].

ساختمان: برای توصیف صفات اختصاصی پرکننده‌های سیلیکا، اندازه تکی ذرها و مساحت سطح ویژه آن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. کوچک‌ترین ذره‌های پرکننده که به طور فیزیکی به تنهایی قابل رؤیت هستند، ذره‌های اولیه^(۱) نامیده می‌شوند. برای سیلیکای دودی^(۲) قطر ذرها حدود ۱۵ میکرومتر و برای سیلیکای رسوبی حدود ۱۵ تا ۲۰ میکرومتر است. نیروهای سطحی ذره‌های اولیه کوچک آنقدر قوی هستند که هزاران گلوله یا کلوخه^(۳) را تشکیل می‌دهند و ذره‌های ثانویه نامیده می‌شود. هیچ شیوه اختلاط شناخته شده‌ای وجود ندارد که آنقدر توسعه یافته باشد که بتواند نیروهای برشی^(۴) کافی و لازم را برای تخریب ساختمان نوع دوم و پخش ذره‌های اولیه پرکننده در کائوچو اعمال کند. ذره‌های ثانویه پرکننده‌های سیلیکا توده‌های دیگری نیز تشکیل می‌دهند که ساختمان‌های شبکه‌ای یا زنجیرمانند دارند و ساختمان‌های نوع سوم نامیده می‌شوند. اگرچه ساختمان‌های نوع سوم نسبتاً پایدار هستند، ولی کم‌وبیش به واسطه نیروهای برشی در طی فرآیند اختلاط شکسته می‌شوند. این امر بدین معناست که با افزایش نیروهای برشی در طی فرآیند اختلاط، یکسان شدن توزیع پرکننده در آمیزه بهبود می‌یابد. به واسطه نیروهای برشی بالا در آمیزه‌های بدون نرم کننده و بر پایه پلیمرهای با مونی ویسکوزیته بالا، پخش خوب پرکننده در این گونه آمیزه‌ها حاصل می‌شود.

جذب سطحی پرکننده‌ها: سیلیکاها دارای ویژگی سطحی شدیداً قطبی هستند. مراکز این قطبیت اغلب گروه‌های هیدروکسیل متصل شده به سیلیکون می‌باشند. فعالیت سطح باعث جذب مواد خارجی روی سطح‌های پرکننده می‌شود تا آنکه سطح‌های کاملاً سیر شوند. این رفتار پرکننده و اثر آن روی کائوچو ممکن است به شدت از قطبی بودن و فرآیند جذب سطحی متأثر شود. سطح پرکننده قادر به جذب سطحی نه تنها آب بلکه ترکیبات دیگر به ویژه بازهاست. اگر در آمیزه‌های شامل سیلیکا از شتاب‌دهنده‌های بازی نظیر DPG یا DOTG استفاده شده باشد، مقدار قابل توجهی از شتاب‌دهنده به وسیله پرکننده جذب می‌شود و در نتیجه به صورت شتاب‌دهنده ولکانش در دسترس آمیزه نیست. در این گونه آمیزه‌ها لازم است برای جبران پدیده اشاره شده از میزان بیشتری افزودنی‌های بازی استفاده شود، مگر اینکه تدابیر دیگری اندیشیده شده باشد. در جذب سطحی، حضور آب نسبت به سایر ترکیبات ترجیح داده می‌شود. اگر یک پرکننده در طی انبار شدن مقادیر اضافی آب جذب کند، شتاب‌دهنده‌های بازی کمتری با آن پیوند می‌دهند و در نتیجه مقدار بیشتری شتاب‌دهنده، برای فرآیند ولکانش قابل دسترس است. از این رو، در حضور مقادیر بیشتر رطوبت ولکانش سریع‌تری رخ می‌دهد. در طی ولکانش با TMTD یا پراکسیدها، این نوع پدیده جذب اتفاق نمی‌افتد [۲].

فعالیت پرکننده: پرکننده‌های سیلیکایی نه تنها می‌توانند با شتاب‌دهنده‌ها یا آب دارای واکنش متقابل باشند، بلکه با پلیمرها نیز این اثر متقابل را دارند. در نتیجه، با افزایش مقدار پرکننده، یا افزایش فعالیت نسبی پرکننده، گرانروی آمیزه افزایش می‌یابد و باعث مشکل‌تر شدن فرآیندپذیری آن نیز می‌شود. هرچقدر که اثر متقابل پرکننده-پلیمر کاهش یابد، گرانروی آمیزه نیز کم خواهد شد [۲].

سیلیکا

سیلیکا شامل مجموعه‌ای از ذرات دی اکسید سیلیسیوم با

سیلیکای رسوبی

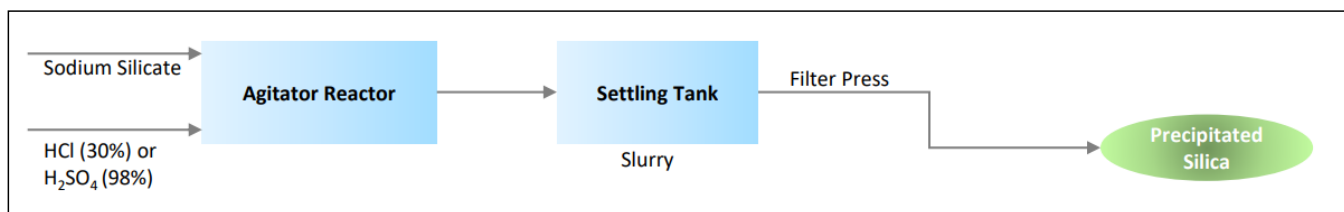
سیلیکای رسوبی به‌عنوان یک افزودنی مؤثر کاربرد مهمی در لاستیک (تایر، کفش و ...) دارد و به‌عنوان یک عامل آنتی‌کیک و غلیظ‌کننده در مواد غذایی و دارویی، ماده تمیزکننده در خمیردندان، اصلاح‌کننده جریان و عوامل آنتی‌فوم استفاده می‌شود. این ماده عمدتاً از طریق اصلاح سیلیکات سدیم با اسید معدنی، یا هیدروکلریک اسید (HCl) یا سولفوریک اسید (H_2SO_4)، تولید می‌شود. نمودار بلوکی فرآیند در شکل ۲ آورده شده است:

یک جایگزین سبزتر برای تولید سیلیکای رسوبی، استخراج آن از خاکستر پوسته برنج است. در این فرآیند از پوسته برنج، به‌عنوان ماده اولیه اصلی، استفاده می‌شود. نمودار بلوک فرآیند در شکل ۳ آورده شده است:

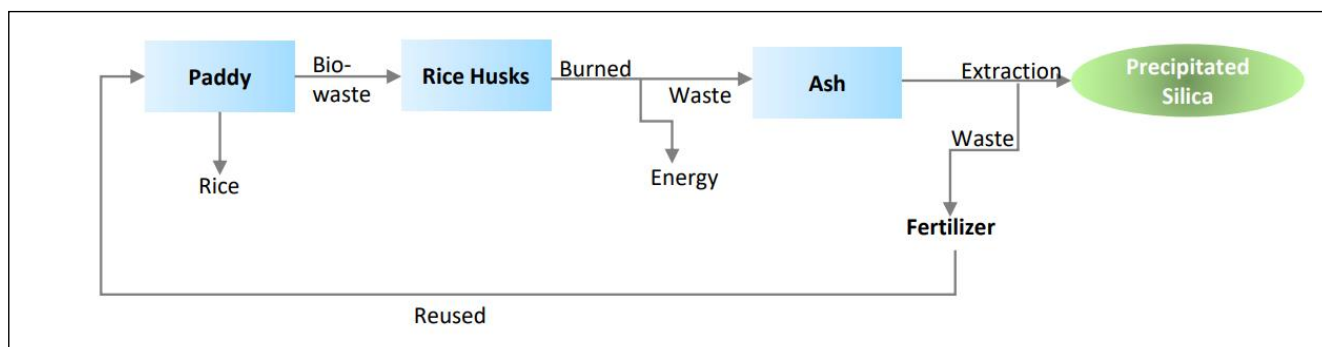
فرمول مولکولی SiO_2 می‌باشد که از طریق پیوندهای کوالانسی و هیدروژنی به هم متصل می‌شوند و ذرات بزرگ‌تری را تشکیل می‌دهند. ذرات سیلیکا در مقیاس نانو و میکرو تولید می‌شوند. مزیت اصلی نانو سیلیکا در مقایسه با میکرو سیلیکا، مساحت بیشتر آن است که باعث می‌شود در بسترهای مورد استفاده برهمکنش بیشتری از خود نشان دهد.

انواع سیلیکا و روش تولید

انواع سیلیکا با کاربرد در صنعت لاستیک، پلاستیک، جوهر و پوشش، برق و الکترونیک، کشاورزی و خوراک، غذا و آشامیدنی، مراقبت شخصی و ... وجود دارد: رسوبی (Precipitated)، دودی (Fumed)، ذوب شده (Fused)، سیلیکاژل (Silica Gel)، کلئیدی (Colloidal) [۵].



شکل ۲ نمودار بلوکی فرآیند تولید سیلیکای رسوبی از طریق اصلاح سیلیکات سدیم با اسید معدنی، یا هیدروکلریک اسید (HCl) یا سولفوریک اسید (H_2SO_4) [۵].



شکل ۳ نمودار بلوکی فرآیند تولید سیلیکای رسوبی از خاکستر پوسته برنج [۵]

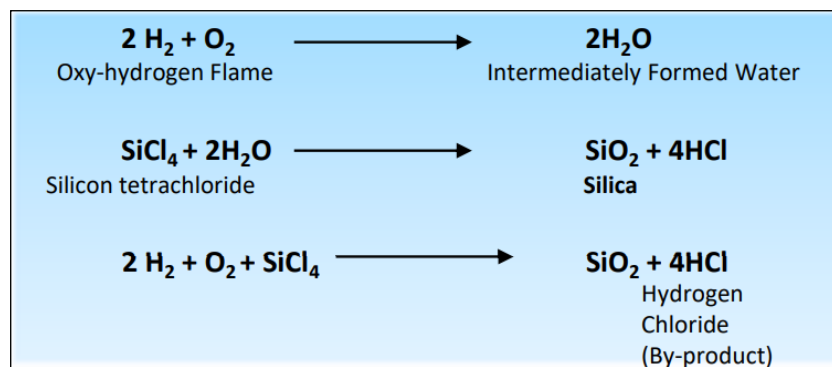
سیلیکای دودی

HDK هستند.

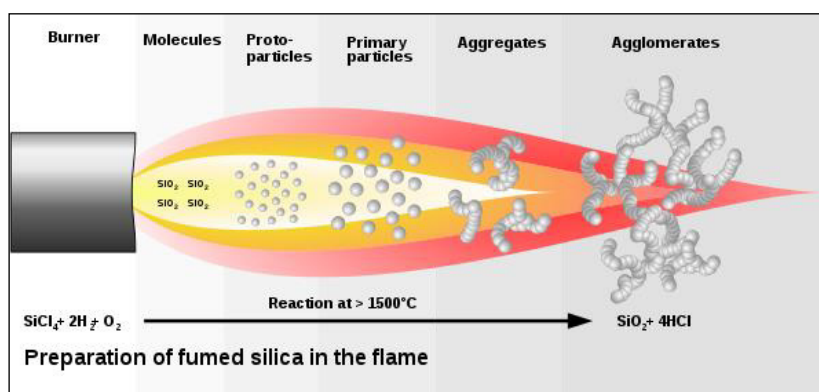
سیلیکای پایروژنیک یا دودی از فاز بخار سیلیکون تتراکلراید در اثر واکنش یا سوزانده شدن با اکسیژن و هیدروژن در ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به دست می‌آید (شکل ۵). این نوع سیلیکا به‌عنوان یک پرکننده تقویت‌کننده و مهم عمده‌تاً در لاستیک سیلیکونی و گاهی در لاستیک یورتانی به کار گرفته می‌شود. سطح ذرات این نوع سیلیکا که در سال ۱۹۵۰ و به‌شيوه فوق ساخته (سنتز) شد و به نام‌های "سیلیکوکلوکروم" و "تری کلروسیلان" نیز خوانده می‌شود، در مقایسه با سیلیکاهای رسوبی، دارای مقدار خیلی کمتری گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد. سیلیکاهای رسوبی (مانند کلسیم سیلیکات) که در سال ۱۹۳۹ و از طریق رسوب دادن محلول سدیم سیلیکات و کلسیم کلراید در محیط آبی به دست آمدند، دارای

سیلیس دودی کاربرد عمده‌ای در سیلانت‌های سیلیکونی و لاستیک دارد و به‌عنوان اصلاح‌کننده گرانبوی در رنگ‌ها و پوشش‌ها، ماده ساینده در خمیردندان‌ها و همچنین ماده سیقل‌دهنده محصولات الکترونیکی و غیره شناخته می‌شود [۴]. سیلیکای دودی یا پایروژنیک^(۱)، عمده‌تاً از طریق آبکافت (هیدرولیز) شعله پیوسته سیلیکون تتراکلراید (SiCl_4) تولید می‌شود. واکنش‌های شیمیایی درگیر در فرایند به شرح شکل ۴ است:

و Evonik Industries AG، Cabot Corporation و Wacker Chemie AG بهترین تولیدکنندگان جهانی سیلیکای رسوبی به ترتیب با نام‌های تجاری AEROSIL، CAB-O-SIL و



شکل ۴ واکنش‌های شیمیایی درگیر در تولید سیلیکای دودی از طریق هیدرولیز شعله پیوسته سیلیکون تتراکلراید (SiCl_4) [۵]



شکل ۵ شماتیک فرآیند تولید سیلیکای دودی در شعله [۶]

تولید می‌شود. نمودار بلوکی فرآیند در شکل ۶ آورده شده است. QINGDAO MAKLL GROUP، W. R. Grace & Co.-Conn و PQ Corporation تولیدکنندگان اصلی ژل سیلیکا در بازار جهانی هستند [۵].

سیلیکا ژل شبکه‌ای سه بعدی و جامد است که براساس فرآیند آماده‌سازی می‌تواند به سه دسته تقسیم شود:

- آکواژل: حفره‌های پر شده از آب
- زروژل: زدودن فاز آبی در حفره‌ها به وسیله تبخیر
- آئروژل: زدودن فاز آبی در حفره‌ها به وسیله فرآیند فوق بحرانی

سیلیکای ذوبی

سیلیس ذوب شده با گداختن (fusing) کوارتز با خلوص بالا یا سیلیکون دی اکسید حاوی مواد معدنی مانند SiCl_4 با استفاده از منابع گرمایی مختلف با کارایی بالا تولید می‌شود.

سیلیس ذوب شده دارای مقاومت بالایی در برابر مواد شیمیایی، مقاومت حرارتی استثنایی، انبساط حرارتی کم است و در سرتاسر محدوده طیف گسترده، از ماوراء بنفش (UV) تا مادون قرمز (IR) شفاف است.

سیلیس ذوب شده به دلیل خواص حرارتی، مکانیکی و نوری مناسب، کاربردهای خود را در اجزای نوری، ابزارهای تحلیلی، تجهیزات نیمه هادی/الکترونیکی، لیزرها، فضاپیما/هواپیما و غیره می‌یابد.

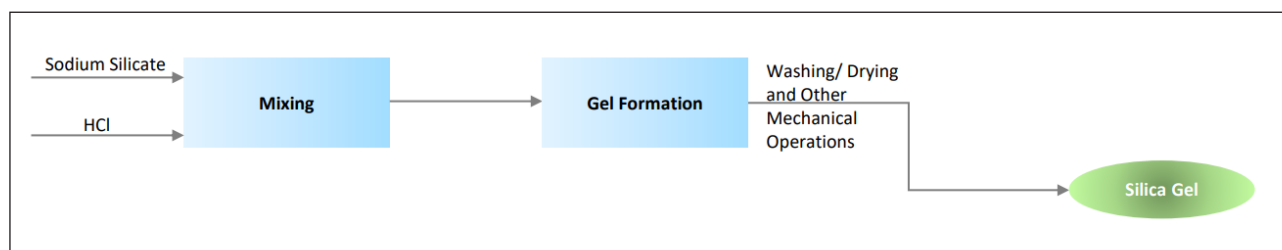
Dy، Corning Incorporated، Heraeus Group

۸۵ تا ۹۰ درصد SiO_2 و حدود ۱۰ تا ۱۴ درصد فرآورده‌های فرعی حرارتی^(۳) هستند. در حالی که سیلیکای پایروژنیک دارای ۸,۹۹ درصد SiO_2 می‌باشد. این نوع سیلیکا به دلیل ایجاد تقویت‌کنندگی و سفتی زیاد و نیز قیمت خیلی گران، در کائوچوهای با مصرف عمومی به کار گرفته نمی‌شود [۴].

امروزه استفاده از سیلیکای دودی که محصول جانبی فرآیند تولید فلز سیلیسیوم و آلیاژ آهن-سیلیسیوم است، در فن‌آوری تولید بتن افزایش یافته است. احیای کوارتز با خلوص بالا و تبدیل آن به سیلیکون در دمای بالاتر از ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد، سبب ایجاد بخارات سیلیسیوم می‌شود که با اکسید و متراکم شدن در منطقه دما پایین، تولید بلورهای آمورف سیلیکا می‌کند. ذرات سیلیکای دودی بسیار کوچک‌اند و حتی بیش از ۹۵٪ ذرات، کوچک‌تر از یک میکرومتر هستند. سیلیکای دودی درجه یک شامل سیلیکای خالص غیربلوری می‌باشد که مقادیر زیادی اکسید سیلیکای آمورف بسیار ریز کروی دارد و مقادیر کمی از آهن، منیزیم و اکسیدهای قلیایی نیز در آن یافت می‌شود [۴].

سیلیکاژل

ژل سیلیکا نوع متخلخل و دانه‌ای سیلیکا است که عمدتاً به‌عنوان ماده خشک کن در محصولات غذایی، الکترونیک و بسته‌بندی‌های مختلف استفاده می‌شود. علاوه بر این، از آن به عنوان مواد افزودنی غذایی، در تصفیه آب و کروماتوگرافی نیز استفاده می‌شود. معمولاً ژل سیلیس با اسیدی شدن محلول سدیم سیلیکات



شکل ۶ نمودار بلوکی فرآیند تولید سیلیکاژل [۵].

Nissan Chemical America Corporation (SNOWTEX)،
Nalco و Merck KGaA (Klebosol) تولیدکنندگان مهم سیلیکای
کلوئیدی در جهان هستند [۵].

، Ohara شرکت j-fiber GmbH، nasal Corporation
Chettinad Group of Companies و غیره عمده‌ترین
تولیدکنندگان سیلیس ذوب شده در بازار جهانی هستند [۵].

مشکل‌های فنی استفاده از سیلیکا

مشکل‌های استفاده از سیلیکا به علت ماهیت قطبی آن است که
روی ویژگی‌های ولکانش/پخت و سازگاری با کشسان‌های غیرقطبی
اثر می‌گذارد. از آنجایی که سطح سیلیکا اسیدی و دارای گروه‌های
هیدروکسیل است، پس قادر است با هر ماده قلیایی یا قطبی مانند
شتاب‌دهنده‌های پخت، پیوند هیدروژنی بسیار قوی تشکیل دهد.
جذب عوامل پخت به وسیله سیلیکا و برقراری پیوند هیدروژنی
با خودش، باعث انبوهش شدید سیلیکا شده و در نهایت اثری
معکوس بر عملکرد پخت دارد و موجب پراکنش ضعیف سیلیکا
در آمیزه‌های لاستیکی می‌شود. پراکنش پرکننده در آمیزه‌های
لاستیکی پر شده با سیلیکا عموماً ضعیف‌تر از آمیزه‌های پر شده با
دوده است. کاملاً مشخص است که قابلیت پراکنش خوب پرکننده
در آمیزه لاستیکی به حدی مهم است که ویژگی‌های مکانیکی آن
از میزان پراکنش پرکننده کنترل می‌شود. علاوه بر این، زمانی که
مقدار قابل توجهی سیلیکا به آمیزه اضافه شود، گرانی‌تر شدن و
می‌یابد، فرآیندپذیری آمیزه‌های لاستیکی دشوارتر شده و در
نتیجه باعث رفتگی بیش از حد تجهیزات فرآیندکاری می‌شود.
برای حل چنین مشکل‌هایی، هنگام ترکیب سیلیکا با آمیزه‌های

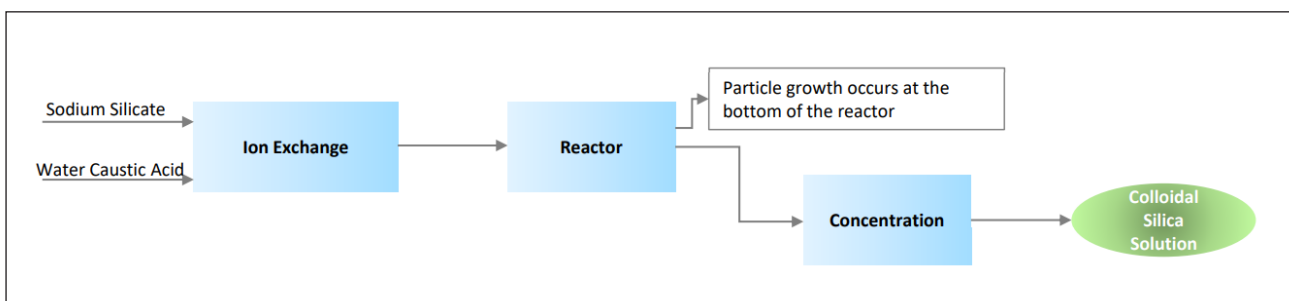
سیلیکای کلوئیدی

سیلیس کلوئیدی اساساً ذرات سیلیس معلق شده^(۱) در یک
مایع است. محلول کلوئیدی، که از آب متراکم‌تر است، به صورت
الکترواستاتیک پایدار می‌شود تا اجازه دهد ذرات در محلول معلق
باقی بمانند.

سیلیس کلوئیدی کاربردهای عمده‌ای در صنعت خمیر کاغذ و
کاغذ به عنوان ضدخاک، صیقل دادن ویفر سیلیکون، پیوند دمای
بالا، عکاسی و غیره دارد.

فعالیت‌های گوناگون تحقیق و توسعه همچنین در حال استفاده
از سیلیس کلوئیدی به عنوان یک محصول پوزولانیک بالا با
پراکندگی و سطح تماس زیاد در کامپوزیت‌های سیمانی است [۵].
سیلیس کلوئیدی معمولاً با خنثی‌سازی جزئی محلول قلیایی-
سیلیکات تولید می‌شود. نمودار بلوکی فرآیند در شکل ۷ ارائه شده
است:

، (Akzo Nobel NV (Bindzil & Levasil
، W. R. Grace & Co.-Conn. (Ludox)
، (Evonik Industries AG (IDISIL
، Cabot Corporation (CAB-O-SIL TG-C)



شکل ۷ نمودار بلوکی فرآیند تولید سیلیکای کلوئیدی [۵].

لاستیکی، پیونددهنده‌های گوناگون مورد استفاده قرار می‌گیرد. محدوده دمای اختلاط آمیزه‌های سیلیکا به‌خاطر کاهش سرعت سیلانی شدن در دماهای کم و خطر برستگی آمیزه در دماهای زیاد با محدودیت روبه‌رو است. دماهای زیاد موجب افزایش جنبش مولکولی و در نتیجه تسریع سرعت سیلانی شدن و کاهش ممانعت فضایی گروه سیلیل پروپیل موجود در عامل پیونددهنده می‌شود [۳].

بهبود کار آبی تقویت‌کنندگی سیلیکا

به کارگیری سیلیکا برای تقویت عملکرد کائوچو نسبت به استفاده از دوده کاملاً متفاوت است. زیرا سطح قطبی سیلیکا، آن را برای کائوچوها، به‌ویژه کائوچوهای غیرقطبی، ناسازگار می‌سازد و موجب کلوخگی سیلیکا در بستر کائوچو می‌شود. علاوه بر این، گروه‌های سیلانول اسیدی هستند و باعث جذب عامل‌های پخت و در نتیجه تأخیر در واکنش‌های ولکانش و کاهش چگالی پیوندهای عرضی می‌شود. بدین ترتیب، اصلاح سطح ذره‌های سیلیکا و همچنین استفاده از کائوچوهای قطبی بیشتر منجر به بهبود چسبندگی و سازگاری میان پرکننده و کائوچو می‌شود و تقویت ویژگی‌های کائوچو را در پی خواهد داشت [۳ و ۷].

اصلاح سطح سیلیکا با استفاده از عامل‌های پیونددهنده سیلان‌دار

اصلاح سطح شیمیایی سیلیکا، موفق‌ترین روش برای بهبود برهمکنش میان کائوچو-پرکننده و کاهش برهمکنش پرکننده-پرکننده محسوب می‌شود. در میان تمامی اصلاحات شیمیایی، عامل‌های پیونددهنده به‌طور گسترده‌ای برای بهبود پراکنش پرکننده و همچنین جلوگیری از جذب شیمیایی عامل‌های پخت روی سطح سیلیکا، استفاده می‌شوند. این امر باعث افزایش چسبندگی و سازگاری میان کائوچو و سیلیکا، بهبود ترشوندگی سیلیکا و بهبود ویژگی‌های گرانونی و سایر ویژگی‌ها می‌شود.

همچنین عامل پیونددهنده، برهمکنش بین لایه‌های آلی و غیرآلی را قوی‌تر و مستحکم‌تر می‌کند. عامل‌های پیونددهنده سیلیکا یا X₃SiRY، بیشتر به‌واسطه عامل‌های دوگانه مشخص می‌شوند. RY نشان‌دهنده گروه فعال آلی و X مؤلفه‌ای از گروه آلکوکسی قابل آبکافت است که به اتم سیلیسیوم پیوند خورده است. گروه‌های فعال آلی عموماً برای واکنش‌پذیری یا سازگاری با پلیمر انتخاب می‌شوند؛ در حالی که گروه‌های آلکوکسی قابل آبکافت برای واکنش با گروه‌های سیلانول هستند که پیوند شیمیایی با سطح سیلیکا را تشکیل می‌دهند. زمانی که سیلان با آمیزه‌های لاستیکی پرشده از سیلیکا ترکیب می‌شود، باعث بهبود و افزایش قابل توجه ویژگی‌ها می‌شود. به‌عنوان مثال، مرکاپتوسیلان اضافه‌شده به ترکیب‌بندی SBR پرشده از سیلیکا موجب سه برابر شدن مدول ۳۰۰ درصد، ۳۰ درصد افزایش در استحکام کششی و کاهش قابل توجه در میزان گرمایی و مانایی فشاری می‌شود. زیرا سیلان‌ها گروه‌های عاملی دارند که قابلیت واکنش شیمیایی، هم با سیلیکا و هم با آمیزه‌های لاستیکی را دارند. در مرکاپتو سیلان موجود در ولکانش گوگردی، گروه‌های آلکوکسی سیلیل با گروه‌های سیلانول روی سطح سیلیکا واکنش می‌دهند و باعث ایجاد پیوند پایدار سیلوکسان می‌شوند؛ در حالی که گروه‌های عاملی آلی می‌توانند در واکنش‌هایی که منجر به پیوند به کائوچو می‌شوند، شرکت کنند. بنابراین، به نظر می‌رسد که سیلان‌ها با داشتن گروه‌های عاملی مطلوب، بیشتر باعث تشکیل پیوند شیمیایی میان ذره‌های سیلیکا و شبکه کائوچو می‌شوند. این فرآیند جفت‌شدن، مسئول تقویت‌کنندگی کامل سیلیکا است. این موضوع نشان می‌دهد که بیشترین میزان تقویت‌کنندگی ناشی از پرکننده، به ایجاد پیوندهای قوی با کائوچو و همچنین اندازه کوچک ذره‌های نهایی نیاز دارد. علاوه بر این، افزایش میزان چگالی پیوندهای عرضی سیلیکا-کائوچو، بیشتر در حضور عامل پیونددهنده سیلان‌دار صورت می‌گیرد. این امر، منجر به افزایش پایداری حرارتی آمیزه‌ها می‌شود. نتیجه‌های مزبور را می‌توان بدین صورت تشریح کرد که گروه‌های فعال آلی موجود بر

مطلوب زمانی قابل دست‌یابی است که نسبت وزنی اتیلن-پروپیلن-دی‌ان‌مونومر به کلروپرن، ۹۲/۵ به ۷/۵ باشد [۳ و ۸].

نقش فعال‌کننده‌های پرکننده

این موضوع به‌خوبی شناخته شده است که هرچه میزان تقویت‌کنندگی پرکننده‌ها افزایش یابد، ترکیب شدن یا پخش شدن آن‌ها در فاز الاستومری نیز سخت‌تر می‌شود. بنابراین، پرکننده‌هایی نظیر سیلیکا‌های رسوبی که از بهترین تقویت‌کننده‌های سفید به شمار می‌روند و به دوده سفید مشهورند نیز از این امر مستثنی نیستند. با افزایش سطح (فعال) ویژه خارجی پرکننده‌ها (مقدار BET)، اختلاط و پخش آن‌ها نیز در پلیمر مشکل‌تر می‌شود، به‌ویژه هنگامی که در مقادیر بالا (phr زیاد) در فرمول مورد استفاده قرار گیرند. از سوی دیگر، گرانروی آمیزه‌ها با افزایش پرکننده و یا افزایش قدرت تقویت‌کنندگی پرکننده‌ها زیاد می‌شود. در چنین حالتی، اگر پرکننده و پلیمر بتوانند جاذبه کمی ایجاد کنند، گرانروی آمیزه‌ها به‌همان نسبت پایین می‌آید. بنابراین، چنانچه موادی که به سطح پرکننده‌ها جذب شده‌اند قوی‌تر از کائوچویی باشند که به آمیزه اضافه می‌شود، گرانروی آمیزه کاهش می‌یابد و در نتیجه فرآیندپذیری آن بهتر می‌شود. این گروه از مواد می‌تواند شامل شتاب‌دهنده‌های بازی مانند DPG و DOTG و هگزامتیلن تترامین باشد. البته ترکیب‌هایی شامل گروه‌های هیدروکسیل مانند گلیکول، دی و تری اتیلن گلیکول، پلی‌گلیکول‌های واکس مانند و نیز ترکیب‌های شامل نیتروژن بازی، مانند: تری اتانول آمین، دی بیوتیل آمین، سیکلوهگزیل اتیلن آمین و دی سیکلوهگزیل اتیل آمین نیز همین ویژگی را ایجاد می‌کنند [۴].

از آنجا که این گروه از مواد اضافه‌شده به پرکننده‌ها باعث بهبود فرآورش آمیزه می‌شوند و از سوی دیگر مقدار جذب شتاب‌دهنده‌ها را به ذرات پرکننده کاهش می‌دهند و یا اینکه خودشان باعث شتاب دادن به واکنش پخت می‌شوند، آن‌ها را اغلب "مواد فعال‌کننده" می‌نامند. سیلان‌ها نیز از گروه فعال‌کننده‌های پرکننده هستند و

سطح‌های سیلیکا به‌واسطه عامل‌های پیونددهنده (سیلان)، اصلاح و منجر به افزایش چسبندگی میان کائوچو و سیلیکا می‌شود [۳].

استفاده از پلیمرهای قطبی در آمیزه‌های پرشده از

سیلیکا

در کنار بسیاری از عامل‌های پیونددهنده، پلیمرهای قطبی برای بهبود ویژگی‌های ولکانشی کائوچوی پرشده با سیلیکا، شناخته شده‌اند. برهمکنش‌های میان سیلیکا و کائوچو و همچنین تأثیر آن بر ویژگی‌های نهایی آمیزه از جمله مواردی است که در طی چند دهه گذشته به‌طور گسترده‌ای مطالعه شده است. مقاله‌های بسیاری در این زمینه منتشر شده است که همگی ثابت کرده‌اند سیلیکا می‌تواند از راه پیوندهای شیمیایی با پلیمرهای عامل‌دار مانند پلی‌اتیلن کلروسولفات (CSM)، کائوچوی طبیعی اپوکسیدشده (ENR) و کائوچوی نیتریل کربوکسیل دار (XNBR) برهمکنش قوی داشته باشد. به‌تازگی گزارش شده است که ویژگی‌های کائوچوی طبیعی پرشده از سیلیکا و کائوچوی اتیلن-پروپیلن-دی‌ان‌مونومر (EPDM) پرشده از سیلیکا را می‌توان از راه افزودن مقدار کمی کائوچوی پلی‌کلروپرن (CR) تقویت کرد. بهبود مدول و اختلاف گشتاور ($M_H - M_L$) نیز در طول این فرآیند به دست خواهد آمد. با این حال، زمان برشتگی، با افزایش درصد CR، بیشتر می‌شود؛ زیرا کلروپرن موجود در این کائوچو دارای کربن‌های آللیک کمتر و پیوندهای دوگانه واکنش‌پذیر کمتر نسبت به مقدار ایزوپرن موجود در کائوچوی طبیعی است. استحکام کششی و ازدیاد طول تا نقطه پارگی با افزودن کلروپرن افزایش پیدا می‌کند. این افزایش در نتیجه بهبود پراکنش پرکننده، به‌علت پیوند هیدروژنی بین کلر موجود در کلروپرن و سیلیکا، است. ویژگی‌های بهینه زمانی به دست می‌آید که میزان کلروپرن تقریباً برابر با ۶ phr باشد. داس و همکارانش اثر افزودن CR را بر پراکنش سیلیکا در کائوچوی اتیلن-پروپیلن-دی‌ان‌مونومر (EPDM) بررسی کردند. نتیجه‌ها نشان داد که ویژگی‌های فیزیکی

هستند، مناسب می‌باشد. سیلان‌های یادشده تأثیری بسیار قوی و سودمند روی خواص مکانیکی فرآورده‌های ولکانیده دارند. اهمیت اشاره‌شده برای سیلان‌ها، تنها به سیلیکات‌ها محدود نمی‌شود؛ بلکه دامنه مصرف آن‌ها به کائولین، که با سیلان‌ها اصلاح^(۱) شده‌اند و امروزه به‌طور تجاری در دسترس هستند نیز کشانده شده است. به‌طور کلی، واکنش سیلان‌ها با پرکننده‌ها در مراحلی مانند فرآیند اختلاط در کارخانه‌های لاستیک‌سازی اتفاق می‌افتد. این فرآورده‌ها همراه پرکننده‌های تقویت‌کننده سیلیکاتی در آمیزه‌های کائوچوی طبیعی و SBR به کار می‌روند. به عنوان مثال، میزان مصرف آن‌ها حدود ۵,۰ تا ۵,۲ قسمت وزنی برای ۴۰ تا ۵۰ قسمت وزنی پرکننده‌های سیلیکاتی (مانند ولکاسیل S یا N بایر) می‌باشد. واکنش سیلان‌ها با پرکننده‌های یادشده در یک محدوده حرارتی مشخص رخ می‌دهد. مثلاً برای آمیزه کائوچوی طبیعی این محدوده ۱۵۰ تا ۱۶۰ درجه سانتیگراد و برای آمیزه SBR حدود ۱۴۵ درجه سانتیگراد می‌باشد [۹].

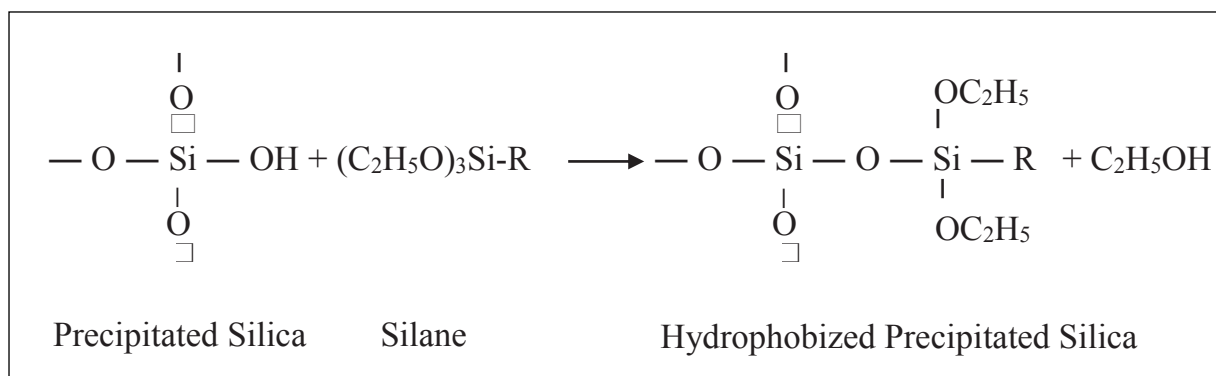
نتیجه‌گیری

سیلیکای رسوبی و دودی می‌توانند به‌طور قابل‌توجهی در عملکرد لاستیک نقش داشته و در بسیاری از کاربردها مزایای منحصر به فردی ارائه کنند. با توجه به مساحت زیاد سطح و طبیعت

به‌ویژه هنگامی به کار می‌روند که ترکیب‌های بدون سیلیکون (که در قبل اشاره شدند) به‌خاطر قیمت آن‌ها، جهت مصرف انتخاب نشوند. در مقابل فعال‌کننده‌های پرکننده که در بالا اشاره شد و از طریق نگه داشتن یا بلوکه کردن مراکز جذب‌کننده در سطح ذرات پرکننده عمل می‌کنند، سیلان‌ها قرار دارند که وارد واکنش شیمیایی با گروه‌های سیلانول پرکننده‌های سیلیکاته می‌شوند (شکل ۸) [۴].

این اثر هیدروفوبیزکننده به‌طور برجسته‌ای روی جاذبه الاستومر-پرکننده اثر می‌گذارد؛ بدین شکل که گرانیوی آمیزه به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد و فرآیند به‌قدری روان می‌شود که مقادیر نسبتاً زیادی از پرکننده‌های تقویت‌کننده می‌توانند به آمیزه اضافه شوند که از راه‌های دیگر تقریباً میسر نخواهد بود.

برخی از سیلان‌های ویژه، مانند آن‌هایی که دارای مرکاپتوسیلان‌ها هستند، این ضعف را دارند که باعث افزایش تمایل آمیزه به زودپخت شدن می‌شوند. برای آمیزه‌های کلروپرنی، استفاده از سیلان‌هایی نظیر Si230 و Si69 (هر دو از ترکیبات شرکت دگوسا) می‌تواند در این زمینه مفید باشد. Si69 برای آمیزه‌های تایر ساخته‌شده با دوده/سیلیکا مناسب است. استفاده از وینیل سیلان‌ها نیز برای ساخت آمیزه‌هایی که با پراکسید پخت می‌شوند و دارای پایه الاستومری EPDM/EPM و یا EVM



شکل ۸ واکنش هیدروفوبیز سیلان با گروه‌های سیلانول سیلیکای رسوبی [۴].

خواص دینامیکی، مانند سفتی دینامیکی و رفتار میرایی را بهبود می‌بخشد. وقتی بیشترین نیازها در برابر سایش یا مقاومت در برابر پارگی است، انتخاب بهتری از این سامانه پرکننده تقویت‌کننده وجود ندارد. بسته به نوع لاستیک و سامانه ولکانش انتخابی، با انتخاب صحیح سیلیکا و سیلان می‌توان به تقویت مورد نیاز رسید. سیلان مناسب توسط سامانه پخت اعمالی تعیین می‌شود و بسته به میزان تقویت مورد نظر لازم است مقدار سیلان تنظیم شود.

سپاسگزاری

نویسندگان از حمایت‌های شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع

لاستیک صمیمانه تشکر می‌کند **IRM**

شیمیایی، سیلیس آمورف مصنوعی پتانسیل تقویت‌کنندگی بسیار خوبی را فراهم می‌کند. اصولاً تأیر تقویت‌شده به‌وسیله سیلیکا، از نظر اقتصادی مقرون به‌صرفه‌تر است؛ زیرا این تأیرها مصرف سوخت خودروها را کاهش می‌دهند و موجب بهبود خواص مقاومت غلتشی، استحکام کششی، چنگ‌زنی و ترمزگیری تأیر می‌شوند. مساحت سطح ویژه سیلیکا، توانایی تقویت را تعیین می‌کند و بر فرآیندپذیری و انتخاب نوع و میزان بکارگیری پرکننده تأثیرگذار است. همچنین با استفاده از ارگانوسیلان مناسب، قابلیت تقویت‌کنندگی سیلیکا در آمیزه‌های لاستیکی به حد مطلوب می‌رسد. با این وجود، دشواری‌های بسیاری به‌خاطر شیمی سطح این پرکننده و قابلیت ضعیف آن برای برهمکنش با کائوچوها پیش می‌آید. استفاده از سامانه Silica/Silane به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای

مراجع

[1] URL: <https://corporate.evonik.com/>

[۲] تکنولوژی جامع لاستیک هافمن، شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک-شرکت ایران یاسا تأیر و رابر، ۱۳۷۹.

[۳] کائوچوی طبیعی تقویت‌شده با سیلیکا در تولید تأیر سبز، شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک-شرکت تولیدی لاستیک دنا، نجمه عطوب، مصطفی جعفری، سمیرا شیروانی، ۱۳۹۵.

[۴] پرکننده‌ها - نگرشی بر خواص و موارد استفاده آنها در صنعت لاستیک، شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک، ۱۳۷۷.

[5] URL: <https://www.futuremarketinsights.com/>

[6] URL: <https://en.wikipedia.org/>

[7] S. Wolff, Rubber Chem. Technol., 69, 325 (1996)

[8] C.M. Blow, C. Hepburn, "Rubber Technology and Manufacture", Plastics and Rubber Institute, London, 1982.

[9] Debnath, S., Bhattacharya, A. K., Khastgir, D., De, S. K. Effects of Silane Coupling Agent on Network and Kinetics of Vulcanization of Mica-Filled Styrene-Butadiene Rubber. KGK 40 (1987), pp.938-940.

A n overview of production methods, applications and technical specifications of silica

P. Masoudi^{1,*}, M. Karimian Pourgarousi²

1. Master, Research and Technology Expert, Rubber Industry Engineering and Research Company, Tehran, Iran, Contact Number: 09120448394
2. Master, Director of Technical and Engineering Services, Rubber Industry Engineering and Research Company, Tehran, Iran, Contact Number:09124376302

Corresponding author Email: 1- parvane.masoudi@yahoo.com. 2- m_karimian_71@yahoo.com

Abstract: The use of silica (precipitated and fumed silica), as a reinforcing filler in the rubber industry, especially the tire industry, has made significant progress. Basically, the use of silica reduces the rolling resistance of the tire by about 20% compared to carbon black. Assuming the tire is under the right pressure and is moving at different speeds, a 20 percent reduction in rolling resistance is approximately equivalent to 3 to 4 percent reduction in the vehicle's fuel consumption. Replacement of carbon black with silica in passenger tires, in addition to decreasing rolling resistance, has improved the tensile strength of tires (the tire tread) in optimal conditions. In addition, silica has many advantages for tires in winter, and silica-reinforced compounds often become softer and more flexible at low temperatures, resulting in better braking and gripping. The main problem with silica is mainly due to the strong intermolecular forces that make it difficult for the particles to disperse optimally in the matrix. The silica surface is hydrophilic due to the presence of a number of silanol groups (Si-OH). The hydrophilic nature of the silica surface and its tendency to form hydrogen bonds leads to its high tendency for filler-filler interaction and to prevent proper and uniform dispersion during mixing. As a result, it often has undesirable vulcanizing properties. This problem can be solved by using silane coupling agents that are capable of chemical reactions with silica and rubber during the mixing and vulcanization steps.

Keywords: Silica, tire, production methods, silane bonding agent