

## لاستیک استایرن-بوتادین هیدروژن دار شده

# H Hydrogenated styrene-butadiene rubber

### چکیده:

مزیت اصلی لاستیک استایرن-بوتادین هیدروژن دار شده در کاربرد به عنوان رویه تایر، ناشی از تعداد کمتر پیوندهای دوگانه فعال در ساختار این لاستیک است؛ بدین ترتیب احتمال افزایش نقاط اتصال عرضی و شکست زنجیر پلیمری کاهش یافته و در نتیجه با جلوگیری از افت خواص با گذر زمان، تحت تنش و دمای بالا، منجر به بهبود ۵۰ درصدی پیری می‌شود. این مزیت شیمیایی یک حاصل فیزیکی دارد و آن بزرگ شدن شعاع ژیراسیون زنجیر است که منجر به درهم فرورفتگی بیشتر زنجیرها و افزایش گره‌خوردگی‌ها و به دنبال آن افزایش استحکام مکانیکی لاستیک استایرن-بوتادین هیدروژن دار شده در مقایسه با لاستیک استایرن-بوتادین معمولی می‌گردد. به علاوه، توزیع نقاط اتصال عرضی در لاستیک استایرن-بوتادین هیدروژن دار شده در مقایسه با لاستیک استایرن-بوتادین معمولی همگن‌تر بوده و این باعث کاهش تمرکز تنش، به عنوان یکی از عوامل مهم شکست، می‌گردد. به علاوه، پیوندهای کربن-کربن شکسته شده در لاستیک استایرن-بوتادین هیدروژن دار شده، بر خلاف لاستیک استایرن-بوتادین معمولی، در مقابل اکسیژن مقاوم بوده و قابل بازگشت به حالت اولیه هستند.

واژه‌های کلیدی: لاستیک استایرن-بوتادین هیدروژن دار شده، رویه تایر، مقاومت سایشی، چنگ زنی، مقاومت به پیری

نوع مقاله: مروری

گولیا نیکروان

۱- دکترای تخصصی، مشاور واحد پژوهش و فناوری مرکز تحقیقات صنایع لاستیک، تهران، ایران

\* عهده دار مکاتبات:

مقدمه

با توجه به شرایط پیش روی صنعت خودرو از جمله پیشرفت وسایل نقلیه خودران (بدون راننده)، خودروهای برقی، گسترش خدمات اشتراک‌گذاری سواری و MaaS<sup>(۱)</sup>، رخداد یک تحول انقلابی در صنعت تایر نیز متصور است. تایرهای مخصوص وسایل نقلیه

g.nikravan@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۵

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۵

1. Mobility as a Service

طولی تضمین کرده و به کاهش مقاومت غلثشی کمک می‌کند. [۲]

شرکت لاستیک‌های سنتزی ژاپن، JSR، در سال ۲۰۱۹ توسعه گرید HSBR مخصوص تایر اتومبیل را با استحکام مکانیکی بهتر و مقاومت سایشی و دوام بالا اعلام کرد. در راستای لزوم پاسخگویی به نیازهای آینده صنعت خودرو چنان که ذکر شد، بهبود بازده مصرف سوخت به منظور کاهش تولید CO<sub>2</sub>، استحکام بالا، مقاومت به سایش، و دوام از ویژگی‌های ضروری تایرهای نسل جدید هستند. در تولید محصول HSBR، شرکت JSR تکنولوژی سنتز و هیدروژناسیون خاص خود را برای کنترل پیوندهای غیراشباع در این ماده به کار گرفته است. از طریق این فرایند امکان بهینه‌سازی برهمکنش بین مولکول‌های پلیمر و به حداقل رساندن تنش موجود در اتصالات عرضی امکانپذیر است. به این ترتیب استحکام مکانیکی HSBR نه تنها تقریباً دو برابر SBR معمولی شده بلکه حتی از استحکام مکانیکی لاستیک طبیعی فراتر رفته است. تایرهای ساخته شده با این گرید SBR مقاومت سایشی ۵۰٪ بهتر، مصرف سوخت کمتر و عملکرد چنگ‌زنی بهتری در مقایسه با تایرهای ساخته شده از SBR معمولی نشان می‌دهند. JSR این محصول خود را در کنفرانس بین‌المللی الاستومر که در اکتبر ۲۰۱۹ در کیولند اوهایو آمریکا برگزار شد، ارائه کرد [۳].

### کاربردهای HSBR

سنتز نخستین کوپلیمرهای استایرن-بوتادینی هیدروژنه با ساختار مولکولی بی‌همتا، پیش‌تر توسط شرکت JSR و با نام تجاری DYNARON شامل چهار نوع پلیمر HSBR، SEBC، CEBC و SEBS انجام شده بود. این پلیمرها به عنوان اصلاح‌کننده‌های رزین، سازگارکننده، فیلم‌های محافظتی و بسته‌بندی، ادوات پزشکی و غیره کاربرد داشتند. به طور خاص HSBR به عنوان نرم‌کننده و افزایش‌دهنده شفافیت PP مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳]. گزارشاتی مبنی بر کاربرد این لاستیک در ساخت غشاهای رسانای پروتون نیز موجود است که HSBR یا آمیزه آن با

خودران، تایرهایی که در مفهوم ارزیابی چرخه عمر<sup>(۱)</sup> (مواد اولیه، تولید، حمل، استفاده از محصول، بازیافت) می‌گنجد و تایرهایی با ایمنی بالا، از جمله این تحولات هستند. مفهوم تایرهای هوشمند در پنج راستای اصلی، هسته حسگر<sup>(۲)</sup>، تایر بدون باد، LCA، رویه‌های فعال<sup>(۳)</sup> و فناوری عملکرد پایدار دسته‌بندی می‌شود؛ فناوری عملکرد پایدار که اصلی‌ترین حوزه مرتبط با توسعه تکنولوژی مواد است، به معنی کاهش میزان افت عملکرد تایر ناشی از سایش با گذر زمان (پیری) است. با توجه به اینکه سطح رویه تایر در تماس با سطح جاده، هم در معرض دمای بالا و هم تغییر شکل‌های بزرگ است، با وقوع واکنش‌های مکانوشیمیایی<sup>(۴)</sup>، افت عملکرد با گذر زمان دور از انتظار نیست.

در همایش برگزار شده در نمایشگاه تکنولوژی تایر سال ۲۰۲۰<sup>(۵)</sup> در شهر هانوفر آلمان، شرکت صنایع لاستیکی سومیتومو<sup>(۶)</sup> جدیدترین دستاورد خود در تکنولوژی پلیمر برای کامپاند تایر، یعنی لاستیک استایرن-بوتادین هیدروژنه را معرفی کرد و مکانیسم عملکرد و مزایای مکانیکی و شیمیایی این پلیمر را برای کاربرد تایر شرح داد [۱].

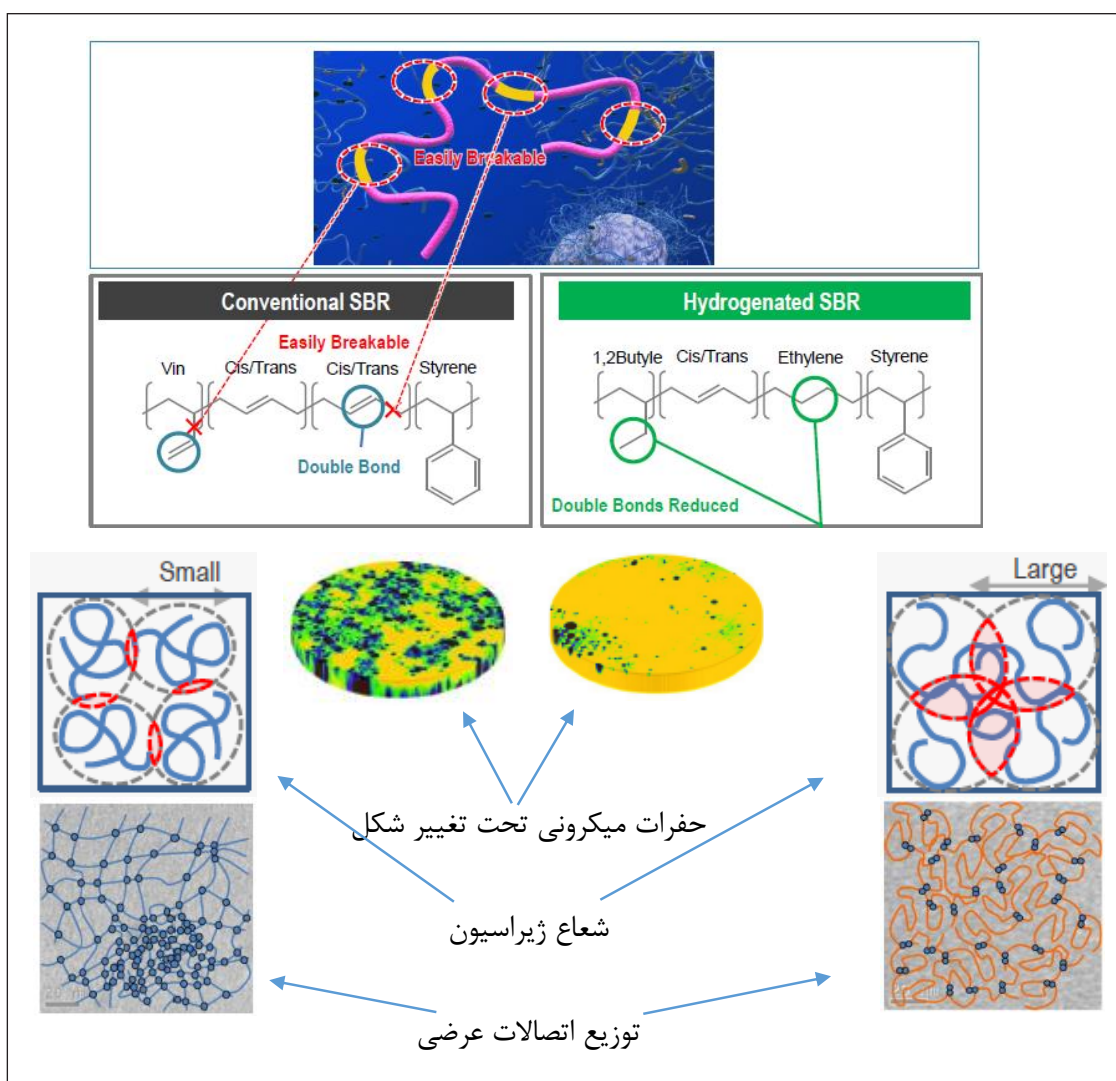
پیش‌تر در نمایشگاه موتور توکیو ۲۰۱۹ نیز این شرکت محصول جدید خود، تایر Dunlop Enasave NEXTIII را معرفی کرده بود. مزایای اصلی این محصول مقاومت فوق‌العاده زیاد در مقابل سایش و کشانش ثابت در طول کل عمر استفاده تایر ذکر شده بود. تغییر کوچکی در کامپاند رویه تایر موجب افزایش میزان پیمایش مورد انتظار و به حداکثر رسیدن چنگ‌زنی در جاده خیس نسبت به تایر نسل قبل از آن شده است. در واقع استفاده از پلیمر هیدروژنه نوآورانه HSBR در کامپاند رویه منجر به جلوگیری از دست رفتن چنگ‌زنی در جاده خیس می‌شود به گونه‌ای که به طور دقیق‌تر کشانش تایر NEXTIII در مقایسه با NEXTII دوبرابر شده است. البته در فرمولاسیون کامپاند لاستیکی این محصول همچنین از نانوالیاف سلولزی به عنوان یک بیومتریال با عملکرد بالا استفاده شده است که استحکام تایر را در راستای شعاعی و

1. Life Cycle Assessment (LCA) 2. Sensing Core 3. Active Tread 4. واکنش‌های شیمیایی تحریک‌شده توسط نیروهای مکانیکی 5. Tire Technology Expo 2020 6. Sumitomo Rubber Industries Co.(SRI)

### ساختار مولکولی و خواص HSBR

مشکل اصلی SBR ناشی از وجود پیوندهای دوگانه فعال است که از طرفی منجر به افزایش نقاط اتصال عرضی (در نتیجه کاهش انعطاف پذیری) و از طرفی منجر به شکست زنجیر پلیمری (در نتیجه کاهش خم پذیری<sup>(۱)</sup>) می گردد. مزیت اصلی HSBR در کاربرد به عنوان رویه تایر، ناشی از تعداد کمتر این پیوندهای دوگانه فعال (مطابق شکل) است؛ کاهش احتمال افزایش نقاط اتصال عرضی و شکست زنجیر پلیمری و در نتیجه جلوگیری از

لاستیک ایزوبوتیلن-ایزوپرن شبکه‌ای و سولفونه شده را به عنوان جایگزینی ارزان قیمت، با آلاینده‌گی کمتر و عبوردهی متانول پایینتر برای غشاهای تجاری مثل Nafion معرفی می کند [۴، ۵]. همچنین تحقیقی در دپارتمان توسعه مواد شرکت بریجستون بر روی اصلاح آسفالت توسط HSBR صورت گرفته که ساختار جدایی فازی و تشکیل شبکه سه بعدی به هم پیوسته از HSBR نیمه کریستالی و آسفالت، حین فرایند خنک شدن مخلوط این دو را از دمای بالا نشان می دهد [۶].



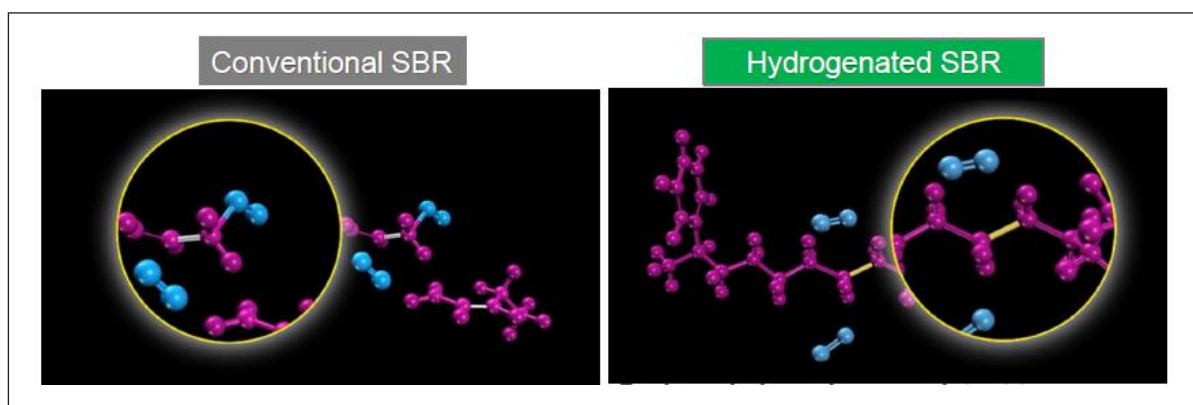
شکل ۱ مقایسه ساختار مولکولی، شعاع ژیراسیون، رشد حفره و توزیع اتصالات عرضی در HSBR و SBR، [۱]

(مطابق شکل [۱]).

### روش‌های هیدروژن‌دار کردن

هیدروژن‌دار کردن انتخابی پیوندهای دوگانه کربن-کربن واحدهای بوتادینی لاستیک SBR چنان‌که ذکر شد منجر به ارتقاء خواص این لاستیک پرکاربرد می‌گردد. به طور کلی روش‌های هیدروژن‌دار کردن پیوندهای غیراشباع دوگانه کربن-کربن شامل روش‌های کاتالیستی همگن و ناهمگن و روش غیرکاتالیستی است. در روش غیرکاتالیستی از دی‌ایمید به عنوان عامل کاهنده استفاده می‌شود. ایراد این روش این است که می‌تواند منجر به وقوع واکنش اتصال عرضی بر روی پیوندهای دوگانه گردد. روش کاتالیستی همگن نیز که از کاتالیست‌های  $Ru(CH=CHPh)Cl(CO)(PCy_3)_2$ ،  $RhCl(PPh_3)_3$ ،  $Cp_2Co/BuLi$  و  $HRh(CO)(PPh_3)_3$  و زیگلر ناتا استفاده می‌کنند همچنان با چالش حذف فلزات از محصول هیدروژن‌دار شده مواجهند، به خصوص که این فلزات باقی‌مانده منجر به تسریع روند تخریب و پیری محصول هیدروژن‌دار شده می‌گردند. بنابراین هیدروژن‌دار کردن کاتالیستی غیرهمگن SBR برای رسیدن به محصول HSBR باکیفیت، توجه بیشتری را به سوی خود جلب کرده است [۷]. به عنوان مثال هیدروژن‌دار کردن SBR با استفاده از کاتالیست تجاری Pd/C صورت گرفته

افت خواص با گذر زمان، تحت تنش و دمای بالا، منجر به بهبود ۵۰ درصدی پیری می‌شود. این مزیت شیمیایی یک حاصل فیزیکی نیز دارد و آن بزرگ شدن شعاع ژیراسیون زنجیر است که منجر به درهم فرورفتگی بیشتر زنجیرها و افزایش گره‌خوردگی‌ها و به دنبال آن افزایش استحکام مکانیکی HSBR در مقایسه با SBR معمولی می‌گردد. به علاوه، توزیع نقاط اتصال عرضی در HSBR در مقایسه با SBR معمولی همگن‌تر بوده و این باعث کاهش تمرکز تنش، به عنوان یکی از عوامل مهم شکست، می‌گردد. مطالعات انجام شده توسط شرکت سومیتومو نشان داده است که تعداد حفرات میکرونی ایجاد شده تحت تغییر شکل، در HSBR به طور چشمگیری کمتر از SBR و نیز کرنش شروع ایجاد حفرات نانومتری در HSBR حدوداً ۴ برابر مقدار مربوط برای SBR (۱۶۰٪ در مقابل ۴۰٪) است. همچنین HSBR مقاومت اوزونی بسیار بهتری از SBR معمولی نشان داده است (تحت ۵۰pphm اوزون، به مدت ۲۴ ساعت و اعوجاج دینامیکی ۱۰٪). محققین این شرکت با کمک شبیه‌سازی کوانتوم شیمیایی انرژی پیوندی قویتر HSBR را که به مقاومت بیشتر در مقابل تنش کششی در مقایسه با SBR می‌انجامد، اثبات کردند. این روش همچنین نشان داد که پیوندهای کربن-کربن شکسته شده در HSBR، بر خلاف SBR، در مقابل اکسیژن مقاوم بوده و قابل بازگشت به حالت اولیه هستند



شکل ۲. مقایسه حساسیت پیوندهای HSBR و SBR به حمله اکسیژن [۱]

و محصول با درجه هیدروژن دار شدن<sup>(۱)</sup> نهایتاً ۷۱٪ به دست آمد. پایین بودن درجه هیدروژن دار شدن می تواند به دلیل محدودیت نفوذ ماکرومولکولی و دسترسی پایین به مکان های فعال باشد. بنابراین به کاتالیست های غیرهمگن کارآمد با فعالیت کاتالیستی بالا برای هیدروژن دار کردن SBR نیاز است [۸]. یک پایه کاتالیست مناسب و کارآمد برای فرایند هیدروژن دار کردن موفق به گونه ای که مشکل نفوذ زنجیرهای پلیمری را برطرف کرده و فضای کافی برای تغییرات کانفورماسیونی پلیمر حین واکنش فراهم کند تا بدین ترتیب دسترسی به مکان های فعال افزایش یابد، مورد نیاز است؛ پایه کاتالیست های ماکروپور با اندازه حفره های حدوداً ۵ برابر شعاع ژیراسیون پلیمر به این منظور پیشنهاد شده اند. اخیراً HSBR با درجه هیدروژن دار شدن ۹۵ تا ۱۰۰٪ با استفاده از کاتالیست پالادیوم بر روی پایه کاتالیست کربن نیتريد گرافیتی دوبعدی گزارش شده است [۷].

### روش تهیه HSBR گرید تایر

مطابق پتنت ثبت شده توسط شرکت سومیتومو ابتدا پلیمریزاسیون آنیونی SBR به روش محلولی انجام می شود تا محصول کوپلیمر SBR رندوم حاصل شود. سپس اصلاح گروه انتهایی زنجیر پلیمر توسط گروه های قطبی (مثل آلکوکسی سیلیل) به منظور ایجاد قابلیت تعامل با سیلیکا (به عنوان فیلر اصلی) صورت می گیرد [۹].

واکنش هیدروژن دار کردن می تواند در محدوده وسیعی از دما و فشار هیدروژن (۲۰ تا ۱۵۰ درجه سانتیگراد و ۰٫۱ تا ۱۰ مگاپاسکال) در حضور کاتالیست انجام گیرد. درجه هیدروژن دار شدن می تواند با تغییر در مقدار کاتالیست، فشار هیدروژن و مدت زمان واکنش تنظیم گردد. کاتالیست هیدروژن دار کردن می تواند شامل: ۱- ترکیبات متالوسن حاوی Zr، Hf، Co، Ni، Pd، Pt، Ru، Rh، Re و ...؛ ۲- کاتالیست های غیرهمگن شامل فلزات Pt، Ni، Pd، Rh و Ru

ساپورت شده بر روی حامل هایی همچون کربن، سیلیکا، آلومینا و خاک دیاتومه<sup>(۲)</sup>؛ ۳- کاتالیست های همگن زیگلر ناتا که در آن یک نمک آلی یا نمک استیل استون یک عنصر فلزی مثل Ni یا Co با یک عامل کاهنده مثل ارگانوآلومینیوم ترکیب شده است؛ ۴- ترکیبات یا کمپلکس های آلی-فلزی Ru، Rh یا سایر فلزات؛ ۵- فولرین ها یا نانولوله های کربنی که هیدروژن را ذخیره می کنند، باشد. از میان کاتالیست های نام برده، ترکیبات متالوسنی حاوی Ti، Zr، Hf و Co و Ni از این نظر که امکان انجام واکنش هیدروژن دار شدن را در یک سیستم همگن در یک حلال آلی خنثی میسر می سازند، ارجحیت دارند. از این میان ترکیبات متالوسنی حاوی Ti، Zr و Hf ارجحیت بیشتری دارند. به طور خاص واکنش هیدروژن دار کردن کاتالیستی با ترکیبات تیتانوسن و آلکیل لیتیم ها از نظر هزینه و سودمندی در مقیاس صنعتی کاملاً ارجح هستند.

واکنش هیدروژن دار کردن مطابق این پتنت با استفاده از کاتالیست بر پایه تیتانوسن دی کلراید تحت فشار گیج گاز هیدروژن ۰٫۷ MPa و دمای ۹۰ درجه سانتیگراد انجام گرفته و تا رسیدن به درجه هیدروژن دار شدن هدف ادامه یافت.

### نوآوری ها

یکی از مشکلات استفاده از HSBR سرعت پخت پایین تر آن در مقایسه با لاستیک های عمومی مورد استفاده در تایر مانند NR، SBR، BR و IR است که همین موضوع چسبندگی کامپاند تشکیل شده از آن را به اجزاء مجاور ضعیف می سازد. به علاوه کامپاند های تشکیل شده از HSBR با درجات هیدروژن دار شدن بالا، مونی ویسکوزیته بالاتر و در نتیجه فرایند پذیری ضعیف تری از خود نشان می دهند. به این منظور استفاده از HSBR در ترکیب با یک لاستیک عمومی (BR، SBR یا ترکیب این دو) به منظور دستیابی به مزایای HSBR یعنی مقاومت سایشی و بازدهی مصرف سوخت مناسب، در عین رفع مشکلات

۱. محاسبه درجه هیدروژن دار شدن می تواند از روی نرخ کاهش شدت پیک مرتبط با پیوندهای غیر اشباع در طیف <sup>1</sup>H-NMR انجام گیرد.  
 ۲. نوعی خاک که از بقایای فسیلی جلبک های تک سلولی پوسته سخت دیاتوم به وجود آمده است. از این خاک در تصفیه، ساخت حشر مکش ها، جذب مایع، پوشش های پلاستیک و لاستیک، کاتالیزور، و عایق حرارتی استفاده می شود.

ذکر شده برای این لاستیک، توسط شرکت سومیتومو پیشنهاد شده است [۹]. این ترکیب لاستیکی حاوی ۱۰ تا ۴۰ درصد جرمی لاستیک کوپلیمر هیدروژن دار شده (مانند HSBR)، با درجه هیدروژن دار شدن مطلوب (از منظر مقاومت سایشی برای کاربرد تایر) ترجیحا فراتر از ۹۰ درصد مولی (نسبت به مولهای بخش دیانی مزدوج زنجیر کوپلیمر)، وزن مولکولی متوسط مطلوب (از منظر مقاومت سایشی) فراتر از ۴۰۰۰۰۰ و پایینتر از ۷۰۰۰۰۰ (از منظر مونی ویسکوزیته) پیشنهاد شده است. همچنین دمای شیشه‌ای شدن مطلوب HSBR از منظر مقاومت سایشی<sup>(۱)</sup> ترجیحا بین ۲۰- تا ۳۵- درجه سانتیگراد و درصد جرمی استایرن مطلوب در HSBR ترجیحا بین ۲۵ تا ۳۵ درصد جرمی ذکر شده است *IRM*

## مراجع

- [1] [www.tiretechnologyinternational.com](http://www.tiretechnologyinternational.com)
- [2] <https://tiresvote.com/articles/dunlop-enasave-next-iii/>
- [3] [www.jsr.co.jp](http://www.jsr.co.jp)
- [4] A. Nacher, P. Escribano, C. Del Río, A. Rodríguez, J. L. Acosta, J Polym Sci Part A: Polym Chem 41: 2809–2815, 2003
- [5] P G Escribano, M J Cánovas, M C Ojeda, C del Río, F Sánchez, J L Acosta, polymer International, Vol. 60 (3), Pages 493-499, 2011
- [6] <https://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=1525431>
- [7] Y Guo, J Yang, J Zhuang, H Sun, H Zhang, Y Yue, H Zhu, X Bao, P Yuan, Applied Catalysis A: General, Volume 589, 2020
- [8] M.L.A. Vonholleben, S.M. Silva, R.S. Mauler, Polym. Bull., 33 (1994), pp. 203-208
- [9] <https://patents.justia.com/patent/20180142089>

# H

## ydrogenated styrene-butadiene rubber

G. Nikravan

Ph.D, Consultant, Research and Technology Unit, Rubber Industry Research Center, Tehran, Iran

\*Corresponding author Email: [g.nikravan@gmail.com](mailto:g.nikravan@gmail.com)

**Abstract:** The main advantage of hydrogenated styrene-butadiene rubber as a component of tire tread compound results from lower number of active double bonds in its chemical structure; this will decrease the probability of formation of new cross-links and polymer chain breakage, leading to better ageing properties up to 50%. The physical consequence of this chemical advantage is the greater radius of gyration of the polymer chain which in turn results in more entanglements and therefore higher mechanical strength of hydrogenated styrene-butadiene rubber compared to general styrene-butadiene rubber. Uniformly distributed cross-links in hydrogenated styrene-butadiene rubber decreases stress concentration as an important failure factor.

**Keywords:** “Hydrogenated styrene-butadiene rubber”, “tire tread”, “abrasion resistance”, “wet grip”, “resistance to ageing”