نشریه صنعت لاستیک ایران
سال۲۶/شماره ۱۰۵/ بهار۱۴۰۱

علمی-فنی

تاثیر شتاب دهنده ها بر رئومتری پخت و خواص فیزیکی-مکانیکی لاستیک کلروپرن

Effect of accelerators on curing characteristics and physical-mechanical properties of chloroprene

چکیده

در این پژوهش تاثیر شتاب‌دهنده‌های مختلف بر رفتار پخت و خواص فیزیکی-مکانیکی لاستیک کلروپرن (CR) بررسی گردید. پخت لاستیک CR با استفاده از سامانه پخت اکسید فلزی شامل اکسید روی و اکسید منیزیم انجام شد. از شتاب‌دهنده‌های n-سیکلو هگزیل-۲-بنزوتیازیل سولفونامید (CBS) ، ۲-۲-دی‌بنزوتیازیل دی‌سولفید (MBTS)، تترا متیل دی سولفید تیورام (TMTD) و گوگرد در کنار اتیلن تیورا (ETU) استفاده شد. دما و زمان پخت آمیزه‌ها به ترتیب برابر با ۱۵۰C و ۳۰ دقیقه و برای همه نمونه‌ها یکسان بود. از دوده N۵۵۰ به عنوان پرکننده استفاده گردید. نتایج رئومتری نشان داد که گشتاور و زمان ایمنی پخت با افزودن گوگرد و CBS همراه با ETU نسبت به سیستم حاوی ETU تنها، افزایش پیدا نمود. آمیزه های حاوی TMTD و ETU بیشترین استحکام کششی، استحکام پارگی و مدول را دارا بود. اضافه کردن گوگرد به همراه ETU می تواند موجب بهبود خواصی مانند سختی، ازدیاد طول و استحکام کششی در نمونه های ولکانیده CR گردد.

واژه‌های کلیدی: لاستیک کلروپرن، اتیلن تیورا، شتاب‌دهنده، خواص مکانیکی، سیستم پخت.

نوع مقاله: پژوهشی

سید سجاد فلاح [۱]، علی دشتی [۲*]
۱-کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی-گرایش پلیمر، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی، مشهد، ایران
۲-دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی، مشهد، ایران.

1-dashti@um.ac.ir

تاریخ دریافت:۱۴۰۰-۰۴-۲۴
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰-۰۸-۰۴

مقدمه

لاستیک کلروپرن (CR) با نام تجاری نئوپرن برای اولین بار در سال ۱۹۳۰ میلادی توسط شرکت دوپانت کشف و در سال ۱۹۳۳ بصورت تجاری توسط این شرکت، با هدف ارائه یک الاستومر مصنوعی جایگزین برای لاستیک طبیعی، عرضه شد[۱]. این لاستیک یکی از اولین الاستومرهای مصنوعی توسعه داده شده می‌باشد[۲]. CR به دلیل برتری‌هایی که در خواصی نظیر برجهندگی، خواص کششی، پایداری حرارتی، مقاومت در برابر هوازدگی، مقاومت در برابر روغن و حلال و خواص الکتریکی نسبت به لاستیک طبیعی داشت برای رفع مشکلات صنایع مختلف گزینه منحصر بفردی به‌شمار می‌آید. توازن میان خواص مختلف آن موجب گسترش استفاده از آن در کاربردهای مختلفی نظیر چسب، هواپیما، خودرو، ضربه گیر پل، لاتکس و غیره شده است[۱-۵]. این ماده بصورت پلیمر جامد و لاتکس موجود است و بطور کلی برای مصارف لاستیکی دارای سه نوع اصلاح‌شده با مرکاپتان، اصلاح‌شده با گوگرد و پیش پخت است[۵، ۶]. حضور اتم کلر متصل به یکی از کربن‌های پیوند دوگانه، موجب کاهش واکنش پذیری پیوند دوگانه و اتم کلر شده و به همین دلیل CR نسبت به گوگرد واکنش پذیر نیست و پخت کند و غیر موثری را دارد و ولکانش آن متفاوت از سایر دی اِن پلیمرها می‌باشد[۵]. سیستم پخت مناسب برای CR سیستم پخت اکسید فلزی می‌باشد که معمولا از ترکیب اکسید روی و اکسید منیزیم استفاده می‌گردد و از آنجایی‌که مقادیر مختلف این دو عامل پخت بر خواص CR تاثیر می‌گذارند اثر آن‌ها نیز بررسی شده‌اند[۵، ۷]. CR بهینه شده با گوگرد می‌تواند صرفا با حضور اکسیدهای فلزی پخت شود و نیازی به شتاب‌دهنده‌های آلی ندارد اما دو نوع دیگر برای دستیابی به سرعت پخت و خواص ولکانش مناسب نیازمند شتاب‌دهنده‌های آلی می‌باشند[۵، ۶]. بری تعدادی از شتاب‌دهنده‌ها از جمله TMTD، ETU و CBS را بصورت جداگانه برای پخت CR بدون حضور پرکننده استفاده نمود و خواص رئومتری و مکانیکی آن‌ها را مقایسه کرد. طبق این پژوهش سه شتابدهنده TMTD، CBS و MBT به تنهایی نمی توانند موجب ایجاد شبکه عرضی در CR شوند. اما TMTD در حضور ETU می تواند در CR شبکه عرضی ایجاد کرده و گوگرد نیز در این فرآیند نقش دارد[۸]. بطور مشابه تودسچینی و همکاران تاثیر تعدادی از شتاب‌دهنده‌ها از جمله MBTS، CBS، TMTD، ETU را که بطور جداگانه استفاده شده بودند بر رئومتری و خواص مکانیکی CR بررسی کردند و روابطی برای پیش‌بینی تاثیر آن‌ها ارائه دادند. تاثیر نوع ساختارهای شیمیایی موجود در ساختار شتاب‌دهنده‌ها بر روی خواص بررسی شد و در یک مقایسه میان شتاب‌دهنده‌های دارای ساختار حلقوی و آن‌هایی که ساختار شاخه‌دار و خطی داشتند نشان داده شد که نوع ساختارهای شیمیایی بر خواصی مانند سختی و ازدیاد طول تاثیر گذار می‌باشد[۹]. سائی اویی و همکاران تاثیر ترکیب ETU و گوگرد و تاثیر مقدار ETU را بر خواص مکانیکی و رئولوژی پخت آمیزه CR ترکیب شده با نانو سیلیکا بررسی کردند و نشان دادند که با افزایش مقدار ETU مقادیر مدول، سختی و مانایی فشار افزایش و مقادیر استحکام کششی و ازدیاد طول کاهش پیدا کردند[۱۰]. کواسیچ اثر ETU و شتاب‌دهنده‌های دو عاملی مانند دی آمین‌ها و دی هیدریک فنول‌ها بر روی CR بررسی کرد که در این بررسی پرکننده مورد استفاده دوده N۷۶۲ بوده است. در این بررسی نشان داده شد که افزودن ETU به آمیزه لاستیکی CR در حضور اکسیدهای فلزی منیزیم و روی موجب ارتقا مدول ٪۳۰۰ آمیزه شد. همچنین تاثیرگذار بودن افزودن گوگرد بر ولکانش آمیزه لاستیکی CR نشان داده شد.[۱۱]. داس و همکاران در یک تحقیق اثر ETU و تعدادی از شتاب دهنده های تیو فسفریل دی سولفاید را بر روی CR مطالعه نمودند و اثر آن‌ها را در خواص مکانیکی و رفتار پخت CR بررسی کردند. این بررسی در حضور و عدم حضور دوده N۵۵۰ انجام شده است. طبق نتایج این پژوهش آمیزه حاوی ETU در حضور اکسیدهای فلزی

منیزیم و روی دارای بیشترین مدول ٪۲۰۰ و سختی بوده است. [۱۲]. اسماعیل و همکاران اثر ETU و مقادیر مختلفی از ستیل تری متیل آمونیوم متالئات را بر روی خواص مکانیکی و رفتار پخت CR در حضور دوده N۳۳۰ بررسی نمودند. نمونه حاوی ETU در حضور اکسیدهای فلزی منیزیم و روی دارای بیشترین مدول ٪۱۰۰، استحکام کششی و سختی بوده است.[۱۳]. نافیسا و آزورا تاثیر سیستم شتاب‌دهنده‌ای با ترکیب TMTD، CBS و گوگرد را بر خواص مکانیکی CR بدون حضور پرکننده و اکسید منیزیم بررسی نمودند[۱۴]. در این پژوهش اثر ETU، TMTD، CBS، MBTS و گوگرد که بصورت ترکیب‌های دوتایی استفاده شدند بر روی رئومتری پخت و خواص فیزیکی و مکانیکی CR در حضور اکسید روی، اکسید منیزیم و دوده N۵۵۰ بررسی شد

بخش تجربی

فرمولاسیون آمیزه‌های تهیه شده در جدول۱ گزارش شده است. کلروپرن مورد استفاده از شرکت Blustar چین تهیه شد و از نوع اصلاح شده با مرکاپتان می‌باشد. همچنین از دوده نوع N۵۵۰ شرکت پارس کربن ساوه بعنوان پرکننده استفاده شد. ETU، MBTS، CBS، TMTD، گوگرد و اسید استئاریک از منابع داخلی تهیه شد. روغن DOP مورد استفاده از برند LG کره است. برای تهیه آمیزه‌های لاستیکی از آسیاب دو غلطکی استفاده شد. دمای اختلاط بین ۳۰-۶۰ °C قرار داده شد و فرآیند کامپاندینگ با سرعت ۳۲ rpm و زمان ۲۵ دقیقه انجام گردید. ارزیابی رفتار پخت توسط دستگاه رئومتری MDR مدل ۲۰۰B-SMD انجام شد. براساس داده‌های رئومتری دما و زمان پخت آمیزه‌ها تعیین گردید و پخت آمیزه های تهیه شده تحت عملیات پرس فشاری توسط پرس ۵۰ تن در دمای ۱۵۰°C و در زمان ۳۰ دقیقه انجام شد. برای اندازه‌گیری استحکام کششی و استحکام پارگی از دستگاه کشش مدل STM-۲۰ سنتام و برای تست سختی از دستگاه سختی سنج استفاده شد. آزمون‌های استحکام کششی، استحکام پارگی و سختی به ترتیب براساس استانداردهای ASTM D۴۱۲، ASTM D۶۲۴ و ASTM D۲۲۴۰ انجام گرفت.

جدول۱: فرمولاسیون آمیزه‌های کار شده

فرمولاسیون[1] (مقدار بر حسب phr*)						
CCR6	CCR5	CCR4	CCR3	CCR2	CCR1	جزء
1	1	1	1	1	1	ETU
-	-	-	1	-	-	TMTD
1	-	-	-	1	-	S
1	-	1	-	-	-	CBS
-	1	-	-	-	-	MBTS

*Part per hundred of rubber

۱.مقادیر سایر اجزا در همه آمیزه‌ها به ترتیب، phr۱۰۰ کلروپرن، phr۶۰ دوده N۵۵۰، phr۵ اکسید روی، phr۴ اکسید منیزیم، phr۱ اسید استئاریک و phr۱۵ DOP می باشد

نتایج و بحث

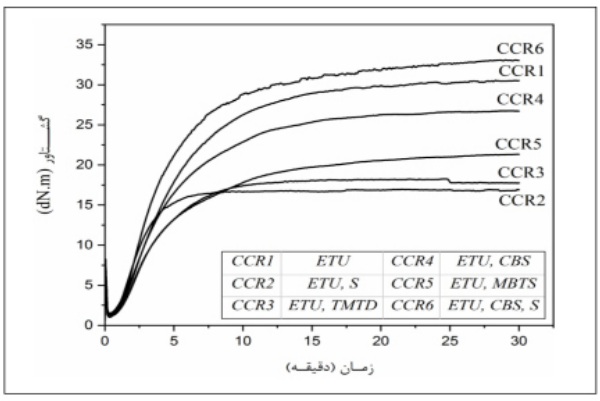
برای بررسی رفتار پخت آمیزه‌های CR نمودار رئومتری پخت آمیزه‌ها تهیه شد. داده‌های مربوط به پخت آمیزه‌ها که شامل tc۹۰ ، ts۵ و Mh می‌باشند در جدول ۲ نشان داده شده است. همانطور که انتظار می‌رفت سیستم حاوی CCR۱) ETU) دارای سرعت پخت و گشتاور بالایی بود و زمان ایمنی پایینی داشت. بیشترین و کمترین گشتاور را به ترتیب آمیزه حاوی ETU, CBS, S CCR۶)) و آمیزه حاوی CCR۲) ETU, S) نشان داد. شکل ۱ رفتار پخت سیستم‌های مختلف شتاب دهنده مورد استفاده برای CR را نشان می‌دهد. شتاب‌دهنده‌های تیورام سرعت ولکانش CR در حضور گوگرد را به علت افزایش انرژی فعال‌سازی فرآیند، کاهش می‌دهند[۱۵].

جدول۲: مشخصات پخت آمیزه‌های کار شده

نمونه*	M_h (dN.m)	tc_{90} (min)	t_{s5} (min)	سرعت پخت (min^{-1})
CCR1	30/5	12/8	1/1	8/7
CCR2	16/9	5/1	0/8	23/8
CCR3	17/7	8	1/13	11/1
CCR4	26/7	11/8	1/23	8/1
CCR5	21/3	13/4	1/16	9/4
CCR6	33/1	12	1/25	9/3

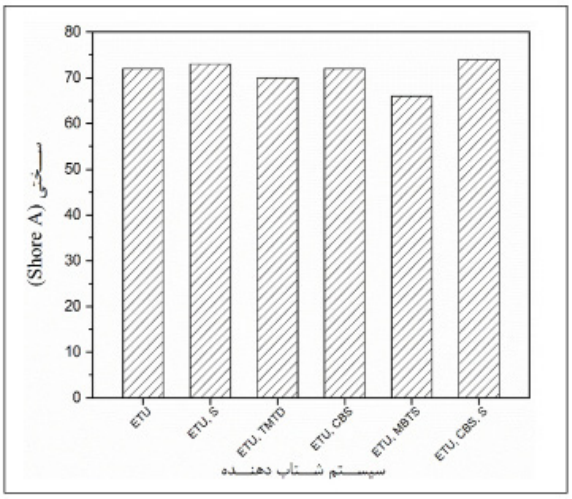
*دمای پخت ۱۵۰ °C و زمان پخت ۳۰ دقیقه می‌باشد.

شاید بتوان گفت به همین دلیل سرعت پخت نمونه حاوی TMTD در بین کمترین سرعت‌های پخت سیستم‌های شتاب‌دهنده قرار دارد. مکانیسم‌های ولکانش CR در دماهای بالا و پایین به دلیل اثر گذاری دما بر واکنش‌های منجر به تشکیل شبکه عرضی، متفاوت می‌باشد[۱۶]. گوگرد به عنوان عامل شبکه عرضی در آمیزه‌های CR کمتر مورد استفاده قرار میگیرد اما همانطور که در نتایج رئومتری هم مشاهده می‌گردد می تواند در فرآیند ولکانش تاثیر گذار باشد. ولکانش CR در حضور گوگرد به اینصورت می‌باشد که اتم‌های کلر جدا شده از CR می توانند بصورت بخش‌هایی با وزن مولکولی پایین مانند رادیکال‌های ماکرو با گوگرد واکنش داده و به حالت فعال درآمده و نهایتا منجر به ایجاد شبکه عرضی شوند[۱۵].



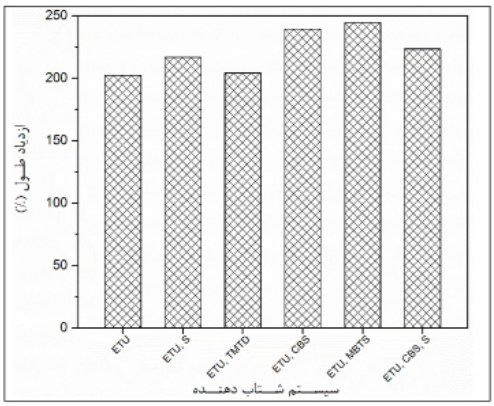
شکل۱: رفتار پخت آمیزه‌های کار شده بر پایه کلروپرن در دمای ۱۵۰ °C

احتمالا حضور مقدار بیشتری از گوگرد در کنار ETU در فرآیند ولکانش CR می‌تواند باعث افزایش شبکه عرضی و افزایش گشتاور شود و موجب شود تا آمیزه حاوی ETU، CBS و گوگرد (CCR۶) بیشترین گشتاور را در میان آمیزه‌های دیگر داشته باشد.



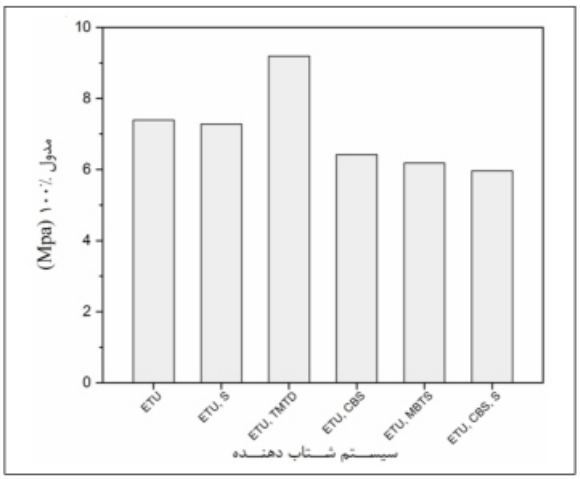
شکل۲: تغییرات سختی در نمونه ها

در شکل ۲ مقادیر سختی آمیزه‌های مختلف نشان داده شده است. افزودن گوگرد، TMTD و CBS به ETU تغییرات زیادی در سختی ایجاد نکرده است ولی افزودن MBTS موجب کاهش ۶ واحدی سختی شده است. به نظر می‌رسد وجود ساختارهای شیمیایی حلقوی



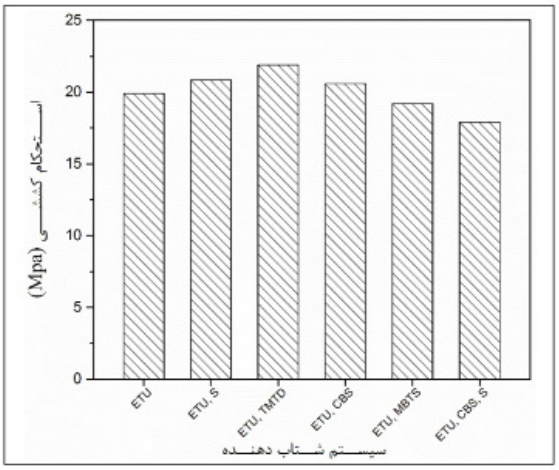
شکل۳: تغییرات ازدیاد طول در نمونه‌ها

در ساختار MBTS و ETU نتوانسته تاثیر قابل توجهی بر کاهش تحرک زنجیره‌های پلیمری و افزایش سختی آمیزه بگذارد. علاوه بر این با توجه به اینکه MBTS بیشترین طول اتصالات عرض و کمترین چگالی شبکه عرضی را در بین شتاب دهنده‌های دیگر دارد کم بودن سختی آن کاملا توجیه می‌گردد. از آنجایی‌که طول اتصالات عرضی TMTD و ETU نسبت به شتاب‌دهنده‌های دیگر کوتاه تر می‌باشد و به تبع آن چگالی شبکه عرضی بیشتری دارند برابری نسبی سختی در آمیزه‌های CCR۱ و CCR۳ قابل انتظار می‌باشد. در شکل ۳ مقادیر ازدیاد طول نمایش داده شده‌اند. مطابق با انتظار آمیزه‌هایی که سختی کمتری داشته اند دارای ازدیاد طول بیشتری بودند با اینکه سختی آمیزه CCR۳ اندکی کمتر از آمیزه CCR۱ می‌باشد توانسته ازدیاد طول خود را حفظ نماید و این مسئله نشان می‌دهد که می‌توان حتی مقدار پرکننده بیشتری به این سیستم



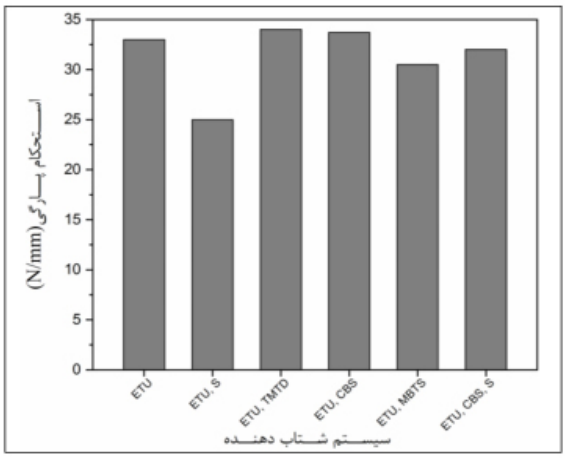
شکل۴: مدول نمونه‌ها در ۱۰۰ درصد ازدیاد طول

اضافه نمود و در عین حال ازدیاد طول مناسبی را بدست آورد. در شکل ۴ مقادیر مدول آمیزه‌های لاستیکی CR مقایسه شده اند. افزودن شتاب‌دهنده‌های CBS و MBTS به ETU موجب کاهش مدول شده است. می توان گفت با افزایش ساختارهای حلقوی در زنجیره پلیمری و افزایش ممانعت فضایی در این زنجیره ها، امکان پکینگ زنجیره ها کمتر شده و این مسئله بر روی کاهش



شکل۵: تغییرات استحکام کششی در نمونه‌ها

مدول تاثیر گذاشته است. بیشتر بودن مدول نمنونه حاوی CBS نسبت به نمونه حاوی MBTS نیز می‌تواند به دلیل بیشتر بودن چگالی شبکه عرضی این نوع شتاب‌دهنده باشد. در اینجا با توجه به اینکه مطابق انتظار مدول نمونه‌های CCR۱ و CCR۳ بیشتر از سایر نمونه‌ها می‌باشد اما با مقایسه این دو با یکدیگر، مشاهده می‌شود که افزودن TMTD به ETU توانسته تاثیر مثبتی در مدول آمیزه بگذارد. در شکل ۵ استحکام کششی نمونه‌ها نشان داده شده است. کاهش امکان پکینگ زنجیره‌ها در اثر ساختارهای حلقوی موجود در زنجیره‌های پلیمری، به نظر می‌رسد اثری مشابه بر روی استحکام کششی نمونه‌ها گذاشته و موجب افت این خاصیت شده است. از طرفی روند کاهشی چگالی شبکه عرضی در نمونه‌های CCR۴ و CCR۵ نسبت به نمونه CCR۳ نیز می‌تواند علت افت استحکام کششی این نمونه‌ها باشد. شاید بتوان گفت اضافه شدن TMTD با ساختار خطی و شاخه دار موجب شده است تا مقداری ممانعت فضایی در زنجیره‌های پلیمری نمونه حاوی ETU کمتر شده و موجب افزایش پکینگ زنجیره‌ها شده و در نتیجه استحکام کششی و مدول بهبود پیدا کرده‌اند.



شکل۶: تغییرات استحکام پارگی در نمونه ها

در شکل ۶ استحکام پارگی آمیزه‌های لاستیکی تهیه شده نشان داده شده است. بطور کلی با افزایش چگالی شبکه عرضی استحکام پارگی افزایش می‌یابد اما این روند افزایشی بصورت خطی نبوده و یک حد بیشینه دارد[۱۷]. بر این اساس احتمالا با کاهش چگالی شبکه عرضی از آمیزه CCR۳ تا CCR۵، استحکام پارگی نیز کاهش یافته است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر سیستم‌های مختلف شتاب دهنده بر روی خواص رئومتری پخت و خواص فیزیکی-مکانیکی لاستیک CR بررسی گردید. در همه آمیزه‌های لاستیکی از شتاب دهنده ETU استفاده شد. از گوگرد نیز در دو مورد از آمیزه‌های لاستیکی CR استفاده شد. حضور گوگرد در ایجاد شبکه عرضی تاثیر گذار بود و در ترکیب با ETU بجز در استحکام پارگی در سایر خواص مقادیر مطلوبی را به نسبت سیستم حاوی ETU نشان داد. استفاده از CBS در کنار ETU زمان ایمنی و گشتاور بیشتر و خواص فیزیکی-مکانیکی بهتری نسبت به آمیزه حاوی MBTS،ETU CCR۵ داشت. آمیزه TMTD،ETU CCR۳ در کنار سختی مناسب، بیشترین مدول، استحکام کششی و استحکام پارگی را در بین سایر آمیزه‌ها داشت.

سپاسگزاری

نویسندگان از همکاری اعضای هسته پژوهشی لاستیک آزمایشگاه آزمون‌های قطعات پلیمری دانشگاه فردوسی مشهد صمیمانه تشکر می‌نماید.

مراجع

[1]F. E. Glenn, “Chloroprene Polymers,” In Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, (2005).

[2]K. Berry Et Al., “Mechanism For Cross-Linking Polychloroprene With Ethylene Thiourea and Zinc Oxide,” Rubber Chem. Technol., Vol. 88, No. 1, Pp. 80–97, (2015).

[3] C. A. Stewart And J. Consultant, “Chloroprene,” No. 1, John Wiley & Sons, (1932) Pp. 1–9.

[4] P. R. Johnson, “Polychloroprene Rubber,” Rubber Chem. Technol., Vol. 49, No. 3, Pp. 650–702, (1976).

[5] D. C. Blackley, Synthetic Rubbers: Their Chemistry and Technology. London: Springer Science & Business Media,(1983).

[6] M. Morton, Rubber Technology. Ohio: Springer Science & Business Media, (1999.)

[7] Y. Chokanandsombat And C. Sirisinha, “Mgo And Zno as Reinforcing Fillers in Cured Polychloroprene Rubber,” J. Appl. Polym. Sci., Vol. 128, No. 4, Pp. 2533–2540, (2013).

[8] K. I. Berry, “The Quest For a Safer Accelerator for Polychloroprene Rubber,” Aston University, (2014.)

[9] R. Todeschini Et Al., “Qspr Study of Rheological And Mechanical Properties of Chloroprene Rubber Accelerators,” Rubber Chem. Technol., Vol. 87, No. 2, Pp. 219–238, (2014).

[10] P. Sae-Oui, C. Sirisinha, U. Thepsuwan, And K. Hatthapanit, “Dependence of Mechanical and Aging Properties of Chloroprene Rubber on Silica and Ethylene Thiourea Loadings,” Eur. Polym. J., Vol. 43, No. 1, Pp. 185–193, (2007).

[11] P. Kovacic, “Bisalkylation Theory of Neoprene Vulcanization,” Ind. Eng. Chem., Vol. 47, No. 5, Pp. (1090–1094, 1955).

[12] A. Das, N. Naskar, And D. K. Basu, “Thiophosphoryl Disulfides as Crosslinking Agents For Chloroprene Rubber,” J. Appl. Polym. Sci., Vol. 91, No. 3, Pp. (1913–1919, 2004).

[13] H. Ismail, Z. Ahmad, And Z. A. Mohd Ishak, “Effects of Cetyltrimethylammonium Maleate on Curing Characteristics and Mechanical Properties of Polychloroprene Rubber,” Polym. Test., Vol. 22, No. 2, Pp. 179–183, (2003).

[14] M. S. Nafeesa And A. R. Azura, “The Influence of Different Types of Rubber on Curing Behaviour and Dynamic Properties of Rubber Compound,” In Journal of Physics: Conference Series, (2018), Vol. 1082, No. 1, P. 012010.

Effect of accelerators on curing characteristics and physical-mechanical properties of chloroprene rubber

S.Fallah A.Dashti

1. M.Sc., Chemical Engineering-Polymer Orientation, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

2.Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Iran.

3.Research Laboratory and Technology of Polymer Parts Tests, Oil and Gas Research Institute, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

∗**Corresponding author Email:** dashti@um.ac.ir

Abstract:

In this study, the effect of different accelerators on curing characteristic and physical-mechanical properties of chloroprene rubber were investigated. In preparation of rubber compounds some accelerators such as CBS, MBTS, TMTD and sulfur in combination with ethylene thiourea (ETU) were used. The carbon black N550 was used as filler. The curing temperature and curing time were 150°C and 30 minutes respectively and was constant for all compounds. The physical-mechanical properties of vulcanizates including hardness, modulus, tensile strength, elongation at break and tear strength were measured. The rheometer results showed that torque and scorch time were increased when CBS and sulfur were combined with ETU toward ETU alone system. The vulcanizates with TMTD and ETU had higher tensile strength, tear strength and modulus. Addition of sulfur in the presence of ETU curative could increase the mechanical properties such as hardness, elongation and modulus in comparison to ETU alone curing system.