

## هم‌پختی و آمیزه‌سازی لاستیک پلی‌اتیلن کلروسولفون با سایر الاستومرها

# C

### Co-Curing and Blending of Chlorosulfonated Polyethylene Rubber with other elastomers

#### چکیده

پلی‌اتیلن کلروسولفون الاستومری مصنوعی حاصل کلرینه و سولفون‌کردن هم‌زمان پلی‌اتیلن (PE) در حالت محلول یا جامد است. گونه‌های تجاری آن بین ۶۳ - ۲۵ درصد وزنی کلر، ۱،۵ - ۰،۸ درصد وزنی گوگرد و دمای انتقال شیشه‌ای حدود ۲۵- درجه سانتی‌گراد دارند. خواص پلی‌اتیلن کلروسولفون به مقدار کلر، مقدار گوگرد (غلظت گروه‌های سولفونیل کلراید) و وزن مولکولی بستگی دارد. با افزایش غلظت کلر مقاومت در برابر روغن و ویسکوزیته آن افزایش می‌یابد. وارد کردن کلر و دی‌اکسید گوگرد درون مولکول‌های PE قسمت‌های بلورین آن را شکسته و ماده‌ای گرمانرم را به پلیمری بی‌شکل و الاستومر مانند تبدیل می‌کند که از طریق گروه‌های سولفونیل کلراید گرما سخت می‌شود. طبیعت اشباع شده پلی‌اتیلن کلروسولفون محصولات با مقاومت بالا نسبت به حرارت، اوزون، اکسیژن، عوامل محیطی، مواد شیمیایی و روغن فراهم می‌آورد. پلی‌اتیلن کلروسولفون پخت شده خواص فیزیکی و مکانیکی عالی مانند مقاومت سایشی و استحکام کششی بالایی نشان می‌دهد. بهترین خواص لاستیکی در مقدار کلر ۳۵ - ۳۰ درصد، بسته به شرایط واکنش و نوع PE مشاهده می‌شود. در این تحقیق به خواص، نحوه هم‌پختی و آلیاژسازی آن با دیگر الاستومرها پرداخته شده است. سازگاری و ترکیب درصد این لاستیک در آمیزه‌سازی و پیشگیری از جدایی فاز و افت خواص نهایی بسیار مهم است. هم‌چنین  $M_n$  و  $M_w$  به دست آمده از آزمون رئومتر و مقایسه زمان‌های پخت در آلیاژهای مختلف این لاستیک بررسی شده و تأثیر افزودنی‌ها در مقدار  $M_n$  و  $M_w$  و پخت آمیزه در پژوهش‌های مختلف بررسی شده است.

کلمات کلیدی: هم‌پختی، آمیزه‌سازی، لاستیک پلی‌اتیلن کلروسولفون، الاستومر، رئومتر.

#### نوع مقاله: مروری

فرشاد تقویان<sup>۱</sup>، محمد رضا پورحسینی<sup>۲</sup>، محمود رضوی زاده<sup>۳</sup>، محمد خیبری<sup>۴</sup>

۱- گروه علمی پلیمر-مجتمع دانشگاهی مواد و فناوریهای ساخت-دانشگاه صنعتی مالک اشتر-تهران-ایران

۲- عضو هیئت علمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر-تهران-ایران

۳- هیات علمی-گروه علمی پلیمر-مجتمع دانشگاهی مواد و فناوریهای ساخت-دانشگاه صنعتی مالک اشتر-تهران-ایران

۴- گروه علمی پلیمر-مجتمع دانشگاهی مواد و فناوریهای ساخت-دانشگاه صنعتی مالک اشتر-تهران-ایران

ایمیل نویسندگان و عهده‌دار مکاتبات:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰-۰۹-۰۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱-۰۶-۰۲

1-mr\_pourhossaini@yahoo.com

## مقدمه

در شکل بالا پلیمر A نشان‌دهنده یک پلیمر بدون اعمال تنش و پلیمر B نشان‌دهنده همان پلیمر تحت تنش است. زمانی که تنش حذف شود، پلیمر B به شکل A برمی‌گردد. نقطه‌ها بیانگر اتصال عرضی هستند.

خاصیت الاستیسیته ناشی از توانایی زنجیره‌های طولی برای بازآرایی مجدد جهت توزیع نیروی اعمال شده است. کراس‌لینک‌های کووالانسی به طور ویژه سبب می‌شوند تا در اثر حذف تنش اعمال شده، الاستومر به شکل اصلی خود بازگردد. در نتیجه چنین انعطاف‌پذیری، بسته به نوع ماده، الاستومرها بین ۵ تا ۷۰۰ درصد خاصیت الاستیسیته خواهند داشت. در غیاب کراس‌لینک، تنش وارد شده سبب تغییر شکل دائمی خواهد شد. دمای پلیمر نیز بر الاستیسیته آن تأثیر دارد. الاستومرهایی که از طریق سردسازی به فازهای بلوری یا شیشه‌ای رسیده‌اند، زنجیره‌هایی با تحرک کمتر و به دنبال آن، الاستیسیته کمتری دارند.

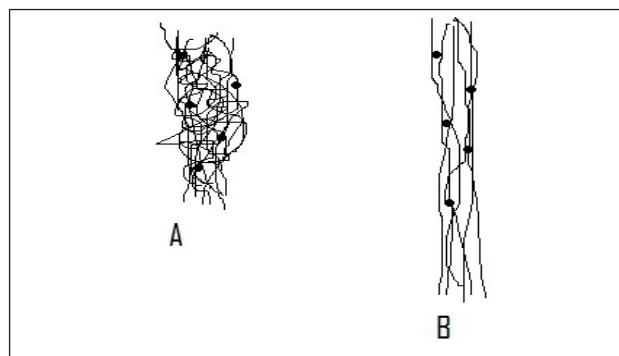
## بحث

## لاستیک پلی‌اتیلن کلروسولفونه

تحقیقات بر روی لاستیک پلی‌اتیلن کلروسولفونه (هایپالون) حدوداً در سال ۱۹۴۰ میلادی به وسیله شرکت دوپونت انجام شد. در ابتدا هدف از تولید این لاستیک، ساخت و تولید پلی‌اتیلن کلردار شده بود که پخت این لاستیک با استفاده از روش‌های پراکسیدی که در آن سال‌ها مورد استفاده قرار می‌گرفت، کار سختی بود. در ادامه دگرگونی در فرایند تولید این لاستیک انجام شد تا به طور هم‌زمان بتوان پلی‌اتیلن را کلردار و کلروسولفون‌دار کرد که توانایی تولید این لاستیک با استفاده از عوامل پخت گوگردی را فراهم می‌کرد. اسم مخفف استاندارد که امروزه برای لاستیک پلی‌اتیلن کلروسولفونه متداول است، CSM می‌باشد [۱].

الاستومرها، پلیمرهای آمورفی هستند که به طور قابل توجهی، حرکت قطعه‌ای دارند. شکل مولکولی این مواد، شبیه به ساختار ماکارونی ذکر می‌شود که در این ساختار، گوشت‌های داخل ماکارونی به صورت اتصال عرضی بین رشته‌های پلیمری یا همان ماکارونی قرار دارند. هر زنجیر پلیمری از تعداد بسیاری زیر واحد مونومری تشکیل شده است که شامل اتم‌های کربن، هیدروژن، اکسیژن و ... هستند.

بیشتر الاستومرها به صورت ترموست (گرماسخت) هستند به این معنی که نیاز به فرآوری از طریق حرارت، واکنش شیمیایی یا پرتودهی دارند. در فرایند فرآوری، پلیمر زنجیره طولی از طریق پیوند کووالانسی به کراس‌لینک تبدیل و ماده، مستحکم‌تر می‌شود. در اثر این استحکام، ماده را نمی‌توان به طور مجدد ذوب و قالب‌گیری کرد. برخی از الاستومرها به صورت ترموپلاستیک هستند به این معنی که به هنگام گرم شدن، مایع می‌شوند و در اثر سرد کردن مناسب، سخت و شکننده خواهند شد. در الاستومر ترموپلاستیک، اتصال عرضی زنجیره‌های پلیمری در اثر پیوندهای ضعیف‌تری هم چون پیوند هیدروژنی یا برهم‌کنش‌های دو قطبی - دو قطبی بوجود می‌آیند.



شکل ۱. زنجیره پلیمر بدون اعمال تنش (A)، زنجیره تحت اعمال تنش (B).

[۱]

## گریدهای لاستیک هایپالون

گریدها و شرکت‌های تولیدی این لاستیک که در بازار جهانی فعال می‌باشند در جدول ۱ آورده شده است.

## روش‌های سنتز پلی‌اتیلن کلروسولفون

جهت تولید لاستیک هایپالون نیاز به پلی‌اتیلن با وزن مولکولی کم (حدود ۲۰۰۰۰)، گاز انیدرید سولفور و کلر می‌باشد. پلی‌اتیلن با وزن مولکولی کم را در حلالی مانند تتراکلرور کربن حل کرده و سپس کلر و انیدرید سولفور را وارد راکتور می‌نمایند. میزان کلر و انیدرید سولفور بستگی به خواص موردنظر برای محصول دارد. معمولاً ۳۰ درصد کلر و ۱/۵ درصد گوگرد مصرف می‌نمایند. به طوری که برای هر هفت اتم کربن یک اتم کلرو برای هر ۸۵ اتم کربن یک اتم گوگرد در پلیمر به وجود آید. محصول به دست آمده چسبنده بوده و باید ولکانیزه شود.

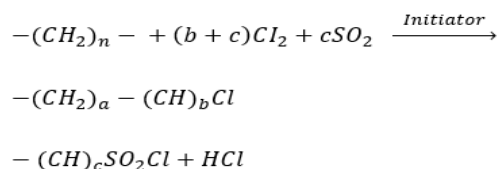
به طور کلی می‌توان روش‌های تولید پلی‌اتیلن کلروسولفون را به دو روش محلولی و جامد تقسیم نمود. روش محلولی دارای مزایای راندمان بالا و همگنی محصول به دست آمده می‌باشد؛ اما هزینه جدا کردن محصول از محصولات جانبی، مواد واکنش دهنده‌ی ترکیب نشده و غیره زیاد است. در این روش حلال‌هایی که استفاده می‌شوند، باید PE و CSM را در خود حل کنند و در برابر عوامل کلرینه کننده بی‌اثر باشند. معمولاً تتراکلرید کربن حلال انتخابی است؛ اما کلروبنزن، ۱ و ۲، ۲- تتراکلرواتان، کلروفرم، تری‌فلوئوروکلرومتان، اتیلن کلراید و مخلوط‌های آن‌ها نیز استفاده شده است. کلروبنزن در آزمایشگاه استفاده می‌شود، زیرا دمای جوش آن به اندازه کافی زیاد است تا بتواند پلی‌اتیلن با دانسیته زیاد (HDPE) را در فشار اتمسفری، در خود حل کند. دیگر حلال‌ها باید تحت فشار مورد استفاده قرار گیرند. واکنش کلروسولفوناسیون

با مخلوطی از کلر و دی‌اکسید گوگرد، کلروسولفوریل کلراید، یا سولفوریل کلراید و یک مقدار از پیریدین یا بازهای مشابه به عنوان کاتالیست انجام می‌شود. کاتالیست احتمالاً باعث تجزیه سولفوریل کلراید به کلر و دی‌اکسید گوگرد می‌شود. در سایر حالات مکانیزم، احتمالاً فرایند زنجیری رادیکال آزاد است [۱].

متداول‌ترین آغازگر ۲- متیل - ۲ و ۲ - آزوبیس پروپان نیتریل است، همچنین دیگر آغازگرهای فعال در نزدیکی  $100^{\circ}\text{C}$  می‌توانند استفاده شوند. راکتور با حلال و PE بارگیری می‌شود و سپس راکتور بسته شده و برای حل کردن پلیمر حرارت داده می‌شود. آغازگر و دیگر واکنشگرها، به طور پیوسته اضافه شده تا زمانی که ترکیب مطلوب حاصل شود. این ترکیب مطلوب را می‌توان توسط مقدار عامل کلرینه کننده افزوده شده یا توسط دنبال کردن واکنش توسط طیف IR تشخیص داد [۱].

روش جامد دارای مزایای زمان کوتاه واکنش، هزینه پایین و آلودگی کمتر است و از معایب آن می‌توان از کیفیت کمتر محصول در مقایسه با محصولات روش محلولی نام برد. در روش محلولی فرایندی که معرفی شد، شامل کار در محلول‌های رقیق تتراکلرید کربن است. این موضوع همان‌طور که گفته شد باعث افزایش هزینه تولید، نه تنها از طریق هزینه خود حلال و بازیابی آن، بلکه به واسطه این حقیقت که خارج‌سازی باقی‌مانده تتراکلرید کربن از محصول، به واسطه سمی بودن آن، مشکل است، می‌شود. این مسئله هنوز هنگامی که پلی‌اتیلن خطی استفاده می‌شود مهم بوده؛ زیرا که حلالیت آن در تتراکلرید کربن اندک است. به همین دلیل حذف تتراکلرید کربن توسط کلروسولفون کردن پلی‌اتیلن جامد معلق در مخلوط گازی کلر و دی‌اکسید گوگرد که با آن واکنش می‌دهند، پیشنهاد شده است. اما معمولاً محصول

این واکنش می‌تواند به صورت زیر نمایش داده شود:



در این واکنش آغاز رادیکال آزاد یا نور مورد استفاده قرار می‌گیرد به علت آن که واکنش در یک محلول همگن انجام می‌شود، سه نوع گروه در محصول به صورت تقریباً تصادفی در طول زنجیر پلیمر توزیع می‌گردد. گونه‌های تجاری CSM بین ۲۵-۴۳ درصد وزنی کلر و ۱/۵-۰/۸ درصد وزنی گوگرد دارند و ویسکوزیته مونی آن‌ها بین ۱۰۰ - ۲۰ می‌باشد. در یک نمونه الاستومری حاوی ۳۶٪ کلر و ۱٪ گوگرد، نسبت a:b:c = ۱۰۸:۳۲:۱ می‌باشد.

وارد کردن کلر و دی‌اکسید گوگرد درون مولکول‌های PE

به دست آمده از این روش خیلی ناهمگن است، زیرا قسمت بیرونی ذرات پلی‌اتیلن جامد به صورت کامل‌تری نسبت به قسمت‌های درونی آن کلروسولفونه می‌شود. این محصول ناهمگن در بسیاری از کاربردها به علت خواص نامرغوب آن در مقایسه با محصولات همگن، نامطلوب است؛ بنابراین برای ساختن پلی‌اتیلن کلروسولفونه به روشی نیاز است که از استفاده زیاد حلال اجتناب کند و محصول به دست آمده همگن بوده و از نظر خواص فیزیکی مشابه محصولات ساخته شده در محلول‌های رقیق باشد. کنت فرانسویس کینگ به طور غیر منتظره‌ای دریافت که می‌توان پلی‌اتیلن را بدون اینکه حل شود، به صورت یک محصول همگن، کلروسولفونه کرد [۱].

پلی‌اتیلن کلروسولفونه (CSM) از اعضای اصلی خانواده الاستومرهای مصنوعی تهیه شده توسط کلرینه و سولفونه کردن هم‌زمان پلی‌اتیلن (PE) در یک محلول همگن می‌باشد.

جدول ۱. گریدها و شرکت‌های تولیدی هایپالون [۲]

Cross-Index of CSM Grades

Du Pont Hypalon	Tosoh CSM	Chlorine Level %	Sulfur Level %	S. G.	ML 1+4 at 100°C	Remarks
H-45		24	1.0	1.07	37	Low viscosity and Cl <sub>2</sub> , general purpose
	TS 320	25	1.0		37	Coatings, tile, magnets
HPG 6525		27	1.0	1.10	90	Industrial hose
H-20		29	1.4	1.12	28	Coatings, adhesives
	TS 530	30	1.0		56	Medium viscosity, general purpose
H-40		35	1.0	1.18	56	Seals, hose. General purpose
H-40S		35	1.0	1.18	46	Low viscosity. H-40, general purpose
	TS 430	35	1.0		46	Low viscosity. TS 530
H-4085		36	1.0	1.19	94	Magnets, hose, rolls, adhesives
	TS 930	36	1.0		97	High viscosity. TS 530
H-30		43	1.1	1.27	30	Coatings, adhesives
H-48		43	1.0	1.27	78	Coatings, hose
CPR 6140		40			100	Roofing



جدول ۲. خواص فیزیکی و مکانیکی لاستیک هایپالون [۲].

Elastomer				
Hypalon (CSM)				
Property	Value in metric unite		Value in US Unite	
Density	(1.2-1.6)10 <sup>3</sup>	Kg/m <sup>3</sup>	74/9	Ib/ft <sup>3</sup>
Tensile Strength	21	MPa	3050	Psi
Durometer Hardness Rang	45-95	Shore A	-	-
Elongation (ASTM D751)	500	%	500	%
T <sub>g</sub>	-55	C	-67	F
Max work temp	150-180	C	266	F
Thermal Expansion	20× 10 <sup>-5</sup>	C	-	-
Thermal conductivity	0.11	W/m.K	-	-

عرضی باشد. چنین ترکیباتی، ممکن است استفاده‌های کاربردی زیادی داشته باشد [۴].

گریدهای با ویسکوزیته بالا مقدار بیشتری فیلر یا نرم‌کننده می‌پذیرد و فرایندپذیری را بهتر می‌کند. استفاده از این گریدها سبب به‌دست‌آمدن استحکام خام بالا می‌شود [۲].

### واکنش‌پذیری

در ترکیبات آلکانی/آلکینی هیدروژن‌هایی که در ترکیبشان است، به‌راحتی می‌توانند با یک گروه هالوژنی، جایگزین شوند که فرایند اولیه‌ی آن به وسیله‌ی گرما یا اشعه‌ی UV آغاز می‌شود.

از آن جایی که هالوژن‌ها عناصر الکترونگاتیو هستند. پیوندهای قطبی ایجاد کرده که این پیوندها به نوبه‌ی خود مولکول قطبی به وجود می‌آورد. پیوند قطبی به‌اندازه‌ی کافی مقاومت در برابر روغن ایجاد می‌کند. جدول ۳ نشانگر انرژی پیوند مابین متان و هالوژن‌ها است، انرژی پیوند باعث به‌وجودآمدن این مقاومت و همچنین پایداری حرارتی لاستیک نیز می‌شود. در لاستیک پلی‌اتیلن کلروسولفون که جزو الاستومرهای

ساختمان‌های شاخه‌ای با تشکیل گروه‌های ترشیری آلکیل کلراید افزایش می‌یابند درحالی که پلیمرهای خطی تنها حاوی کلریدهای ثانویه هستند. PE پایه حاوی ۴ - ۳ آلکیل کمتر و یک جانشین زنجیری طویل‌تر به‌ازای هر ۱۰۰ اتم کربن در زنجیر می‌باشد.

هایپالون ۲۰ اولین CSM تجاری، در سال ۱۹۵۲ به‌عنوان الاستومر کاربرد عمومی به بازار عرضه شد. مقدار کلر ۲۹٪ همراه با ساختمان شاخه‌ای بیشترین خواص لاستیکی را به دست می‌دهد.

پلیمرهای خطی در بیشتر خواص برتر هستند. به‌خصوص در استحکام کششی و فرسایش گرمایی و در بیشتر کاربردهای عمومی جایگزین هالپالون ۲۰ شده‌اند [۱].

### اختلاط‌پذیری

لاستیک پلی‌اتیلن کلروسولفون می‌تواند با فیلرها، نرم‌کننده‌ها و سیستم‌های اتصالات عرضی متنوع اختلاط شود. PE با دانسیته‌ی اتصال عرضی بالا برای هایپالون ۴۰ استفاده می‌شود و به فرمولاسیون اجازه می‌دهد که بدون نیاز به اتصالات

لاستیک به صورت زیر می باشد [۱]:

(۱) در حضور رطوبت و یک اکسید فلزی دو ظرفیتی (مانند MgO یا PbO) پل‌های اتصال عرضی یونی تشکیل می‌شود. این واکنش آهسته است و به خصوص برای ولکانیده‌های استفاده شده در پوشش سازی و برای پوشش دادن مخازن مطلوب می‌باشد.

(۲) با MgO و شتاب‌دهنده‌های حاوی گوگرد، مانند مرکاپتو بنزوتیازول یا تیورام دی سولفاید. اگر ولکانیده شده‌ها در دماهای زیاد (بالتر از ۱۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) استفاده شوند، الکل‌های چندعاملی (مانند پنتا اریترینول) اضافه می‌گردد. این کاربردها شامل لوله‌های هیدرولیک و پوشش کابل‌ها می‌شود.

(۳) با پراکسیدها، توسط تابش و همراه با رزین‌های اپوکسی.

یک پیشرفت جدید، تولید محصولی به نام پلی‌اتیلن کلروسولفونو آلکیل شده (ACSM) می‌باشد. ACSM در زنجیره‌ی پلیمری دارای گروه‌های جانبی کوتاه آلکیل است که جایگزین بعضی اتم‌های کلر گردیده است (مقدار کلر: ۳۰٪ - ۲۶٪ وزنی) و به صورت یک نرم‌کننده داخلی عمل می‌کند. محصول، دمای انتقال شیشه‌ای در حدود ۵ درجه‌ی سانتی‌گراد کمتر از CSM، مقاومت حرارتی بهتر و مقاومت کمتر در برابر روغن دارد. بر خلاف ACSM، CSM برای قسمت‌های تحت تنش دینامیک مناسب می‌باشد [۱].

در ابتدا هدف از تولید این لاستیک، ساخت و تولید پلی‌اتیلن کلردار شده بود که پخت این لاستیک با استفاده از روش‌های پراکسیدی صورت می‌گرفت، که کار سختی بود. در ادامه دگرگونی در فرایند تولید این لاستیک انجام شد تا

قطبی است، آمین نوع سوم به آسانی با گروه سولفونیل کلراید واکنش نشان می‌دهد و این عمل یک سولفون واکنش‌پذیر ایجاد می‌کند و در نهایت نیز ترک یک پیوند دوگانه برای اتصال به شبکه می‌باشد.

الاستومرهای دارای گروه‌های هالوژن در ترکیباتشان، دارای بیشترین مقاومت به روغن در بین تمام الاستومرها هستند و همه‌ی این ویژگی‌ها هم به انرژی بین پیوندها وابسته است. وجود هالوژن باعث افزایش واکنش‌پذیری لاستیک‌های ولکانش شده نیز شده و چسبندگی به سایر لاستیک‌های غیراشباع شده را نیز بهبود می‌بخشد [۴].

علت مقاومت کائوچو کلروپرن در مقابل روغن و واکنش‌پذیری آن نسبت به مواد شیمیایی، عدم فعالیت مولکول‌های این پلیمر به دلیل وجود اتم کلر و ساختمان کریستالی آن می‌باشد که این دو عامل حلالیت را در پلیمرها، به نحو محسوسی کاهش داده و آن را محدود به نواحی بی‌شکل می‌نماید. همچنین می‌توان با افزایش مقدار پرکننده‌ی غیرفعال شیمیایی و یا افزودن یک نرم ساز قابل امتزاج در حلال، به میزان قابل توجهی تورم در روغن یا واکنش‌پذیری با دیگر مواد شیمیایی را کاهش داد [۱۵].

جدول ۳. انرژی پیوندی گروه‌های متان و هالوژن‌ها [۴].

CH <sub>3</sub> -H	435.14
CH <sub>3</sub> -F	451.87
CH <sub>3</sub> -Cl	351.46
CH <sub>3</sub> -Br	292.88
CH <sub>3</sub> -I	234.30

### سیستم پخت لاستیک پلی‌اتیلن کلروسولفونو

پخت قسمت سولفونیل کلراید در این لاستیک این امکان را می‌دهد تا با توجه به ویژگی‌های موردنیاز و شرایط تولید، از سیستم پخت‌های متفاوتی استفاده نمود. روش‌های پخت این

استفاده از خاک رس سبب بهبود خواص فیزیکی و به‌عنوان ضد تورم در آب و خواص الکتریکی، می‌شود. تالک مانند Mistron Vapor، می‌تواند برای کاربردهای الکتریکی و مقاومت نسبتاً خوبی در برابر آب در ترکیب با این لاستیک داشته باشد. هیدرات آلومینیوم (Hydral 710)، نیز سهم خوبی در برابر مقاومت به شعله و گرما دارد [۲].

### هم پختی لاستیک پلی‌اتیلن کلروسولفون با سایر لاستیک‌ها

هم پختی یک تکنیک صحیح قالب‌گیری است و امکان تشکیل پیوندهای جدید را در بین قطعات دیگر می‌دهد. به‌عبارت‌دیگر، هم پختی فرایندی است که در آن قطعات یک کامپوزیت که هنوز پخت نشده‌اند باعث شده تا در یک سیکل یا چرخه کامل، به طور هم زمان تمام قطعات پخت شوند. هم پختی می‌تواند با کم کردن اجزاء در نهایت سبب کاهش هزینه‌های نهایی شود [۱۷].

### هم پختی و آلیاژسازی لاستیک‌های CSM/CNR

Gordana Markovic و Cincovic و همکاران در مطالعه‌ای به هم پختی و آمیزه کاری لاستیک هایپالون و لاستیک طبیعی کلرینه شده (CNR) با ترکیب درصدهای متفاوت پرداختند و خواص رئولوژیکی، مکانیکی و دینامیکی را بررسی نمودند. زمانی که آن‌ها این آلیاژ را به پودر لاستیک بازیافتی (WRP) به مقدار phr5 اضافه نمودند، به خواص بالاتری نظیر مدول، استحکام کششی و سختی رسیدند. [۵]

به طور هم زمان بتوان پلی‌اتیلن را کلردار و کلروسولفون‌دار کرد که توانایی تولید این لاستیک با استفاده از عوامل پخت گوگردی را فراهم می‌کند. این لاستیک طبیعت اشباع شده و قطبی دارد و به دلیل ساختار هالوژنی‌ای که دارد، می‌تواند با رابرهایی که دارای ترکیبات هالوژنه هستند، آسان‌تر هم پخت شوند [۱].

### فیلر پذیری

در طبقه‌بندی الاستومرها با وزن مولکولی بالا، لاستیک پلی‌اتیلن کلروسولفون به‌عنوان یک الاستومر کرنش - در حال تبلور محسوب می‌شود؛ بنابراین ضروری است که اثرات تقویت‌کننده ذرات ریز کربن بلک نیاز نیست و برای فیلر پذیری این الاستومر، فرمول‌های غیر مسدود شده برای زیبایی سطحی و خواص الکتریکی بسیار موردعلاقه‌ی مهندسان این صنعت می‌باشد. دامنه استفاده از پرکننده‌ها، باید بر اساس توصیه‌های مهندسان و کامپاندکاران این صنعت، باشد [۴].

فیلری که برای لاستیک CSM ترجیح داده می‌شود، کربن بلک است؛ ولی از پرکننده‌های معدنی دیگر نیز در بعضی از کاربردها استفاده می‌شود. دوده‌هایی با گریدهای مانند N762 و N550 و باتوجه‌به این که دارای ساختار و اندازه متوسط است، موجب فرایندپذیری بهتر، استحکام بالاتر، جهندگی بهتر و مانایی فشار کمتر می‌شود. همچنین اگر مقاومت به UV و مقاومت در برابر اسید مدنظر مهندسان باشد، می‌توان از دوده‌ها استفاده نمود [۲].

فیلرهای معدنی تنها در CSM خواص الکتریکی را بهبود بخشیده و برای کامپاندهای رنگی مورد استفاده قرار می‌گیرند. کلسیم کربنات که جزو این گروه از فیلرها است، در ترکیب با لاستیک هایپالون برای ازدیاد طول بیشتر، مقاومت حرارتی بهتر و کم کردن هزینه، مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین



جدول ۴. فرمولاسیون پایه‌ای مورد استفاده برای آلیاژسازی لاستیک‌های CSM/CNR/WRP [۵]

Composites/ingredients (phr)					
Basic formulation	CSM/CNR /WRP	CSM/CNR /WRP	CSM/CNR /WRP	CSM/CNR /WRP	CSM/CNR /WRP
CSM	100	75	50	25	0
CNR	0	25	50	75	100
ZnO	2	2	2	2	2
Stearic acid	5	5	5	5	5
WRP	50	50	50	50	50
MgO	4	4	4	4	4
TMTD	1	1	1	1	1
CZ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
S	2	2	2	2	2

میزان پخت مخلوط تقریباً برابر با افزایش محتوای CNR است که برای مخلوط دو لاستیک قطبی، توزیع پیوندهای عرضی می‌تواند برابر باشد. میزان گشتاور در ۹۰ درصد پخت نیز در رئومتر از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید [۶]:

داده‌های تجربی رئومتر از هم پختی آن‌ها در جدول ۴ آورده شده است و مشاهده می‌شود که  $t_{s2}$  و  $t_{c90}$  در این مطالعه با افزودن مقدار بیشتری CNR نسبت به CSM، کاهش می‌یابند. شاخص سرعت پخت برابر است با:

$$M_{c90} = (M_h - M_l) \times 0.9 + M_l \quad (2) \quad CRI = \frac{1}{t_{c90} - t_{s2}} \times 100 \quad (1)$$

$t_{s2}$  زمان اسکورچ و  $t_{c90}$  زمان پخت بهینه می‌باشد.  $M_h$  گشتاور حداکثر و  $M_l$  گشتاور حداقل هستند.

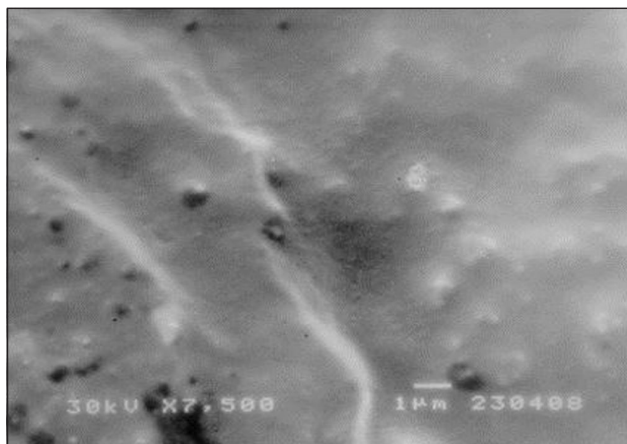
جدول ۵. شاخص‌های پخت آلیاژ لاستیک‌های CSM/CNR/WRP [۵]

Cure characteristics	CSM/CNR/WRP				
	(100/0/50)	(75/25/50)	(50/50/50)	(25/75/50)	(0/100/50)
$M_l$ (dNm)	2	2	2	3	2
$M_h$ (dNm)	32	33	34	34	33
$\Delta M$ (dNm)	30	31	32	31	31
$t_{s2}$ (min)	10	8	7	7	6
$t_{c90}$ (min)	27	25	25	24	24
CRI ( $\text{min}^{-1}$ )	5.9	5.9	5.6	5.9	5.6

اجزای با ویسکوزیته پایین منجر به تشکیل یک فاز مداوم در مخلوط می‌شوند که کم‌وبیش روند پخت را کاهش می‌دهند [۸].

در ترکیب درصد‌های مختلف بین لاستیک‌های CSM/BR با توجه به فعال‌سازی پیوندهای دوگانه توسط C - Cl، شاخص پخت کمتری می‌دهد [۹].

همچنین از جدول ۶ مشخص است که  $t_{s2}$ ، بوتادی ان رابر بیش از هایپالون است. این هم به دلیل فعال شدن پیوندهای مضاعف است که باعث افزایش بیش از حد در نرخ اتصال عرضی ترکیبات، می‌شود. فعال کننده های بیشتر نیز باعث افزایش در اتصالات عرضی و فعال شدن پیوندهای دوگانه می‌شود. همین فعال کننده ها و شتاب‌دهنده ها باعث افزایش سرعت در تشکیل اتصالات می‌شود. [۱۰ و ۱۱]



شکل ۴. عکس SEM آلیاژ لاستیک‌های CSM/BR [۷]

### هم پختی و آلیاژسازی لاستیک‌های CSM/NBR

در تحقیقی Markovic و Jovanovic و همکاران، آمیزه‌سازی لاستیک مهندسی پلی‌اتیلن کلروسولفون و لاستیک آکریلونیتریل بوتادین را انجام دادند و با آزمایش‌های مختلف این آمیزه را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها اثرات سیلیکا و دوده را بر روی ترکیب درصد‌های مختلف این آمیزه، بررسی نمودند [۱۲].

### هم پختی و آلیاژسازی لاستیک‌های CSM/BR

Jovanovic و Simenclac و همکاران، به بررسی هم پختی و آمیزه سازی این دو لاستیک پرداختند و با تغییر دادن ترکیب درصد‌های هایپالون خواص را مورد مطالعه قرار دادند. [۷]

جدول ۶. فرمولاسیون پایه‌ای مورد استفاده برای آلیاژسازی لاستیک‌های

[۷] CSM/BR

Ingredients (phr)					
Basic formulation	1	2	3	4	5
BR	100	75	50	25	0
CSM	0	25	50	75	100
Stearic acid	2	2	2	2	2
Zinc oxide	5	5	5	5	5
WRP	50	50	50	50	50
Magnesium oxide	2	2	2	2	2
TMTD	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
CZ	1	1	1	1	1
Sulfur	2	2	2	2	2

پارامترهای پخت را با استفاده از رئومتر و فرمول CRI طبق جدول ۶ به دست آوردند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که شاخص‌های  $M_1$  و  $M_h$  با افزایش ترکیب درصد CSM افزایش می‌یابد. در آمیزه کاری هایپالون و بوتادی ان رابر، شاخص سرعت پخت (CRI)، با افزایش CSM کاهش می‌یابد.

جدول ۷. شاخص‌های پخت آلیاژ لاستیک‌های CSM/BR [۷]

Cure characteristics	CSM/BR				
	1	2	3	4	5
$M_1$ (dNm)	2	2	2	3	2
$M_h$ (dNm)	36	32	32	33	32
$\Delta M$ (dNm)	34	30	30	30	30
$t_{s2}$ (min)	6	2	2	5	10
$t_{c90}$ (min)	28	7	6	12	27
CRI ( $\text{min}^{-1}$ )	4.5	20	25	14.3	5.9

جدول ۸. فرمولاسیون پایه‌ای مورد استفاده برای آلیاژسازی لاستیک‌های CSM/NBR [۱۲]

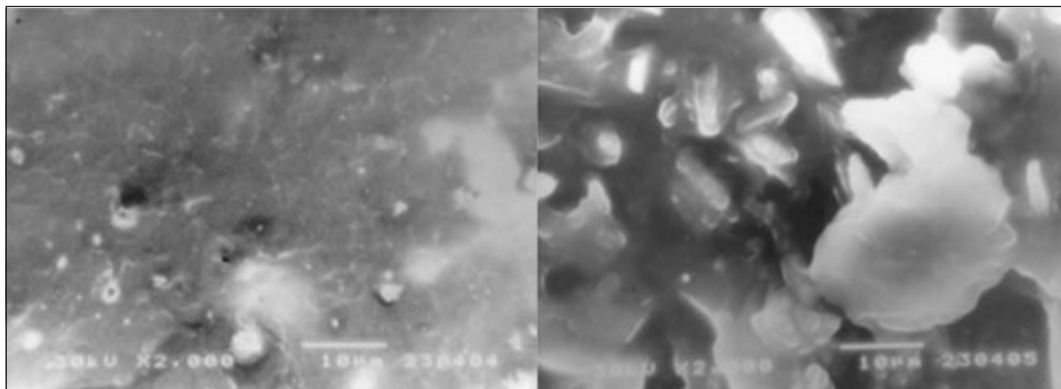
Ingredients (phr)																	
Basic formulation	NBR/CS		M/0 Si		NBR/CS		M/10 Si		NBR/CS		M/20 Si						
	NBR/CS	M/0 Si	NBR/CS	M/10 Si	NBR/CS	M/20 Si	NBR/CS	M/30 Si	NBR/CS	M/30	CB/10 Si	NBR/CS	M/30	CB/20 Si	NBR/CS	M/30	CB/30 Si
<b>NBR</b>	50		50		50		50		50		50		50		50		50
<b>CSM</b>	50		50		50		50		50		50		50		50		50
<b>MgO</b>	4		4		4		4		4		4		4		4		4
<b>Stearic acid</b>	2		2		2		2		2		2		2		2		2
<b>Carbon Black</b>	-		-		-		-		-		30		30		30		30
<b>Silica</b>	0		10		20		30		10		20		30		10		30
<b>Oil</b>	10		10		10		10		10		10		10		10		10
<b>DEG</b>	0.8		0.8		0.8		0.8		0.8		0.8		0.8		0.8		0.8
<b>TMTD</b>	0.8		0.8		0.8		0.8		0.8		0.8		0.8		0.8		0.8
<b>CZ</b>	0.8		0.8		0.8		0.8		0.8		0.8		0.8		0.8		0.8
<b>S</b>	1.8		1.8		1.8		1.8		1.8		1.8		1.8		1.8		1.8

در این آمیزه باتوجه به نتایج به دست آمده از دستگاه رثومتر، آن‌ها به این نتیجه رسیدند که با افزودن سیلیکا به مقدار ۳۰ phr، زمان اسکورچ و زمان پخت بهینه دارای مقادیر بیشتری نسبت به کامپاندی است که در آن ۳۰ phr دوده وجود دارد [۱۲].

مقادیر پخت، عمدتاً به ماهیت پیش سازهای شبکه‌ای که در ترکیب استفاده می‌شوند، بستگی دارد. به طور سیستماتیک با افزایش دوده به مقدار ۳۰ phr، مقدار زمان پخت بهینه افزایش می‌یابد [۱۲].

جدول ۹. شاخص‌های پخت آلیاژ لاستیک‌های CSM/NBR [۱۲]

CSM/NBR								
Cure characteristics	NBR/CS		M/0 Si		NBR/CS		M/10 Si	
	NBR/CS	M/0 Si	NBR/CS	M/10 Si	NBR/CS	M/20 Si	NBR/CS	M/30 Si
<b>M<sub>l</sub> (dNm)</b>	50		50		50		50	
<b>M<sub>h</sub> (dNm)</b>	50		50		50		50	
<b>ΔM (dNm)</b>	4		4		4		4	
<b>t<sub>s2</sub> (min)</b>	2		2		2		2	
<b>t<sub>c90</sub> (min)</b>	-		-		-		30	
<b>CRI (min<sup>-1</sup>)</b>	0		10		20		30	



شکل ۵. عکس SEM آلیاژ لاستیک‌های CSM/BR، حاوی ۲۰ phr سیلیکا (راست) حاوی ۳۰ phr دوده (چپ) [۱۲]

لاستیک با سایر الاستومرها سیستم شتاب‌دهنده مبتنی بر تیورام‌ها و آمین‌ها می‌باشد [۲].

لاستیک پلی کلروپرن جزء لاستیک‌های دارای هالوژن است و هر دوی این لاستیک‌ها جزو لاستیک‌های قطبی می‌باشد به طوری که یکی ترکیب اشباع و یکی ترکیب غیراشباع دارد و می‌تواند به راحتی با لاستیک CSM آمیزه و هم پخت شود. به دلیل قیمت بالای لاستیک هایپالون، در آمیزه بین این دو لاستیک سعی می‌شود تا از ترکیب درصد بیشتر از لاستیک پلی کلروپرن برای کاهش هزینه‌ها استفاده کرد [۱۳].

در آمیزه سازی لاستیک‌های هایپالون و پلی کلروپرن (CR) که Cincovic و همکاران انجام دادند، مشاهده می‌شود که شاخص‌های  $M_1$  و  $M_h$  در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، با افزودن در بارگذاری ذرات نانوسیلیکا (۱۵ nm) و میکرو سیلیکا (۲۸ mm)، افزایش یافته و باعث افزایش مستقیم در اتصالات عرضی می‌شوند [۱۳]. اختلاف مابین شاخص‌های  $M_1$  و  $M_h$ ، اشاره غیر مستقیمی به غلظت اتصالات عرضی در کامپاند الاستومری دارد [۱۴].

همچنین مشاهده شده است که زمان اسکورچ و زمان پخت بهینه، با افزایش در مقدار بارگذاری سیلیکا دچار افت قابل ملاحظه‌ای می‌شوند. در این آمیزه‌کاری ذرات فیلر با

این نتیجه در درجه‌ی اول، مربوط به این واقعیت است که روند پخت ماکرومولکول‌های لاستیکی NBR در مقایسه به ماکرومولکول‌های CSM، کندتر بوده و برای تولید نقاط پیوند عرضی به فعال‌سازی بیشتری نیاز دارند. علاوه بر این، کارایی محدود شتاب‌دهنده‌های استفاده شده در فرمولاسیون ترکیبی، می‌توانند نقش تعیین‌کننده‌ای داشته باشند.

### هم پختی و آلیاژسازی لاستیک‌های CSM/CR

به طور متداول در بین تأمین‌کنندگان و کامپاندکاران صنعت لاستیک، آمیزه سازی بین لاستیک پلی‌اتیلن کلروسولفون شده و کلروپرن گزارش می‌شود. هدف از این آمیزه کاری بهبود مقاومت در برابر حملات اوزنی است. آمیزه هایپالون با الاستومرهای دیگر اغلب به دلیل ناسازگاری دچار جدایی فازی شده که این هم به دلیل سرعت یا نرخ متفاوت بین دو لاستیک می‌باشد [۴].

آمیزه لاستیک پلی‌اتیلن کلروسولفون و پلی کلروپرن می‌تواند برای دستیابی به خواص خاص مطلوب باشد. با توجه به سیستم اتصال عرضی کلروپرن، آمیزه کردن این لاستیک با لاستیک‌های دیگر واکنش‌های متفاوتی را رقم می‌زند که در بیشتر مواقع نامناسب است؛ بنابراین موجب پدید آمدن یک شبکه‌ی ناهمگن می‌شود. بهترین راه برای هم پختی این

جدول ۱۰. فرمولاسیون پایه‌ای مورد استفاده برای آلیاژسازی لاستیک‌های CSM/CR [۱۳]

Ingredients (phr)							
Basic formulation	1	2	3	4	5	6	7
CSM	50	50	50	50	50	50	50
CR	50	50	50	50	50	50	50
ZnO	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Stearic acid	2	2	2	2	2	2	2
Nano-silica	0	10	20	35	0	0	0
Micro-silica	0	0	0	0	10	20	35
Naphthenic oil	0	3.3	6.7	11	3.3	6.7	11
MgO	2	2	2	2	2	2	2
ETU	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
TMTD	1	1	1	1	1	1	1
S	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Diethylene glycol	0	0.3	0.7	1.1	0.3	0.7	1.1

جدول ۱۱. شاخص‌های پخت آلیاژ لاستیک‌های CSM/CR [۱۳]

CSM/CR Blends							
Cure characteristics	1	2	3	4	5	6	7
$M_1$ (dNm)	38	34	41	47	37	34	39
$M_h$ (dNm)	8	10	11	13	8	8	8
$\Delta M$ (dNm)	30	24	30	34	29	26	31
$t_{s_2}$ (min)	2.32	3.25	3.13	2.38	2.14	1.59	1.39
$t_{c_{90}}$ (min)	23.08	19.15	20.21	21.15	21.50	23.07	16.24

جدول ۱۲. غلظت اتصالات عرضی به وجود آمده در آلیاژ لاستیک‌های CSM/CR تحت بارگذاری نانو و میکرو سیلیکا و بدون بارگذاری آن‌ها [۱۳]

CSM/CR Blends							
Parameters	1	2	3	4	5	6	7
$\rho_p/g\ cm^{-3}$	1.233	1.27	1.297	1.302	1.13	1.16	1.17
$R_w$	1.072	1.690	1.740	1.065	2.031	1.840	1.069
$R_v$	1.086	1.219	1.195	1.058	1.211	1.099	1.058
$V/mol/m^3$	553	231	430	646	391	242	173
$M_c/g\ mol^{-1}$	1115	2749	1580	1008	1621	2683	3884

لاستیک طبیعی و...، به همراه دارد. توجه به سیستم پخت، نوع و مقدار افزودنی‌ها، بسیار مهم بوده، زیرا که می‌توانند در آمیزه لاستیک هایپالون، باعث ایجاد تغییراتی در کامپاند مانند جدایی فازی و ناسازگاری شوند. هایپالون دارای مقاومت عالی در برابر مواد شیمیایی، شرایط محیطی، اکسیژن و اوزون، می‌باشد. همچنین رنگ‌پذیری و عدم تغییر رنگ این لاستیک فوق‌العاده خوب است. ترکیبات مختلف هایپالون باعث به‌وجود آمدن آمیزه‌هایی با مقاومت سایشی بالا، خواص مکانیکی خوب و عایق الکتریکی مناسب می‌شود. گونه‌هایی از هایپالون که دارای ویسکوزیته بالا هستند افزودنی‌هایی مانند انواع پرکننده‌ها و نرم‌کننده‌ها را بهتر می‌پذیرند و فرایندپذیری آنها نیز بهتر می‌شود. با آمیزه سازی این لاستیک می‌توان به نقاط قوت بیشتر رسید و نقاط ضعف آن را پوشش داد.

### سپاسگزاری IRM

اندازه‌های نانو به مراتب شاخص‌های پخت بالاتری نسبت به ذرات فیلر با اندازه میکرو می‌دهد.

### نتیجه‌گیری

لاستیک هایپالون جزو لاستیک‌های مهندسی پیشرفته محسوب می‌شود و موارد استفاده از لاستیک هایپالون در جهان بسیار گسترده و متنوع است.

یکی از نقاط ضعف آن، قیمت بالای این لاستیک می‌باشد. به همین دلیل برای کاهش قیمت و همچنین رسیدن به خواص مدنظر، آن را با لاستیک‌های دیگر آمیزه می‌کنند. آمیزه لاستیک هایپالون با لاستیک‌هایی که از نظر مولکولی تشابه نسبی با آن دارند، راحت‌تر بوده و امتزاج‌پذیری بهتری را مانند لاستیک پلی‌کلروپرن (به دلیل داشتن ترکیبات کلرینه در ساختارش)، لاستیک پلی‌بوتادین،

### مراجع

- [1] Eftekhari N., Preparation of Chlorosulfone Polyethylene by Solid Method, MSc Thesis, Tarbiat Modares University, May 2001
- [2] Klingender, Robert C, Handbook of Specially Elastomers, CRC Press, London, 2008
- [3] Nalini, R, Kumar, B, Rheological Behavior & Processability of Neoprene & Acrylic Rubbers, ADV POLYM SCI Vol.33, No, 15, 1993
- [4] B HawMick, ANILK, Handbook of Elastomers, Marcel Deker, Newyork, 2006
- [5] Markovic G, M. Marinovic, Characterization of Composites Based on Chlorosulfonated Polyethylene Rubber/ Chlorinated Natural Rubber /Waste Rubber Powder Rubber Blends, Journal of J Therm Comp Mater, Vol. 28(2) 241-256, 2015
- [6] Markovic' G, Marinovic'-Cincovic' M, Jovanovic' V, et al. Thermal Stability of  $\gamma$  Irradiated Chlorinated Isobutylene-Isoprene Copolymer/ Chlorosulphonated Polyethylene Rubber Blend/ Carbon Black Nanocomposites, J Therm Comp Mater 2013; 26(8): 1071-1081.
- [7] Markovic' G, Marinovic'-Cincovic' M, Jovanovic' V, et al. Composites based on waste rubber powder and rubber blends: BR/CSM, Composites: Part B 45 (2013) 178-184
- [8] Gisbergen JGM, Meijer HEH, Lemstra PJ. Structured polymer blends: 2. Processing of polypropylene/EDPM blends: controlled rheology and morphology fixation via electron beam irradiation, Polymer 1989;30:2153-7.
- [9] Ramesana MT, Rosamma A, Khanh NV. Studies on the cure and mechanical properties of blends of natural

- rubber with dichlorocarbene modified styrene-butadiene rubber and chloroprene rubber, *React Funct Polym* 2005;62(1):41-50.
- [10] Markovic' G, Devic' S, Budinski Simendi J. Influence of carbon black on reinforcement and gamma - radiation resistance of EPDM/ CSM CR/CSM rubber blend, *Kautsch Gummi Kunstst* 2009;6:299-305.
- [11] Chan Y. Cure characteristics and Dynamic Mechanical properties of acrylic rubber and epoxidized natural rubber blend, *J Ind Eng Chem* 2001;17(4):212-7.
- [12] Markovic G, M. Marinovic, Gamma irradiation aging of NBR/CSM rubber nanocomposites, *Composites: Part B* 43 (2012) 609-615.
- [13] G, Markovic, Thermal Stability of CR/CSM Rubber blends, *Akademi miai kiadi*, Budapest, 2009.
- [14] Janos M, Bela P. Polymer micro and nanocomposites: structure, interactions, properties, *J Ind Eng Chem*. 2008;14:535-63.
- [15] Sotuodeh A., *Formulation synthetic rubbers and properties and applications*, Published by Samar, Tehran, 1996
- [16] Golriz M., *Elastomer technology*, Published by Alavi, Tehran, 1997
- [17] Akin, M, *Co - Cured manu facturing of advanced Composite*, Middle East Technical university, 2018

***IRM***