

گوگرد و عامل‌های ایجاد اتصال عرضی بدون گوگرد در آمیزه های لاستیکی

Sulfur and sulfur-free crosslinking agents in rubber compounds

چکیده

تبدیل مولکول‌های بلند الاستومر به یک شبکه الاستومری به وسیله تشکیل اتصال‌های عرضی، ولکانیزاسیون نامیده می‌شود. برای تشکیل اتصال‌های عرضی، استفاده از عامل‌های ولکانیزاسیون ضروری است. این عامل‌های ولکانیزاسیون غالباً گوگرد، پراکسید و برخی اوقات سایر عامل‌های ویژه ولکانیزاسیون یا تشعشع پرنرزی هستند. تا وقتی که مولکول‌ها به یکدیگر متصل نشده‌اند، تقریباً به طور آزادانه می‌توانند حرکت کنند، به ویژه در درجه حرارت‌های بالا (حرکت ماکرو - براونی)^۱ که در این حالت، ماده در واقع به صورت یک پلاستیک است. با تشکیل اتصال‌های عرضی، الاستومر از حالت ترمو پلاستیک به حالت ترمو الاستیک تبدیل می‌شود. تعداد اتصال‌های عرضی که در یک الاستومر ایجاد می‌شود (درجه ولکانیزاسیون) به مقدار عامل ولکانیزاسیون، میزان فعالیت آن و مدت واکنش بستگی دارد. خواص یک الاستومر ولکانیزه شده تا حدود زیادی به نوع و تعداد اتصال‌های عرضی آن بستگی دارد به این مفهوم که هر چه اتصال‌های عرضی بیشتری در الاستومر ایجاد شود، آمیزه لاستیکی ولکانیزه شده، محکم‌تر (سفت‌تر)^۲ شده و میزان نیروهای تنشی لازم برای ایجاد یک تغییر شکل مشخص در آن افزایش می‌یابد.

کلمات کلیدی: اتصال‌های عرضی، ولکانیزاسیون، گوگرد، پراکسید، ترمو الاستیک

نوع مقاله: مروری

مهتری ندیری میری^{۱*}، صفا سراج مهدی زاده^۲

۱. محقق/شرکت طنین پیک سبلان (بتا)، اردبیل

۲. مدیر عامل شرکت طنین پیک سبلان اردبیل

ایمیل نویسندگان و عهده‌دار مکاتبات:

1-mnadiriniri@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۳/۰۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۶/۲۲

1. Macro-Brownian Motion

2. Tighter

مقدمه

تأخیراندازنده پخت نیز لازم است. در بهینه‌سازی سیستم‌های ولکانیزاسیون موارد زیر دخالت دارند:

- ایمنی فرایند
- درجه حرارت و مدت زمان پخت
- نوع ولکانیزاسیون

حال برای دستیابی به ویژگی‌های تکنولوژیکی مطلوب و مورد نظر، لازم است موازنه دقیقی بین تمامی عامل‌ها برقرار شود [۱].

پلیمرهای اشباع را نمی‌توان با استفاده از گوگرد ولکانیزه نمود و لازم است برای ولکانیزاسیون آن‌ها از مواد دیگری استفاده شود. متداولترین موادی که برای ولکانیزاسیون پلیمرهای اشباع به کار می‌رود، عبارتند از: پراکسیدها، کوئینون دی اکسیدها، اکسیدهای فلزی، آمین‌ها، رزین‌های خاص و ایزوسیانات‌ها که در ادامه به بحث درباره آن‌ها خواهیم پرداخت.

۲. گوگرد

۱.۲. گوگرد ولکانیزاسیون

گوگرد ولکانیزاسیون، مهم‌ترین عامل ولکانیزاسیون آمیزه‌های لاستیکی است. برای تهیه قطعه‌های لاستیکی نرم و قابل انعطاف، میزان مصرف آن بین ۰/۲۵ تا ۵ phr است و برای قطعه‌های لاستیکی سخت (غیر قابل انعطاف یا ابونیت)، میزان گوگرد بین ۲۵ تا ۴۰ phr است. کاربرد گوگرد در محدوده ۵ تا ۲۵ phr برای بیشتر کاربردها اهمیت چندانی ندارد (به غیر از کف‌پوش‌ها و پوشش برخی از غلتک‌ها) و آن دسته از قطعه‌های لاستیکی که با این مقدار گوگرد ولکانیزه می‌شوند، در حوزه لاستیک‌های چرم مانند قرار می‌گیرند و از استحکام و ویژگی‌های کشسانی ضعیفی برخوردارند.

مقدار گوگردی که در تهیه قطعه‌های لاستیکی نرم به کار می‌رود، با تغییر مقدار شتاب‌دهنده‌های به کار رفته در

آمیزه‌های لاستیکی را می‌توان با استفاده از تشعشع پراثری و بدون استفاده از هیچ نوع ماده شیمیایی ولکانیزه نمود. امروزه بر اساس تجربه می‌دانیم که نوع ماده مورد نیاز برای ولکانیزاسیون، عموماً به نوع الاستومر ولکانیزه‌شونده بستگی دارد. الاستومرهای دی انی که در واقع پلیمرهای حاوی باندهای دوگانه هستند، نظیر NR، SBR، NBR و ... می‌توانند با استفاده از گوگرد و معمولاً با استفاده از پراکسیدها ولکانیزه شوند. اما به چند دلیل زیر سیستم پخت گوگردی بر سایر سیستم‌های پخت ترجیح داده می‌شود:

- تنظیم راحت‌تر موازنه بین حالت شروع و خاتمه پخت
- انعطاف‌پذیری بیشتر در آمیزه‌کاری
- امکان پخت با هوای داغ
- خواص مکانیکی بهتر
- امکان کنترل طول اتصال‌های عرضی
- به دلایل اقتصادی

اما به عنوان یک قاعده، اتصال‌های عرضی پراکسیدی به دلیل ایجاد مزیت‌های زیر اهمیت تکنولوژیکی قابل ملاحظه‌ای دارند:

- پایداری حرارتی بهتر
- مقاومت بهتر در برابر بازگشت
- مانایی فشاری کمتر در دماهای بالا
- جلوگیری از خوردگی در فلزات کابل‌ها به دلیل عدم حضور گوگرد

در ولکانیزاسیون گوگردی که بنا به دلایلی که اشاره شد بر سایر سیستم‌ها ارجحیت دارد، برای فعال کردن گوگرد، وجود مواد اضافی دیگری نظیر شتاب‌دهنده‌های ولکانیزاسیون و فعال‌کننده‌ها ضروری است و در برخی موارد، وجود مواد

استفاده از مقدار زیاد شتاب‌دهنده در سیستم ولکانیزاسیون سبب می‌شود که گوگرد به نحو مؤثرتری مصرف شده و بدین ترتیب اتصال‌های گوگردی کوتاه‌تری تشکیل شود و مقدار گوگردی که در تشکیل اتصال‌های عرضی شرکت نمی‌کند کاهش یابد. اگر افزایش مقدار شتاب‌دهنده خیلی زیاد باشد (مثلاً 6 phr CBS)، برای رسیدن به درجه ولکانیزاسیون مطلوب، مقدار گوگرد بسیار کمی مورد نیاز است. اگر مقدار گوگرد از این مقدار هم کمتر شود، لازم است از شتاب‌دهنده‌هایی استفاده شود که در عین حال گوگرددهنده هم باشند (مانند TMTD). به عنوان مثال وقتی که از $5/5-2/3$ شتاب‌دهنده TMTD استفاده شود، ولکانیزاسیون می‌تواند تنها با حضور مقدار بسیار کمی گوگرد (مثلاً $0/2 \text{ phr}$) یا حتی در غیاب گوگرد عنصری^۲ انجام شود. در آمیزه‌هایی که با سیستم‌های پخت semi-EV یا EV ولکانیزه می‌شوند، مواد گوگرددهنده‌ای که هیچ فعالیت شتاب‌دهندگی ندارند نیز نقش مهمی را ایفا می‌کنند. [۲]

استفاده از سیستم‌های ولکانیزاسیون کارا (EV) منجر به تشکیل اتصال‌های عرضی مونو یا دی سولفیدی می‌شود که نتیجه این سیستم پخت، پایداری خوب در برابر حرارت و بازگشت و همچنین مانایی فشاری کم در دماهای بالاست. برای ولکانیزاسیون کائوچوی طبیعی، در مقایسه با الاستومرهای مصنوعی، باید مقدار گوگرد قدری بیشتر و مقدار شتاب‌دهنده‌ها اندکی کمتر باشد. در میان انواع الاستومرهای مصنوعی، الاستومرهایی که درصد پیوند دوگانه کمتری در ساختمان آن‌ها وجود دارد، نظیر IIR یا EPDM، نسبت به الاستومرهای دی انی دیگر (کلاسیک)، نیاز به گوگرد و شتاب‌دهنده بیشتری دارند.

برای آن‌که ولکانیزاسیون به صورت کاملاً یکنواخت صورت گیرد و مجموعه خوبی از خواص الاستیکی (استحکام و کشسانی) حاصل شود، باید پخش گوگرد در آمیزه کاملاً

ولکانیزاسیون آن ویژگی‌های مورد انتظار برای قطعه ولکانیزه شده، تغییر می‌کند. برای تهیه قطعه‌های لاستیکی با پایه پلیمری کائوچوی طبیعی و بدون استفاده از شتاب‌دهنده^۱ که در فناوری امروز به ندرت از چنین سیستم پختی استفاده می‌شود مقدار نسبتاً زیادی گوگرد مورد نیاز است (مثلاً 5 phr). در این نوع ولکانیزاسیون علاوه بر آن‌که اتصال‌های عرضی بین مولکولی از نوع پلی سولفیدی تشکیل می‌شود، واکنش‌های جانبی بسیار زیادی نیز اتفاق می‌افتد که منجر به تشکیل اتصال عرضی نمی‌شود (به عنوان مثال تشکیل ساختمان‌های حلقوی درون مولکولی با پارامتر کارایی بالا. در حضور شتاب‌دهنده‌های ولکانیزاسیون، بروز واکنش‌های جانبی واکنش‌های پلی سولفیدی حلقوی که سبب اتصال عرضی نمی‌شوند متوقف شده و بسته به فعالیت و مقدار شتاب‌دهنده به کار رفته، تعداد متوسط اتم‌های گوگرد در هر اتصال عرضی کاهش می‌یابد. به همین سبب برای ولکانیزاسیون از مقدار گوگرد کمتر و مقدار شتاب‌دهنده بیشتر استفاده می‌شود. برای شتاب‌دهنده‌های با فعالیت کمتر، مقدار گوگرد بیشتری مورد نیاز است، مثلاً برای گوانیدین‌ها نسبت به شتاب‌دهنده‌های بسیار فعال سولفنامیدی، مقدار گوگرد بیشتری لازم است. به عنوان نمونه، در سیستم‌های ولکانیزاسیون معمولی که بسیار متداولند، از $5/5-1/2$ گوگرد، همراه با $5-0/1 \text{ phr}$ شتاب‌دهنده استفاده می‌شود. هنگامی که مقدار شتاب‌دهنده در سیستم ولکانیزاسیون افزایش می‌یابد (به عنوان مثال، $5/1$ تا $5/2 \text{ phr}$) برای به دست آوردن همان دانسیته اتصال‌های عرضی، لازم است که مقدار گوگرد را کاهش دهیم (به عنوان مثال به $2/5-0/1 \text{ phr}$) و نتیجه حاصل، تشکیل اتصال‌های عرضی‌ای خواهد بود که مقدار گوگرد کمتری دارند. با استفاده از چنین سیستم‌های ولکانیزاسیون نیمه کارا (semi-EV)، همان‌گونه که انتظار می‌رود می‌توان آمیزه‌های ولکانیزه شده‌ای تولید کرد که در برابر حرارت و بازگشت مقاوم باشند.

1. Accelerator Free

2. Elemental Sulfur

۳. عامل‌های ایجاد اتصال عرضی بدون گوگرد

ولکانیزاسیون الاستومرها می‌تواند به وسیله افزایش رادیکال‌ها نیز انجام شود، همان‌طور که در واکنش‌های یونی با گوگرد و شتاب-دهنده انجام می‌شود. در این‌جا مرحله آغاز، تشکیل رادیکال‌های زنجیره پلیمری است که می‌تواند از چند راه ایجاد شود. همچنین از طریق تشعشع با انرژی زیاد نیز می‌توان این کار را انجام داد که به نظر می‌رسد این روش اخیراً از اهمیت بیشتری برخوردار شده است - این روش می‌تواند بدون استفاده از ماده شیمیایی ولکانیزاسیون انجام شود.

۱.۳. پراکسیدها

ایجاد اتصال عرضی با پراکسیدها مدت زیادی است که شناخته شده است اما با پیدایش الاستومرهای مصنوعی اشیاعی مثل Q، CM، EPM، EVM و غیره این مواد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار شده‌اند. در همین حال کاربرد آن‌ها در NR و الاستومرهای دی‌انی کلاسیک مانند SBR و NBR نیز شناخته شده است. به خاطر پایداری حرارتی که توسط ولکانیزاسیون پراکسیدی الاستومرهای دی‌انی به دست می‌آید، نه تنها NBR بلکه برای EPDM نیز این نوع ولکانیزاسیون خیلی مهم است. درجه حرارت تجزیه (نیمه عمر) پراکسیدها عامل تعیین‌کننده مهمی برای دمای اسکورچ شدن و سرعت پخت آمیزه می‌باشد، به همین دلیل، تجزیه پراکسیدها اهمیت و کاربری آن‌ها را به عنوان عامل ولکانیزه‌کننده نشان می‌دهد.

فرمول تمام پراکسیدها می‌تواند از هیدروژن پراکسید مشتق شود. محصولات حاصل از جانشینی یک بنیان، هیدرو پراکسیدها هستند. در حالی‌که محصول حاصل از جانشینی

یکنواخت باشد. در مواردی که مقدار گوگرد مصرفی در آمیزه خیلی کم است و پخش آن در آمیزه الاستومری مشکل است، بیشتر از عامل‌های پخش‌کننده دارای گوگرد یا خمیرهای گوگرد^۱ استفاده می‌شود [۲].

۲.۲. گوگرد نامحلول

گوگرد ولکانیزاسیون معمولی، طی مدت زمان ذخیره‌سازی و نگهداری آمیزه الاستومری، روی سطح آن شکفته^۲ می‌شود [به سطح مهاجرت می‌کند] و چسبندگی و اتصال‌های لایه‌های آن را به یکدیگر در مرحله‌های بعدی فرایند بسیار دشوار می‌سازد. با استفاده از گوگرد نامحلول (گوگرد با ۶۰ تا ۹۵ درصد وزنی نامحلول در CS_۲) می‌توان از بروز مشکل شکفتن گوگرد روی سطح آمیزه جلوگیری کرد. برای آن‌که این نوع گوگرد بتواند به صورت یکنواخت در آمیزه پخش شود، باید اندازه ذره‌های آن کوچک‌تر از گوگرد ولکانیزاسیون معمولی باشد. به علاوه، گوگرد نامحلول بیشتر به صورت همراه با عامل پخش‌کننده در الاستومر یا به صورت خمیر به کار می‌رود. گوگرد نامحلول پایدار نبوده و در دمای محیط به آهستگی به گوگرد محلول معمولی تبدیل می‌شود، این تبدیل در دماهای بالاتر خیلی سریع‌تر اتفاق می‌افتد. بنابراین طی مرحله‌های اختلاط و فرایند نمودن آمیزه الاستومری با گوگرد نامحلول، باید کاملاً مراقب بود که دما از ۱۲۰ درجه سانتیگراد تجاوز نکند [۳].

گوگرد کلوئیدی

به سبب آن‌که اندازه ذره‌های این گوگرد بسیار ریز است، در ولکانیزاسیون آمیزه‌های لاتکسی [ساخت دستکش و سایر کالاهای لاتکسی] نقش بسیار مهمی را ایفا می‌کند، اما در ولکانیزاسیون لاستیک‌های جامد اهمیت کمتری دارد.

1. Sulfur Pastes

2. Bloom to Surface

دو بنیان، پراکسیدها را تشکیل می‌دهند (جدول ۱).

هیدرو پراکسیدها نمی‌توانند اتصال‌های عرضی تشکیل دهند. اما می‌توانند روی ظرفیت ایجاد پیوندهای عرضی سایر پراکسیدها مداخله، و مانع ایجاد نمایند، همچنین هیدرو پراکسیدها می‌توانند مولکول‌های پلیمر را تخریب کنند. بنابراین برای ایجاد اتصال عرضی در کائوچوها مهم نیستند، بلکه آن‌ها در ایجاد رادیکال در طی پلیمریزاسیون مهم هستند. آن‌ها غالباً واکنش‌های فرسودگی را آغاز می‌کنند [۴].

برای ایجاد اتصال‌های عرضی در کائوچو، فقط پراکسیدها می‌توانند به کار روند، زیرا که در طی حمل و نقل و استفاده معمول پایدارند و خطرناک نیستند، و از طرف دیگر، با یک سرعت کافی در درجه حرارت پخت معمولی تجزیه می‌شوند. به همین منظور، پراکسیدهای دارای اتم‌های کربن نوع سوم مناسب هستند. پراکسیدهایی که با اتم‌های نوع اول و دوم پیوند برقرار کردند، کمتر پایدارند. می‌توان دو گروه از پراکسیدهای آلی که به اندازه کافی برای تولید کائوچو پایدار هستند را تشخیص داد (جدول ۲).

تقریباً تمام پراکسیدهایی که می‌توانند از این ترکیب‌های پایه مشتق شوند برای پخت الاستومرها به کار می‌روند. پراکسیدهای شامل بیش از یک گروه پراکسی، پراکسیدهای پلیمری یا چند ظرفیتی^۱ نامیده می‌شوند (جدول ۳).

علاوه بر پراکسیدهای متقارن، پراکسیدهای نامتقارن (مخلوط) مثل ترشری- بیوتیل- پربنزوات^۲، ترشری- بیوتیل کیومیل پراکسید^۳ و مخلوط پراکسیدهای پلیمری نیز استفاده می‌شوند. پراکسیدها در گروه‌های متفاوت ویژگی‌های زیر را دارند:

۲.۳. پراکسیدهای با گروه کربوکسی

- حساسیت کم به اسید

5. Heterolytical

- درجه حرارت پایین برای تجزیه

• حساسیت زیاد به اکسیژن، بنابراین مشکلات پخت در حضور دوده ایجاد می‌شود.

۳.۳. پراکسیدهای بدون گروه کربوکسی

• حساسیت به اسیدها، آلیفاتیک‌ها بهتر از آروماتیک‌ها هستند.

- درجه حرارت بالای تجزیه

• حساسیت کم به اکسیژن نسبت به پراکسیدهای شامل گروه کربوکسی

برای پخت الاستومرها، پراکسیدهایی که رادیکال‌های زیر را ایجاد می‌کنند، ترجیح داده می‌شوند (جدول ۴) [۴].

کارایی: تجزیه پراکسیدها می‌تواند تحت اثر فاکتورهای زیر رخ دهد: به وسیله حرارت، نور یا تشعشع با انرژی زیاد، یا واکنش با سایر مواد. ترجیحاً تجزیه در گروه‌های پراکسی رخ می‌دهد. در پراکسیدهای هم‌ارز (هم‌ظرفیت) تجزیه می‌تواند به طور متجانس^۴ به صورت رادیکال‌های پراکسید یا به طور نامتجانس^۵ به شکل یون‌ها اتفاق بیفتد. برای اتصال عرضی پراکسیدی الاستومر احتمال دارد تجزیه متجانس روی دهد. این عمل بدون اثر ترکیب‌های دیگر و برای مثال به طور ایده آل در فاز گازی رخ می‌دهد که این فرایند می‌تواند با اثر منفی سایر ترکیب‌های موجود در آمیزه رو به رو شود که باعث می‌شوند تشکیل رادیکال کاهش یافته و در نتیجه آن، دانسیته اتصال عرضی در آمیزه ولکانیزه شده نیز کاهش یابد. هنگامی که پراکسیدهای متقارن مورد استفاده قرار می‌گیرند، دو نوع رادیکال مشابه و فعال که به صورت متجانس تقسیم شده‌اند، تشکیل می‌شود که می‌توانند به مقدار مساوی واکنش پیوندهای عرضی را آغاز کنند. در مخلوط پراکسیدها، دو رادیکال غیر مشابه و فعال تشکیل می‌شوند. در دماهای پخت متوسط (تقریباً ۱۵۰ درجه سانتیگراد) رادیکال فعال تر به

1.olyvalent Peroxides

2.Tert-Butyl-Perbenzoate

3. Tert-Butylcumyl-Peroxide

4. Homolytical

درجه حرارت بستگی دارد.

منوط به انرژی لازم برای دهیدراسیون کائوچو، برای هر مقدار معین انرژی رادیکال پراکسید، یک اتصال عرضی یا تجزیه زنجیره پلیمری می‌تواند حاصل شود، نمی‌توان نتیجه رفتار یک پراکسید را در کائوچوی معینی مشابه رفتار همان پراکسید در کائوچوی متفاوت دیگری تلقی نمود. همچنین رفتار متفاوتی را در آلیاژها می‌توان انتظار داشت. در حالی که الاستومرهای CM، EPM، Q، EVM و AU خیلی خوب با پراکسیدها ولکانیزه می‌شوند و NR، NBR می‌توانند دانسیته اتصال‌های عرضی بالایی را با پراکسیدها به دست آورند، ولکانیزاسیون SBR و BR با پراکسیدها مشکل است. IIR با پراکسیدها پخت نمی‌شود اما تحت اثر پراکسیدها تجزیه می‌شود. در بیشتر پراکسیدها، اکسیژن باید خارج شود. به همین دلیل، روش حرارت دادن با هوای داغ (همچنین حرارت دادن با UHF) نمی‌تواند در این جا مورد استفاده قرار گیرد. البته یک استثنا برای ۴،۲- دی کلرو بنزوئیل پراکسید^۳ وجود دارد [۵].

فایده‌ها و عیب‌های پخت پراکسیدی عبارتند از :

فایده‌ها:

- امکان نگه‌داری آمیزه بدون اسکورچ شدن
- ولکانیزاسیون سریع در دماهای بالا
- امکان اعمال دماهای پخت بالا بدون بروز پدیده بازگشت در آمیزه
- توازن خوب بین خواص فرایند و دانسیته اتصال‌های عرضی
- فرمولاسیون ساده
- مانایی فشاری خوب (کم) حتی در دماهای بالا
- خواص الکتریکی خوب بدون خوردگی مس
- پایداری خوب در دماهای بالا

عنوان یک ایجادکننده اتصال عرضی عمل می‌کند در حالی که بقیه غیر فعال باقی می‌مانند که دانسیته پایین اتصال عرضی نتیجه می‌شود. اما در درجه حرارت‌های بالاتر (تقریباً ۱۸۰ تا ۱۹۰ درجه سانتیگراد)، فعالیت دو رادیکال مساوی و بیشتر می‌شود که بدین وسیله سیستم به حد دانسیته اتصال عرضی تئوریکی می‌رسد. هنگامی که پراکسیدهای غیر متقارن در مقدار زیاد به کار برده می‌شوند، باید در دماهای پخت متوسط به کار گرفته شوند و چنانچه مقدار معمولی پراکسید مورد استفاده قرار می‌گیرد، دمای پخت باید بالاتر انتخاب شود.

پراکسیدی که در دماهای پایین تجزیه می‌شود به خاطر ولکانیزاسیون سریع و سرعت بالای تولید مطلوب است. این عمل با کاهش ایمنی فرایند مواجه است زیرا هنگامی که پراکسید شروع به تجزیه شدن می‌کند، در عمل پخت آغاز می‌شود. به خاطر ایجاد مشکلات تولیدی و افزایش ضایعات، غالباً نمی‌توان از پراکسیدهایی با نیمه عمر کوتاه استفاده نمود. در عوض داشتن پراکسیدهای پایدارتر برای ایجاد زمان ایمنی و فرایند مطلوب ضروری است. البته پایداری پراکسیدها برای انتخاب درجه حرارت ولکانیزاسیون مهم است. پراکسیدهای با گروه‌های اسیدی مثل دی آرویل پراکسیدها^۱ در دماهای پایین‌تری نسبت به دی آلکیل - آلکیل آریل - یا دی آریل پراکسیدها^۲ تجزیه می‌شوند. به همین دلیل آمیزه‌های شامل دی بنزوئیل پراکسید می‌تواند تا دمای ۴۵ درجه سانتیگراد بدون اسکورچ شدن حرارت ببیند. آمیزه‌های شامل دی کیومیل پراکسیدها می‌توانند دمای حدود ۱۱۰ درجه سانتیگراد را بدون خطر اسکورچ شدن تحمل کنند. همچنین پایداری پراکسیدها حداکثر درجه حرارت پختی را که می‌توان استفاده نمود تعیین می‌کند. حداکثر دما برای دی بنزوئیل پراکسید حدود ۱۳۰ درجه سانتیگراد و برای دی کیومیل پراکسید حدود ۱۷۰ درجه سانتیگراد است. میزان رادیکال ایجاد شده و دانسیته اتصال‌های عرضی به مقدار زیادی به

1. Diaroyl Peroxides

2. Dialkyl-Alkylaryl-or Diaryl Peroxides

3. 2,4-Dichloro Benzoyl Peroxide

دهد. این مواد به مقدار قابل توجهی در الاستومر IIR با درجه اشباعیت کم، جایی که ولکانیزاسیون گوگردی خیلی آهسته است، استفاده می‌شوند. افزایش مقدار گوگرد مقدار stress را افزایش می‌دهد و از آن گذشته منجر به طولانی‌تر شدن زمان اسکورچ نیز می‌شود. اما از سوی دیگر، پایداری حرارتی و مانایی فشاری آمیزه پخت شده هنگام افزودن گوگرد ضعیف‌تر می‌شود.

هنگام ترکیب شدن CDO با MBTS، اکسید سرب، ZnO و گوگرد، سرعت ولکانیزاسیون به حد کافی بالا می‌رود، طوری که حتی می‌تواند برای ولکانیزاسیون پیوسته نیز به کار رود. دی بنزو - CDO به طور جزئی زمان اسکورچ طولانی‌تری را نسبت به CDO بدون آن که زمان ولکانیزاسیون کامل را طولانی کند، ارائه می‌دهد. هنگامی که CDO استفاده می‌شود وجود عامل‌های اکسید-کننده‌ای مثل MBTS یا اکسید سرب ضروری است. اگرچه CDO به مقدار زیادی در EPDM فعال است، با این حال از اهمیت زیادی برخوردار نیست.

فعال سازی: اتصال عرضی CDO نیز به افزایش ZnO نیاز دارد. افزایش مقدار ZnO در آمیزه‌های شامل CDO زمان اسکورچ شدن آمیزه را کاهش می‌دهد و مقادیر stress و پایداری حرارتی را بیشتر می‌کند. تمام این موارد برای دی بنزو - CDO نیز صادق است. آمیزه‌های بدون ZnO از نظر عدم تمایل به ولکانیزاسیون زودرس فرایندپذیری بهتری را نشان می‌دهند اما آمیزه پخت شده خواص مکانیکی ضعیفی دارد. برای حصول پایداری حرارتی خوب در آمیزه پخت شده IIR با CDO کاربرد مقادیر بالاتر ZnO توصیه می‌شود. افزایش اسید استئاریک گرانیوی پایین‌تری ایجاد می‌کند. در حالی که در آمیزه‌های شامل اکسید سرب، هنگامی که اسید استئاریک هم مصرف می‌شود، زمان اسکورچ کوتاه‌تر و ولکانیزاسیون سریع‌تری مشاهده می‌شود، که این حالت در آمیزه‌های شامل MBTS رخ نمی‌دهد.

1. Quinone Dioximes (CDO)

2. P-Benzo Quinone Dioxime

- غیر لکه‌زا بودن
- شکفته نشدن روی سطح
- هم‌پخت شدن آسان با سایر پلیمرها و همچنین با پلاستی سائزهای فعال

معایب:

- محدودیت در آمیزه‌کاری و انتخاب فرمولاسیون، به خاطر واکنش اجزای آمیزه با پراکسیدها (برای مثال با آنتی اکسیدان‌ها، پلاستی سائزها، رزین‌ها و غیره)
- حساسیت واکنش‌های ولکانیزاسیون نسبت به اکسیژن (برای مثال در ولکانیزاسیون نوع UHF)
- مشکل تنظیم نسبت زمان اسکورچ به زمان پلاتو
- داشتن زمان ولکانیزاسیون طولانی در دماهای پایین
- داشتن استحکام کششی و استحکام پارگی پایین در آمیزه‌های ولکانیزه شده
- مقاومت سایشی کمتر
- تورم بیشتر
- غالباً ایجاد بو و مسمومیت
- قیمت بالاتر

۴.۳. کینون دی اکسیم‌ها^۱

پارا- بنزو کینون دی اکسیم^۲ همانند مشتق دی بنزوئیل خود (dibenzo-CDO) در بیشتر الاستومرها به خاطر واکنش‌های رادیکال آزادشان به عنوان یک ایجادکننده اتصال عرضی به کار می‌رود. شناخته‌شده‌ترین و مفیدترین کاربرد این مواد در IIR می‌باشد زیرا پایداری عالی در برابر بخار و حرارت ایجاد می‌کنند. این دسته از مواد برای کاربرد در الاستومرهای دی انی کلاسیک اهمیت چندانی ندارند.

فعالیت: هنگامی که CDO و دی بنزو CDO مورد استفاده قرار می‌گیرند، فرایند ولکانیزاسیون بدون گوگرد می‌تواند روی

۶,۳. دی و تری ایزو سیانات‌ها، عامل‌های ایجاد پیوند عرضی در پلی یورتان‌ها^۳

پری پلیمرهای پلی یورتانی که در الاستومر AU استفاده می‌شوند- می‌توانند با پر اکسیدها و همراه با دی ایزو سیانات‌های ویژه، پیوند عرضی ایجاد کنند. برای ایجاد اتصال عرضی در پلی استرها، در ابتدا ۴,۲-تولیلن دی ایزو سیانات^۴ (TDI) و سپس متیلن - بیس - کلر آنیلین^۵ (MOCA) مورد استفاده قرار می‌گیرد. با استفاده از مقادیر مساوی هیدروکینون دی هیدروکسی اتیل اتر^۶ چگالی اتصال عرضی و منحنی آمیزه می‌تواند افزایش یابد. سرعت ولکانیزاسیون با افزایش نمک‌های آلی سرب افزایش پیدا می‌کند.

الاستومرهای دی انی نیز می‌توانند با ایزو سیانات‌ها، برای مثال با تری فنیل متان تری ایزو سیانات^۷ و تریس- (پارا- ایزو سیاناتو فنیل)- تیو فسفات^۸ پیوند عرضی تشکیل دهند. این فرایند بیشتر برای تولید چسب‌های لاستیکی مقاوم در مقابل حرارت و روغن به کار می‌رود. این سیستم‌های پخت همچنین برای ایجاد چسبندگی بهتر به منسوج‌ها و چسب‌های فلز به کار می‌رود.

به تازگی گروه جدیدی از ترکیب‌ها بر پایه معرف‌های یورتانی برای ولکانیزاسیون الاستومرها پیشنهاد شده است که می‌تواند کائوچوی طبیعی را با پیوندهای عرضی یورتانی ولکانیزه کند. در این حالت پایداری خوبی در برابر بازگشت در آمیزه به وجود می‌آید. عامل‌های ایجاد پیوند عرضی، دی فنیل متان دی ایزو سیانات بلوکه است که در اثر حرارت به دو مولکول کینون و اکسیم و یک مولکول دی فنیل متان دی ایزو سیانات تجزیه می‌شود. مولکول‌های کینون از طریق گروه‌های نیتروزو، بعد از تاتومریزاسیون و خارج ساختن گروه‌های جانبی فنل، با الاستومر پیوند برقرار می‌کنند. آن‌ها با ترکیب‌هایی که دارای گروه‌های دی ایزو سیانات هستند

خواص آمیزه‌های پخت شده: آمیزه‌های شامل MBTS که پخت بهینه شده باشند بالاترین استحکام کششی، بالاترین ازدیاد طول در نقطه پارگی و بهترین مقاومت در برابر فرسودگی را ارائه می‌دهند، همچنین بیشترین مانایی فشاری را دارا هستند. آمیزه‌هایی که شامل اکسید سرب باشند و در مدت زمان پخت برابر پخت شده باشند بالاترین درجه ولکانیزاسیون را نشان می‌دهند، از آن گذشته، بهترین خواص الاستیک (به ویژه در درجه حرارت‌های بالاتر) و همین‌طور پایین‌ترین ازدیاد طول در نقطه پارگی و کمترین مانایی دائم را ایجاد می‌کنند.^[۶]

۵,۳. پلی متیلول فنلیک رزین‌ها^۲

ولکانیزاسیون رزینی که برای الاستومر بیوتیل انجام می‌شود، مشابه ولکانیزاسیون پارا کینون دی اکسین است که پایداری عالی در برابر حرارت و بخار ایجاد می‌کند. به همین منظور از رزین‌های پلی متیلول فنلی که بخش‌هایی از آن‌ها فعال هستند استفاده می‌شود- که فعالیت آن‌ها در فرایند ولکانیزاسیون به اتمام می‌رسد و به عنوان اتصال‌دهنده بین مولکول‌های پلیمری عمل می‌کنند.

به غیر از رزین‌ها، برای فرایند پخت فعال‌کننده‌های ویژه‌ای مثل SnCl_2 نیز نیاز است که دارای عیب‌هایی مانند سخت مخلوط شدن در الاستومر، و ایجاد خراشیدگی و خوردگی در غشاها است. برای رزین‌های هالوژنه این فعال‌کننده‌ها لازم نیستند.

این عامل‌های ولکانیزه‌کننده به مقدار ۵-۱۲ phr استفاده می‌شوند. با وجود این واقعیت که ولکانیزاسیون آهسته صورت می‌گیرد، اما مقادیر مانایی فشاری به طور عجیبی پایین به دست می‌آید. در حالی که از نظر تئوریک امکان پخت رزینی برای الاستومرهای دی انی و EPDM وجود دارد، اما در عمل از آن‌ها استفاده نمی‌کنند [۷].

1. Permanent Set 3. Di- and Triisocyanates, Urethane Crosslinkers

5. Methylene-bis-Chloraniline 7. Triphenylmethanetriisocyanate

2. Poly Methylolphenolic Resines

4. 2,4- Tolylenediisocyanate

6. Hydroquinone Dihydroxyethyl Ether

8. Tris-(p-Isocyanatophenyl)-Thiophosphate

نتیجه گیری

در این تحقیق، گوگرد و عوامل ایجاد اتصال عرضی بدون گوگرد در آمیزه‌های لاستیکی، مورد بررسی قرار گرفتند. نوع ماده مورد نیاز برای ولکانیزاسیون عموماً به نوع الاستومر ولکانیزه‌شونده بستگی دارد. از طرف دیگر، هر کدام از این عوامل ایجاد اتصال عرضی، با توجه به مزایا، معایب و محدودیت‌های استفاده‌شان، برای پخت کائوچوهای خاصی به کار گرفته می‌شوند.

واکنش می‌دهند تا اتصال عرضی ایجاد کنند. نوع عامل‌های بلوکه‌کننده روی فعالیت ایجاد پیوند عرضی توسط عامل‌های ولکانیزه‌کننده یورتانی اثر می‌گذارد [۷]. اتصال عرضی یورتانی از اهمیت کمتری برخوردار است و فقط در آمیزه‌های سخت کائوچوی طبیعی به ندرت به کار می‌رود.

جدول ۱- ساختار شیمیایی کلی پراکسیدها

H-O-O-H	هیدروژن پراکسیدها
R-O-O-H	هیدرو پراکسیدها
R-O-O-R	پراکسیدها

جدول ۲- دو گروه از پراکسیدهای آلی پایدار برای ایجاد اتصال عرضی در کائوچوها

آلیفاتیک	آروماتیک

جدول ۳- پراکسیدهای پلیمری یا چند ظرفیتی

نام آیوپاک	ساختار شیمیایی
۵۰۲- بیس - (ترشری یوتیل - پراکسی) - ۵۰۲- دی متیل هگزان	
۴۰۱- بیس - (ترشری یوتیل - پراکسی ایزو پروپیل) - یزنن	

جدول ۴- رادیکال‌های پلیمری ایجادشده از پراکسیدها بدون گروه کربوکسی

$\cdot\text{CH}_3$			
رادیکال متیل	رادیکال ترشری - یوتیل اکسی	رادیکال قنیل	رادیکال کبومیل اکسی

سپاسگزاری IRM

منابع

- [1]. Lawrence J. P., Efficient and semi-efficient vulcanization systems, Paper at the 110th ACS-Conf., Rubber Div., Oct., 5-8, 1976, San Francisco, CA.
- [2]. Ansarifar A., A review of sulfur vulcanization of rubber, Academic Journal of Polymer Science, 1, 1-12, 2018.
- [3]. Kruzalak J., Hudec I., Vulcanization systems for rubber compounds based on IIR and halogenated IIR: an overview, Rubber Chemistry and Technology, 91, 167-183, 2018.
- [4]. Krejsa M. R., Koenig J. L., A review of sulfur crosslinking fundamentals for accelerated and unaccelerated vulcanization, Rubber Chemistry and Technology, 66, 376-410, 1993.
- [5]. Howse S., Porter C., Mengistu T., Petrov I., Pazur R. J., Experimental determination of the quantity and distribution of chemical crosslinks in unaged and aged natural rubber. II: a sulfur donor system, Rubber Chemistry and Technology, 92, 513-530, 2019.
- [6]. Kruzalak J., Application of sulfur and peroxide curing systems for cross-linking of rubber composites filled with calcium lignosulfonate, Polymers, 14, 1-15, 2022.
- [7]. Bockstal L., Berchem T., Schmetz Q., Richel A., Devulcanisation and reclaiming of tires and rubber by physical and chemical processes: A review, Journal of Cleaner Production, 236, 117574-117638, 2019.

IRM