

فرسودگی و محافظت‌کننده‌های فرسودگی

A Aging and Antioxidants

چکیده

فرسودگی یک اصطلاح کلی برای تغییرهایی است که در خواص مواد در طی نگهداری‌های طولانی مدت و بدون تأثیر مواد شیمیایی رخ می‌دهد و سبب می‌شود مواد به طور جزئی یا به طور کامل تخریب شوند. این تغییرها می‌تواند به شکل فرایندهای تخریب، فرایندهای شکستگی^۱، پوسیدگی^۲، نرم‌شدن^۳ و خستگی^۴ و نیز تشکیل ترک استاتیکی و مشابه این‌ها ایجاد شود. لاستیک‌های پخته شده و آمیزه‌های لاستیکی پخت نشده به طور ویژه در مقابل اثرهای چنین فرسودگی‌هایی مستعد هستند. ممکن است در الاستومرهای دی‌انی، گروه‌های غیراشباع با گوگرد پخت شوند؛ اما در همان زمان، نسبت به اکسیژن، ازن و سایر مواد فعال حساسیت (واکنش) نشان می‌دهند. این واکنش‌ها سبب تغییراتی در لاستیک می‌شود. از آنجایی که لاستیک‌های نرم بر پایه الاستومرهای دی‌انی دارای پیوند دوگانه آزاد ساخته می‌شوند، حتی بعد از ولکانیزاسیون نیز نسبت به عامل‌هایی که در بالا گفته شد حساس‌اند. درجه حرارت‌های بالاتر، اثر این مواد را بیشتر و قابل توجه می‌کند. در حضور کاتالیزورهای اکسیداسیون (سم‌های لاستیک^۵) مثل ترکیب‌های مس و منگنز، پدیده فرسودگی سریع‌تر روی می‌دهد. هنگامی که پخت بیش از حد (بازگشت^۶) رخ می‌دهد این اثرها بیشتر ظاهر می‌شوند. از آن جایی که پیوندهای دوگانه واکنش نداده در لاستیک وجود دارد، امکان واکنش بیشتر با گوگرد (ادامه پخت) وجود دارد که سبب سخت‌شدن لاستیک می‌شود. در این تحقیق به تشریح مکانیزم‌های فرسودگی، انواع محافظت‌کننده‌های لاستیک و تست‌های بررسی عملکرد محافظت‌کننده‌ها در لاستیک پرداخته شده است.

کلمات کلیدی: فرسودگی، شکستگی، خستگی، محافظت‌کننده‌های لاستیک، تست‌های بررسی عملکرد محافظت‌کننده‌ها

نوع مقاله: مروری

مهری ندیری نیری^{۱*}، حمید درخشان^۲

۱. دکتری شیمی آلی، اردبیل، شهرک صنعتی شماره ۲، شرکت طنین پیک سبلان (بتا)، آزمایشگاه تحقیقاتی

۲. فوق لیسانس، اردبیل، شهرک صنعتی شماره ۲، شرکت طنین پیک سبلان (بتا)، آزمایشگاه تحقیقاتی

ایمیل نویسندگان و عهده‌دار مکاتبات:

1-mnadiriniri@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۲/۲۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۹/۲۲

1. Embrittlement

2. Rotting

3. Softening

4. Fatigue

5. Rubber poisons

6. Reversion

۱ - مقدمه:

۲. مکانیزم‌های فرسودگی

۲.۱. فرسودگی اکسیژنی، فرسودگی به معنای واقعی

آمیزه‌های پخت شده الاستومرهای دی انی، در مدت نگهداری، اکسیژن هوا را می‌گیرند که این اکسیژن به طور نسبی با آمیزه پیوند برقرار می‌کند و به طور جزئی دی‌اکسیدکربن و آب و سایر ترکیب‌های با وزن مولکولی پایین حاصل از اکسیداسیون را خارج می‌کند. واکنش‌هایی که در معرض اکسیژن روی می‌دهند واکنش‌های زنجیره‌ای هستند و رادیکال‌های فعال حامل‌های اصلی ادامه زنجیری این واکنش‌ها هستند. در طی اکسیداسیون، اولین ترکیب به دست آمده هیدروپراکسیدها هستند که مجدداً به رادیکال آزاد تجزیه شده و واکنش‌های زنجیره‌ای جدید را آغاز می‌کنند، همچنین می‌تواند با پیوندهای الاستومر واکنش دهد (واکنش اتوکاتالیتیکی).

در درجه حرارت‌های پایین، جذب اکسیژن نسبت به زمان واکنش تقریباً به صورت خطی است. اما در دمای بالا، این واکنش خطی به یک واکنش خود کاتالیزوری تبدیل می‌شود. مقادیر نسبتاً کوچک اکسیژن درگیر منجر به تغییرهای عمیق در ساختار آمیزه پخت شده نه تنها در سطح بلکه در داخل توده آمیزه می‌شود. بر حسب نوع الاستومر، اکسیژن می‌تواند:

۱. سبب تقسیم شدن زنجیره مولکولی شود که به موجب آن،

شبکه مولکولی سست می‌شود (تخریب، نرم‌شدگی).

۲. سبب ایجاد پیوند عرضی شود که به وسیله آن دانسیته

اتصال‌های عرضی بیشتر می‌شود (حلقوی شدن، سخت شدن).

۳. به طور شیمیایی با زنجیره مولکولی پیوند برقرار کند،

بدون تقسیم شدن مولکول‌ها یا ایجاد پیوند عرضی (عمل بی‌اثر).

مواد دارای پیوندهای قابل هیدرولیز شدن، مانند پلیمرهای استری، در رطوبت و به‌ویژه در دماهای بالا غیرقابل استفاده می‌شوند. تمام این اثرها باعث می‌شود که شکل‌های مختلف تخریب که به طور خلاصه فرسودگی نامیده می‌شود، رخ دهد؛ بنابراین فرایندهای واحدی برای فرسودگی وجود ندارد؛ اما شکل‌های مختلف فرایندهای فرسودگی اثرهای مختلفی را نشان می‌دهند [۱].

به طور اساسی می‌توان بین فرایندهای فرسودگی زیر فرق گذاشت:

- اکسیداسیون در دماهای بالاتر و پایین‌تر (فرسودگی به معنای واقعی)

- اکسیداسیون تسریع شده توسط ترکیب‌های فلزهای سنگین (سم لاستیک)

- تغییرهای ایجاد شده توسط حرارت در حضور رطوبت (فرسودگی بخاری یا هیدرولیز)

- تشکیل ترک‌های جهت‌دار توسط تنش دینامیکی (خستگی)

- تشکیل ترک‌های جهت‌دار توسط عمل استاتیکی ازن (تشکیل ترک ازنی)

- تشکیل ترک‌های تصادفی توسط انرژی بالای نور و اکسیژن (اثر ایجاد خراش و ترک)

- تغییرها در سطح بیرونی (پدیده سرمازدگی)

- سایر فرایندها

در حالی که یک سوم این فرایندها روی تمام قطعه لاستیکی اثر می‌گذارند، سایر فرایندها در ابتدا فقط تغییرهایی را روی سطح آن‌ها سبب می‌شوند. حال جهت حفاظت قطعه لاستیکی در برابر فرایندهای فرسودگی از انواع محافظت‌کننده‌ها استفاده می‌شود که در ادامه به آن پرداخته خواهد شد.

قرار می‌گیرند، درحالی‌که بیشتر انواع کائوچوهای مصنوعی حساسیت کمتری دارند. علاوه بر سم‌های الاستومرها، سایر ترکیب‌های فلزهای سنگین، مانند Fe^{2+} برای SBR خیلی زیان‌آور هستند؛ همین‌طور ترکیب‌های نیکل و کبالت نیز پدیده فرسودگی را سرعت می‌بخشند. این ترکیب‌ها در NR و IR در مقایسه با Cu و Mn در غلظت‌های بالاتری مؤثرند. برای سم‌های الاستومرها، این نکته که آن‌ها در الاستومر قابل‌حل باشند مهم است. برای مثال، هنگامی که Cu فلزی یا CuO فقط سرعت فرسودگی را به مقدار کمی شدت می‌بخشند، ترکیب اولئات مس خیلی فعال و در فرایند فرسودگی به شدت تأثیرگذار است.

در اکسیداسیون خودبه‌خودی و تسریع شده با سموم در NR و آمیزه‌های تهیه شده با آن، یک نوع رقابت بین واکنش‌های نرم‌شدن و سخت‌شدن نیز ایجاد می‌شود.

۳.۲. فرسودگی حرارتی در غیاب اکسیژن

در حضور حرارت واکنش‌های مختلفی می‌تواند در غیاب اکسیژن رخ دهد. برای مثال فرسودگی در بخار یا غوطه‌ور شدن در روغن که در نتیجه تغییرهایی به شرح زیر در خواص آمیزه پخت شده حاصل می‌شود:

- تجزیه حرارتی اتصال‌های عرضی، همچنین هیدرولیز شدن ساختارهای حساس به آب (نرم‌شدن)
 - استمرار تشکیل شبکه اتصال‌های عرضی داخل مولکول‌ها و بین مولکول‌ها (سخت‌شدن)
 - جابه‌جایی^۱ اتصال‌های عرضی بدون تغییر در تعداد کل آن‌ها (در کل هیچ نتیجه‌ای تغییر نمی‌کند)
- فرسودگی در غیاب اکسیژن (در بخار یا روغن) در الاستومرهای حساس به اکسیداسیون منجر به تغییرهای کمتری در ساختمان آن‌ها نسبت به زمانی که اکسیژن حضور دارد می‌شود. این ویژگی سبب می‌شود که استفاده از الاستومرها در غیاب اکسیژن در دماهای بالاتر نیز میسر شود.

نتیجه خالص سه واکنش بالا چنانچه در یک‌زمان واقع شوند باعث می‌شود که تغییرهای زیادی در ویژگی‌های آمیزه پخت شده روی دهد. درحالی‌که اولین و دومین واکنش، تغییرهای عمیقی را روی ویژگی‌های آمیزه پخت شده ایجاد می‌کنند، واکنش سوم روی فرسودگی بی‌اثر است.

آمیزه‌هایی که بر پایه الاستومرهای IR، NR و IIR ساخته شده‌اند به مقدار قابل‌توجهی واکنش‌های تقسیم‌شدن را در طی فرایند اکسیداسیون متحمل می‌شوند که در نتیجه معمولاً نرم‌تر می‌شوند. اما در طی فرسودگی پیشرفته (شدید)، مکانیزم ایجاد اتصال عرضی حکم‌فرما می‌شود، به‌طوری‌که کائوچوی NR در این حالت به طور کامل اکسید شده و معمولاً سخت و شکننده می‌شود. از طرف دیگر، آمیزه‌های پخت شده با پایه SBR، NBR، CR، EPDM، ETER و غیره دستخوش واکنش‌های حلقوی می‌شوند که منجر به سخت‌شدن قطعه فرسوده شده می‌شود. این ترکیب‌ها هنگامی که به طور کامل اکسید می‌شوند، سخت و شکننده‌اند.

الاستومرهایی که ساختمان دی‌انی ندارند، مثل ACM، CM، CSM، CO، EAM، ECO، EPM، EVM، FKM، Q و غیره، نسبت به الاستومرهای دی‌انی از حساسیت کمتری در مقابل بروز اکسیداسیون برخوردارند [۲].

۲.۲. اکسیداسیون تسریع شده در حضور ترکیب‌های فلزهای سنگین

بیشتر ترکیب‌های فلزهای سنگین مانند مس و منگنز، دارای واکنش کاتالیزوری روی اکسیداسیون آمیزه الاستومرها و محصولات لاستیکی حاصل از آن‌ها هستند. به‌ویژه حتی اگر مقدار بسیار ناچیزی^۱ (۰/۱ درصد وزنی) از ترکیب‌های منگنز یا مس در NR وجود داشته باشد قادر هستند که عمل اکسیداسیون خودبه‌خودی در الاستومر و آمیزه پخت شده آن را تسریع کنند. از این‌رو، این مواد سم الاستومرها نامیده می‌شوند. NR و IR خیلی تحت‌تأثیر این واکنش

1. Trace

2. Shifting

شده می‌شوند. این پدیده استاتیکی شبیه و قابل‌مقایسه با تشکیل ترک‌ها تحت کشش‌های دینامیکی است. امروزه وجود مقدار کمی ازن (O₃) در اتمسفر علت پیدایش این پدیده به حساب می‌آید. بدون کشش، ترک در آمیزه‌های ولکانیزه شده تشکیل نمی‌شود، بلکه یک کشش بحرانی و زیاد باید در هر مورد قبل از اینکه ترک‌ها ظاهر شوند وجود داشته باشد، این کشش در NR کمتر از ۱۰ درصد (طول اولیه نمونه تحت آزمایش) است. با افزایش میزان کشش، تعداد ترک‌های تشکیل شده در هر واحد سطح و زمان به طور سریعی افزایش می‌یابد. سرعت تشکیل ترک‌های ازنی همچنین شدیداً به دما و رطوبت هوا بستگی دارد. الاستومرهای کاملاً اشباع در مقابل حمله‌های ازن مقاوم هستند [۲].

۴.۶. اثر خراش یا شکاف برداشتن^۳

وقتی که یک آمیزه ولکانیزه شده بدون کشش در معرض هوا قرار می‌گیرد، به‌ویژه هنگامی که برای طولانی‌مدت در معرض نور خورشید قرار داشته باشد، یک سیستم کوچک از ترک‌های به هم متصل شده و جهت نیافته^۴، می‌تواند روی سطح آن ایجاد و توسعه یابد. این سطح شبیه به سطح یک پرتقال چروک شده یا پوست فیل خواهد بود. به همین دلیل این اثر "تشکیل پوست فیل" یا اثر crazing خوانده می‌شود. این سطح بعد از مدت طولانی که در معرض تابش قرار گرفت شکننده می‌شود و پرکننده آن می‌تواند به رنگ سفید ظاهر شود. معمولاً در این حالت لاستیک ولکانیزه شده تخریب نمی‌شود. البته این پدیده فقط در لاستیک‌های ولکانیزه شده با رنگ روشن (بدون دوده) دیده می‌شود. قطعه‌های ساخته شده با پرکننده دوده و کالاهای لاستیکی رنگ شده که تشعشع با انرژی بالا را جذب نمی‌کنند، این اثر را نشان نمی‌دهند.

۴.۷. پدیده یخ‌زدگی^۵

یکی دیگر از اثرهای تغییر سطح، "یخ‌زدگی" نامیده

در الاستومرهای قابل‌هیدرولیز شدن مانند AU، EVM، Q و غیره، فرسودگی در بخار به‌خاطر شکسته‌شدن پیوندهای C-O، C-N، و به‌خصوص Si-C-سریع‌تر انجام می‌شود [۲].

۴.۲. خستگی

هنگامی که لاستیک برای مدت طولانی در معرض تغییرهای تنش‌های مکانیکی، برای مثال خم‌شدن‌های متوالی، قرار می‌گیرد، ترک‌هایی به‌آهستگی در سطح آن گسترش پیدا می‌کنند و تا وقتی که منجر به شکست (پارگی) کامل محصول شوند، رشد خواهند کرد. این ترک‌ها عمود بر جهت تنش‌های وارد شده رشد می‌کنند. در کائوچوی طبیعی ولکانیزه شده، این ترک‌ها نسبتاً سریع تشکیل می‌شوند، اما به‌کندی رشد می‌کنند اما در SBR بر عکس شروع کندتری برای تشکیل ترک مشاهده می‌شود؛ ولی رشد سریع‌تری دارند. این پدیده به مقاومت پارگی کم لاستیک ولکانیزه شده SBR مرتبط می‌شود. از سوی دیگر باید توجه داشت که در دماهای بالاتر و همچنین فرکانس‌های بالاتر تغییر تنش، تشکیل ترک تسریع خواهد شد. همچنین در حضور غلظت‌های بالاتر ازن تشکیل ترک‌های دینامیکی تسریع می‌شود. به‌وضوح مشخص نشده است که در نبود کامل ازن، آیا تشکیل ترک اتفاق می‌افتد؟ البته مقاومت در مقابل ترک ناشی از خستگی نه‌تنها به نوع کائوچو بستگی دارد، بلکه به طور قابل‌توجهی به دانسیته اتصال‌های عرضی و نوع این اتصال‌ها نیز بستگی دارد (چگالی بالاتر اتصال‌های عرضی و ساختار اتصال‌های غنی از سولفور^۱ ترجیح داده می‌شود).

۴.۵. تشکیل ترک ازنی

هنگامی که الاستومر ولکانیزه شده شامل پیوند دوگانه در شرایط جوی در معرض یک فرایند افزایش طول (کشش) استاتیک^۲ قرار بگیرد، ترک‌هایی عمود بر جهت کشش وارد شده به‌کندی در سطح آن ظاهر می‌شوند و به‌کندی نیز رشد می‌کنند و در نهایت منجر به شکست (پاره شدن) آمیزه ولکانیزه

1. sulfur-rich

2. Static extended mode

3. Crazing-effect

4. Unoriented

5. Frosting

ناشی از شرایط فرسودگی کم‌وبیش محافظت می‌شود. درجه محافظت اساساً به ترکیب یا ساختار شیمیایی آنتی‌اکسیدانت بستگی دارد [۴].

به‌تازگی به تولید انبوه کائوچوهای بی که از نظر مولکولی حاوی آنتی‌اکسیدانت‌های پیوند شده هستند (مانند NBR) رو آورده شده است. تجربه‌های شخصی نشان داده است که این نوع کائوچوها هیچ مزیتی بر کائوچوهای بدون آنتی‌اکسیدانت پیوند شده که به آن‌ها آنتی‌اکسیدانت مشابه اضافه می‌شود، ندارد به جز این که آن‌ها در مقابل استخراج آنتی‌اکسیدانت‌ها مقاوم‌تر هستند. زیرا قادر به مهاجرت نیستند و بنابراین نواحی سطحی آمیزه‌ها از لحاظ وجود عامل محافظت‌کننده فقیر و نیازمند خواهد بود.

هیچ آنتی‌اکسیدانتی وجود ندارد که بدون اثر رنگ‌بری، حداکثر محافظت را در برابر فرایندهای فرسودگی نام‌برده شده، ایجاد کند. مشخص شده است که هرآنتی‌اکسیدانتی دارای یک "طیف فعالیت" مشخص است، به عبارت دیگر، دارای توان محافظت متفاوت در برابر فرایندهای تخریبی اشاره شده، دارد، به همین شکل دارای رفتار رنگ‌بری متفاوت از حالت غیر رنگ‌بری، رنگ‌بری ضعیف تا ایجاد رنگ قهوه‌ای تیره شدید است. همین مطلب برای رنگی کردن سطح‌های تماسی (لکه‌زایی) مانند لاک‌ها (lacquers) (رنگ‌بری تماسی) صدق می‌کند.

تقریباً همیشه، آنتی‌اکسیدانت‌های شدیداً رنگ‌بر مؤثرتر از غیر رنگ‌برها از آمیزه‌ها محافظت می‌کنند. در غیر این صورت، محصولات شدیداً رنگ‌بر، هیچ‌وقت استفاده نمی‌شدند. تقریباً این یک قانون است که در هیچ حالتی، اثر محافظت‌کنندگی مشابه یا موازی با رفتار رنگ‌بری آنتی‌اکسیدانت‌ها نیست. آنتی‌اکسیدانت‌های تجارتي مختلف معمولاً بر اساس تمایلشان به رنگ‌بری و همین‌طور رفتارشان نسبت به حمله ازن و خستگی طبقه‌بندی می‌شوند. در مقایسه با آنتی‌اکسیدانت‌های

می‌شود که روی سطح لاستیک‌های ولکانیزه شده دارای پرکننده‌های روشن به‌واسطه اثر گرما، رطوبت، اتمسفر حاوی ازن ایجاد می‌شود. این اثر به‌صورت تیره‌کردن سطح شفاف قبلی لاستیک ظاهر می‌شود. مکانیزم این نوع از فرسودگی هنوز کاملاً کشف نشده است.

۳. طبقه‌بندی آنتی‌اکسیدانت‌ها (محافظت‌کننده‌های فرسودگی)

پایداری لاستیک‌های ولکانیزه شده در برابر عملکرد یک یا ترکیبی از عامل‌های تخریب‌کننده اصولاً با نوع الاستومر مورد هجوم قرار گرفته تعیین می‌شود. پلیمرها یا کائوچوهای دی‌انی به‌طور قابل‌توجهی بیشتر از کائوچوهای اشباع شده، به‌وسیله اکسیژن و به‌ویژه ازن مورد حمله قرار می‌گیرند، به همین دلیل، کائوچوهای اشباع شده به‌خوبی در برابر اکسیژن و ازن مقاوم هستند. دی‌ان‌های با پایه ایزوپرن به‌خاطر اثر الکترون‌دهندگی گروه متیل خود، کمتر از دی‌ان‌های بر پایه بوتادین مقاوم هستند. همچنین سیستم ایجاد اتصال‌های عرضی نیز دارای اثر قابل‌توجهی روی استحکام حرارتی و فرسودگی الاستومرها است. سیستم‌های پخت EV و عامل‌های اتصال عرضی بدون سولفور دارای اثر قوی‌تری نسبت به افزایش آنتی‌اکسیدانت‌ها روی استحکام حرارتی و فرسودگی هستند. نوع و مقدار پرکننده مصرفی نیز تأثیر قابل‌توجهی روی پایداری الاستومرها دارد. فرایندهای مربوط به تخریب در هر آمیزه لاستیکی (پخت شده یا پخت نشده)، می‌تواند با افزایش مواد شیمیایی که به‌طور کلی "محافظت‌کننده‌های فرسودگی" یا آنتی‌اکسیدانت‌ها نامیده می‌شوند، به تأخیر بیفتند. این آنتی‌اکسیدانت‌ها به مقدار phr ۱-۳ و بعضی وقت‌ها بیشتر به آمیزه‌های لاستیکی اضافه می‌شوند. به‌موجب آن، قسمت لاستیکی آمیزه در برابر تأثیر

کوچک تر بوده، بنابراین امکان مهاجرت محافظت کننده به سطح لاستیک وجود دارد و بهتر می تواند لاستیک را از فرسودگی ناشی از حمله ازن محافظت کند. علاوه بر محافظت کننده های پارافینیل دی آمینی اشاره شده، ETMQ نیز نقش محافظت کننده در برابر ازن و خستگی دارد هر چند که اثر این ماده نسبت به پارافینیل دی آمین ها کمتر است (۴).

۳. ۲. آنتی اکسیدانت های رنگ بر با حفاظت در مقابل

خستگی ولی بدون حفاظت در مقابل ازن

از این دسته می توان SDPA، PBN، ODP، ADPA و نام برد. در آمیزه های ولکانیزه شده BR و SBR محافظت این مشتقات در مقابل پدیده خستگی خیلی کم می باشد.

۳. ۳. آنتی اکسیدانت های رنگ بر با حفاظت کم یا

بدون حفاظت در مقابل ازن و پدیده خستگی

از این نوع می توان TMQ را اشاره کرد که چون وزن مولکولی بالایی دارد تحرک کمی در آمیزه ولکانیزه شده دارد، بنابراین نمی تواند به سطح مهاجرت کرده و در نتیجه لاستیک را در برابر ازن و خستگی محافظت نخواهد کرد و صرفاً به عنوان یک آنتی اکسیدان می باشد و لاستیک را در برابر فرسودگی ناشی از اکسیژن محافظت می کند [۴] (شکل ۲).

۳. ۴. آنتی اکسیدانت های غیر رنگ بر با قدرت حفاظت

در برابر پدیده خستگی یا تخریب ازنی

از این دسته می توان SPH و BD را نام برد. این محافظت کننده ها علاوه بر ایجاد مقاومت در برابر فرسودگی اکسیژنی، در برابر خستگی و حمله ازن نیز لاستیک را محافظت می کنند.

۳. ۵. آنتی اکسیدانت های غیر رنگ بر و بدون اثر

حفاظت در برابر تخریب ازن و پدیده خستگی

این محافظت کننده ها فقط نقش حفاظتی در برابر عمل اکسیژن دارند که بعد از مدت طولانی در معرض نور قرار گرفتن،

خالص، گروهی که در مقابل حمله ازن مقاومت ایجاد می کنند، آنتی ازونانت نامیده می شوند.

فنیل دی آمین ها و فنل ها بزرگ ترین گروه های محافظت کننده های فرسودگی هستند. تعدادی از محافظت کننده های فرسودگی یا آنتی اکسیدانت ها اخیراً به علت خواص سمی بودنشان به صف بی اعتبارها پیوسته اند. شبیه به شتاب دهنده های ولکانیزاسیون، مواد محافظت کننده از فرسودگی معمولاً نام های شیمیایی طولانی و پیچیده ای دارند، به این دلیل عبارت های اختصاری انتخاب می شوند که توسط انجمن تولیدکنندگان مواد شیمیایی برای استفاده بین المللی پیشنهاد می شود. در جایی که عبارت های پیشنهادی وجود نداشته باشد، نام معمول یا اختصارهایی که افراد پیشنهاد می دهند به کار برده می شوند. در جدول ۱ [۴]، عبارت های اختصاری برای محافظت کننده های فرسودگی (آنتی اکسیدانت ها) مطابق با ترکیب شیمیایی شان طبقه بندی شده است.

۳. ۱. محافظت کننده های رنگ بر با حفاظت در مقابل

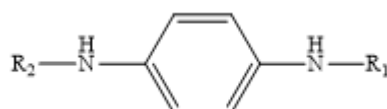
حمله ازن و خستگی

این نوع محافظت کننده ها، انرژی بحرانی لازم برای تشکیل ترک ها را تحت شرایط استاتیکی افزایش می دهند؛ بنابراین تشکیل ترک به ناچار در کشش بالاتری شروع خواهد شد. در همین زمان سرعت رشد ترک تحت شرایط دینامیکی و استاتیکی نیز کم خواهد شد. از این دسته می توان پارافینیل دی آمین ها را نام برد. اثرگذاری پارافینیل دی آمین ها به نوع و اندازه نیتروژن جانشین شده در ساختمان آن ها بستگی دارد. ساختار کلی این دسته از محافظت کننده ها به صورت زیر است (شکل ۱).

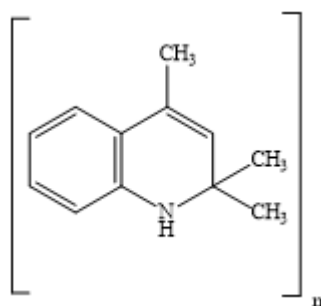
از این دسته از محافظت کننده ها می توان DNP، 77PD، DOPD و IPPD را اشاره کرد. گروه های R در ساختار محافظت کننده های 77PD و DOPD نسبت به DNP

جدول ۱- لیست برخی از محافظت‌کننده‌های فرسودگی (آنتی‌اکسیدانت‌ها)

Entry	Name	Abbreviation
1	N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine	IPPD
2	N,N'-Bis-(1-ethyl-3-methylpentyl)-p phenylenedi-amine	DOPD
3	N,N'-Di-β-naphthyl-p-phenylenediamine	DNPD
4	6-Ethoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline	ETMQ
5	2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydroquinoline	TMQ
6	Styrenated phenol	SPH
7	Benzofuran derivative	BD
8	2,6-Di-tert.butyl-p-cresol	BHT
9	Polycarbodiimide	PCD
10	Enoether	EE
11	2-Mercaptobenzimidazole	MBI



شکل ۱- ساختار کلی پارا فنیلین دی آمین‌ها



شکل ۲- ساختار TMQ

PAN برای محافظت در برابر Cu و Mn خیلی ترجیح داده می‌شوند. DNPd نیز در برابر سم‌های لاستیک فعالیت قوی و خوبی دارد.

۴. برخی از تست‌های مربوط به بررسی عملکرد محافظت‌کننده‌ها

ابتدا نمونه‌های حاوی محافظت‌کننده‌ها در یک ولکامتر در دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد و فشار ۱۵ بار و در مدت زمان مشخص پخت می‌شوند، سپس نمونه‌ها در یک آون مخصوص تحت تأثیر عوامل فرسوده‌کننده یعنی اکسیژن و حرارت قرار می‌گیرند و در نهایت برای بررسی عملکرد آنتی‌اکسیدانت‌های مختلف در محافظت از نمونه لاستیکی می‌توان تست‌های زیر را به عمل آورد:

- ۱- بررسی ویژگی‌های پخت
- ۲- آنالیز گرمایی (DSC)
- ۳- بررسی ویژگی‌های مکانیکی قبل و بعد از فرسودگی شامل:
- تنش در برابر ازدیاد طول ۱۰۰٪، ۲۰۰٪ و ۳۰۰٪ (Se ۳۰۰, Se ۲۰۰, Se ۱۰۰)
- استحکام کششی (TSb)
- سختی بر حسب Shore A
- ۴- طیف‌سنجی IR از نوع:

Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared spectroscopy (ATR-FTIR)

- ۵- رنگ‌سنجی

۱.۴. بررسی ویژگی‌های پخت

برخی از محافظت‌کننده‌ها مانند 6PPD نقش شتاب‌دهندگی دارند و برخی مانند MBI باعث افزایش اتصالات عرضی می‌شوند و بنابراین می‌توانند بر روی پارامترهای مختلف پخت از جمله زمان اسکورچ، پخت ماکزیمم (MH₀ MH-ML) که

مقدار محسوسی تغییر رنگ صورتی ایجاد می‌کنند. از این جمله می‌توان BHT، BPH، CPH، IBPH و DBPH را اشاره کرد [۴] (شکل ۳).

۳-۶. آنتی‌ازونانت‌های غیر رنگ‌بر بدون حفاظت در مقابل فرسودگی

این ترکیبات فقط نقش محافظت‌کنندگی در برابر ازن را دارند که از این مورد می‌توان EE را نام برد.

۳-۷. محافظت‌کننده‌های فرسودگی با حفاظت هیدرولیزی^۱

الاستومرهای دارای گروه‌های قابل هیدرولیز در زنجیره اصلی کاتچوها یا در زنجیره‌های کناری، برای مثال گروه‌های یورتان یا گروه‌های استر، می‌توانند به وسیله رطوبت (بخار/مواد شیمیایی هیدرولیتیک/اسیدها یا بازها) تخریب یا تغییر یابند. ترکیب‌هایی که هیدرولیز را خنثی می‌کنند، مانند پلی‌کربو دی‌ایمیدها، به طور قابل توجهی استحکام این نوع پلیمرها را حتی در دماهای بالاتر نیز افزایش می‌دهند [۴].

۳-۸. آنتی‌اکسیدانت‌ها در برابر اتو اکسیداسیون تسریع نشده آمیزه‌های ولکانیزه شده^۲

برای محافظت از پدیده اتو اکسیداسیون (اکسیداسیون خودبه‌خود) کاتچوهای ولکانیزه شده، مقدار ۰/۸-۱/۵ phr عامل‌های محافظت‌کننده استفاده می‌شود. پا را فنیلن دی‌آمین‌ها در مقادیر کم، حدود ۰،۲ phr، در این زمینه فعالیت محافظت‌کنندگی دارند. از سوی دیگر، فنل‌های استایرنه با مقدار ۲ phr نیز می‌توانند این نقش را ایفا کنند. البته همه آنتی‌اکسیدانت‌ها می‌توانند از اتو اکسیداسیون جلوگیری کنند، به جز عامل‌های آنتی‌هیدرولیز و آنتی‌ازونانت‌های ویژه که بدون توان محافظت‌کنندگی در مقابل فرسودگی هستند. قوی‌ترین فعالیت در این زمینه به وسیله مشتقات پارافنیلن دی‌آمین نمایش داده می‌شود [۴].

۳-۹. محافظت‌کننده‌ها در برابر سم‌های لاستیک

1. Hydrolysis protection

2. Uncatalyzed autoxidation of vulcanizates

عوامل فرسوده کننده از قبیل اکسیژن حرارت باعث تضعیف خواص مکانیکی آمیزه‌ها می‌شود از جمله این که باعث سخت‌تر شدن هر چه بیشتر آمیزه لاستیکی شده و بنابراین نیروی بیشتری برای ازدیاد طول آمیزه مورد نیاز خواهد بود، از طرفی عوامل فرسوده کننده باعث کاهش استحکام کششی لاستیک پخت شده نیز می‌شوند. حال محافظت کننده‌ها در برابر عوامل فرسوده کننده مقاومت نشان داده و اثرات تضعیف خواص مکانیکی را کمتر می‌کنند. در جدول و نمودارهای زیر، تأثیر سه محافظت کننده بر روی خواص مکانیکی قبل و بعد از در معرض قرار گرفتن با عوامل فرسوده کننده مورد مقایسه قرار گرفته‌اند (شکل ۵) [۳]. با مقایسه این نمودارها مشخص است که محافظت کننده 6PPD نسبت به بقیه اثر محافظت کنندگی بهتری نشان داده است. این به این دلیل است که 6PPD دارای دو هیدروژن فعال است در صورتی که TMQ دارای یک هیدروژن فعال است. این هیدروژن‌ها رادیکال‌های آزاد تشکیل شده بر روی زنجیره‌های پلیمری طی فرایند فرسودگی را به دام انداخته و آن‌ها را غیرفعال کرده و در نتیجه باعث به تأخیر افتادن فرایند فرسودگی در لاستیک‌ها می‌شوند. MBI نیز به دلیل بیشتر کردن اتصالات عرضی و افزایش هر چه بیشتر سختی لاستیک، اثر محافظت کنندگی پایینی در مقایسه با 6PPD نشان می‌دهد. استحکام کششی در حضور 6PPD قبل و بعد از در معرض قرار گرفتن با عوامل فرسودگی تغییر چندانی نکرده است. با مقایسه سه محافظت کننده ترتیب عملکرد محافظت کنندگی آن‌ها به صورت زیر می‌باشد:

$$6PPD > MBI > TMQ$$

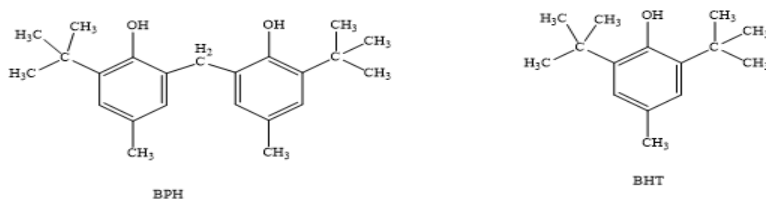
باتوجه به نمودار دوم و افت شدید مقاومت در برابر پارگی بعد از در معرض قرار گرفتن با عوامل فرسوده کننده، مشخص است که محافظت کننده‌ها تأثیر چندانی در برابر حفاظت در مقابل پارگی ندارند.

میزان اتصالات عرضی را نشان می‌دهد و مدت زمان کامل پخت یا t_{90} تأثیر بگذارند. در جدول ۲ تأثیر سه محافظت کننده 6PPD، TMQ و MBI بر روی خواص پخت، مورد مقایسه قرار گرفته‌اند [۳]. با توجه با این جدول و نیز باتوجه به این که MBI باعث افزایش اتصالات عرضی نیز می‌شود، میزان اتصالات عرضی به هنگام استفاده از آن (۱۰/۶۷) نسبت به دو مورد دیگر بالاتر است. از طرف دیگر به هنگام استفاده از این آنتی‌اکسیدانت، میزان تورم در برابر حلال‌های تولوئن و هپتان نیز کمتر است؛ زیرا اتصالات عرضی بیشتر بوده و لاستیک کمتر تحت تأثیر حلال‌ها قرار می‌گیرد (QT،QH، 6PPD) نیز نقش شتاب دهنده‌گی ایفا کرده و زمان پخت در حضور آن یا t_{90} کوتاه‌تر شده است.

۲.۴. آنالیز حرارتی (DSC)

یکی از کاربردهای آنالیز حرارتی بررسی ویژگی‌های پختی پلیمرها می‌باشد. از جمله این که با استفاده از این آنالیز در محدوده دمایی بالاتر از ۱۱۰ درجه سانتیگراد می‌توان بر روی مدت زمان پخت آمیزه نظر داد. آمیزه‌هایی که زمان پخت کوتاه‌تری دارند در بالاتر از ۱۱۰ درجه و نزدیک به آن پیک‌شان ظاهر می‌شود اما آمیزه‌هایی که پخت طولانی‌تری دارند در دماهای دورتر از ۱۱۰ درجه پیک می‌دهند. این پیک‌ها نیز مربوط به تغییرات فازی ماده (ذوب، تبلور، تجزیه شدن، اکسید شدن و ...) در دماهای مختلف می‌باشد که فرایندهای گرماگیر پیک رو به بالا و فرایندهای گرمازا نیز پیک رو به پایین ایجاد می‌کنند. در مورد سه محافظت کننده 6PPD، TMQ و MBI، نتایج آنالیز گرمایی، نشان می‌دهد که 6PPD که زمان پخت کوتاه‌تری دارد نزدیک به ۱۱۰ درجه پیک داده در صورتی که MBI زمان پخت طولانی‌تری داشته و پیک‌های مربوط به فرایندهای گرماگیر آن نیز دورتر از ۱۱۰ درجه ظاهر شده‌اند (شکل ۴) [۳].

۳.۴. بررسی ویژگی‌های مکانیکی قبل و بعد از فرسودگی



شکل ۳- ساختار BHP و BPH

جدول ۲- تأثیر سه محافظت کننده 6PPD، TMQ، و MBI بر روی خواص پخت

Antioxidant [phr]	t ₀₂ ^a [min]	t ₉₀ ^b [min]	M _{min} ^c [dNm]	ΔM ₂₀ ^d [dNm]	Q _V ^e (T) [ml/ml]	Q _V ^e (H) [ml/ml]	2C ₁ [kg/cm ²]
6PPD	1.70	13.59	0.55	3.07	7.09	1.05	1.59
TMQ	1.13	23.37	0.62	5.57	6.13	1.18	1.77
MBI	0.93	45.49	0.60	10.67	5.87	0.89	2.81

a: scorch time; b: cure time; c: minimal torque; d: increment of torque after 20 min of heating; e: equilibrium swelling degree in toluene or heptanes; 2C₁: mooney-rivlin first elasticity constant.

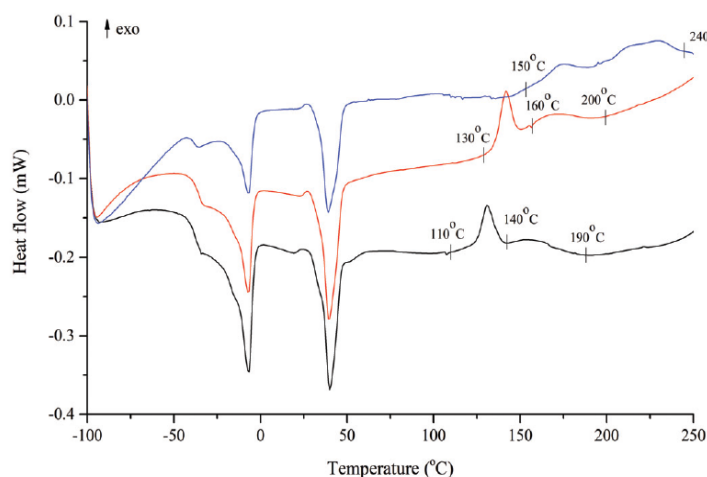


Figure 1. DSC spectrum of CR/BR/CuO blends containing the anti-aging substance (3 phr of 6PPD, TMQ, or MBI).

شکل ۴- آنالیز حرارتی مربوط به سه آمیزه حاوی محافظت کننده های 6PPD، TMQ، و MBI

جدول ۳- مقایسه تأثیر سه محافظت کننده بر روی خواص مکانیکی آمیزه لاستیکی قبل و بعد از در معرض قرارگرفتن با عوامل

فرونده کننده [۳]

Antioxidant [phr]	S _{e 100} [Mpa]	S _{e 200} [Mpa]	S _{e 300} [Mpa]	TS _b [Mpa]	E _b [%]	Hardness [°Sh A]	T ₅ [kN/m]
6PPD	0.56	0.74	0.91	7.66	1200	22	4.40
TMQ	0.97	1.81	2.00	6.90	1000	31	3.77
MBI	1.31	1.83	2.59	9.86	1200	36	5.68

S_{e 100, 200, 300}: stress at elongation of 100%, 200%, 300%; TS_b: tensile strength; E_b: elongation at break;

T₅: tear resistance.

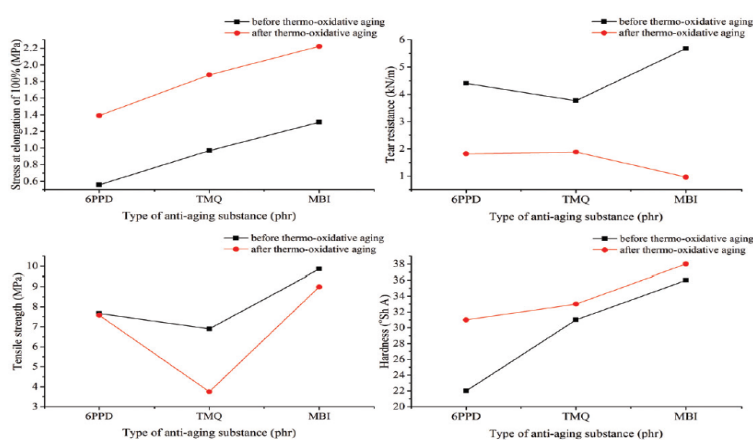


Figure 2. The mechanical properties before and after thermo-oxidative aging of CR/BR/CuO vulcanizates containing the anti-aging substance (3 phr of 6PPD, TMQ, or MBI).

شکل ۵- مقایسه تأثیر سه محافظت کننده بر روی خواص مکانیکی آمیزه لاستیکی قبل و بعد از در معرض قرار گرفتن با عوامل

فرسوده کننده

واقعیت می باشد که عوامل اکسنده بر روی زنجیر تأثیر گذار هستند و یا به عبارتی از محل پیوندهای دوگانه باعث تخریب آن می شوند. به عنوان مثال، تأثیر سه محافظت کننده بر روی آمیزه لاستیکی پخت شده، قبل و بعد از در معرض قرار گرفتن با عوامل اکسنده در نمودارهای IR (شکل ۶) [۳]، با هم مورد مقایسه قرار گرفته اند. در حضور 6PPD شدت پیک کربونیل کمتر بوده و میزان تخریب زنجیره کمتر می باشد این به این مفهوم است که این محافظت کننده در برابر فرایند اکسیداسیون، نقش حفاظتی خوبی ایفا کرده است [۳].

۵.۴. رنگ سنجی

طی فرایند اکسیداسیون، علاوه بر تضعیف ویژگی های مکانیکی، رنگ نمونه لاستیکی نیز دستخوش تغییر می گردد. این تغییر رنگ با استفاده از چشم غیر مسلح قابل رؤیت نخواهد بود؛ اما با استفاده از کالری متر (رنگ سنج) می توان میزان تغییر رنگ را به دست آورد. پارامتری که با استفاده از تست رنگ سنجی، میزان تغییر رنگ ایجاد شده در اثر اکسیداسیون را نشان می دهد $dE \times ab$ است. راه حل کم کردن این تأثیر منفی بر روی لاستیک (تغییر رنگ) استفاده از محافظت کننده ها می باشد. در هر آمیزه حاوی محافظت کننده که مقدار کمتری

۴.۴. طیف سنجی IR

آمیزه های پخت شده الاستومرهای دی انی، در مدت نگهداری، اکسیژن هوا را می گیرند و این اکسیژن به طور نسبی با آمیزه پیوند برقرار می کند و به طور جزئی دی اکسید کربن، آب، هیدروپراکسیدها و سایر ترکیب های با وزن مولکولی پایین حاصل از اکسیداسیون را خارج می کند. از طرف دیگر پیوندهای دوگانه موجود بر روی زنجیره های پلیمری با هیدروپراکسیدها می توانند وارد واکنش شده و در نتیجه بعد از فرایند اکسیداسیون، تعداد پیوندهای دوگانه در زنجیره پلیمری کاهش می یابد و یا تبدیل به ترکیبات دیگری می شود. پس با استفاده از طیف سنجی IR می توان تشخیص داد که نمونه ای که شدت پیک کربونیل آن در حدود 1-cm 1800 کوتاه تر است فرایند اکسیداسیون زنجیره پلیمری در آن به دلیل حضور محافظت کننده ها ضعیف تر بوده و غلظت کمتری از دی اکسید کربن تشکیل شده و در نتیجه شدت پیک کربونیل نیز پایین تر می باشد. همچنین تغییر شدت پیک های مربوط به ناحیه پیوندهای دوگانه سیس و ترانس در اثر عوامل اکسید کننده، حاکی از آن است که غلظت این پیوندها در زنجیره تغییر یافته که به نوبه خود نشان دهنده این

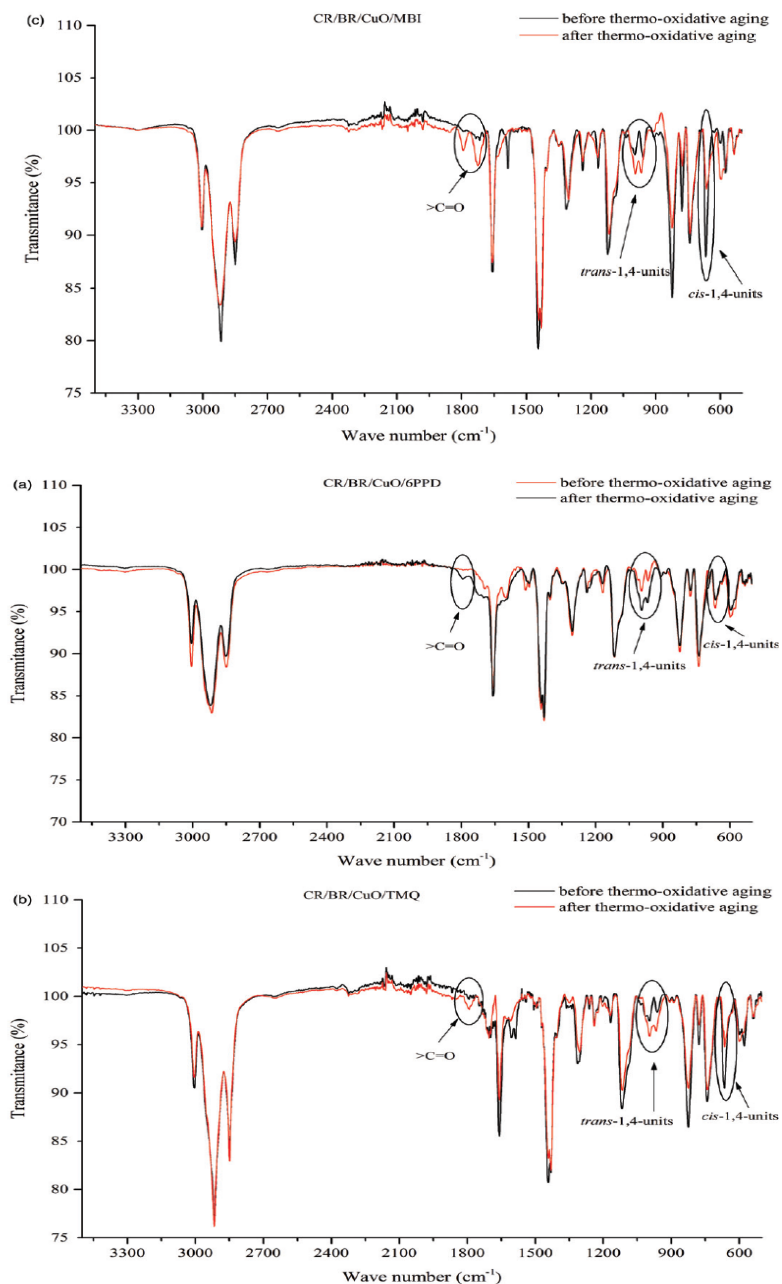


Figure 3. FT-IR spectra of CR/BR/CuO vulcanizates containing the anti-aging substance: (a) 6PPD, (b) TMQ, and (c) MBI.

شکل ۶- طیف‌های IR مربوط به تأثیر سه محافظت‌کننده بر روی آمیزه لاستیکی پخت شده، قبل و بعد از در معرض قرار گرفتن با عوامل اکسندۀ [۳]

برای پارامتر تغییر رنگ به دست آید نشان از محافظت خوب آن آنتی‌اکسیدان می‌باشد. [۳]

$$dE*ab = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

:

میزان تغییر رنگ لاستیک در حضور 6PPD کمتر بوده؛
بنابراین اثر حفاظتی خوبی در برابر عوامل اکسیدکننده دارد.

$$dE^*_{ab}=2.04 \text{ (MBI)}$$

$$dE^*_{ab}=1.05 \text{ (TMQ)}$$

$$dE^*_{ab}=0.58 \text{ (6PPD)}$$

IRI اسپاسگزار

منابع

- [1]. Chantara TheyyRatnam, Khairul Zaman, Enhancement of polyvinyl chloride (PVC)/epoxidised natural rubber (ENR) blend properties by electron beam irradiation: effect of Antioxidants, Polymer Degradation and Stability 65 (1999) 481-490.
- [2]. Zuzana Cibulkova and et. al., Stabilization effect of potential antioxidants on the thermooxidative stability of styrene-butadiene rubber, J Therm Anal Calorim 105 (2011) 607-613.
- [3]. A. Olejnik and et. al., Effect of antioxidants on aging of the chloroprene rubber/butadiene rubber (CR/BR) blends, International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 24 (2019) 475-486.
- [4]. تکنولوژی جامع لاستیک، ورنر هافمن، مترجمان: مریم آبانی و همکاران، ناشر: فراز اندیش سبز.

IRM