

سازوکارهای حاکم بر پخت و خواص لاستیک پلی اتیلن کلروسولفون (CSM) و آمیخته‌های آن

E Effective Mechanisms on Curing and Properties of Chlorosulfonated Polyethylene Rubber (CSM) and its Blends

چکیده

پلی اتیلن کلرو سولفون یا پلیمر لاستیکی با نام تجاری هایپالون یکی از انواع لاستیک‌های مهندسی با کاربردهای ویژه است. این ماده روش سنتز مستقیم ندارد و از اصلاح شیمیایی پلی اتیلن با چگالی کم تهیه می‌شود. اگرچه ماده اولیه آن (پلی اتیلن) یک پلیمر با ماهیت رفتاری پلاستیک‌ها است، اصلاح شیمیایی آن توسط اسیدهایی از قبیل اسید سولفوریک و اسید کلریدریک سبب تحول رفتاری از یک ماده پلاستیکی به یک پلیمر لاستیکی می‌باشد. این اصلاح اسیدی سبب حذف بلورهای پلی اتیلن کم چگال و ایجاد قابلیت اتصالات عرضی می‌شود که در جوار دمای انتقال شیشه‌ای کم پلی اتیلن یک ماده پلیمری با ماهیت لاستیکی برتر را به نمایش می‌گذارد. همچنین پلی اتیلن کلرو سولفون دارای قابلیت و تنوع شگرفی در ایجاد اتصالات عرضی توسط سامانه‌های پخت شیمیایی یا فیزیکی مختلف است. چنانکه این لاستیک گوناگونی بی نظیر پخت با انواع سامانه‌های پخت، افزودنیها و برخی از لاستیک‌های دیگر (سامانه‌های خودولکانش) می‌باشد. در این مقاله به بررسی ساز و کار واکنش‌های متنوع ایجاد کننده اتصال عرضی این لاستیک با انواع سامانه‌های پخت، پرکننده و ... پرداخته شده است. بدین منظور خواص فیزیکی- مکانیکی لاستیک CSM و سازوکارهای شیمیایی با سامانه‌های مختلف پخت و همچنین پرکننده‌هایی همچون دوده و سیلیکا مورد بررسی قرار گرفته است.

کلمات کلیدی: لاستیک پلی اتیلن کلرو سولفون، پخت لاستیک، خودولکانش، سازوکارهای شیمیایی

نوع مقاله: پژوهشی

حسین روشنایی^۱، محمدرضا پورحسینی^۲، محمود رضوی زاده^۳، محمد خیبری^۴

۱. تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، صندوق پستی ۴۷۷۱-۵۷۸۵۱

۲. تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، صندوق پستی ۴۷۷۱-۵۷۸۵۱

۳. تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، صندوق پستی ۴۷۷۱-۵۷۸۵۱

۴. تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، صندوق پستی ۴۷۷۱-۵۷۸۵۱

ایمیل نویسنده‌گان و عهده‌دار مکاتبات:

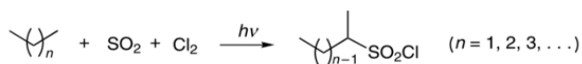
mr_pourhossaini@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳-۰۶-۱۴۰۱

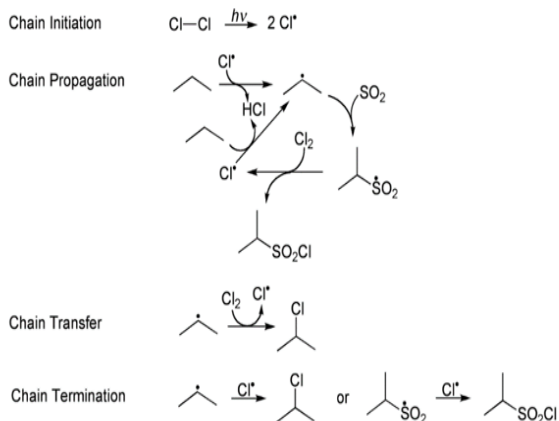
تاریخ پذیرش: ۲۳-۱۰-۱۴۰۱

۱ - مقدمه:

CSM با اصلاح شیمیایی PE با واکنش Reed-Horn که شامل واکنش همزمان کلر و دی اکسید گوگرد در حضور مولد رادیکال آزاد یا نور ماوراء بنفش است، به دست می‌آید. اتم‌های کلر تبلور پلی‌اتیلن را از بین می‌برد، بنابراین ویژگی الاستومری را به پلیمر منتقل و گروه‌های سولفونیل کلراید موضع‌هایی^۶ را برای اتصال عرضی فراهم می‌کنند [۳]. این واکنش اولین بار توسط Reed در سال ۱۹۳۶ گزارش شد (طرح ۱). این یک تبدیل فتوشیمیایی هیدروکربن به سولفونیل کلرایدهای آلیفاتیک در حضور سولفوریل کلراید یا دی اکسید گوگرد و کلر در زیر نور اکتینیک است و به‌عنوان واکنش Reed یا فرآیند Reed شناخته می‌شود (طرح ۲) [۴].



طرح ۱- واکنش عمومی [۴].



طرح ۲- سازوکارهای پیشنهادی [۴].

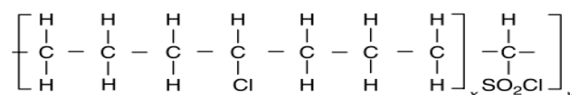
برای کلروسولفوناسیون، پلی اتیلن با وزن مولکولی متوسط عددی در حدود ۲۰۰۰۰ استفاده می‌شود. به طور متوسط، پلیمر دارای یک شاخه بلند در هر ۱۰۰ اتم کربنی مازة زنجیره^۸ و دو تا چهار شاخه کوتاه، بر روی حدود هر چهار اتم کربن است. هنگامی که محتوای کلر ۳۰٪ باشد، تقریباً ۱۷

پلی اتیلن (PE) بعنوان یکی از پرکاربردترین پلاستیک‌ها، در دمای اتاق یک ماده کریستالی سخت است. PE فشار بالا (کم چگال^۱) حاوی ۵۰ تا ۶۰٪ فاز کریستالی است، در حالی که PE فشار پایین (پر چگال^۲) حاوی بیش از ۸۰٪ است. بالاتر از دمای ذوب فاز کریستالی (۱۳۵ درجه سانتیگراد)، PE دارای خواص لاستیکی است. اگر با جایگزینی مناسب از تبلور جلوگیری شود، پلی اتیلن ترموپلاستیک به الاستومر تبدیل می‌شود. برای این منظور، کلرزی یا کلرزی همراه با کلروسولفوناسیون یک نوع جایگزینی مناسب است. پلی اتیلن کلروسولفون CSM برای اولین بار در صنعت لاستیک استفاده شد و در سال ۱۹۵۲ با نام Hypalon معرفی شد. این ماده حاوی گروه‌های کلروسولفونیک است که واکنش‌پذیر هستند و ولکانش را تسهیل می‌کنند. بعداً CM پلی اتیلن کلردار نیز معرفی شد که با پراکسیدها یا با تشعشع ولکانیزه می‌شود. پلی اتیلن پر چگال در تتراکلرومتان در حال جوش حل می‌شود و کلروسولفوناسیون با کلر گازی حاوی مقدار کمی دی اکسید گوگرد انجام می‌شود. واکنش توسط یک سازوکار رادیکالی انجام می‌شود و با پراکسیدها یا نور ماوراء بنفش آغاز می‌شود [۱].

پلی‌اتیلن کلرو سولفون (CSM) از طریق واکنش‌های کلرناسیون و سولفوکلرناسیون از LDPE یا HDPE سنتز می‌شود. CSM یک الاستومر سفید یا زرد است که به‌عنوان عامل جفت کننده^۳ یا در ترکیب با مواد دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرد. تهیه CSM به روش محلولی توسط دوپونت^۴ در سال ۱۹۵۲ توسعه داده شد. دوپونت در دهه ۱۹۸۰ روش سنتی محلولی را بهبود بخشید و در دهه ۱۹۹۰ گودریچ^۵ (ایالات متحده) و دوپونت به طور متوالی CSM را به روش فاز - جامد^۶ به دست آوردند [۲].

1. Low density	3. Coupling agent	5. Goodrich	7. Site
2. High density	4. DuPont	6. Solid-phase	8. Backbone

اتم کلر در هر ۱۰۰ اتم کربنی مازة زنجیره وجود دارد (طرح ۳) [۱].



طرح ۳- ساختار شیمیایی CSM [۱].

سامانه‌های پخت مختلف به دلیل تفاوت در کارایی اتصال عرضی متفاوت است. به‌منظور به‌دست‌آوردن ترکیبی مطلوب از خواص و عمر مفید، یک سامانه اتصال عرضی شیمیایی با کارایی بالاتر باید در نظر گرفته شود. از آنجایی که سامانه اتصال عرضی بر ویژگی‌های تخریب الاستومرها تأثیرگذار است. قضاوت صحیح را می‌توان از رفتار پیرش^۶ تسریع یافته به دست آورد. در این مطالعه، تلاش شده است تا جزئیات مربوط به رفتار فیزیکی - مکانیکی و رئولوژیکی پویای لاستیک CSM پخت شده با چهار سامانه پخت مختلف مطابق جدول ۱ در جهت انتخاب مناسب‌ترین سامانه پخت برای استفاده صنعتی را مورد بررسی قرار دهد. تأثیر سامانه پخت بر خواص پیرش حرارتی لاستیک CSM نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. تجزیه و تحلیل سطح با استفاده از طیف‌سنجی کامل بازتابی مادون قرمز فوریه (ATR-FTIR) مورد بررسی قرار گرفته است [۶].

ویژگی‌های پخت ترکیبات با کمک یک شارش‌سنج^۷ دیسکی نوسانی با قوس نوسان ۳ درجه تعیین شد. شیمی ولکانش پراکسید نشان می‌دهد که پیوند اکسیژن - اکسیژن موجود در پراکسید در دمای بالا دچار شکاف همولیتیک می‌شود. ویژگی‌های شارش‌سنجی ترکیب CSM برای سامانه پراکسید و برای سه سامانه پخت دیگر به ترتیب در دمای ۱۶۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد مورد مطالعه قرار گرفت [۶].

ماهیت اشباع CSM منجر به ولکانیده‌هایی می‌شود که آن را در برابر گرما، ازن، اکسیژن، آب و هوا، مواد شیمیایی و روغن بسیار مقاوم می‌کند. CSM ولکانیده^۱ علاوه بر اینکه برای کاربردهای با رنگ روشن نیز مناسب است، خواص فیزیکی بسیار خوبی از جمله مقاومت در برابر سایش و استحکام کششی بالا را فراهم می‌کند [۵].

سازوکارهای^۲ شیمیایی سامانه‌های پخت

ناندا و تریپاتی [۶] تأثیر سامانه‌های مختلف پخت بر خواص فیزیکی - مکانیکی و رئولوژیکی لاستیک CSM را مورد مطالعه قرار دادند. واکنش‌پذیری بالای لاستیک CSM به دلیل گروه‌های SO₂Cl- است و سایت‌های پیوندهای عرضی را فراهم می‌کند که اجازه انتخاب گسترده‌ای از سامانه‌های پخت عملی را می‌دهد. دو نوع از فرایندهای پخت (الف) پخت یونی و (ب) پخت اشتراکی^۳ برای لاستیک CSM در دسترس هستند. در سامانه‌های پخت یونی، به طور معمول اتصال عرضی یونی رخ می‌دهد که با رطوبت شتاب می‌گیرد و این تنها زمانی امکان‌پذیر است که پذیرنده اسید^۴ یک اکسید فلزی دو ظرفیتی^۵ باشد. در سامانه پخت اشتراکی، اتصال عرضی اشتراکی رخ می‌دهد و در اغلب کاربردها برای لاستیک CSM از این نوع پخت استفاده می‌شود. خواص و عملکرد یک محصول لاستیکی به عوامل زیادی از جمله ماهیت شیمیایی لاستیک، مقدار و انواع مواد تشکیل‌دهنده موجود در آمیزه لاستیک، شرایط فرایندی و ولکانش، طراحی محصول و شرایط سرویس‌دهی بستگی دارد. خواص فیزیکی - مکانیکی

1. Vulcanizates
2. Mechanism

3. Covalent cure
4. Acid acceptor

5. Divalent
6. Aging

7. Rheometer

جدول ۱- ترکیبات CSM ولکانیده پر نشده (phr) [۶].

Mix No / Curing System	Epoxy (G ₁)	Metal oxide (G ₂)	Peroxide (G ₃)	Sulfur (G ₄)
CSM	100	100	100	100
MgO	-	5	4	4
Stearic acid	-	2	-	-
MBTS	0.5	0.5	-	0.5
DPG	0.5	-	-	0.5
TETTRONE A	0.75	0.5	2	0.75
TAC	-	-	5	-
DCP	-	-	6	-
Epoxy Resin	10	-	-	-
PbO	-	10	-	-
Sulfur	1	-	-	1

ویژگی‌های پخت نمونه‌های به دست آمده از شارش‌سنج مونسانتو^۱ در جدول ۲ خلاصه شده است. بیشترین مقدار حداکثر گشتاور (MH) توسط سامانه پراکسید و کمترین مقدار توسط سامانه اکسید فلزی نشان داده شد. این به دلیل چگالی بالای اتصال عرضی آمیزه CSM پخت شده با پراکسید است. در میان تمام سامانه‌ها، پراکسید دارای بالاترین ایمنی در برابر برستگی^۲ است. بیشترین مقدار حداقل گشتاور (ML) توسط سامانه گوگردی و کمترین مقدار توسط سامانه پراکسیدی نشان داده شد. تأثیر سامانه‌های مختلف پخت بر زمان پخت بهینه (T90) و میزان نرخ پخت^۳ آمیزه‌های CSM کم بود [۶].

CSM که توسط چهار سامانه پخت مختلف پخت شده‌اند در جدول ۳ ارائه شده است. بسته به سامانه ولکانش، ساختارهای مختلف اتصال عرضی به دست می‌آید. در پخت گوگردی و اپوکسی لاستیک CSM پیوندهای عرضی C-S-C ایجاد می‌شود، در حالی که در پخت پراکسیدی پیوندهای عرضی C-C حاصل می‌شود. در سامانه پخت اکسید فلزی، پیوندهای یونی شکل می‌گیرد. تحرک آزاد بخش‌های زنجیره‌ای ماکرومولکول‌ها به فاصله نسبی آنها بستگی دارد و بنابراین به طول پیوندهای عرضی بستگی دارد؛ بنابراین، نوع ساختار اتصال عرضی بر طیف خاصیت ولکانیده تأثیر می‌گذارد. از این جدول می‌توان دریافت که استحکام کششی برای ولکانیده‌های پخت گوگردی بیشتر از سه سامانه دیگر است. این ممکن است به دلیل تشکیل

جدول ۲- ویژگی‌های شارش‌سنجی CSM ولکانیده پر نشده [۶].

Mix no	Initial viscosity d N-m	Minimum torque (M _I), d N-m	Maximum torque (M _{II}), d N-m	Scorch time (min)	Optimum cure time (T ₉₀), min	Cure rate (min ⁻¹)
G ₁	28	9	52	3	15	8.3
G ₂	30	10	48.5	2.75	17.5	6.77
G ₃	34	7	61	3.5	16	8
G ₄	35	12	49	2.5	15	8

1. Monsanto Rheographs

2. Scorch

3. Cure rate

که برای شکستن پیوندها به تنش بیشتری نیاز است. باین حال، استحکام پارگی بیشتری در سامانه پخت اکسید فلزی مشاهده شد که به دلیل ساختار اتصال عرضی یونی است [۶]. طیف مادون قرمز از آمیزه‌ها برای لاستیک CSM و آمیزه‌های ولکانیده به دست آمد. توجه ویژه‌ای به ناحیه طیفی گروه‌های SO₂Cl- برای ایجاد وجود تفاوت بین حالت‌های خام و دارای اتصال عرضی شد. تخصیص نوارهای اصلی برای لاستیک خام در جدول ۴ ارائه و یافته‌های مشابهی نیز گزارش شده است [۶].

پیوندهای عرضی سولفیدی در ولکانیده‌های CSM باشد. در سامانه‌های پخت اکسید فلزی و اپوکسی، استحکام کششی قابل مقایسه‌ای مشاهده شد. مقدار متوسط استحکام کششی برای سامانه پخت پراکسیدی پخت مشاهده شد. ولکانیده‌های پخت شده با گوگرد CSM، مقادیر مدول بالاتری را نشان داد. سامانه‌های پخت DCP دارای اتصالات صلب^۱ C-C هستند که به راحتی تحت تنش وارده می‌شکنند، در حالی که در سامانه‌های پخت گوگردی، پیوندهای انعطاف‌پذیر C-S و S-S وجود دارد

جدول ۳- خواص فیزیکی - مکانیکی CSM ولکانیده پر نشده [۶].

Properties	Epoxy (G ₁)		Metal oxide (G ₂)		DCP (G ₃)		Sulfur (G ₄)	
	Before aging	After aging	Before aging	After aging	Before aging	After aging	Before aging	After aging
Tensile strength, MPa	21.8	22.3	20.3	21.2	25	26.3	27.9	28.2
M100%, MPa	0.9	1	1	1.1	1.2	1.3	1.3	1.4
M200%, MPa	1.2	1.4	1.5	1.7	1.6	1.9	2.2	2.7
M300%, MPa	1.7	2.3	1.9	2.3	2.4	3	3.3	3.7
Elongation at break (%)	806	693	969	863	935	765	874	770
Tear strength (N/mm)	20.4	21.3	29.3	33.4	23.6	24.1	25.7	26.3
Hardness IRHD	38	41.5	45	48	41	44	50	51
Compression set 22 hrs at 100 °C,%	6	6	11.1	8.7	4.9	3.4	6.7	4.9
Crosslink density($\times 10^3$), mol/cc	2.1	2.4	1.8	2	2.5	2.7	2	2.3

جدول ۴- تعیین نوارهای مادون قرمز پلی اتیلن کلروسولفون

Wavenumber (cm ⁻¹)	Group	Assignment
2928	CH ₃ -, -CH ₂ -, >CH-	ν (C-H)
2855	CH ₃ -, -CH ₂ -, >CH-	ν (C-H)
1457	-CH ₂	δ (C-H)
1366	-SO ₂ Cl	ν (SO ₂) _{asym}
1253	-CH ₂ -	γ (CH ₂)
1161	-SO ₂ Cl	ν (SO ₂) _{Sym}
1016	Unknown	Unknown
723	-CH ₂ -	γ (CH ₂)
665	-CHCl-	ν (C-Cl)

سازوکارهای سامانه‌های پخت شیمیایی - فلزی

شده در حین ولکانش و دوم اینکه به عنوان عوامل اتصال متقابل عمل می‌کنند [۵].

شکل ۱ طیف FTIR-ATR لاستیک CSM (طیف a) و ولکانیده اکسید فلزی (PbO) لاستیک CSM را نشان می‌دهد (طیف b). در مورد CSM یونومری، قله در 1606-cm^{-1} با شانه در 1581-cm^{-1} احتمالاً به دلیل کشش نامتقارن -COO- استئارات منیزیم است. اعتقاد بر این است که نوار در 1016-cm^{-1} با شانه در 1040-cm^{-1} به دلیل کشش متقارن گروه‌های سولفونات موجود به عنوان سولفونات سرب است که در طرح ۴ نشان داده شده است. مشخص شد که نوار مشخصه $\text{C-SO}_2\text{Cl}$ (در 1366-cm^{-1}) در طیف CSM خالص در طیف ولکانیده CSM کمتر است که بیشتر از هیدرولیز گروه سولفوکراید موجود در پلیمر پشتیبانی می‌کند [۶].

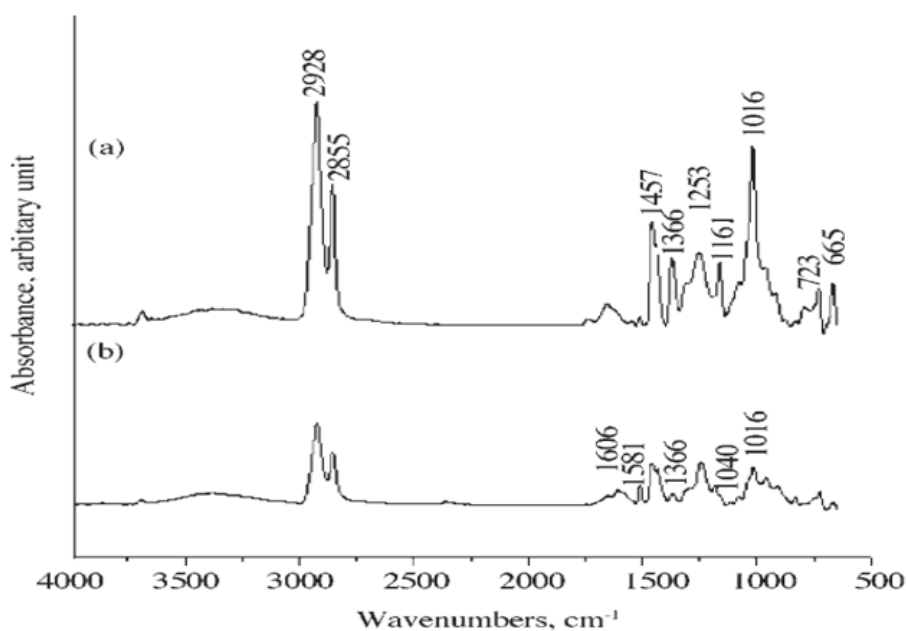
سازوکارهای سامانه‌های پخت شیمیایی - پراکسیدی

یک پراکسید آلی CSM را ولکانیزه می‌کند تا ترکیبی با ایمنی فرایند خوب ایجاد کند و با مانایی خوب ولکانیزه می‌شود. اینها را می‌توان با اتصال دهنده عرضی/ پذیرنده اسید، منیزیم یا اکسید سرب استفاده کرد. انتخاب نوع پراکسید به شرایط دمایی پخت و ایمنی فرایند مورد نظر بستگی دارد. هنگام استفاده از سیستم پخت پراکسیدی، پخت در دماهای بالاتر و زمان کافی برای مصرف کامل پراکسید بسیار مهم است، در غیر این صورت خواص پیرش ضعیف‌تری نتیجه می‌شود. همچنین مهم است که از مواد اسیدی که با پراکسیدها و همچنین نرم کننده‌های غیر اشباع و بسیار آروماتیک تداخل دارند، خودداری کنید. پارافین‌ها، استرها و پلی استرهای کلردار معمولاً با پراکسیدها تداخل ندارند [۵].

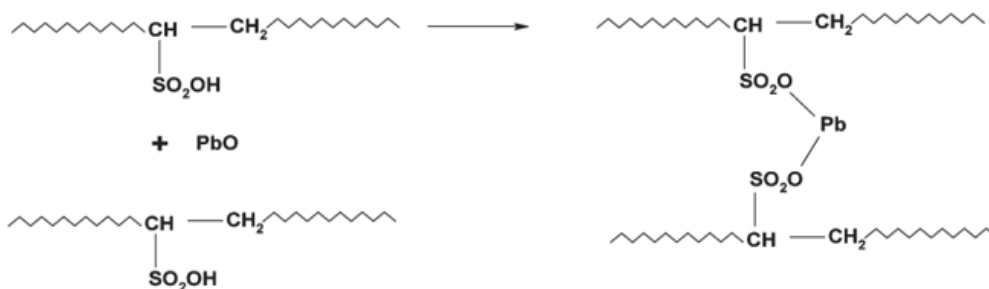
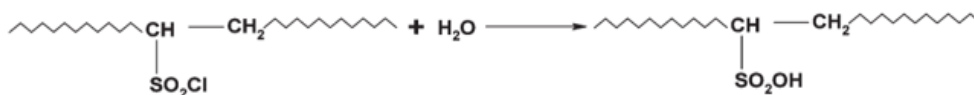
یک پراکسید آلی CSM را ولکانیزه می‌کند تا ترکیبی با ایمنی فرایند خوب ایجاد کند و با مانایی خوب ولکانیزه می‌شود. اینها را می‌توان با اتصال دهنده عرضی/ پذیرنده

اکسیدهای فلزی (MgO , PbO) عوامل اصلی ولکانش هستند. در حضور مقادیر کمی اسیدهای ضعیف (استئاریک، آبتیک)، از واکنش خنثی سازی با اکسید، آب تشکیل می‌شود و باعث هیدرولیز گروه‌های کلروسولفونیک به گروه‌های سولفونیک و هیدروکلراید می‌شود. اکسیدهای فلزی با گروه‌های سولفونیک با تشکیل اتصالات عرضی از نوع سولفونات فلزی واکنش می‌دهند و همچنین HCl را خنثی می‌کند. سامانه ولکانش مبتنی بر PbO برای مقاومت خوب در برابر آب و مانایی فشاری کم توصیه می‌شود. ولکانش با اکسیدهای فلزی در حدود 150 درجه سانتیگراد $30-15$ دقیقه طول می‌کشد. آمیزه CSM همچنین می‌تواند تحت تأثیر رطوبت پخت شوند. زمان ولکانش چندین ساعت در آب جوش و چندین هفته در دمای 50 درجه سانتی گراد و رطوبت نسبی 50 درصد است [۱].

موضع‌های پخت سولفونیل کلرید در CSM، بسته به خواص نهایی مورد نیاز و شرایط فرایند کارخانه، طیف وسیعی از انتخاب را در انتخاب یک سامانه پخت فراهم می‌کند. ترکیب سامانه پخت به یک پذیرنده اسید به اضافه یک سازوکار اتصال عرضی، با یا بدون شتاب دهنده نیاز دارد. پذیرنده‌های اسید ممکن است اکسید منیزیم، لیتارژ، بازهای سرب آلی و رزین‌های اپوکسی باشند. هرگز از اکسید روی یا نمک روی در یک آمیزه CSM استفاده نکنید زیرا کلرید روی در طی ولکانش تشکیل می‌شود که باعث تخریب پلیمر و همچنین مقاومت ضعیف در برابر هوا و حرارت می‌شود. هنگامی که CSM با یک الاستومر دی آن مخلوط می‌شود، ممکن است به اکسید روی برای اثر بخشی بر پخت نیاز باشد، اما مقاومت حرارتی این مخلوط کمتر از CSM به تنهایی است. پذیرنده‌های اسید دو هدف را انجام می‌دهند، اول خنثی کردن اسیدهای تشکیل



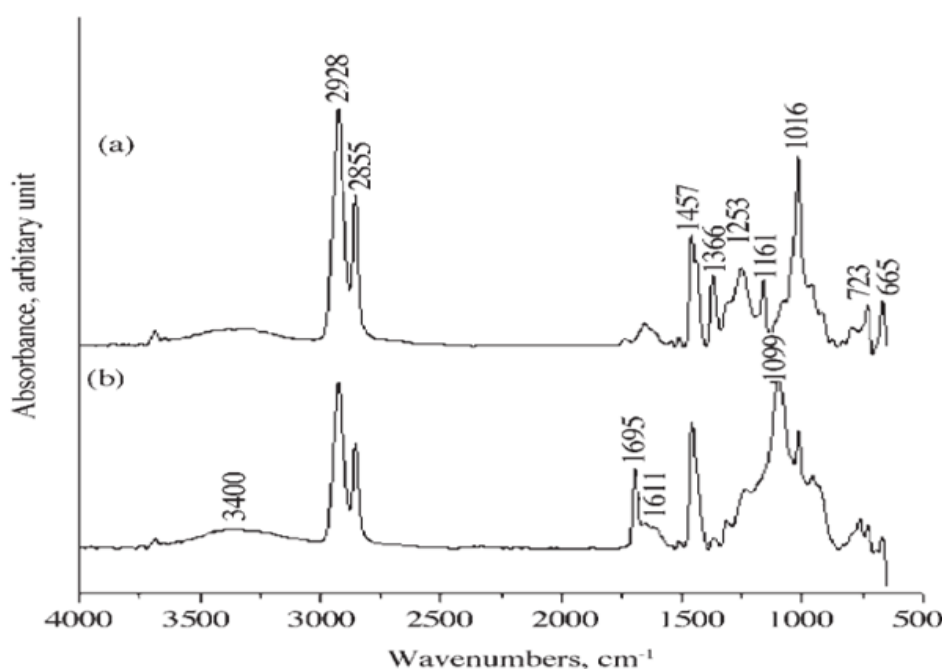
شکل ۱- طیف FTIR_ATR مربوط به لاستیک CSM خام و ولکانیسه اکسید فلزی CSM [۶].



طرح ۴- ساختار شبکه‌ای احتمالی CSM پخت شده با سامانه اکسید فلزی [۶].

نتیجه می‌شود. همچنین مهم است که از مواد اسیدی که با پراکسیدها و همچنین نرم کننده‌های غیر اشباع و بسیار آروماتیک تداخل دارند، خودداری کنید. پارافین‌ها، استرها و پلی استرهای کلردار معمولاً با پراکسیدها تداخل ندارند [۵].

اسید، منیزیم یا اکسید سرب استفاده کرد. انتخاب نوع پراکسید به شرایط دمای پخت و ایمنی فرآیند مورد نظر بستگی دارد. هنگام استفاده از سیستم پخت پراکسید، پخت در دماهای بالاتر و زمان کافی برای مصرف کامل پراکسید بسیار مهم است، در غیر این صورت خواص پیرش ضعیف‌تری

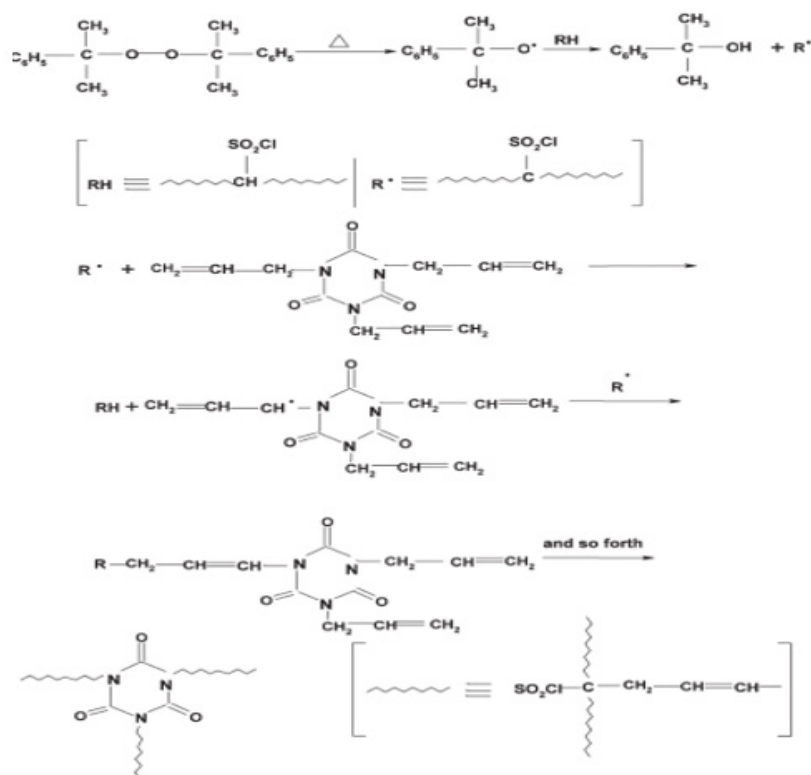


شکل ۲- طیف FTIR_ATR مربوط به لاستیک CSM خام و ولکانیزه پراکسیدی CSM [۶].

سازوکارهای سامانه‌های پخت شیمیایی - گوگردی

عوامل و فعال کننده‌های پیوند متقابل در ترکیب با منیزیم، لیتارژ و سایرین برای دستیابی به میزان و وضعیت بهبود رضایت بخش مورد نیاز است. عوامل ولکانیزه کننده اولیه سولفور یا شتاب دهنده‌های گوگرددار، پراکسید (معمولاً با یک هم‌عامل) و مالیمیدهایی مانند N,N'-m-phenylene-dimaleimide (HVA-2) هستند. شتاب دهنده‌ها و هم‌عامل‌های مختلفی برای فعال کردن پذیرنده اسید یا تسریع در فعالیت اتصال عرضی عامل پخت اصلی استفاده می‌شود. گوگرد و گوگرد دهنده‌هایی مانند TMTD، TETD، و DPTT، فرآورش ایمن، کم هزینه، و ویژگی‌های کلی خوبی

عوامل ولکانش گوگردی یا شتاب دهنده‌های گوگرددار، پراکسیدها یا مالیمیدها هستند. فعال کننده‌ها یا شتاب‌دهنده‌های مختلفی برای دستیابی به نرخ پخت مطلوب و ایمنی فرآیند، به علاوه خواص فیزیکی مشخص شده استفاده می‌شوند [۵]. ترکیبات آلی گوگرد (شتاب دهنده‌ها و گوگرد دهنده‌ها) نیز جزء سامانه‌های ولکانش در کاربرد عملی هستند. آنها با ساختارهای کلرید فعال در حضور اکسیدهای فلزی با تشکیل پیوندهای متقاطع کووالانسی، احتمالاً گوگردی، واکنش می‌دهند [۱].



طرح ۵- ساختار شبکه‌ای احتمالی CSM پخت شده با سامانه DCP [۶].

ارتعاشات کششی C-S-C است که بیشتر از تشکیل شبکه اتصال عرضی در ولکانیده‌های CSM پشتیبانی می‌کند، همان‌طور که در طرح ۶ نشان داده شده است [۶].

سازوکارهای سامانه‌های پخت شیمیایی - اپوکسیدی

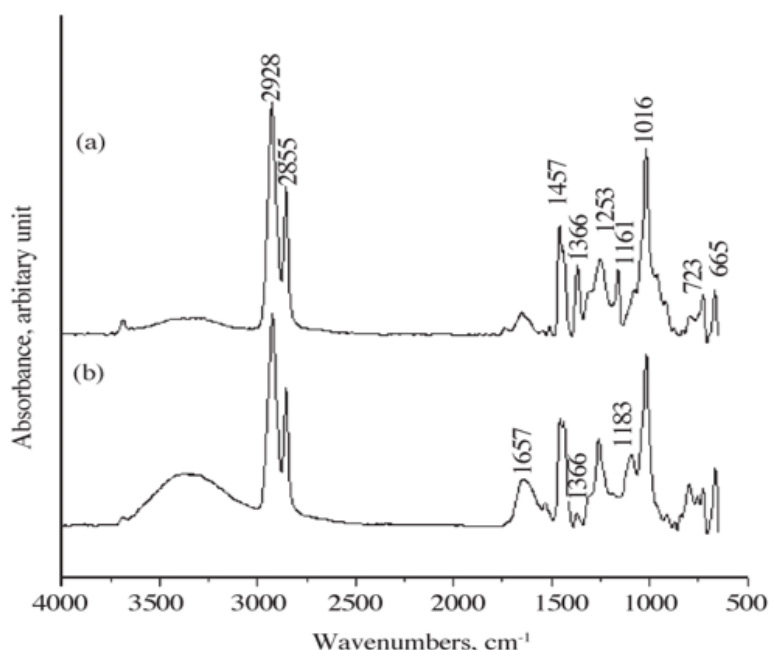
یک نوع سامانه پخت آلی CSM مبتنی بر رزین‌های اپوکسی است که به صورت تجاری مورد استفاده قرار گرفته است [۹]. رزین‌های اپوکسی با اکی‌والان اپوکسید ۲۰۰-۱۸۰ و روغن‌های اپوکسید شده با محصولات جانبی اسیدی واکنش داده و ترکیبات مقاوم در برابر آب را تشکیل می‌دهند. اینها در ترکیب با MgO استفاده می‌شوند، از این رو برای محصولات با رنگ روشن مفید هستند. رزین‌های اپوکسی نیز به عنوان نرم کننده عمل می‌کنند و آمیزه‌های پخته نشده را چسبناک می‌کنند. ولکانیزه‌های

را به عنوان عوامل پخت برای CSM رنگ روشن و تیره، فراهم می‌کنند [۵].

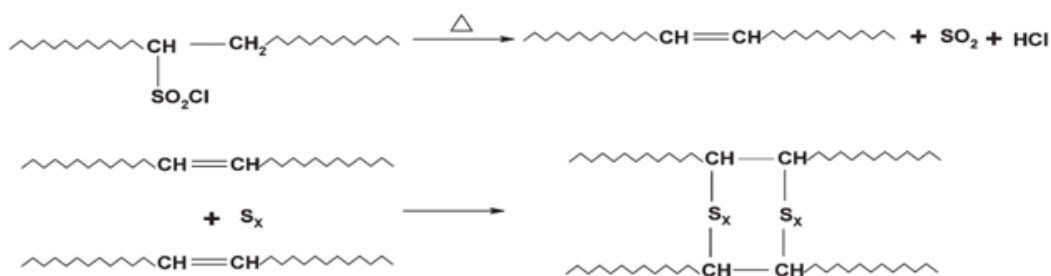
ماستروماتئو و همکاران [۷] گزارش دادند که استفاده از شتاب دهنده‌های با حلالیت بیشتر در لاستیک CSM می‌تواند سازگاری پخت را بهبود بخشد. ولکانش گوگرد با لاستیک‌های غیراشباع از طریق جایگزینی پیچیده رادیکالی به شکل پل‌های تک، دو و پلی سولفیدی و درون چرخه‌های^۱ با ماکرومولکول‌های لاستیک رخ می‌دهد [۸].

شکل ۳ طیف FTIR-ATR از لاستیک CSM (طیف a) و ولکانیده گوگردی لاستیک CSM را نشان می‌دهد (طیف b). نوار در ۱۶۵۷ cm⁻¹ به دلیل فرکانس کششی C = C است که در نتیجه تجزیه گروه SO₂Cl موجود در لاستیک CSM خالص به دست می‌آید. نوار در ۱۱۸۳ cm⁻¹ به دلیل

1. Intracyclization



شکل ۳- طیف FTIR-ATR مربوط به لاستیک CSM خام و ولکانیده گوگردی CSM [۶].

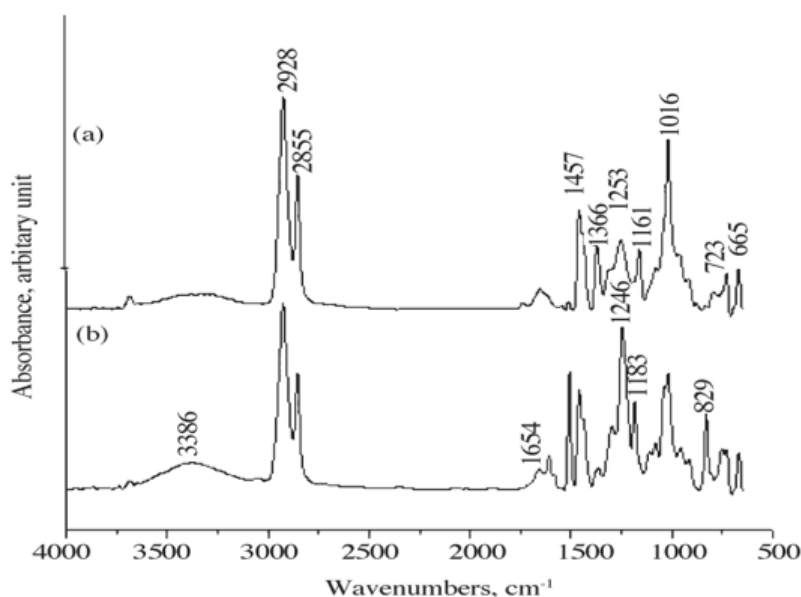


طرح ۶- ساختار شبکه‌ای احتمالی CSM پخت شده با سامانه پخت گوگردی [۶].

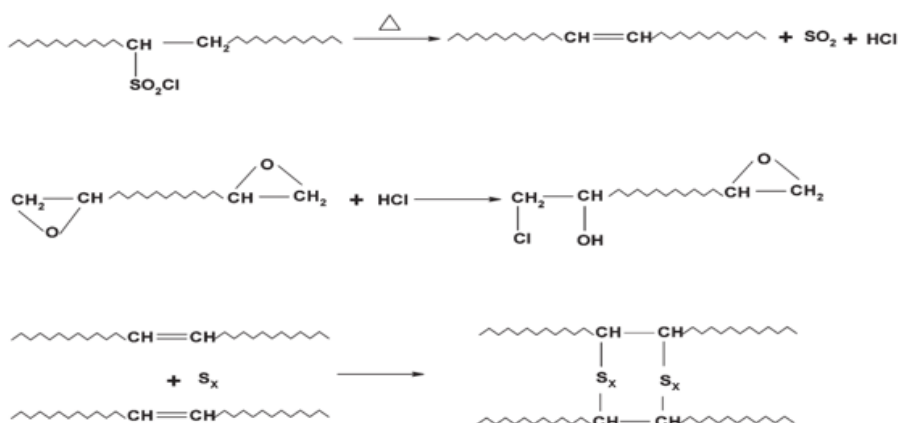
تشکیل شده است. به نظر می‌رسد که نوار مشخصه C-SO₂Cl (در ۱۳۶۶ cm⁻¹) در طیف CSM خالص در طیف ولکانیده شدت کمتری دارد. نوارهای جذب در ۸۲۹ و ۱۲۴۶ cm⁻¹ ممکن است به دلیل ارتعاشات کششی C-O C حلقه اپوکسی باشد [۶]. نوار در ۱۶۵۴ cm⁻¹ به دلیل فرکانس کششی C=C است که در نتیجه تجزیه گروه SO₂Cl موجود در لاستیک CSM خالص مشاهده می‌شود. نوار در ۱۱۸۳ cm⁻¹ به دلیل ارتعاشات کششی C-S-C است که بیشتر از تشکیل یک شبکه

حاصل مدول کم و ازدیاد طول زیادی دارند. یک پذیرنده اسید اپوکسی نیز مقاومت بسیار خوبی در برابر آب نشان می‌دهد و ممکن است در قطعات لاستیکی روشن یا تیره استفاده شود. آمیزه‌های CSM پخت شده با اپوکسی بهترین چسبندگی را ایجاد می‌کنند [۵]، [۱۰].

شکل ۴ طیف FTIR-ATR از لاستیک CSM (طیف a) و لاستیک CSM با پخت اپوکسی (طیف b) را نشان می‌دهد. تجزیه و تحلیل IR تأیید این فرض است که چنین پیوندهای خاصی



شکل ۴- طیف FTIR_ATR مربوط به لاستیک CSM خام و ولکانیده اپوکسی CSM [۶].



طرح ۷- ساختار شبکه‌ای احتمالی CSM پخت شده با سامانه اپوکسی [۶].

سازوکارهای شیمیایی سامانه‌های خود ولکانشی

آمیخته‌های^۱ خود پیوندی یا خود ولکانش^۲ یک خانواده جدید از آمیخته‌های پلیمری را تشکیل می‌دهند. آنها آمیخته‌های فیزیکی از دو یا چند پلیمر هستند که با گرم شدن، یک شبکه اتصال عرضی را تشکیل می‌دهند که

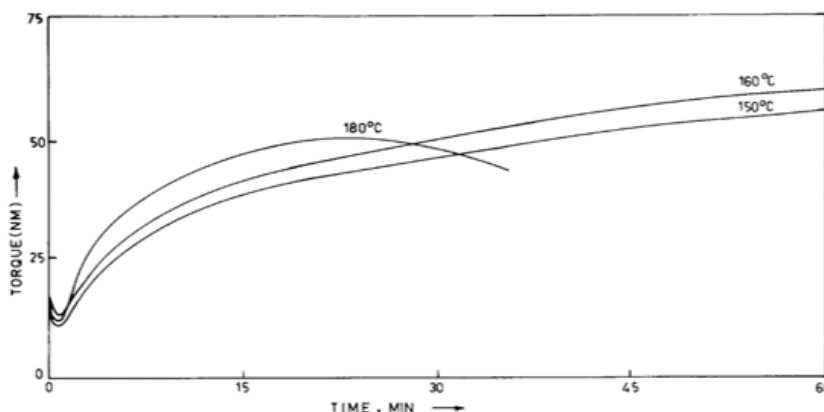
اتصال عرضی شده در ولکانیده‌های CSM پشتیبانی می‌کند، همان‌طور که در طرح ۷ نشان داده شده است. علاوه بر این، طیف ولکانیده حضور یک نوار پهن و درعین حال ضعیف را در ۳۳۸۶ cm⁻¹ نشان داد که ممکن است به ارتعاشات کششی گروه‌های (OH- H-bonded) نسبت داده شود که به دلیل باز شدن حلقه رزین اپوکسی به دست آمده است [۶].

1. Blend

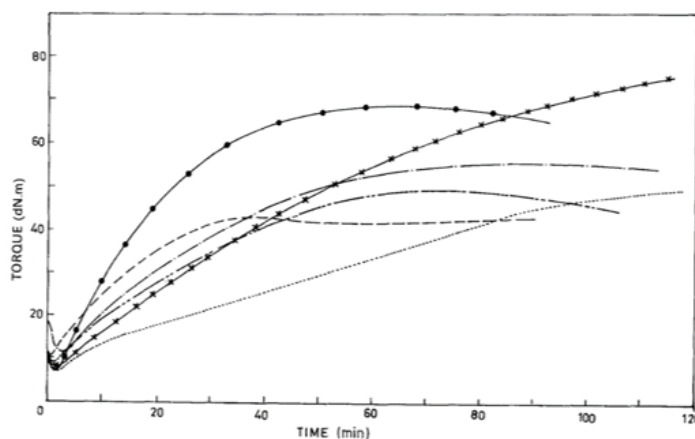
2. Self-vulcanizing

شامل یک یا چند پلیمر بدون کمک عوامل پخت شیمیایی است. هنگامی که یکی از دو پلیمر یک لاستیک است این آمیخته‌ها، آمیخته‌های لاستیکی خود پیوندی نامیده می‌شوند که در نتیجه شامل آمیخته‌های لاستیک/لاستیک و لاستیک/ ترموپلاستیک می‌شوند. آمیخته‌های خود پیوندی از ترکیب دو پلیمر دارای گروه‌های عاملی شیمیایی مناسب تولید می‌شوند. بمحض افزایش دما، دو پلیمر واکنش بین پلیمری^۱ نشان داده و یک شبکه را تشکیل می‌دهند [۳]. معمولاً آمیخته‌های خود پیوندی لاستیک/لاستیک شامل مخلوط‌های دوجزئی^۲ مانند CR، ENR/XNBR، CSM/ENR و ENR، ENR/Zn-SEPDM، CSM/XNBR، CSM/AU CR/XNBR/ENR و مخلوط‌های سه‌جزئی مانند [۱۱]. شارش‌سنجی^۳ و ترکیبات CSM/ENR نشان می‌دهد که میزان اتصال عرضی بین CSM و ENR نه تنها به درجه حرارت و زمان پخت بستگی دارد، بلکه به سطح اپوکسیداسیون ENR و میزان کلر CSM نیز بستگی دارد. آهنگ^۴ و همچنین حالت پخت^۵ آمیخته CSM/ENR-50 (شکل ۵) بالاتر از آمیخته‌های CSM/ENR-25 (شکل ۶) است. با افزایش محتوای اپوکسید ENR و یا محتوای کلر CSM، آهنگ اتصال عرضی و چگالی پیوند افزایش می‌یابد

شامل یک یا چند پلیمر بدون کمک عوامل پخت شیمیایی است. هنگامی که یکی از دو پلیمر یک لاستیک است این آمیخته‌ها، آمیخته‌های لاستیکی خود پیوندی نامیده می‌شوند که در نتیجه شامل آمیخته‌های لاستیک/لاستیک و لاستیک/ ترموپلاستیک می‌شوند. آمیخته‌های خود پیوندی از ترکیب دو پلیمر دارای گروه‌های عاملی شیمیایی مناسب تولید می‌شوند. بمحض افزایش دما، دو پلیمر واکنش بین پلیمری^۱ نشان داده و یک شبکه را تشکیل می‌دهند [۳]. معمولاً آمیخته‌های خود پیوندی لاستیک/لاستیک شامل مخلوط‌های دوجزئی^۲ مانند CR، ENR/XNBR، CSM/ENR و ENR، ENR/Zn-SEPDM، CSM/XNBR، CSM/AU CR/XNBR/ENR و مخلوط‌های سه‌جزئی مانند [۱۱]. شارش‌سنجی^۳ و ترکیبات CSM/ENR نشان می‌دهد که میزان اتصال عرضی بین CSM و ENR نه تنها به درجه حرارت و زمان پخت بستگی دارد، بلکه به سطح اپوکسیداسیون ENR و میزان کلر CSM نیز بستگی دارد. آهنگ^۴ و همچنین حالت پخت^۵ آمیخته CSM/ENR-50 (شکل ۵) بالاتر از آمیخته‌های CSM/ENR-25 (شکل ۶) است. با افزایش محتوای اپوکسید ENR و یا محتوای کلر CSM، آهنگ اتصال عرضی و چگالی پیوند افزایش می‌یابد



شکل ۵- نمودار شارش پخت ENR-50/CSM-40 با نسبت ۵۰:۵۰ در دماهای مختلف [۱۲].



شکل ۶- نمودار شارش پخت ENR-۲۵-۴۰/CSM با نسبت ۵۰:۵۰ در دماهای مختلف

پرشده با ۴۰ پارت دوده C (-o-): ISAF، ۱۸۰ °C (-o-), ۱۷۰ °C (-o-) و ۱۶۰ °C (-x-)

گام: (---) ۱۸۰ °C، (-o-) ۱۷۰ °C و (ooo) ۱۶۰ °C [۱۳].

1. Inter-react

3. Rheometry

5. State of cure

2. Binary

4. Rate

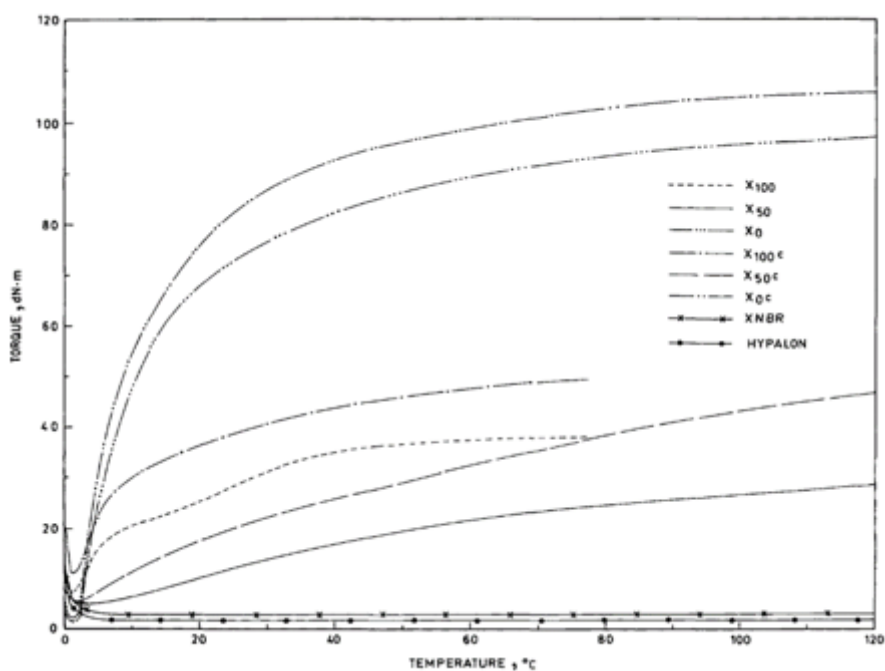
مطابق فرمول بندی جدول ۵، شارش سنجی آمیخته‌های گشتاور باگذشت زمان نشان می‌دهد که نشان‌دهنده بهبود CSM/XNBR (شکل ۷) افزایش قابل توجهی در مارچینگ^۱ اتصال عرضی بین CSM و XNBR است [۳]، [۱۴].

جدول ۵- فرمول بندی مخلوط XNBR/CSM [۱۴].

	X ₁₀₀	X ₅₀	X ₀	X _{100C}	X _{50C}	X _{0C}
Krynac-221	100	50	—	100	50	—
Hypalon-40	—	50	100	—	50	100
ISAF carbon black	—	—	—	20	20	20
Zinc oxide	3	—	—	3	—	—
Magnesium oxide	—	—	10	—	—	10
Stearic acid	1.5	—	—	1.5	—	—
Sulfur	0.3	—	—	0.3	—	—
MOR ^a	1	—	—	1	—	—
Tetrone A ^b	—	—	1.5	—	—	1.5

^a N-oxydiethylene benzothiazole-2-sulphenamide.

^b Dipentamethylene-thiuram tetrasulphide.



شکل ۷- نمودار شارش پخت XNBR/CSM-۴۰ با نسبت‌های گوناگون در دماهای مختلف

نمونه‌های (X50-) و (X50C-) آمیخته‌های XNBR/CSM-۴۰ در دمای ۱۷۰ °C

نمونه‌های (X0-) (X0C-) (X100-) (X100C-) (X00-) (X0) و (X0C) در دمای ۱۵۰ °C

نمونه‌های خالص (XNBR-) (x-) و (CSM-) در دمای ۱۷۰ °C [۱۴].

در سطح ۶۰٪ به حداقل خود و سپس در سطح ۸۰٪ کمی افزایش یافت. استحکام کششی نیز روند مشابهی را دنبال کرد (جدول ۸). این ممکن است به دلیل جایگزینی پلی یورتان باشد که ذات ترموپلاستیک تری نسبت به CSM دارد [۱۱].

ختوا و همکاران [۱۱] جهت بررسی آمیخته سازی پلی یورتان و CSM از سه روش آماده سازی استفاده کردند. روش اول استفاده از ترکیب درصدهای مختلف پلی یورتان و CSM به همراه مواد پخت بود (جدول ۶). روش دوم پیش آمیخته سازی پلی یورتان و CSM و استراحت دادن به آن به مدت ۲۴ ساعت جهت رسیدن به حالت تعادل بود که در این

جدول ۶- آمیخته سازی AU/CSM به روش مستریج [۱۱].

Elastomer	I	II	III	IV	V
AU	80	60	50	40	20
CSM	20	40	50	60	80

Curatives for AU (100 gm):

MBT:2; MBTS:4; ZDC:1; ZnO:1; Stearic acid: 1.5; Caytur: 0.5; S:2.

Curatives for CSM (100 gm):

MBT:2; MBTS:2; ZDC:1; ZnO:2; Stearic acid: 1.5; S:2.

جدول ۷- آمیخته سازی AU/CSM با روش های پیش آمیخته سازی و پیش گرمایش [۱۱].

Elastomer	I	II	III
AU	80	50	20
CSM	20	50	80

حداکثر مقدار حالت پخت در نسبت (۸۰:۲۰) آمیخته AU/CSM بدست آمد، در نسبت آمیخته (۵۰:۵۰) کاهش و دوباره برای نسبت (۲۰:۸۰) آمیخته AU/CSM افزایش یافت. با این حال، حالت پخت برای ترکیبات غنی از AU و CSM در مقایسه با روش مستریج بیشتر بود. سختی و مدول روند مشابهی را نشان دادند اما استحکام کششی حداکثر مقدار خود را در نسبت (۵۰:۵۰) آمیخته نشان داد (جدول ۹). در اینجا نیز دوباره، مقدار استحکام کششی و مدول بیشتر از روش مستریج بود [۱۱].

روش پس از مدت زمان مورد اشاره، مواد پخت به آمیخته ها اضافه گردید. روش سوم پیش آمیخته سازی به همراه پیش گرمایش پلی یورتان و CSM بود که در این روش نمونه های پیش آمیخته (بدون مواد پخت) که قبلاً آماده شده بود به مدت ۱۵ دقیقه در دمای 150°C حرارت داده شد و سپس مواد پخت به آن اضافه گردید (جدول ۷).

نتایج حاصل از اخذ خواص فیزیکی آمیخته های AU/CSM به روش مستریج نشان می دهند که حالت پخت $(\tau_{\max} - \tau_{\min})$ آمیخته با افزایش محتوای CSM تا سطح ۶۰٪ افزایشی می باشد و پس از آن بطور قابل ملاحظه ای کاهش پیدا می کند. به طرز شگفت آوری، سختی و مدول یک روند معکوس را با افزایش محتوای CSM نشان می دهد که

جدول ۸- خواص فیزیکی آمیخته‌های AU/CSM به روش مستریج [۱۱].

Properties	I	II	III	IV	V
$\tau_{max} - \tau_{min}$ (dNM)	58	60	65	72	48
Hardness (Å)	53	51	47	45	48
200% Modulus kgf/cm ²	18.64	18.14	13.11	5.82	9.63
Tensile strength kgf/cm ²	86.0	77.0	62.06	17.47	48.2
Elongation at break (%)	400	500	500	850	450

جدول ۹- خواص فیزیکی آمیخته‌های AU/CSM به روش پیش آمیخته‌سازی [۱۱].

Blends	$\tau_{max} - \tau_{min}$	Hardness (Å)	200% modulus, kgf/cm ²	Tensile strength kgf/cm ²	Elongation at break, (%)
I	66	60	21.05	82.89	500
II	52	48	12.76	127.8	650
III	60	50	15.6	118.2	600

قله وسیعی را در ۱-cm ۳۱۴۰ برای کشش N-H و در ۱-cm ۱۶۹۰ برای کربونیل آمید (<=O) نشان داد. Hypalon به ترتیب دو قله مشخصه در ۱۷۲۱-cm و ۱۱۱۸۰-cm برای حضور گروه C-Cl و SO₂Cl نشان داد. طیف IR ترکیب (۵۰:۵۰) AU-CSM تشکیل یک پیوند S-N جدید را نشان داد که با جابجایی قله آمید <=O از ۱۱۶۹۰-cm به منطقه بالاتر (۱۱۷۲۸-cm)، احتمالاً به دلیل الکترون‌گاتیوی بیشتر اتم گوگرد به جای اتم H- به N- متصل می شود و در نتیجه پیوند S-N ایجاد می کند. عدم وجود قله ها در ۱-cm ۱۳۱۴۰ و ۱۱۱۸۰-cm برای N-H و SO₂Cl، در آمیخته نیز از این امر پشتیبانی می کند. قله C-Cl در آمیخته و در طیف IR لاستیک (CSM Hypalon) در ۱۷۲۱-cm ظاهر شد که نشان می دهد در واکنش شرکت نمی کند [۱۱].

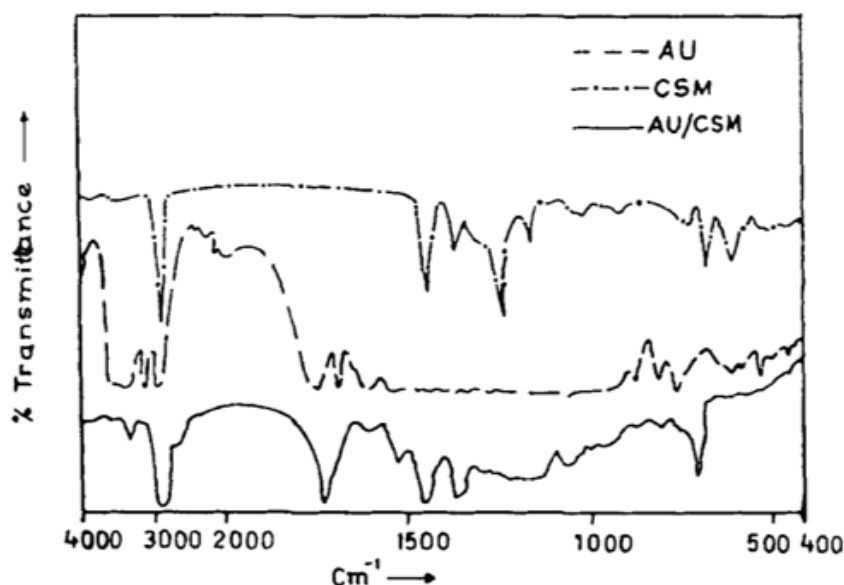
گشتاور شارش سنجی نشان داد که حالت پخت (جدول ۱۰) با افزایش محتوای CSM در سطح ۵۰٪ کاهش می یابد اما در سطح ۸۰٪ بیشتر افزایش می یابد. مدول و سختی از همین روند پیروی کردند. با این حال، استحکام کششی حداکثر مقدار را برای ترکیب غنی از CSM نشان داد. در این مورد، خواص فنی بسیار کمتر از روش پیش آمیخته‌سازی بود. با این حال، مقادیر کششی نسبت به روش مستریج برای ترکیب غنی از CSM برتری داشت [۱۱].

مقادیر پایین خواص فنی در مورد نمونه به روش پیش آمیخته‌سازی پیش گرمایشی، ممکن است به دلیل از دست دادن گروه‌های عاملی باشد، زیرا معمولاً مسئول ایجاد اتصال عرضی هر الاستومر، برهمکنش متقابل آنها است. این از دست دادن گروه‌های عاملی احتمالاً با خواصی که در اثر برهمکنش متقابل آنها با گروه عاملی قطبی ایجاد شده بود، جبران نمی‌شود [۱۱].

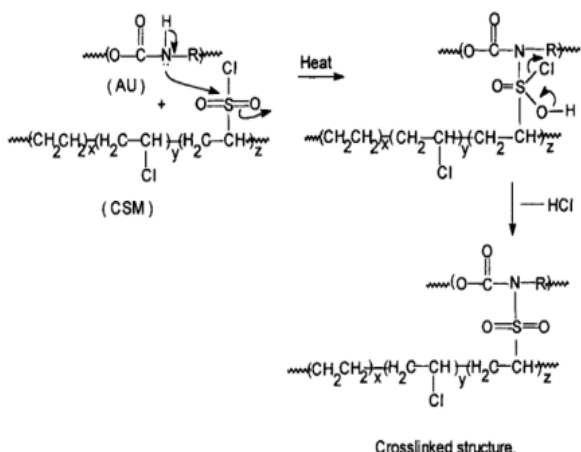
طیف‌های IR از فیلم نازک (AU، CSM hypalon) و یک ترکیب (۵۰:۵۰) از AU/CSM بدون مواد پخت تحت دمای 150°C مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۸). پلی‌یورتان (AU)

جدول ۱۰- خواص فیزیکی آمیخته‌های AU/CSM به روش پیش آمیخته‌سازی پیش گرمایشی [۱۱].

Blends	$\tau_{max} - \tau_{min}$ (dNM)	Hardness (A)	200% modulus, kgf/cm ²	Tensile strength, kgf/cm ²	Elongation at break, (%)
I	14	42	7.89	23.68	480
II	12	38	5.67	53.90	750
III	16	45	9.20	56.80	780



شکل ۸- طیف سنجی IR برای AU و CSM خالص و آمیخته AU:CSM (۵۰:۵۰) [۱۱].

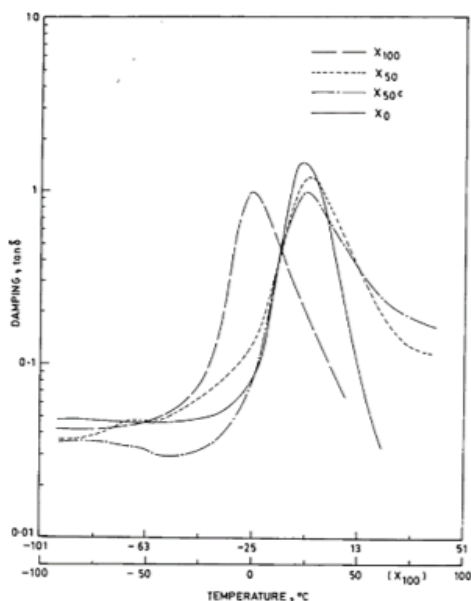


طرح ۸- سازوکار پیشنهادی ولکانش AU/CSM [۱۱].

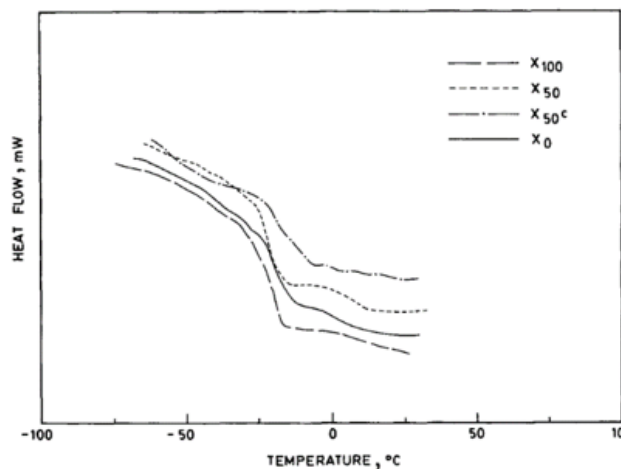
AU:CSM (۵۰:۵۰) [۱۱].

ختوا و همکاران بر اساس تجزیه و تحلیل طیفی فوق، یک سازوکار قابل قبول برای واکنش AU-CSM مطابق طرح ۸ پیشنهاد کردند [۱۱].

مطالعات DSC و DMA موخوپادهیای و همکاران [۱۴] نشان می‌دهد که آمیخته‌های خود پیوندی CSM/XNBR دارای یک Tg و یک قله اتلاف بوده و بنابراین امتزاج‌پذیر هستند (شکل ۹، شکل ۱۰ و جدول ۱۱).



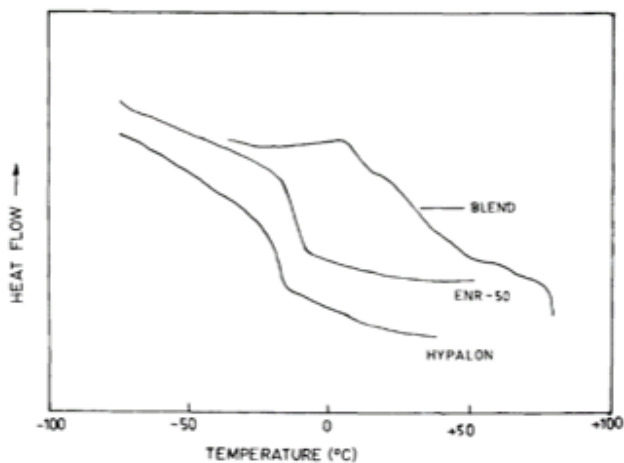
شکل ۱۰- اتلاف مکانیکی برای CSM، XNBR و آمیخته‌های آن‌ها در دماهای مختلف [۱۴].



شکل ۹- دمانگاشت DSC برای CSM، XNBR و آمیخته‌های آن‌ها [۱۴].

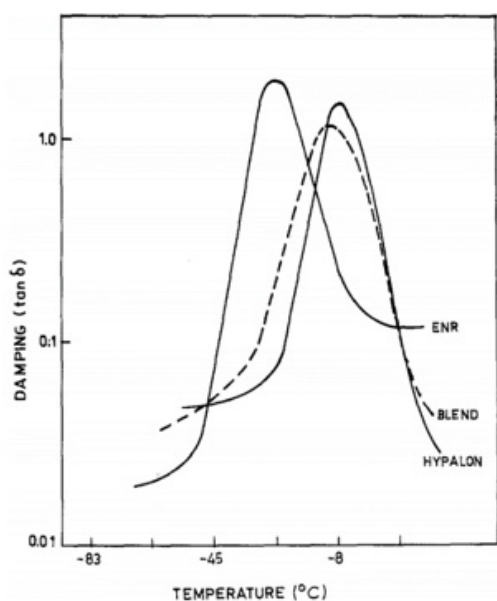
جدول ۱۱- دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) حاصل از DSC و DMA برای CSM، XNBR و آمیخته‌های آن‌ها [۱۴].

	T _g (°C)	
	DSC	Mechanical Damping (tan δ)
X ₁₀₀	-23	0
X ₀	-17	-7.2
X ₅₀	-20	-5.3
X _{50C}	-20	-5.2

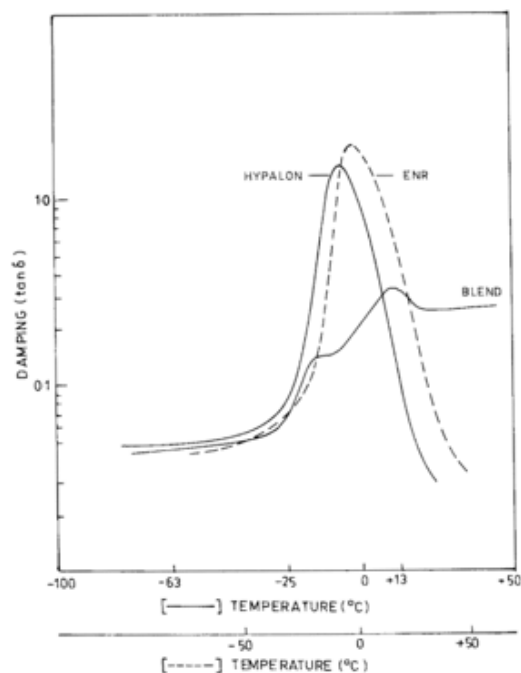


شکل ۱۱- دمانگاشت DSC برای CSM، ENR-۵۰ و آمیخته آن [۱۲].

براساس بررسی‌های انجام شده توسط موخوپادهایی و همکاران، نتایج DSC و DMA بیانگر این است که آمیخته‌های CSM/ENR-50 به دلیل داشتن دو Tg و یا دو قله اتلاف با یکدیگر امتزاج‌پذیر نمی‌باشند (شکل ۱۱ و شکل ۱۲) [۱۲]. این در حالی است که در مطالعه دیگری که توسط موخوپادهایی و همکاران انجام پذیرفته است، آمیخته‌های CSM/ENR-25 به دلیل داشتن یک Tg مطابق آزمون DSC و یک قله اتلاف مطابق آزمون DMA با یکدیگر امتزاج‌پذیر هستند (شکل ۱۳ و شکل ۱۴) [۱۳].



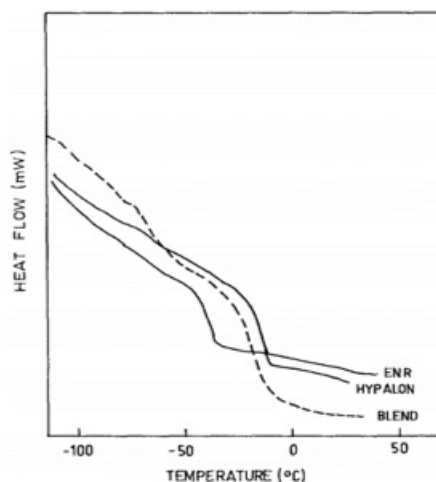
شکل ۱۴- اتلاف مکانیکی برای ۲۵-ENR، CSM و آمیخته آن در دماهای مختلف [۱۳].



شکل ۱۲- اتلاف مکانیکی برای ۵۰-ENR، CSM و آمیخته آن در دماهای مختلف [۱۲].

خواص فیزیکی آمیخته‌های خود پیوندی لاستیک/لاستیک به اجزای آمیخته و ترکیب آن، نوع و محتوای گروه‌های عاملی شیمیایی و افزودن پرکننده بستگی دارد، همان‌طور که توسط خواص آمیخته‌های CSM/ENR و CSM/XNBR نشان داده شده است (به ترتیب جدول ۱۲ و جدول ۱۳). مقایسه آمیخته‌های حاوی ENR با محتوای اپوکسید بالا (آمیخته ۵۰-ENR/CSM) با ترکیبات اپوکسید کم (آمیخته ۲۵-ENR/CSM)، نشان می‌دهد که ترکیبات حاوی اپوکسید بالاتر دارای مدول بالاتر، سختی بیشتر، مقاومت سایشی بهتر و ازدیاد طول در نقطه پارگی کمتر هستند که بیان کننده میزان بیشتری از اتصال عرضی است [۳].

به طور مشابه، در مقایسه آمیخته‌های CSM با XNBR دارای محتوای کربوکسیلیک اسید بالا (آمیخته CSM/۷-XNBR) و آمیخته دارای کربوکسیلیک اسید کم (آمیخته CSM/۱-XNBR)، بدیهی است که ترکیب محتوای



شکل ۱۳- دمانگاشت DSC برای ۲۵-ENR، CSM و آمیخته آن [۱۳].

۲۵/۷۵ بیشتر از آمیخته CSM/ENR-50 با نسبت ۷۵/۲۵ است اما استحکام کششی در آن کمتر است. این را با استحکام گام بالاتر CSM نسبت به ENR ۵۰ مرتبط دانست. تغییر چندان در استحکام کششی به عنوان تابعی از نسبت آمیخته برای آمیخته‌های ENR-25/CSM ایجاد نمی‌شود، هر چند که کمترین مقدار ازدیاد طول در نقطه پارگی برای آمیخته با نسبت ۵۰/۵۰ می‌باشد [۳].

کربوکسیلیک اسید بالا از نظر خواص فیزیکی برتر است که نشان از اتصال عرضی بیشتر می‌باشد. میزان اتصال عرضی نیز به ترکیب آمیخته بستگی دارد. حداکثر میزان واکنش در آمیخته‌های CSM/ENR و CSM/XNBR با نسبت ۵۰/۵۰ رخ می‌دهد که در خواص فیزیکی مربوطه منعکس می‌شود. اگرچه چگالی اتصال عرضی آمیخته CSM/ENR-50 با نسبت

جدول ۱۲- اثر ترکیب آمیخته بر روی خواص فیزیکی آمیخته‌های CSM/ENR قالب‌گیری شده در دمای ۱۵۰ °C به مدت ۶۰ دقیقه [۳].

ENR-50 ^b	75	50	25	—	—	—
ENR-25 ^b	—	—	—	75	50	25
CSM-35 ^b	25	50	75	25	50	75
100% modulus, MPa	0.6 (1.5)	3.6 (3.0)	1.9 (4.5)	0.3 (1.1)	0.6 (1.3)	0.9 (2.5)
300% modulus, MPa	1.1 (6.8)	^c (12.2)	5.0 (11.8)	0.8 (3.9)	1.2 (4.1)	1.5 (7.3)
Tensile strength, MPa	1.2 (9.4)	6.5 (15.3)	6.3 (13.0)	3.5 (9.5)	3.8 (12.7)	3.5 (8.7)
Elongation at break, %	500 (360)	230 (340)	510 (370)	900 (530)	650 (840)	660 (450)
Tear strength, kN/m	9.8 (25.0)	13.6 (25.7)	12.1 (17.6)	11.4 (24.8)	13.3 (36.5)	12.9 (31.3)
Abrasion loss, cc/h	2.5 (2.2)	0.5 (0.5)	0.5 (0.5)	2.2 (1.9)	1.7 (1.1)	0.8 (0.6)
Compression set at 70 °C for 22 h, %						
(a) constant stress	4 (5)	10 (11)	^d (17)	10 (5)	15 (15)	35 (20)
(b) constant strain	15 (14)	30 (30)	^d (65)	28 (28)	37 (36)	80 (53)
Resilience at 40 °C, %	46 (32)	21 (19)	30 (17)	40 (27)	46 (43)	43 (34)
Hardness, Shore A	40 (51)	67 (67)	53 (75)	32 (45)	42 (47)	39 (62)
Volume fraction of rubber in swollen vulcanizate	0.11 (0.13)	0.15 (0.18)	0.05 (0.14)	0.07 (0.14)	0.09 (0.17)	0.08 (0.16)

^a Values in the brackets are the results for blends with 20 wt % of ISAF carbon black.

^b Parts by weight.

^c Could not be determined because of low elongation at break.

^d Sample could not be molded.

و سختی افزایش می‌یابد. آمیخته‌های CSM/ENR-50 مانایی فشاری و مقاومت سایشی بهتر و سختی بیشتری را نسبت به آمیخته‌های CSM/ENR-25 ارائه می‌دهند. به طور مشابه، آمیخته‌های CSM/XNBR-7 مانایی فشاری کمتری را نسبت

همه این آمیخته‌ها رفتار ویسکوالاستیک مشابه با یک لاستیک بسیار نرم را نشان می‌دهند. آمیخته CSM با XNBR-7 استحکام پارگی بالاتری نسبت به XNBR-1 نشان می‌دهد. با افزایش محتوای CSM آمیخته‌ها، مانایی فشاری بهبود و مقاومت سایشی

جدول ۱۳- اثر ترکیب آمیخته بر روی خواص فیزیکی آمیخته‌های CSM/XNBR قالب‌گیری شده در دمای ۱۸۰ °C به مدت ۶۰ دقیقه [۳].

	25	50	25	50
CSM-35 ^c	25	50	25	50
XNBR-7 ^c	75	50	—	—
XNBR-1 ^c	—	—	75	50
100% modulus, MPa	0.6 (1.3)	0.7 (1.4)	0.6 (1.3)	0.7 (1.2)
300% modulus, MPa	0.7 (2.7)	0.9 (3.4)	0.7 (2.8)	0.8 (2.7)
Tensile strength, MPa	1.9 (11.4)	2.7 (11.9)	1.9 (11.7)	2.1 (10.9)
Elongation at break, %	1060 (940)	800 (660)	1070 (850)	940 (580)
Tear strength, kN/m	8.68 (34.7)	10.80 (41.1)	8.17 (35.8)	9.23 (33.6)
Abrasion loss, cc/h	0.9 (0.2)	0.6 (0.2)	0.8 (0.2)	0.7 (0.2)
Compression set at 70 °C for 22 h, %				
(a) constant stress	14 (7)	11 (6)	19 (11)	13 (9)
(b) constant strain	39 (29)	26 (21)	42 (29)	28 (24)
Resilience at 40 °C, %	45 (42)	42 (41)	47 (43)	44 (41)
Hardness, Shore A	38 (50)	45 (56)	34 (52)	44 (45)
Volume fraction of rubber in swollen vulcanizate	0.08 (0.17)	0.11 (0.19)	0.07 (0.18)	0.09 (0.17)

^a The physical properties of the 75/25 CSM/XNBR blend could not be determined as crosslinking hardly occurred.

^b Values in the brackets are the results for blends with 20 wt % of ISAF carbon black.

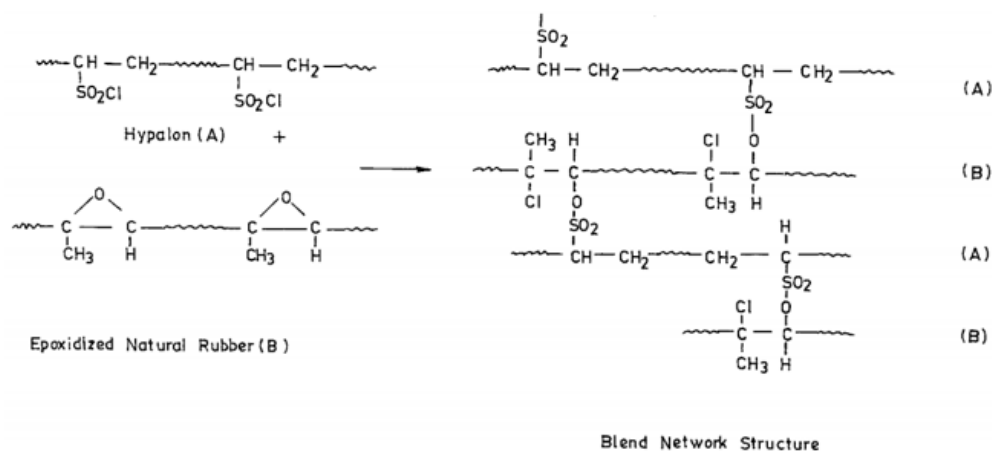
^c Parts by weight.

گروه اپوکسید ENR یک نوع پیوند سولفونات ایجاد می کند (طرح ۹) [۱۲]، [۱۳].

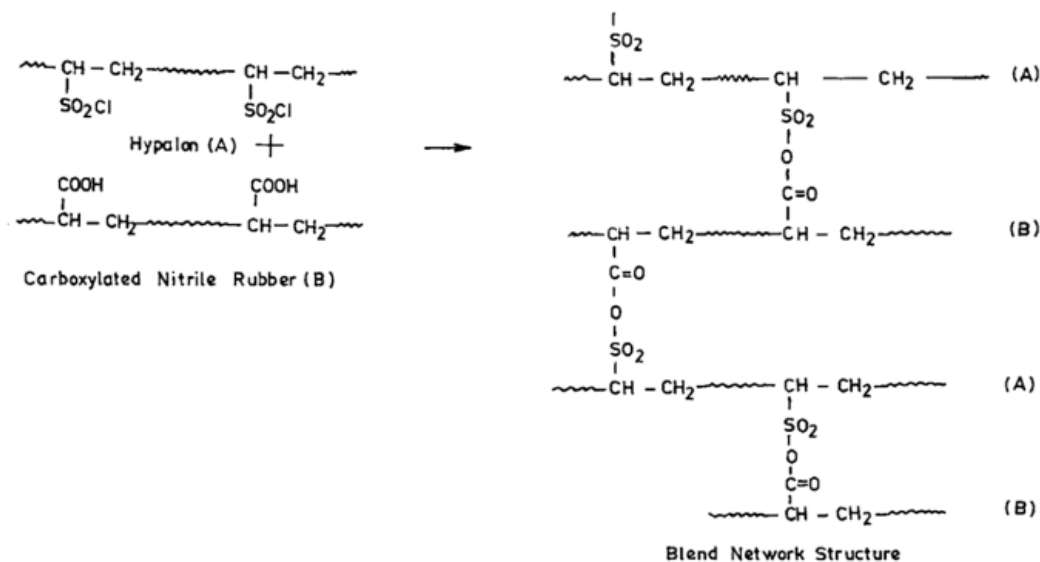
سازوکار مشابهی برای اتصال عرضی CSM با رزین اپوکسید توسط هافمن گزارش شده است [۱۵]. با این حال، واکنشهای جانبی ممکن است در طول پیوند آمیخته CSM/ENR از طریق باز کردن حلقه و فورانیزاسیون ENR رخ دهد. ENR با سطح اپوکسید بالا در معرض بسط^۱ اسید حلقوی در حضور اسید قرار می گیرد که منجر به تشکیل ۵، ۶، ۷ اتر حلقوی می شود، جایی که ترجیحاً پنج تتراهیدروفوران غشایی تشکیل شده است [۱۶]، [۱۷]. در آمیخته CSM/XNBR واکنش بین گروه -SO₂Cl مربوط به CSM و گروه -COOH مربوط به XNBR یک نوع پیوند انیدریدی مخلوط ایجاد می شود (طرح ۱۰) [۱۴].

به ترکیبات CSM/XNBR-1 نشان می دهند. بازم، این به دلیل چگالی اتصال عرضی بیشتر در آمیخته‌های CSM/ENR-50 و CSM/XNBR-7 است زیرا مانایی با میزان پیوندهای عرضی نسبت معکوس دارد. جهندگی آمیخته‌ها به میزان اپوکسیداسیون ENR یا محتوای کربوکسیل XNBR و همچنین ترکیب آمیخته بستگی دارد. به عنوان مثال، آمیخته‌های CSM/ENR-25 نسبت به آمیخته‌های CSM/ENR-50 جهنده تر هستند. آمیخته‌های CSM/XNBR-1 نسبت به آمیخته‌های CSM/XNBR-7 تا حدودی جهنده تر هستند. آمیخته‌های CSM/XNBR با نسبت ۲۵/۷۵ نسبت به آمیخته‌های ۵۰/۵۰ جهنده تر هستند [۳]. موخوپادهای و همکاران در مورد آمیخته‌های CSM/ENR بیان داشتند که واکنش بین گروه -SO₂Cl مربوط به CSM و

1. Expansion



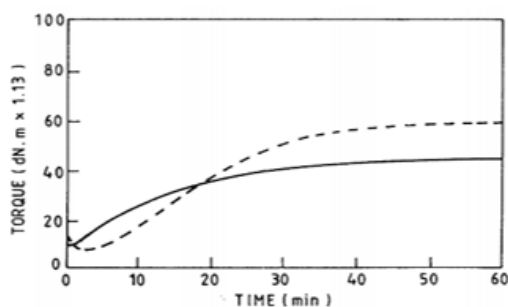
طرح ۹ - سازکار و پیشنهادی جهت خود پیوندی آمیخته CSM و ENR [۱۲], [۱۳].



طرح ۱۰ - سازکار و پیشنهادی جهت خود پیوندی آمیخته CSM و XNBR [۱۴].

ساختاری در ENR ایجاد می کند. این تغییرات شامل باز شدن حلقه اسید کاتالیز شده (تشکیل دیول ها و کلرو هیدرین ها) و بسط حلقه (تشکیل حلقه های تتراهیدروفوران) گروه های اپوکسید و ایزومریزاسیون سیس ترانس واحدهای باقی مانده ایزوپرن ENR کاتالیز شده توسط SO_2 می باشد. در مورد آمیخته های CSM/XNBR، علاوه بر پیوندهای عرضی، برخی از گروه های CN -مربوط به XNBR به دلیل حمله آب کاتالیز

پیوندهای عرضی آمیخته های لاستیک/لاستیک دوجزئی بر پایه CSM/ENR و CSM/XNBR و همچنین آمیخته های سه جزئی CSM/XNBR/ENR توسط ATR/FTIR و همچنین طیف سنجی حالت جامد ^{13}C NMR توسط رویچادوری و همکاران مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۸], [۱۹]. در دمای 160°C سانتی گراد، CSM گازهای SO_2 و HCl را آزاد می کند، که علاوه بر تشکیل اتصال عرضی، تعدادی تغییرات



شکل ۱۵- منحنی شارش مونسانتو در دمای ۱۷۰°C برای مخلوط‌های CSM و دوده بدون مواد پخت: (-) دوده N121 و (- -) دوده N121 اکسید شده [۲۰].

شکل ۱۶ (a) نمودارهای مدول ذخیره‌سازی در مقابل دمای مخلوط‌های لاستیک - پرکننده لاستیک قالب‌گیری شده را نشان می‌دهد. نمونه‌های قالب‌گیری شده در دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد مدول بالاتری نسبت به نمونه‌های پخت نشده در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهند و نمونه حاوی دوده اکسید شده مدول بالاتری نسبت به هم‌تای غیر اکسید شده نشان می‌دهد. خواص تنش - کرنش نیز رفتار مشابهی را نشان می‌دهد (شکل ۱۶ (b)) [۲۰].

نشان داده شده است که این پلیمر به تنهایی با گرما قابلیت خود پیوندی^۴ ندارد؛ بنابراین، دوده باید سطحی را ایجاد کند که یک واکنش شیمیایی برای بهبود اتصال عرضی پلی‌اتیلن کلروسولفون شده ایجاد شود. به خوبی شناخته شده است که CSM نسبت به گروه‌های هیدروکسیل واکنش پذیر است. واکنش با انتشار کلر به شکل HCl و تشکیل سولفونات‌ها ادامه می‌یابد. حضور گروه‌های هیدروکسیل روی دوده به خوبی ثبت شده است و غلظت چنین گروه‌هایی با اکسیداسیون افزایش می‌یابد. CSM در ترکیب با دوده در حضور گروه‌های عاملی است که ممکن است واکنش شیمیایی با قسمت

شده توسط HCl، تحت هیدرولیز قرار می‌گیرند. طیف سنجی IR آمیخته‌های سه‌جزئی CSM/XNBR/ENR نشان داد که افزودن XNBR واکنش‌های ناخواسته جانبی ENR کاتالیز شده توسط HCl را سرکوب می‌کند. این بدان معناست که واکنش‌های بین CSM و XNBR و بین ENR و XNBR بر واکنش‌های بین CSM و ENR غالب است [۱۹].

سازوکار واکنش‌های شیمیایی افزودنی‌ها

اگرچه پرکننده‌های معدنی ممکن است در بسیاری از کاربردها استفاده شوند اما دوده‌ها پرکننده‌های ترجیحی برای ترکیبات CSM هستند. دوده ساختار متوسط، N۷۶۲ و N۵۵۰ بهترین ویژگی‌های فرایندی را با استحکام بالا، جهندگی^۱ خوب و مانایی فشاری^۲ کم ارائه می‌دهند، اما دوده‌های با ساختار بالاتر یا پایین‌تر را می‌توان برای خواص خاص انتخاب کرد. برای محصولات با رنگ روشن یا کاربردهای الکتریکی تنها به پرکننده‌های معدنی در CSM نیاز است [۱۵].

سازوکار واکنش‌های شیمیایی لاستیک پلی اتیلن کلروسولفون با افزودنی دوده

رویچادوری و همکاران اتصال عرضی CSM را با دو گرید دوده، N۱۲۱ و N۱۲۱ اکسید شده مورد مطالعه قرار دادند (جدول ۱۴). شارش سنج مونسانتو در دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد برای مخلوط‌های CSM و دوده در شکل ۱۵ نشان داده شده است. افزایش تدریجی گشتاور با گذشت زمان نشان‌دهنده تشکیل پیوندهای عرضی در فاز لاستیکی است. مقدار بیشتر کائوچوی پیوندی^۳ در مورد دوده اکسید شده به معنای میزان بیشتر پیوند لاستیک به پرکننده است. اختلاف گشتاور بالاتر (در مطالعات شارش‌سنجی) و همچنین درصد استخراج کمتر در آزمون تورم در حلال مخلوط لاستیک - پرکننده قالب‌گیری شده دارای دوده اکسید شده، نشان می‌دهد که اتصال عرضی فاز لاستیکی ناشی از حضور پرکننده دارای وضعیت بهتری می‌باشد [۲۰].

1. Resilience

2. Compression set

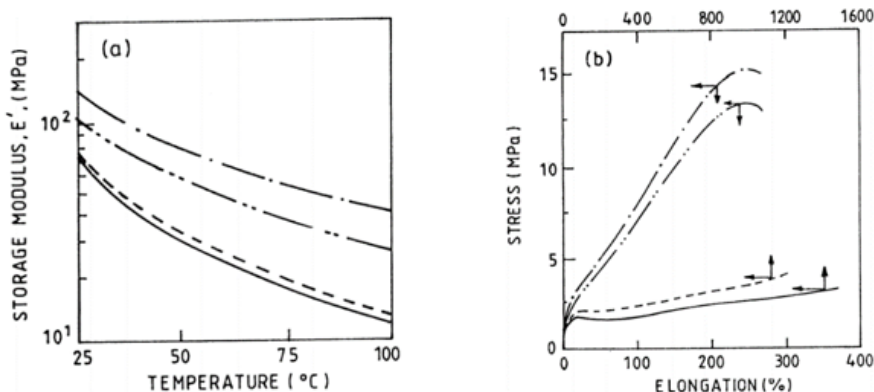
3. Bound rubber

4. Self-crosslinkable

جدول ۱۴- فرمول‌های مخلوط دوده CSM- و نتایج اندازه‌گیری‌های کائوچوی پیوندی و مطالعات شارش‌سنجی [۲۰].

	Mix designation	
	HB	HOB
CSM	100	100
N121 ^a	50	—
Oxidized N121 ^a	—	50
Bound rubber content (%)	34	41
Δtorque at 170 °C (dN.m)	29	40
% extractable of molded samples in solvent swelling	8	6

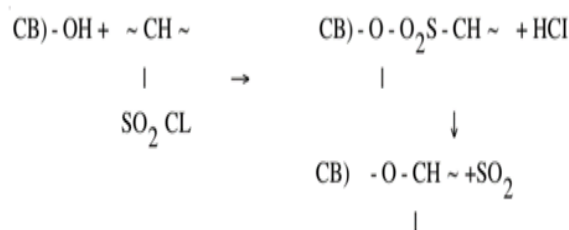
^a N₂ surface area (m²/g): 128 for both N121 and oxidized N121; DBP adsorption (mL/100g): 133 for both N121 and oxidized N121; Oxygen (%): 1.7 for N121 and 2.6 for oxidized N121.



شکل ۱۶: (a) وابستگی دمایی مدول ذخیره: (-) مخلوط CSM- دوده (پخت نشده؛ به مدت ۲ دقیقه در ۸۰ °C)؛ (---) مخلوط CSM- دوده اکسید شده (پخت نشده؛ به مدت ۲ دقیقه در ۸۰ °C)؛ (-+-) مخلوط CSM- دوده اکسید شده پخت شده (پخت شده؛ به مدت ۶۰ دقیقه در ۱۷۰ °C)؛ (-++) مخلوط CSM- دوده (پخت شده؛ به مدت ۶۰ دقیقه در ۱۷۰ °C)؛ (b) خواص تنش - کرنش: (-) مخلوط CSM- دوده (پخت نشده؛ به مدت ۲ دقیقه در ۸۰ °C)؛ (---) مخلوط CSM- دوده اکسید شده (پخت نشده؛ به مدت ۲ دقیقه در ۸۰ °C)؛ (-+-) مخلوط CSM- دوده اکسید شده پخت شده (پخت شده؛ به مدت ۶۰ دقیقه در ۱۷۰ °C)؛ (-++) مخلوط CSM- دوده (پخت شده؛ به مدت ۶۰ دقیقه در ۱۷۰ °C).

کروسولفونیل را افزایش دهد. واکنش‌های احتمالی در طرح سولفونات در ابتدا با آزادسازی حرارتی SO₂ به سطح دوده متصل و منجر به پیوند اتری بین سطح دوده و پلیمر می‌شود [۲۰]. ۱۱ نشان داده شده است. فرض بر این است که پیوندهای نوع علمی-فنی: سازوکارهای پخت بر پخت و خواص ...

سازوکار واکنش‌های شیمیایی لاستیک پلی اتیلن
کلروسولفونه با افزودنی سیلیکا

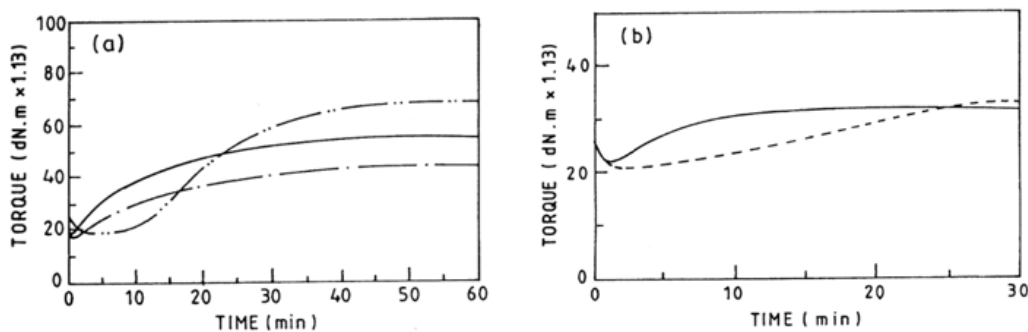


طرح ۱۱- سازوکار پیشنهادی بین CSM و دوده [۲۰].

رویچادوری و همکاران [۲۱] اثر اصلاحات سطحی سیلیکا بر روی برهم‌کنش شیمیایی پلی‌اتیلن کلروسولفونه و سیلیکا مورد بررسی قرار دادند. آمایش حرارتی: سیلیکا به مدت ۴ ساعت در دمای 800°C در کوره تحت آمایش حرارتی قرار گرفت و نمونه در خشک‌کن ذخیره شد.

آمایش هگزادکانول: حدود 30°C گرم پرکننده، خشک شده در دمای 120°C در خلأ، با 300°C گرم هگزادکانول مخلوط شد. مخلوط را در دمای 200°C درجه سانتی‌گراد گرم کرده و در حدود ۳۰ دقیقه هم بزینید. سپس پرکننده از الکل اضافی از طریق استخراج طولانی مدت (۲۴ ساعت) با مخلوط تولوئن/کلروفرم (۱/۱ ؛ حجم/حجم) جدا شد. نمونه در خلأ در دمای 120°C به مدت ۲۴ ساعت خشک و در نهایت در دستگاه خشک‌کن ذخیره شد. نسبت پیوند سیلیکا آموده با هگزادکانول با تجزیه عنصری و میکروگراویمتری (پیرولیز)

رویچادوری [۲۰] در ادامه مشاهده کرد که اگر سطح دوده با استری شدن غیرفعال شود یا پلیمر از گروه‌های واکنش‌پذیر با دی‌کلروسولفوناسیون رهایی یابد، میزان پیوند بین لاستیک و پرکننده به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. شکل ۱۷(a) نشان می‌دهد درحالی‌که اکسیداسیون باعث افزایش گشتاور شارش‌سنجی می‌شود، استری شدن باعث کاهش گشتاور می‌شود. شکل ۱۷(b) همچنین نشان می‌دهد که CSM دی‌کلروسولفونه شده مانند CSM نسبت به پیوند با موضع‌های فعال در سطح پرکننده واکنش‌پذیر نیست.



شکل ۱۷- (a) منحنی شارش پخت مخلوط‌های CSM- دوده در دمای 180°C : دوده ۱۱۰-N (-)؛ دوده N-110C16 (-.-) (دوده اصلاح شده با هگزادکانول)؛

(b) منحنی شارش پخت مخلوط‌های دی‌کلروسولفونه CSM- دوده در دمای 180°C : دوده ۱۱۰-N (-)؛ دوده N-110-N-اکسید شده (برای تمامی موارد ۵۰ phr دوده بارگذاری شده است) [۲۰].

تعیین شد.

همان طور که در جدول ۱۵ ارائه شده است، سیلیکا اصلی اصلاح نشده حاوی ۱۰,۲ گروه سیلانول nm^2 از سطح سیلیکا است. بیشتر این گروه‌های سیلانول وقتی سیلیکا را در دمای 800°C گرم می‌کنند چگالیده^۱ می‌شوند. سیلیکای آماده حرارتی شده تنها درصد کمی از گروه‌های اولیه سیلانول را حفظ می‌کند. محتوای سیلانول این سیلیکای آماده^۲ $1/5$ گروه OH nm^2 بود. قبلاً توسط چاکال و پیر و دونت و همکاران بیان شده که الکل‌های آلی می‌توانند با گروه‌های سیلانول واکنش دهند و سیلیکاهای استری شده تولید کنند. در نتیجه، سیلیکاهای استری شده حاوی گروه‌های سیلانول آزاد کمتری در سطح هستند. تحقیقات حاضر نشان می‌دهد که تعداد گروه‌های OH که با هگزادکانول واکنش نشان دادند $2,6$ در nm^2 است. مساحت سطح و ساختار ناشی از جذب DBP (پرکننده سیلیکا اصلی)، تحت تأثیر چنین آمایش‌های سطحی قرار نمی‌گیرد. سیلیکاهای غیرآموده و آموده حرارتی شده دارای سطح و ساختار تقریباً یکسانی هستند. اما پیچیدگی ناشی از وابستگی دمایی صورت‌بندی^۳ پیوند^۴ به سطح سیلیکا، تعیین سطح ویژه سیلیکا آموده با هگزادکانول را بسیار مشکل می‌کند. با این وجود، فرض بر این است که پیوند زنجیره آلکیل نمی‌تواند تغییری در سطح و ساختار پرکننده ایجاد کند [۲۱].

جدول ۱۵- خواص فیزیکی - شیمیایی سیلیکا [۲۱].

	P ^a	P _{HT} ^b	PC ₁₆ ^c
N ₂ SA (m ² /g)	137	142	—
DBPA (mL/100g)	245	237	—
Silanol content (OH/nm ²)	10.2	1.5	—
Grafting ratio (chains/nm ²)	—	—	2.6
Moisture pickup ^d (%)	7.1	0.9	1.3
γ^d (mJ/m ²)	92	97	34
pH	6.9	7.2	—

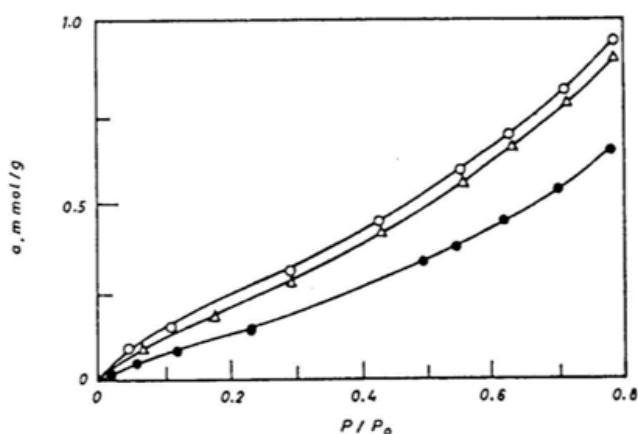
^a Ultrasil VN2.

^b heat treated Ultrasil VN2.

^c hexadecanol treated Ultrasil VN2.

^d at 79% R.H. and 26°C in 1 h.

شکل ۱۸ جذب‌های هم‌دم^۵ نرمال هگزان را در سطوح مختلف سیلیکا مقایسه می‌کند. هر دو سیلیکای غیرآموده و آموده حرارتی، جذب‌های هم‌دم BET نوع II را برای جذب نرمال هگزان می‌دهند. از طرف دیگر، سیلیکا آموده با هگزادکانول، یک واسطه گرمایی بین نوع II و نوع III را نشان می‌دهد، همان طور که قبلاً توسط ویدال، پاپیر ونگ و دونت نشان داده شده است. از آنجا که نرمال هگزان یک هیدروکربن اشباع و غیرقطبی است، برهم‌کنش^۶ سیلیکا/هگزان ماهیتی^۷ کاملاً پراکنده دارد. جزء پراکنده انرژی سطحی سیلیکا، محاسبه شده از جذب‌های هم‌دم با استفاده از معادلات گیس و فاکس، در جدول ۱۵ فهرست شده است. سیلیکاهای اصلی و آموده حرارتی دارای مقادیری بسیار نزدیک و تقریباً یکسانی هستند. برعکس، سیلیکا آموده با هگزادکانول انرژی سطحی بسیار کمی را نشان می‌دهد که قابل مقایسه با پلی‌اتیلن است. این بدان معناست که زنجیره‌های بلند پیوندی هیدروکربنی به طور موثر مساحت سطح سیلیکا را محافظت می‌کند و مانع دسترسی به موضع‌های فعال غیرواکنشی شده است [۲۱].



شکل ۱۸- جذب‌های هم‌دم برای جذب نرمال هگزان بر روی

سطوح سیلیکا: (-Δ-) سیلیکای اصلی؛ (-○-) سیلیکای آموده

حرارتی؛ (-●-) سیلیکای آموده هگزادکانول [۲۱].

1. Condensed

3. Conformation

5. Isotherm

7. Nature

2. Treated

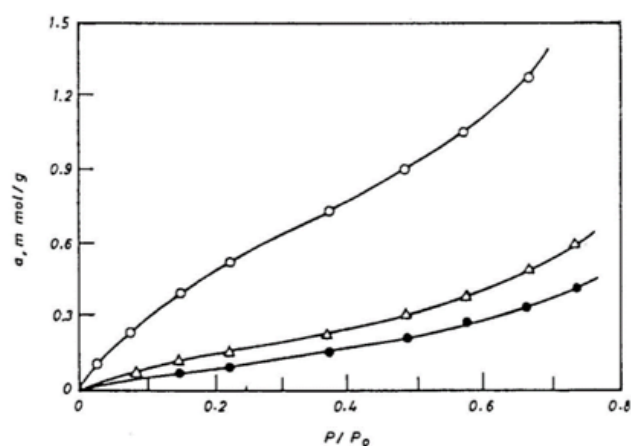
4. Graft

6. Interaction

می‌شوند. بینگبینگ و همکارانش اخیراً نشان داده‌اند که در طی اختلاط ذرات سیلیکا تجزیه و تغییر شکل داده و ساختار حلقه شش ضلعی ایجاد می‌کنند. در نهایت این ساختارهای حلقه می‌شکنند و دوباره به هم می‌پیوندند و یک حلقه بزرگ‌تر با چند ضلع تشکیل می‌دهند و تعداد زیادی زنجیره پلیمری را در داخل خود به دام می‌اندازند. این زنجیره‌های پلیمری که به صورت فیزیکی متصل شده‌اند، به مقادیر کائوچوی پیوندی کمک کرده و نتایج مشکوک و گمراه‌کننده‌ای را ارائه می‌دهند؛ بنابراین برای تفسیر داده‌های کائوچوی پیوندی از سامانه‌های^۳ پر شده با سیلیکا باید مراقبت مناسبی انجام شود [۲۱].

اثر حلال‌ها - برای اندازه‌گیری کائوچوی پیوندی، یک روش معمول این است که مخلوط الاستومر/پرکننده را به حلالی که قادر به استخراج کامل پلیمر در غیاب هرگونه پیوند الاستومر - پرکننده است، اضافه کنید. چنین حلال‌های خوبی برای پلیمرها ممکن است با سیلیکا برهم‌کنش داشته یا نداشته باشد. حلال‌هایی که برهم‌کنش ضعیفی با سیلیکا دارند نمی‌توانند شبکه پرکننده را درهم شکسته و زنجیره‌های پلیمری به دام افتاده را آزاد کنند. چنین وضعیتی معمولاً در اندازه‌گیری‌های کائوچوی پیوندی برای پلیمرهای هیدروکربنی غیرقطبی مشاهده می‌شود. در نتیجه، پلیمرهای هیدروکربنی تقریباً همیشه مقادیر بسیار زیادی از کائوچوی پیوندی ظاهری می‌دهند. در تحقیقی که توسط رویچادوری و همکاران [۲۱] صورت گرفت، سه حلال قطبی کلروفرم، تولوئن و تتراهیدروفوران (THF) و همگی حلال‌های بسیار خوبی برای CSM هستند برای استخراج پلیمرهای پیوند نخورده^۴ از مخلوط‌های حاوی phr50 پرکننده استفاده شد. از نظر برهم‌کنش با سیلیکا، THF بهترین حلال است و پس از آن کلروفرم و تولوئن قرار دارند. داده‌های کائوچوی پیوندی نیز با این ترتیب مطابقت دارد (جدول ۱۶). با افزایش

همان‌طور که در جدول ۱۵ نشان داده شده است، آماده حرارتی و سیلیکاهای استری شده تمایل کمتری نسبت به آب دارند. این از دست دادن آب دوستی به از دست دادن سیلانولهای سطحی به دلیل اصلاحات^۱ نسبت داده می‌شود؛ بنابراین سطوح آبریز سیلیکاهای اصلاح شده، تمایل کمتری نسبت به مولکول‌های قطبی مانند کلروفرم نشان می‌دهند (شکل ۱۹) [۲۱].



شکل ۱۹- جذب‌های هم‌دما برای جذب کلروفرم بر روی سطوح سیلیکا: (○-) سیلیکای اصلی؛ (Δ-) سیلیکای آماده حرارتی؛ (●-) سیلیکای آماده هگزادکانول [۲۱].

اندازه‌گیری کائوچوی پیوندی مناسب‌ترین روش برای ارزیابی برهم‌کنش شیمیایی الاستومر - پرکننده است. در مخلوط‌های الاستومر - سیلیکا وضعیت پیچیده‌تر است. مقدار بالای کائوچوی پیوندی لزوماً به معنای مقدار زیادی از فعل و انفعالات شیمیایی الاستومر - پرکننده نیست. نیروهای قطبی قوی در پرکننده‌های سیلیکا (غیرآمده) ممکن است منجر به پیوند پرکننده - پرکننده و همچنین اتصالات پرکننده - الاستومر یا فقط پیوند پرکننده - پرکننده شود. برهم‌کنش قوی پرکننده - پرکننده منجر به تجمع ذرات پرکننده می‌شود. در طی مخلوط کردن با الاستومرها، انبوهه‌های پرکننده تجزیه می‌شوند و در دوره پس از اختلاط بازساخت^۲

نشان می‌دهد. علاوه بر این، همان‌طور که قبلاً مشاهده شد، ماهیت شیمیایی حلال استخراج کننده نیز در کنترل میزان کائوچوی پیوندی اهمیت دارد [۲۱].

جدول ۱۷- کائوچوی پیوندی: اثر غیرعامل‌دار کردن CSM [۲۱].

Solvent	Bound rubber content (%)	
	P	P _{HT}
Toluene	12.8	11.7
Chloroform	10.0	10.2
Tetrahydrofuran	7.0	7.8

^a Heat treatment at 180°C for 1 h, resulting in total loss of -SO₂Cl groups.

اثر آمایش حرارتی بر روی مخلوط‌های الاستومر/سیلیکا - از بحث قبلی، بدیهی است که برهم کنش CSM و سیلیکا کاملاً ماهیت فیزیکی ندارد. تشکیل کائوچوی پیوندی تا حدی به واکنش‌پذیری شیمیایی سیلیکا و الاستومر بستگی دارد. حضور برهم کنش شیمیایی الاستومر - پرکننده را می‌توان با توجه به تأثیر آمایش حرارتی بر مخلوط الاستومر/پرکننده و تغییر حاصل در کائوچوی پیوندی اندازه‌گیری شده، بهتر درک کرد. همان‌طور که در جدول ۱۸ نشان داده شده است، آمایش حرارتی در دمای ۱۷۰°C به مدت ۱ ساعت نمی‌تواند تغییرات قابل توجهی در سطح کائوچوی پیوندی برای سامانه‌های PHT و PC16 ایجاد کند. برعکس، سامانه CSM/P مقدار زیادی از پلیمرهای غیرقابل استخراج را پس از آمایش حرارتی تولید می‌کند و اثبات قانع کننده ای برای واکنش شیمیایی CSM-سیلیکا ارائه می‌دهد [۲۱].

حلال پوشی^۱ سیلیکا، میزان کائوچوی پیوندی کاهش می‌یابد. بدیهی است، مقدار کائوچوی پیوندی که با استفاده از تولوئن به دست می‌آید، بخشی از سهم شبکه پرکننده است؛ بنابراین مقادیر کائوچوی پیوندی صحیح با استفاده از حلال THF به دست می‌آید.

جدول ۱۶- کائوچوی پیوندی: اثر حلال [۲۱].

Solvent	Bound rubber content (%)		
	P	P _{HT}	PC ₁₆
Toluene	37.0	12.5	— ^a
Chloroform	31.5	10.0	— ^a
Tetrahydrofuran	22.0	11.6	— ^a

^a No bound rubber.

اثر سطح سیلیکا - با اصلاح سطح پرکننده سیلیکا، سامانه الاستومر/پرکننده پیچیدگی کمتری پیدا می‌کند. کاهش گروه‌های سیلانول با آمایش حرارتی یا غیرفعال سازی سطح با پیوند زنجیره‌های طولانی آلکیل منجر به برهم کنش‌های ضعیف پرکننده - الاستومر و همچنین برهم کنش‌های ضعیف پرکننده - پرکننده می‌شود که منجر به سوق پلیمر پیوندی^۲ به سطوح پایین می‌شود. CSM با سیلیکا آلکیله هیچ‌گونه کائوچوی پیوندی تولید نمی‌کند (جدول ۱۶). سیلیکا آماده حرارتی همچنین باعث کاهش سطح کائوچوی پیوندی می‌شود. علاوه بر این، ماهیت حلال استخراج شده در شکل‌گیری کائوچوی پیوندی مهم است [۲۱].

اثر غیرعامل‌دار کردن^۳ CSM - قبلاً مشخص شده است که CSM وقتی در دمای ۱۸۰°C به مدت ۱ ساعت حرارت داده می‌شود، فعالیت شیمیایی خود را از دست می‌دهد. دی‌کلروسولفون شده CSM، سطح پایینی از کائوچوی پیوندی را هنگامی که با سیلیکا غیرآمده مخلوط می‌شود، حاصل می‌کند (جدول ۱۷). این اهمیت حضور گروه‌های عاملی واکنشی در الاستومرها را برای ایجاد کائوچوی پیوندی

1. Solvation

2. Bound polymer

3. Defunctionalization

جدول ۱۸- کائوچوی پیوندی: اثر آمایش حرارتی روی

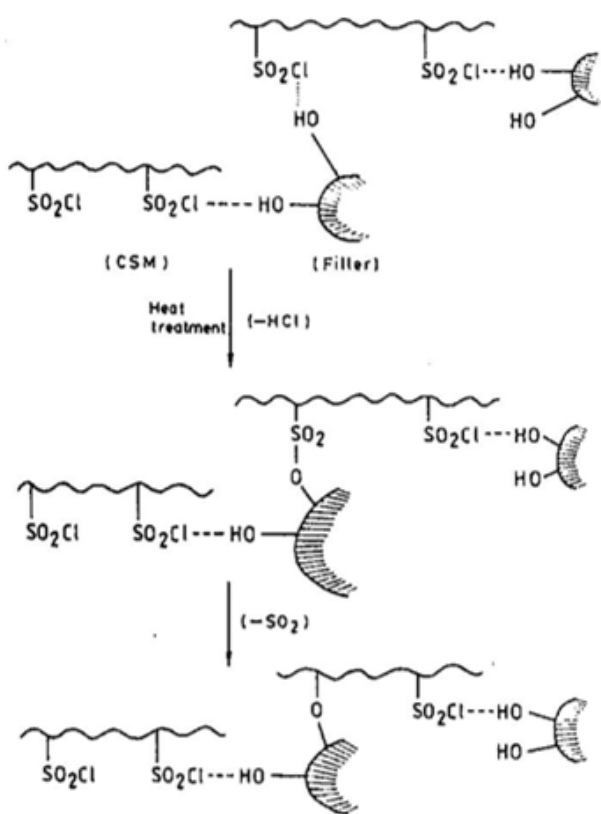
مخلوط‌های CSM/سیلیکا برای ۱ ساعت در دمای ۱۷۰°C [۲۱].

Filler	Solvent	Bound rubber content (%)	
		Untreated	Heat treated
P	Chloroform	31.0	80.0
P _{HT}	Chloroform	10.0	12.0
PC ₁₆	Chloroform	0	0

جدول ۱۹- کائوچوی پیوندی: اثر آمایش آمونیاک [۲۱].

Filler	Solvent	Bound rubber content (%)	
		Without ammonia	With ammonia
P	Toluene	37.0	31.0
P _{HT}	Toluene	12.5	38.0

سیلیکا واکنش می‌دهد. سازوکار احتمالی این برهم‌کنش در طرح ۱۲ آورده شده است.



طرح ۱۲- سازوکار احتمالی برهم‌کنش بین CSM و سطوح

سیلیکا [۲۱].

۱. سطح سیلیکا را می‌توان با آمایش حرارتی (۸۰۰°C، ۴ ساعت) اصلاح کرد که در آن چگالش گروه‌های سیلانول منجر به تشکیل پیوندهای سیلوکسان می‌شود. سطح پرکننده را نیز می‌توان با آمایش هگزادکانول، استری کردن گروه‌های

اثر محیط آمونیاک - پولمانتر و لنتز مشاهده کرده‌اند که آمونیاک می‌تواند پیوندهای پرکننده - پرکننده را در سامانه‌های پر از سیلیکا درهم بشکند. ولف، وانگ و تان نشان داده‌اند که اندازه‌گیری کائوچوی پیوندی در حضور آمونیاک نتایج تجربی قابل‌اطمینان و عاری از تأثیر مشارکت‌های شبکه پرکننده می‌دهد. برای سامانه‌های حاضر، اندازه‌گیری کائوچوی پیوندی در محیط مخلوط تولوئن/آمونیاک نتایج غیرعادی را به همراه دارد (جدول ۱۹). مقدار کائوچوی پیوندی برای CSM/P در نتیجه آمایش آمونیاک تا حدی کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، مقدار کائوچوی پیوندی برای سامانه CSM/PHT هنگامی که استخراج در حضور آمونیاک انجام می‌شود، افزایش می‌یابد. این ناسازگاری آشکار به دلیل اتصال عرضی یا تشکیل ژل CSM در حضور آمونیاک است (آمونیاک یا آمین‌های آلی به‌عنوان عامل اتصال CSM شناخته می‌شوند). در سامانه CSM/P، اکثر گروه‌های SO₂Cl- قبلاً با گروه‌های سیلانول واکنش داده‌اند و بنابراین گروه‌های سولفونیل کلراید کمتری برای واکنش با آمونیاک در دسترس هستند. از طرف دیگر، در سامانه CSM/PHT، الاستومر - سیلیکا واکنش کمتری نشان می‌دهد و در نتیجه تعداد زیادی از گروه‌های SO₂Cl- با آمونیاک واکنش نشان می‌دهند و منجر به تشکیل ژل بیشتر با افزایش ظاهری کائوچوی پیوندی می‌شود [۲۱]. بنابراین منطقی است که به این نتیجه برسیم که CSM از طریق گروه‌های سولفونیل کلراید CSM با گروه‌های سیلانول

نتیجه‌گیری

سیلانول آزاد و محافظت از آنها در برابر حمله بیشتر، اصلاح کرد.

پلی‌اتیلن کلرو سولفون‌ه یکی از انواع لاستیک‌های مهندسی با کاربردهای ویژه است. هایپالون همچنین دارای قابلیت و تنوع شگرفی در ایجاد اتصالات عرضی توسط سامانه‌های پخت شیمیایی یا فیزیکی مختلف است. این لاستیک گوناگونی پخت با انواع سامانه‌های پخت پراکسیدی، اکسید فلزی، گوگردی و اپوکسی ارائه می‌دهد. این لاستیک بدلیل قابلیت برهمکنش‌های فیزیکی و شیمیایی با سایر افزودنی‌ها از قبیل دوده و سیلیکا و همچنین برخی از لاستیک‌های دیگر (سامانه‌های خودولکانش)، دارای کاربردهای بسیار متنوعی می‌باشد. این لاستیک بدلیل ویژگی‌های اشاره شده می‌تواند بیشتر مورد توجه محققین و متخصصین صنعت لاستیک قرار گیرد و تحقیقات علمی بیشتری بر روی آن صورت پذیرد.

۲. سطوح پرکننده اصلاح شده، تمایل کمتری نسبت به مولکول‌های قطبی مانند کلروفرم و لاستیک‌های قطبی مانند CSM (از اندازه‌گیری کائوچوی پیوندی مشخص است) نشان می‌دهند.

۳. پس از آمایش حرارتی (180°C ، ۱ ساعت)، CSM گروه‌های SO_2Cl - را از دست می‌دهد و توانایی آن برای تشکیل کائوچوی پیوندی کاهش می‌یابد. علاوه بر این، پس از آمایش آمونیاک مخلوط‌های لاستیک/پرکننده، متعاقباً اندازه‌گیری کائوچوی پیوندی آن نشان می‌دهد که گروه‌های SO_2Cl - در CSM در برهم‌کنش آن با گروه‌های سیلانول سطح سیلیکا شرکت می‌کنند. آمایش حرارتی مخلوط‌های لاستیک/پرکننده ممکن است باعث پیوند شیمیایی بین CSM و سیلیکا شود [۲۱].

سپاسگزاری IRM

منابع

- [1] I. Franta, "Elastomers and rubber compounding materials, studies in polymer science." New York, NY: Elsevier Science Publishers, 1989.
- [2] L. Han, L. Luo, P. Wang, Y. Feng, and J. Zhao, "Preparation of chlorosulfonated polyethylene by liquid-solid method and comparison with industrial products," J. Polym. Res., vol. 25, no. 11, pp. 1-9, 2018, doi: 10.1007/s10965-018-1624-1.
- [3] P. Antony, S. K. De, and M. Van Duin, "Self-crosslinking rubber/rubber and rubber/thermoplastic blends: A review," Rubber Chem. Technol., vol. 74, no. 3, pp. 376-408, 2001, doi: 10.5254/1.3547644.
- [4] Z. Wang, "Reed Reaction," Compr. Org. Name React. Reagents, pp. 2311-2313, 2010, doi: 10.1002/9780470638859.conrr522.
- [5] R. C. Klingender, Handbook of specialty elastomers. CRC press, 2008.
- [6] M. Nanda and D. K. Tripathy, "Influence of different curing systems on the physico-mechanical and rheological properties of CSM rubber," Polym. Polym. Compos., vol. 18, no. 8, pp. 417-427, 2010, doi: 10.1177/096739111001800802.
- [7] MASTROMATTEO RP, MITCHELL JM, and T. BRETT, "New accelerators for blends of EPDM," Rubber Chem. Technol., vol. 44, no. 4, pp. 1065-1079, Sep. 1971, doi: 10.5254/1.3547383.
- [8] G. Marković, B. Radovanović, M. Marinović-Cincović, and J. Budinski-Simendić, "The effect of accelerators on curing characteristics and properties of natural rubber/chlorosulphonated polyethylene rubber blend," in Materials and Manufacturing Processes, Oct. 2009, vol. 24, no. 10-11, pp. 1224-1228, doi: 10.1080/10426910902967087.

- [9] A. Nersasian, K. F. King, and P. R. Johnson, "Novel curing systems for chlorosulfonated polyethylene," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 337–354, Jan. 1964, doi: 10.1002/app.1964.070080121.
- [10] D. Dow, "Types, Properties and Uses of Hypalon ®," pp. 1–18, 2002.
- [11] B. B. Khatua, C. K. Das, P. K. Patra, M. S. Banerjee, and W. Millins, "Speciality Polymer Blends of Polyurethane and Chlorosulfonated Polyethylene (S-cure)," *Int. J. Polym. Mater.*, vol. 46, no. 1–2, pp. 347–360, Jun. 2000, doi: 10.1080/00914030008054866.
- [12] S. Mukhopadhyay, T. K. Chaki, and S. K. De, "Self-vulcanizable rubber blend system based on epoxidized natural rubber and hypalon," *J. Polym. Sci. Part C Polym. Lett.*, vol. 28, no. 1, pp. 25–30, Jan. 1990, doi: 10.1002/pol.1990.140280105.
- [13] S. Mukhopadhyay and S. K. De, "Self-vulcanizable rubber blend system based on epoxidized natural rubber and chlorosulphonated polyethylene," *J. Mater. Sci.*, vol. 25, no. 9, pp. 4027–4031, Sep. 1990, doi: 10.1007/BF00582476.
- [14] S. Mukhopadhyay, P. P. De, and S. K. De, "A self-vulcanizable and miscible blend system based on hypalon and carboxylated nitrile rubber," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 43, no. 2, pp. 347–355, Jul. 1991, doi: 10.1002/app.1991.070430213.
- [15] W. Hofmann, *Vulcanization and vulcanizing agents*. Maclaren London, 1967.
- [16] I. R. Gelling, "MODIFICATION OF NATURAL RUBBER LATEX WITH PERACETIC ACID," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 58, no. 1, pp. 86–96, Mar. 1985, doi: 10.5254/1.3536060.
- [17] M. C. S. Perera, J. A. Elix, and J. H. Bradbury, "Furanized rubber studied by NMR spectroscopy," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 26, no. 2, pp. 637–651, Feb. 1988, doi: <https://doi.org/10.1002/pola.1988.080260227>.
- [18] A. Roychoudhury, P. P. De, N. K. Dutta, N. Roychoudhury, B. Haidar, and A. Vidal, "FTIR and NMR studies on crosslinking reaction between chlorosulfonated polyethylene and epoxidized natural rubber," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 66, no. 2, pp. 230–241, May 1993, doi: 10.5254/1.3538308.
- [19] A. Roychoudhury, P. P. De, A. K. Bhowmick, and S. K. De, "Self-crosslinkable ternary blend of chlorosulphonated polyethylene, epoxidized natural rubber and carboxylated nitrile rubber," *Polymer (Guildf.)*, vol. 33, no. 22, pp. 4737–4740, 1992, doi: 10.1016/0032-3861(92)90686-Q.
- [20] R. S. Rajeev and S. K. De, "Crosslinking of Rubbers by Fillers," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 75, no. 3, pp. 475–510, Jul. 2002, doi: 10.5254/1.3547679.
- [21] A. Roychoudhury, P. P. De, N. Roychoudhury, and A. Vidal, "Chemical Interaction between Chlorosulfonated Polyethylene and Silica—Effect of Surface Modifications of Silica," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 68, no. 5, pp. 815–823, Nov. 1995, doi: 10.5254/1.3538777.

IRM