

گوگرد و عامل‌های ایجاد اتصال عرضی بدون گوگرد در آمیزه‌های لاستیکی

S 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، به‌ویژه در درجه‌حرارت‌های بالا (حرکت ماکرو - براونی) که در این حالت، ماده در واقع به صورت یک پلاستیک است. با تشکیل اتصال‌های عرضی، الاستومر از حالت ترموپلاستیک 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) 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: پژوهشی

مهری ندیری نیری^{۱*}، صفا سراج مهدی زاده^۲

۱- دکتری شیمی آلی، شرکت طنین پیک سیلان (تولیدکننده توپ‌های بتا)، آزمایشگاه تحقیقاتی، شهرک صنعتی شماره ۲، اردبیل، ایران
۲- کارشناسی ارشد، مدیر عامل شرکت طنین پیک سیلان،

mnadiriniri@yahoo.com

ایمیل نویسنده‌گان و عهده‌دار مکاتبات:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۶/۲۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۸/۱۵

۱. مقدمه

آمیزه‌های لاستیکی را می‌توان با استفاده از تشعشع پرنرژری و بدون استفاده از هیچ نوع ماده شیمیایی ولکانیزه نمود. امروزه بر اساس تجربه میدانیم که نوع ماده موردنیاز برای ولکانیزاسیون، عموماً به نوع الاستومر ولکانیزه‌شونده بستگی دارد. الاستومرهای دی‌انی که در واقع بسپارهای حاوی باندهای دوگانه هستند، نظیر NBR، SBR، NR 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. این دلایل عبارت‌اند از:

- 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 به‌عنوان یک قاعده، اتصال‌های عرضی پراکسیدی به دلیل ایجاد مزیت‌های زیر اهمیت تکنولوژیکی قابل‌ملاحظه‌ای 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 دلیل‌هایی 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 به تأخیراندازنده پخت نیز لازم است. در بهینه‌سازی سیستم‌های ولکانیزاسیون موارد زیر دخالت دارند:

- ایمنی فرایند

- درجه حرارت و مدت‌زمان پخت

- نوع ولکانیزاسیون

حال برای دستیابی به ویژگی‌های تکنولوژیکی مطلوب و موردنظر، لازم است موازنه دقیقی بین تمامی عامل‌ها برقرار شود [۱]. بسپارهای 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 بسپارهای اشباع به کار می‌رود، عبارت‌اند از: پراکسیدها، کوئینون دی‌اکسیمها، اکسیدهای فلزی، آمینها، رزینهای خاص و ایزوسیانات‌ها که در ادامه به بحث درباره آنها خواهیم پرداخت.

۲. گوگرد

۲-۱ گوگرد ولکانیزاسیون

گوگرد ولکانیزاسیون، مهم‌ترین عامل ولکانیزاسیون آمیزه‌های لاستیکی است. برای تهیه قطعه‌های لاستیکی نرم و قابل‌انعطاف، میزان مصرف آن بین ۰/۲۵ تا ۵ phr است و برای قطعه‌های لاستیکی سخت (غیر قابل‌انعطاف 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 به‌کاررفته در ولکانیزاسیون آن ویژگی‌های موردانتظار 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 بحدت از چنین سیستم پختی استفاده می‌شود - مقدار نسبتاً زیادی گوگرد موردنیاز است (مثلاً ۵ phr). در این نوع ولکانیزاسیون علاوه بر آن که اتصال‌های عرضی بین مولکولی از نوع پلی‌سولفیدی تشکیل می‌شود، واکنش‌های

می تواند تنها با حضور مقدار بسیار کمی گوگرد (مثلاً ۰/۲ phr) یا حتی در غیاب گوگرد عنصری^۲ انجام شود. در آمیزه‌هایی که با سیستم‌های پخت semi-EV یا EV ولکانیزه می‌شوند، مواد گوگرد دهنده‌ای 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 آن که ولکانیزاسیون به‌صورت کاملاً یکنواخت صورت گیرد و مجموعه خوبی از خواص الاستیکی (استحکام و کشسانی) حاصل شود، باید پخش گوگرد در آمیزه کاملاً 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^۳ استفاده می‌شود [۲].

۲-۲ گوگرد نامحلول

گوگرد ولکانیزاسیون معمولی، طی مدت‌زمان ذخیره‌سازی و نگهداری آمیزه الاستومری، روی سطح آن شکفته^۴ 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 CS₂) می‌توان از بروز مشکل شکفتن گوگرد روی سطح آمیزه جلوگیری کرد. برای آن که این نوع گوگرد بتواند به‌صورت یکنواخت در آمیزه

جانبی بسیار زیادی نیز اتفاق می‌افتد که منجر به تشکیل اتصال عرضی نمی‌شود (به‌عنوان 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 کاررفته، 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 گوانیدین‌ها نسبت به شتابدهنده‌های بسیار فعال سولفنامیدی، مقدار گوگرد بیشتری لازم است. به‌عنوان نمونه، در سیستم‌های ولکانیزاسیون معمولی که بسیار متداول‌اند، از ۵/۵-۱/۲ phr گوگرد، همراه با ۵-۰/۱ phr شتابدهنده استفاده می‌شود. هنگامی که مقدار شتابدهنده در سیستم ولکانیزاسیون افزایش می‌یابد (به‌عنوان مثال، ۱/۵ تا ۲/۵ phr) برای به‌دست‌آوردن همان دانسیته اتصال‌های عرضی، لازم است که مقدار گوگرد را کاهش دهیم (به‌عنوان مثال به ۵/۲-۰/۱) و نتیجه حاصل، تشکیل اتصال‌های عرضی 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. 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 نمی‌کنند کاهش یابد. اگر افزایش مقدار شتابدهنده خیلی زیاد باشد (مثلاً ۶ CBS phr)، برای رسیدن به درجه ولکانیزاسیون مطلوب، مقدار گوگرد بسیار کمی موردنیاز است. اگر مقدار گوگرد از این مقدار هم کمتر شود، لازم است از شتابدهنده‌هایی استفاده شود که درعین حال گوگرد دهنده هم باشد (مانند TMTD). به‌عنوان مثال وقتیکه از ۲/۳-۵/۵ phr شتابدهنده TMTD استفاده شود، ولکانیزاسیون

1. Accelerator Free

2. Elemental Sulfur

3. Sulfur Pastes

4. Bloom to Surface

شده‌اند. در همین حال کاربرد آنها در NR و الاستومرهای دی‌انی کلاسیک مانند SBR و NBR نیز شناخته شده است. به‌خاطر پایداری حرارتی که توسط ولکانیزاسیون پراکسیدی الاستومرهای دی‌انی به دست می‌آید، نه‌تنها NBR بلکه برای EPDM نیز این نوع ولکانیزاسیون خیلی مهم است. درجه حرارت تجزیه (نیمه‌عمر) پراکسیدها عامل تعیین‌کننده مهمی برای دمای اسکورچ شدن و سرعت پخت آمیزه است، به همین دلیل، تجزیه پراکسیدها اهمیت و کاربری آنها را به‌عنوان عامل ولکانیزه‌کننده نشان می‌دهد.

فرمول تمام پراکسیدها می‌تواند از هیدروژن پراکسید مشتق شود. محصولات حاصل از جانشینی یک بنیان، هیدروپراکسیدها هستند. درحالی‌که محصول حاصل از جانشینی دو بنیان، پراکسیدها را تشکیل می‌دهند (جدول ۱).

هیدروپراکسیدها نمی‌توانند اتصال‌های عرضی تشکیل دهند. اما می‌توانند روی ظرفیت ایجاد پیوندهای عرضی سایر پراکسیدها مداخله و مانع ایجاد نمایند، همچنین هیدروپراکسیدها می‌توانند مولکول‌های بس‌پار 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 حمل‌ونقل 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 به‌اندازه 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 چندظرفیتی^۱

پخش شود، باید اندازه ذره‌های آن کوچکتر از گوگرد ولکانیزاسیون معمولی باشد. به‌علاوه، گوگرد نامحلول بیشتر به‌صورت همراه با عامل پخش‌کننده در الاستومر یا به‌صورت خمیر به کار می‌رود. گوگرد نامحلول پایدار نبوده و در دمای محیط به‌آهستگی 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].

۲-۳ گوگرد کلونیدی

به سبب آن که 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.

۳. عامل‌های ایجاد اتصال عرضی بدون گوگرد

ولکانیزاسیون الاستومرها می‌تواند به‌وسیله افزایش رادیکال‌ها نیز انجام شود، همانطور که در واکنش‌های یونی با گوگرد و شتاب‌دهنده 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.

۳-۱ پراکسیدها

ایجاد اتصال عرضی با پراکسیدها مدت زیادی است که شناخته شده است؛ اما با پیدایش الاستومرهای مصنوعی اشباعی مثل CM، EPM، EVM و غیره این مواد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار

نامیده می‌شوند (جدول ۳).

علاوه بر پراکسیدهای متقارن، پراکسیدهای نامتقارن (مخلوط) مثل ترشری- بیوتیل- پربنزوات^۳، ترشری- بیوتیل کیومیل پراکسید^۴ 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
- 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 (همزفیت) تجزیه می‌تواند به طور متجانس^۴ به صورت رادیکال‌های پراکسید یا به طور نامتجانس^۵ به شکل یونها اتفاق بیفتد. برای اتصال عرضی پراکسید الاستومر احتمال دارد تجزیه متجانس روی دهد. این عمل بدون اثر ترکیب‌های دیگر و برای مثال به طور ایدئال در مرحله گازی رخ می‌دهد که این فرایند می‌تواند با اثر منفی سایر ترکیب‌های موجود در آمیزه روبه‌رو 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 غیرمشابه و فعال تشکیل می‌شوند. در دماهای پخت متوسط (تقریباً ۱۵۰ درجه سانتیگراد) رادیکال فعالتر به‌عنوان یک ایجادکننده اتصال عرضی عمل میکند درحالی‌که بقیه غیرفعال باقی می‌مانند که دانسیته پایین اتصال عرضی نتیجه می‌شود. اما در درجه حرارت‌های بالاتر (تقریباً ۱۸۰ تا ۱۹۰ درجه سانتیگراد)، فعالیت دورادیکال مساوی و بیشتر می‌شود که بدین وسیله سیستم به حد دانسیته اتصال عرضی تئوریک می‌رسد. هنگامی که پراکسیدهای غیرمتقارن 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 به‌خاطر 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. به‌خاطر ایجاد مشکلات تولیدی و افزایش ضایعات، غالباً نمی‌توان از پراکسیدهایی با نیمه‌عمر 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^۶ در دماهای پایبندی نسبت به دی آلکیل- آلکیل آریل- یا دی آریل پراکسیدها^۵ 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

1. Polyvalent Peroxides
4. Homolytical

2. Tert-Butyl-Perbenzoate
5. Heterolytical

3. Tert-Butylcumyl-Peroxide
6. Diaroyl Peroxides

بنزوئیل پراکسید حدود ۱۳۰ درجه سانتیگراد و برای دی‌کیومیل پراکسید حدود ۱۷۰ درجه سانتیگراد است. میزان رادیکال ایجاد شده و دانسیته اتصال‌های عرضی به مقدار زیادی به درجه‌حرارت 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. درحالی‌که الاستومرهای Q، CM، EPM، 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 اینجا مورد استفاده قرار گیرد. البته یک استثنا برای ۴،۲- دی کلرو بنزوئیل پراکسید^۲ وجود دارد [۵].

فایده‌ها و عیب‌های پخت پراکسیدی عبارت‌اند از:

مزایا:

- 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

• غیرلکه‌زا بودن

• شکفته نشدن روی سطح

• هم پخت شدن آسان با سایر بسپارها و همچنین با پلاستی‌سایزرهای فعال

معایب:

- محدودیت در آمیزه‌کاری و انتخاب فرمولاسیون، به‌خاطر واکنش اجزای آمیزه با پراکسیدها (برای مثال با آنتی‌اکسیدان‌ها، پلاستی‌سایزرها، 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 دی‌اکسیم‌ها^۳

پارا- بنزو کینون دی‌اکسیم^۴ همانند مشتق دی بنزوئیل خود (dibenzo-CDO) در بیشتر الاستومرها به‌خاطر واکنش‌های رادیکال آزادشان به‌عنوان یک ایجادکننده اتصال عرضی به کار می‌رود. شناخته‌شده‌ترین و مفیدترین کاربرد این مواد در IIR است؛ زیرا پایداری عالی در برابر بخار و حرارت ایجاد می‌کنند. این دسته از مواد برای کاربرد در الاستومرهای دی‌انی کلاسیک اهمیت چندانی ندارند.

فعالیت: هنگامیکه CDO و دی بنزو CDO مورد استفاده قرار می‌گیرند، فرایند ولکانیزاسیون بدون گوگرد می‌تواند روی دهد. این مواد به مقدار قابل توجهی در الاستومر IIR با درجه اشباع

1. Dialkyl-Alkylaryl- or Diaryl Peroxides 2. 2,4-Dichloro Benzoyl Peroxide 3. Quinone Dioximes (CDO) 4. P-Benzo Quinone Dioxime

ارائه می‌دهند، همچنین بیشترین مانایی فشاری را دارا هستند. آمیزه‌هایی که شامل اکسید سرب باشند و در مدت‌زمان پخت برابر پخت شده باشند بالاترین درجه ولکانیزاسیون را نشان می‌دهند، از آن گذشته، بهترین خواص الاستیک (به‌ویژه در درجه‌حرارت‌های بالاتر) و همینطور پایینترین ازدیاد طول در نقطه پارگی و کمترین مانایی دائم^۱ 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 به‌عنوان اتصالدهنده بین مولکولهای پلیمری عمل می‌کنند.

به‌غیر از رزین‌ها، برای فرایند پخت فعال‌کننده‌های ویژه‌ای مثل SnCl_2 نیز نیاز است که دارای عیبهایی مانند سخت مخلوط‌شدن 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. باوجود این واقعیت که ولکانیزاسیون آهسته صورت می‌گیرد، اما مقادیر مانایی فشاری به طور عجیبی پایین به دست می‌آید. درحالی‌که از نظر تئوریک امکان پخت رزینی برای الاستومرهای دی انی و EPDM وجود دارد، اما در عمل از آنها استفاده نمی‌کنند [۷].

۳،۶ دی و تری ایزو سیانات‌ها، عامل‌های ایجاد پیوند عرضی در پلی یورتان‌ها^۱

پری‌بسپارهای 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 ۲،۴-تولیلن دی ایزو سیانات^۲ (TDI) و سپس متیلن - بیس

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 ترکیب‌شدن 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 آنکه زمان ولکانیزاسیون کامل را طولانی کند، ارائه می‌دهد. هنگامی که CDO استفاده می‌شود وجود عامل‌های اکسیدکننده‌های مثل MBTS یا اکسید سرب ضروری است. اگرچه CDO به مقدار زیادی در EPDM فعال است، باین‌حال از اهمیت زیادی برخوردار نیست.

فعالسازی: 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 استتاریک گرانبوی پایینتری ایجاد می‌کند. درحالی‌که در آمیزه‌های شامل اکسید سرب، هنگامیکه اسید استتاریک هم مصرف می‌شود، زمان اسکورچ کوتاهتر و ولکانیزاسیون سریعتری مشاهده می‌شود، که این حالت در آمیزه‌های شامل MBTS رخ نمی‌دهد.

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

1. Permanent Set

2. Poly Methylolphenolic Resines

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 به‌ندرت به کار می‌رود.

نتیجه‌گیری

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.

سیاسگزاری

بدین‌وسیله از جناب آقای صفا سراج مهديزاده، مدیرعامل شرکت طنین پیک سبلان، جهت همکاری صمیمانه‌شان در به‌ثمر رسیدن این مقاله مروری کمال تقدیر و تشکر را دارم.

- کلر آنیلین^۳ (MOCA) مورد استفاده قرار می‌گیرد. با استفاده از مقادیر مساوی هیدروکینون دی‌هیدروکسی اتیل اتر^۴ چگالی اتصال عرضی و منحنی آمیزه می‌تواند افزایش یابد. سرعت ولکانیزاسیون با افزایش نمک‌های آلی سرب افزایش پیدا می‌کند.

الاستومرهای دی‌انی نیز می‌توانند با ایزوسیانات‌ها، برای مثال با تری فنیل متان تری ایزوسیانات^۵ و تریس- (پارا- ایزوسیاناتو فنیل)- تیوفسفات^۶ 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.

به‌تازگی 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 ایزوسیانات بلوکه است که در اثر حرارت به دو مولکول کینون و اکسیم و یک مولکول دی فنیل متان دی ایزوسیانات 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 ایزوسیانات هستند واکنش می‌دهند تا

1. Di-and Triisocyanates, Urethane Crosslinkers
4. Hydroquinone Dihydroxyethyl Ether

2. 2,4- Tolylenediisocyanate
5. Triphenylmethanetriisocyanate

3. Methylene-bis-Chloraniline
6. Tris-(p-Isocyanatophenyl)-Thiophosphate

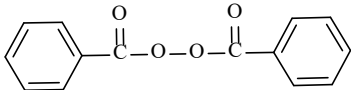
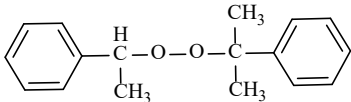
منابع

1. [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. [2]. Ansarifar A., A review of sulfur vulcanization of rubber, Academic Journal of Polymer Science, 1, 1-12, 2018.
3. [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. [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. [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. [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. [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.

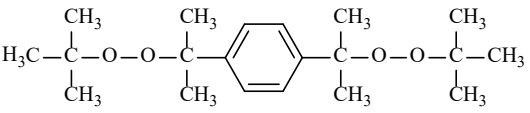
جدول ۱- ساختار شیمیایی کلی پراکسیدها

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


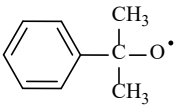
جدول ۲- دو گروه از پراکسیدهای آلی پایدار برای ایجاد اتصال عرضی در کائوچوها

آلیفاتیک	آروماتیک
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	

جدول ۳- پراکسیدهای پلیمری یا چند ظرفیتی

نام آیوپاک	ساختار شیمیایی
۵،۲- بیس- (ترشری بوتیل- پراکسی) - ۵،۲- دی متیل هگزان	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & \text{H}_2 & \text{H}_2 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$
۴،۱- بیس- (ترشری بوتیل- پراکسی ایزو پروپیل) - بنزن	

جدول ۴- رادیکال‌های ایجاد شده از پراکسیدهای بدون گروه کربوکسی

$\cdot\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}\cdot \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
رادیکال متیل	رادیکال ترشری - بیوتیل اکسی	رادیکال فنیل	رادیکال کیومیل اکسی

S

Sulfur and sulfur-free crosslinking agents in rubber compounds

Mehri Nadiri Nayiri^{1*}, Safa Seraj Mehdizadeh²

1- Ph.D. in Organic Chemistry, Tanin Peak Sabalan Company (Producer of Beta Balls), Research Laboratory, Industrial Park No. 2, Ardabil, Iran

2- M.S., Managing Director of Tanin Peak Sabalan Company

*Corresponding author Email: mnadiriniri@yahoo.com

Abstract

The conversion of elastomeric long molecules into an elastomeric lattice by the formation of crosslinkings is called vulcanization. The use of vulcanizing agents is essential for the formation of crosslinkings. These vulcanizing agents are often sulfur, peroxide, and sometimes other specific vulcanizing agents. As long as the molecules are not attached to each other, they can move almost freely, especially at high temperatures (macro-Brownian motion), in which case the material is actually a plastic. With the formation of crosslinkings, the elastomer changes from a thermoplastic state to a thermoelastastic state. The number of cross-linkings that formed in an elastomer (degree of vulcanization) depends on the amount of vulcanizing agent, activity of vulcanizing agent and the duration of the reaction. The properties of a vulcanized elastomer extensively depend on the type and number of cross-linkings. In the sense that the more crosslinkings in the elastomer, the stronger the rubber and the amount of stress required to create a definite deformation increases.

Keywords: Crosslinking, vulcanization, sulfur, peroxide, thermoelastastic

IRM