

مواد شیمیایی و افزودنی‌های مورد استفاده در صنعت لاستیک

مه‌ری ندیری نیری*

اردبیل، شهرک صنعتی شماره ۲، آزمایشگاه تحقیقاتی، شرکت طین پیک سبلان (تولیدکننده
توپ‌های بتا)، دکتری شیمی آلی

چکیده ...

وسعت دامنه کاربرد الاستومرها تا حدود زیادی به سبب قابلیت ترکیب آن‌ها با تعداد بسیار زیادی از مواد شیمیایی و افزودنی‌هایی نظیر مواد کمک نرم‌کننده (Mastication Aids)، مواد شیمیایی ولکانش‌کننده، مواد شیمیایی محافظت‌کننده در برابر فرسودگی، پرکننده‌ها، نرم‌کننده‌ها، عامل‌های اسفنجی‌کننده و غیره است. اصولاً ماهیت الاستومر، تعیین‌کننده خواص اصلی محصولی است که از آن الاستومر تهیه می‌شود، اما این خواص را می‌توان به میزان قابل‌ملاحظه‌ای با استفاده از انواع مواد اشاره‌شده در فوق و مقادیر متفاوت آن‌ها در فرمول محصول تغییر داد. از سوی دیگر، مواد شیمیایی و پرکننده‌ها روی رفتار آمیزه‌های الاستومری حین اختلاط و فراورش اثر گذاشته و ولکانش آن‌ها را امکان‌پذیر می‌سازند، همچنین، این امکان را فراهم می‌سازند که خواص آمیزه‌های ولکانش‌شده را بتوان در مقیاس وسیعی تغییر داد و آن‌ها را در بسیاری از کاربردها استفاده کرد. آمیزه‌کار یا کارشناس آمیزه‌کاری غالباً از تمامی فرصت‌ها و امکاناتی که در دسترس اوست استفاده می‌کند تا راحت‌تر بتواند به ویژگی‌های موردنظر در آمیزه دست پیدا کند. رسیدن به این ویژگی‌ها، مستلزم داشتن دانش بالایی در رابطه با مواد شیمیایی و افزودنی‌های مورد استفاده در تهیه آمیزه است. با توجه به اهمیت مواد شیمیایی در صنعت لاستیک، در این مقاله در صدد برآمدیم که به توصیف جامعی از انواع مواد شیمیایی مورد نیاز برای ساخت لاستیک از جمله کائوچوها، پرکننده‌ها، نرم‌کننده‌ها، فعال‌کننده‌ها، محافظت‌کننده‌ها، عوامل پختی و کمک فرایندها بپردازیم.

واژه‌های کلیدی:

الاستومر،
مواد شیمیایی و افزودنی‌ها،
آمیزه،
ولکانش،
صنعت لاستیک

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

mnadiriniri@yahoo.com

۱ مقدمه

طراحی، تولید و مصرف آن‌هاست. اما عملاً آمیزه‌کاری علم است و هنر. هر آمیزه، برای برآورد حداقل یک هدف، فرموله می‌شود. اجزای تشکیل‌دهنده آمیزه شامل مواد زیر است [۴]:

- کائوچوها
- پرکننده‌ها
- روغن‌ها و نرم‌کننده‌ها
- کمک فرایندها
- فعال‌کننده‌ها
- محافظت‌کننده‌ها
- عوامل پخت
- شتاب‌دهنده‌ها
- تأخیراندازها
- سایر مواد (رنگ‌ها، خوشبوکننده‌ها، عایق‌کننده‌ها، عوامل افزایش چسبندگی به سیم و نخ، آزادکننده‌های قطعه پخت‌شده از قالب و ...)

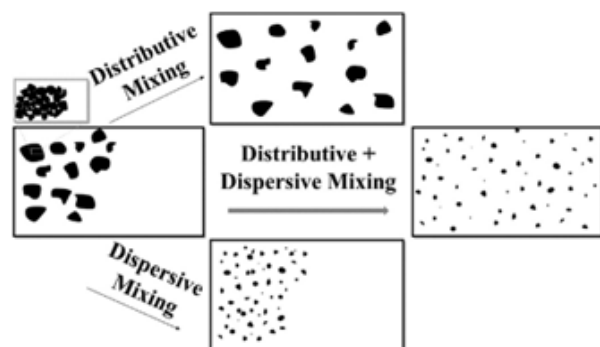
۲-۱ کائوچو و انواع آن

امروزه واژه کائوچو، محدوده وسیعی از ترکیب‌های خام ماکرومولکولی را در بر می‌گیرد که برای تشکیل ساختمان شبکه‌ای می‌توانند اتصال‌های عرضی با سامانه‌ها و مواد پخت مختلف ایجاد کنند. اما اولین ماده شناخته‌شده به‌عنوان کائوچو (مشتق‌شده از کلمه سرخپوستی کا، ئو، چو، به معنی درخت تراوش‌کننده یا گریه‌کننده (Weeping Tree)) پلی‌ایزوپرن بازیافت‌شده از شیره درخت هوآی برزیلی است. بسیاری از درخت‌ها، درختچه‌ها و حتی بوته‌ها هستند که شیره‌ای شبیه به شیر تولید می‌کنند که لاتکس نامیده می‌شود. لاتکس شامل محلول کلوئیدی کائوچوی پخش‌شده در واسطه مایع است. لاتکس در لوله‌های باریک موجود در تنه درخت جریان دارد. این لوله‌ها می‌توانند در سراسر درخت زنده یافت شوند و لاتکس موجود در این لوله‌ها می‌تواند در اثر برش از پوست درخت به بیرون تراوش کند؛ به این صورت که اگر لوله‌ها توسط برشی در پوست درخت بریده شوند، لاتکس در طول برش خیلی آهسته جریان پیدا می‌کند و اگر ظرفی در پایین باشد (Cup) در آن جمع شده و گرنه بر روی زمین می‌ریزد. از هر برش تا حدود ۳۰ گرم شیرابه به‌دست می‌آید. بعد از ۲ تا ۵ ساعت، شیرابه در نتیجه تبخیر منعقد می‌شود مگر اینکه به آن آمونیاک یا فرمالین زده شود. لوله‌ها را برای جلوگیری از جریان یافتن بیش از حد شیرابه مسدود می‌کنند. به این ترتیب، لوله‌ها مجدداً از لاتکس تازه پر می‌شود که می‌توانند آن را بعد از چند روز توسط ایجاد شکاف‌های جدید شیرابه‌گیری کنند (شکل ۲).

کریستف کلمب دریافت که بومیان آمریکا با توپ‌های لاستیکی بازی می‌کنند. اشیای لاستیکی نیز از چاه مقدس مایا در یوکاتان به‌دست آمده بود. لاستیک، تا جایی که می‌دانیم محصول سرزمین آمریکا است؛ ولی تنها از طریق انتقال آن به خاور دور و کشت در آن‌جا به این حد توسعه یافته است. نام Rubber به معنی پاک‌کن را پرستلی کاشف اکسیژن عنوان کرد. وی اولین کسی بود که قابلیت لاستیک در پاک کردن اثر مواد را مشاهده کرد. مواد لاستیکی تنها نتیجه تلاش و حفظ موادی چون بوتادی‌ان و ایزوپرن بودند که از تقطیر تخریبی لاستیک طبیعی به‌دست می‌آمدند، بدین ترتیب راه تولید لاستیک سنتزی گشوده شد. با آغاز جنگ جهانی اول، انواع نامرغوب لاستیک از دی‌متیل‌بوتادی‌ان در آلمان و روسیه تولید شد. چارلز گودیر (Charles Goodyear) با کشف پخت لاستیک توسط گوگرد در سال ۱۸۳۹ به شهرت رسید. این کشف مشکل چسبندگی طبیعی لاستیک را حل کرد و آن را به‌صورت تجاری درآورد. بیشترین تغییرات به لحاظ تاریخی نتیجه محدودیت واردات لاستیک طبیعی به آمریکا بر اثر تهاجم نیروهای ژاپنی در سال ۱۹۴۱ بوده است. این حرکت سبب پژوهش و ساخت لاستیک‌های سنتزی طی سال‌های بعد شد. در ادامه تشریح جامعی از مواد شیمیایی و افزودنی‌های مورد استفاده در صنعت لاستیک آورده شده است [۱-۳].

۲ گروه‌های اصلی مواد در تهیه لاستیک

به مجموعه‌ای از حدود ۱۰ تا ۲۰ ماده اولیه مختلف که به‌صورت فیزیکی یا شیمیایی با همدیگر مخلوط می‌شوند آمیزه گفته می‌شود. در تولید آمیزه، هدف رسیدن به مجموعه‌ای همگن، با قیمت مناسب و حتی الامکان با ریزترین اجزا است (شکل ۱). به‌علت ماهیت خاص آمیزه‌ها، تجربه عنصر کلیدی در



شکل ۱ تبدیل اجزای آمیزه به حالت همگن در اثر اختلاط.



شکل ۲ فرایند شیرابه‌گیری از درخت هوا.

دمای 60°C) خشک شوند ورق‌های دودی آجدار Ribbed Smoked Sheets یا کائوچوی طبیعی RSS به وجود می‌آید. دود، لایه نازکی بر روی ورقه‌ها می‌نشانند که مانع اکسایش و کپک‌زدگی می‌شود. بسته‌بندی این نوع کائوچو به صورت ورقه‌های روی هم بوده و دور تا دور آن‌ها را پودر می‌زنند تا به هم نچسبند (شکل ۳). تقسیم‌بندی ورق‌های دودی آجدار یا RSS از روی ظاهر و میزان و مساحت نقاط ناخالصی است. RSS#1: بدون کپک‌زدگی و نقص ظاهری در اثر ناخالصی‌هایی مثل زنگ، چوب و حباب RSS#5: تا حدود ۳۰٪ دارای کپک‌زدگی و نقص ظاهری.

۲-۱-۱-۲ نحوه تولید کائوچوی استاندارد مالزی (SMR)

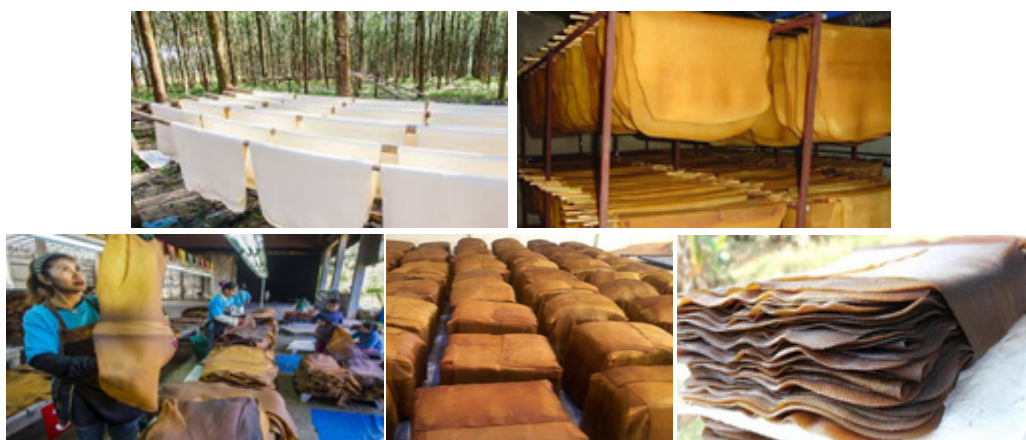
بعد از لخته‌شدن شیرابه در سطل‌ها در اثر فعالیت باکتری‌ها و تشکیل Cup-lump، توده‌های منعقدشده به کارگاه تولید کائوچو

حال بسته به اینکه از شیرابه مایع یا منعقدشده استفاده شود کائوچوی طبیعی تهیه شده از نوع RSS یا SMR خواهد بود.

۲-۱-۱-۲ کائوچوی طبیعی

۲-۱-۱-۲-۱ نحوه تولید کائوچوی طبیعی RSS

شیرابه پس از صاف شدن، با آب به رقت 15 ± 3 درصد جامد می‌رسد و کف‌های سطح جمع‌آوری می‌شود. سپس طی حدود ۱۲ تا ۱۶ ساعت با زدن اسیدهای رقیقی مثل اسیدفرمیک یا اسیداستیک pH را به ۵ رسانده و در نتیجه آن کائوچو منعقد می‌شود. برای ته‌نشین کردن توده‌های انعقادی، از تیغه‌های آلومینیم استفاده می‌شود. از توده‌های منعقدشده با غلتک‌کاری و تونل، آبگیری می‌شود. برای جلوگیری از تخریب توسط باکتری‌ها، بلافاصله ورقه‌ها را خشک می‌کنند. اگر توده‌های منعقدشده به صورت ورق درآمده و طی ۲ تا ۴ روز با دود (در



شکل ۳ فرایند تولید ورق‌های دودی آجدار.



شکل ۴ مراحل تولید و کارگاه کائوچوی SMR.

مواد قابل استخراج مانند استون، استرها، اسیدهای چرب و ... نیز است.

۲-۱-۱-۵ مزایا و معایب کائوچوی طبیعی

- ۱- کمترین پسماند حرارتی (میزان ایجاد حرارت در حین کار قطعه)
- ۲- چسبندگی عالی به فلز و نخ
- ۳- قابلیت انبارش و پایداری خام خوب
- ۴- مقاومت کششی خوب (حتی بدون پرکننده‌های تقویت کننده)
- ۵- مقاومت پارگی بالا
- ۶- حفظ خواص در دماهای بالا
- ۷- جهندگی زیاد
- ۸- خواص دینامیکی عالی
- ۹- خواص خستگی از ضعیف تا عالی
- ۱۰- مقاومت سایشی عالی
- ۱۱- پایداری ابعادی عالی بعد از پخت
- ۱۲- مقاومت کم در مقابل حرارت، اسیدها، بازها، روغن‌ها، حلال‌های آلی، نور خورشید و شرایط جوی
- ۱۳- فرایندپذیری سخت و با نوسان
- ۱۴- قیمت متغیر
- ۱۵- رفتار نامناسب بر روی سطوح خیس.

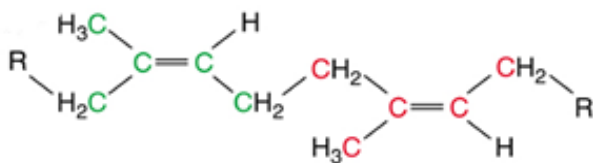
برده شده و خوب خرد می‌شوند (مثلاً با غلتک کاری). سپس مقدار کمی از روغنی ناسازگار (مثلاً ۰/۷٪ روغن کرچک) به قطعات خردشده اضافه می‌شود. غلتک کاری بعدی و ۳ تا ۴ ساعت قرار گرفتن در خشک کن ۸۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، توده‌ها را خشک می‌کند و بعد هم نوبت فشردن توده‌ها، توزین و بسته‌بندی خواهد بود. همراه توده‌های منعقدشده در سطل از صمغ خشک شده بر روی درخت (Lace) و نیز توده‌های کف مزرعه نیز در این روش استفاده می‌شود. حدود ۶۰٪ تولید کائوچوی دنیا، از نوع SMR است (شکل ۴).

۲-۱-۱-۳ ویژگی‌های درخت هوآ

- درخت هوآ، از سال پنجم تا هفتم قابل شروع شیرابه‌گیری است.
- شیرابه تا سال دهم به حداکثر مقدار خود می‌رسد و تا سن ۲۰ یا ۲۵ سالگی درخت، به صورت اقتصادی قابل برداشت است.
- عمر درخت کائوچو تا ۱۰۰ سال هم می‌رسد.
- انواع اصلاح شده درخت، قد و قطر کوتاه‌تر دارند.
- میزان برداشت کائوچو اکنون حتی به ۳ تن در هکتار رسیده است.
- درخت کائوچو یک ریشه اصلی و عمیق دارد.
- روش تکثیر: قلمه‌زدن یا بذر.

۲-۱-۱-۴ محتوای شیمیایی کائوچوی طبیعی

- محتوای اصلی کائوچوی طبیعی شامل ۹۳٪ پلیمر سیس-۴،۱-پلی‌ایزوپرن با وزن مولکولی یکصد هزار تا یک میلیون دالتون با ساختار زیر است (شکل ۵):
- علاوه بر پلی‌ایزوپرن، کائوچو شامل ۰/۵ درصد رطوبت، ۳٪



شکل ۵ سیس-۴،۱-پلی‌ایزوپرن.

۲-۱-۱-۱-۶ خصوصیات مهم کائوچوی طبیعی در آمیزه کاری معمولی

- دمای کارکرد:

• حداقل تا °C ۵۱ -

• حداکثر تا °C ۸۰ +

• قدرت کششی: ۲۴ - ۳/۵ MPa

• حداکثر کشش تا پارگی: ۷۰۰٪

• سختی: Shore A ۱۰۰ - ۲۰

۲-۱-۱-۲ مشتقات مهم کائوچوی طبیعی

۱- مایع با وزن مولکولی کم (۴۰ تا ۵۰ هزار دالتون)

۲- با روغن Oil Extended یا OE

۳- با پروتئین‌های خنثی شده (برای کنترل مقدار ژل بعد از اکسیدشدن بندهای دوگانه)

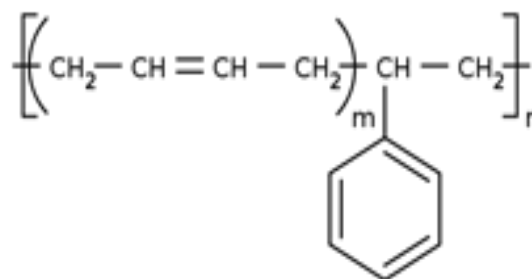
۴- اپوکسیدی (ENR) به صورت ۲۵ یا ۵۰٪ و پایدارشده با استئارات کلسیم

۵- گرمانرم الاستومر NR شامل کائوچوی طبیعی و پلی پروپیلن [۵-۷].

۲-۱-۲ کائوچوی مصنوعی (SBR) (Styrene-Butadiene Rubber)**۲-۱-۲-۱ ساختار کائوچوی مصنوعی**

کائوچوی طبیعی به دلیل غیرقطبی بودن می‌تواند با تعداد زیادی از کائوچوهای غیرقطبی مخلوط شود. نزدیک‌ترین کائوچو به کائوچوی طبیعی، SBR است که به صورت مصنوعی و از مونومرهای استایرن و بوتادی‌ان سنتز می‌شود. ساختار شیمیایی SBR به صورت زیر است (شکل ۶):

در اثر اختلاط کائوچوی SBR با کائوچوی طبیعی (NR)، بعضی از خواص کائوچوهای مصنوعی به کائوچوی طبیعی (مقاومت سایشی و مقاومت حرارتی)، یا از کائوچوی طبیعی به کائوچوی مصنوعی (فرایندپذیری، چسبندگی، خواص دینامیکی، حرارت‌زایی و ...) منتقل می‌شود.



شکل ۶- ساختار شیمیایی SBR.

۲-۱-۲-۲ تقسیم‌بندی انواع SBR متداول

۱- SBR 1500: بدون روغن، برای قطعات تیره (معمولاً برای تایر)

۲- SBR 1502: بدون روغن، برای قطعات روشن (معمولاً برای قطعات لاستیکی)

۳- SBR 1712: با حدود ۲۷٪ روغن، برای قطعات تیره هر سه گرید فوق، به روش امولسیون تولید می‌شوند.

۲-۱-۲-۳ خواص عمومی SBR

۱- مقاومت سایشی و حرارتی بهتر از NR

۲- مقاومت شروع ترک بهتر از NR

۳- ESBR: قیمت پائین‌تر از کائوچوی طبیعی (ارزان‌ترین نوع کائوچوی مصنوعی)

۴- ثبات در فرایندپذیری نسبت به NR

۵- ضربه پذیری عالی

۶- جهندگی خوب

۷- قدرت کششی بالا (بالاترین بعد از NR در بین کائوچوهای GP)

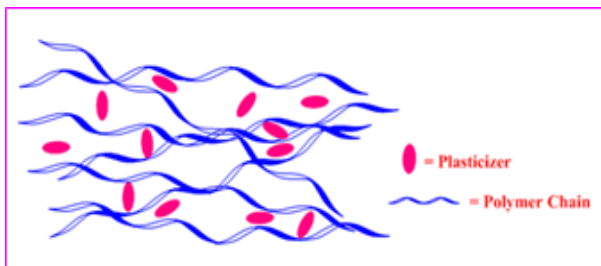
۸- چسبندگی خام کمتر

۹- تولید حرارت بیشتر در حین کارکرد قطعه

۱۰- مقاومت کم در مقابل عوامل جوی و خیلی از مواد شیمیایی در کل، خیلی از خواص SBR شبیه کائوچوی طبیعی است [۸،۹].

۲-۲ پرکننده‌ها

پرکننده‌ها اصولاً به صورت دوده‌ها و پرکننده‌های رنگ روشن طبقه‌بندی می‌شوند. در گروه پرکننده‌های با رنگ روشن، ترکیب شیمیایی آن‌ها اصولاً مبنای طبقه‌بندی آن‌ها قرار می‌گیرد. برای مثال سیلیکای کلئیدی، سیلیکات آلومینیم و کلسیم، ژل آلومینیم، کائولین، سیلیکا، تالک، چالک (کربنات کلسیم)، اکسید فلزی مانند اکسید روی و کربنات‌های فلزی می‌توانند در یک فهرست باشند. در تقسیم‌بندی دیگر پرکننده‌ها بر اساس فعالیت‌شان نیز طبقه‌بندی می‌شوند. دوده در دسته پرکننده‌های با تقویت‌کنندگی کم قرار دارد. در دسته پرکننده‌های غیرتقویت‌کننده نیز کائولین، کربنات کلسیم، سولفات باریم، اکسیدروی و کربنات منیزیم جای می‌گیرند. پرکننده‌های تقویت‌کننده اغلب استحکام کششی کائوچوی طبیعی خام را بالا می‌برد و به‌طور ویژه مقاومت سایشی و پارگی را بهبود می‌بخشند. پرکننده‌های نیمه‌تقویتی و غیرفعال به دلیل‌های خاصی همچون بهبود در فرایندپذیری، آمیزه‌ها، به دست آوردن مشخصات ویژه همانند چگالی، رنگ، کاهش جهندگی یا حتی قیمت مورد استفاده قرار می‌گیرند. مقدار مصرف معمول پرکننده‌ها ۳۰ تا ۱۲۰ پارت (فرمول‌بندی



شکل ۷ برهم‌کنش نرم‌کننده و پلیمر.

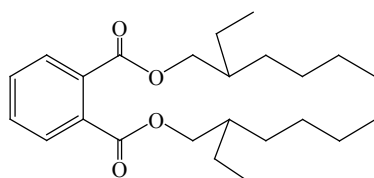
غیرقطبی، میدان‌های نیروهای بین‌مولکولی تشکیل می‌دهند. آن‌ها با نرم‌کننده‌های قطبی نظیر استرها یا اترها، برای تشکیل توده‌های مجتمع‌شده، ترکیب می‌شوند که این امر باعث کاهش میدان‌های نیرو می‌شود و بدین وسیله قابلیت حرکت بیشتر قطعه‌های زنجیرهای پلیمر را مهیا می‌کنند (شکل ۷).

نرم‌کننده‌های مصنوعی در بیشتر موارد به‌عنوان نرم‌کننده‌های اولیه و اصلی به کار برده می‌شوند. از این جمله می‌توان استرهای اسیدف탈یک را نام برد. در شکل زیر ساختار برخی از نرم‌کننده‌های استری آورده شده است (شکل ۸).

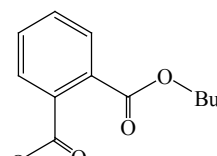
نرم‌کننده‌های خانواده فتالات برای کائوچوهایی که با روغن‌های معدنی سازگاری ندارند بیشتر مورد نیاز است. این موضوع به ویژه در کائوچوهای قطبی نظیر NBR و CR که امتزاج و سازگاری آن‌ها با روغن‌های معدنی غیرقطبی یا با قطبیت کم، همواره با اشکال روبه‌روست، دارای اهمیت بیشتری است.

۲-۳-۲ نرم‌کننده‌های ثانویه

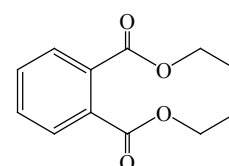
گروهی از نرم‌کننده‌ها که در کائوچو خیلی کم یا اصلاً حل نمی‌شوند نرم‌کننده‌های ثانویه نامیده می‌شوند. آن‌ها به‌عنوان روان‌کننده‌ها بین زنجیرهای مولکول‌های کائوچو عمل می‌کنند و بدون هیچ‌گونه اثر ظاهری روی گرانروی آمیزه‌ها، قابلیت شکل‌دهی آن‌ها را بهبود می‌بخشند. روغن‌های معدنی و پارافین‌ها متعلق به این گروه هستند. در شیمی، پارافین (Paraffin) نامی عمومی برای آلکان‌های سیرشده با فرمول شیمیایی C_nH_{2n+2}



Dioctyl phthalate



Dibutyl phthalate



Diethyl phthalate

شکل ۸ ساختار برخی از ترکیبات خانواده فتالات.

آمیزه‌ها بر مبنای ۱۰۰ پارت (Phr یا قسمت) از کائوچوهاست: Phr مخفف Parts per hundred of rubber یعنی میزان هر ماده به ازای ۱۰۰ قسمت از کائوچوهای یک فرمول است.

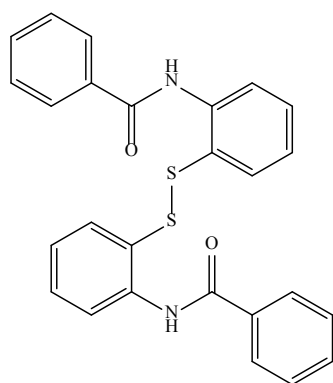
۲-۳ روغن‌ها و نرم‌کننده‌ها

نرم‌کننده‌ها عموماً به‌صورت روغن‌های معدنی، محصولات طبیعی و نرم‌کننده‌های مصنوعی طبقه‌بندی می‌شوند. در کنار پرکننده‌ها، نرم‌کننده‌ها بزرگ‌ترین نقش کمی را در ساختمان آمیزه لاستیکی ایفا می‌کنند. دلایل مصرف نرم‌کننده‌ها متنوع هستند:

- کاهش مقدار مصرف الاستومر به واسطه مصرف بالای دوده و نرم‌کننده برای کمتر کردن قیمت آمیزه مخلوط، یعنی به‌عنوان گستراننده آمیزه
- بهبود در جریان‌یابی آمیزه لاستیکی و صرفه‌جویی در انرژی مصرفی در طی فرایند؛ به ویژه کاهش پیک‌های انرژی
- بهبود پخش پرکننده در آمیزه لاستیکی
- بهبود در فرایندپذیری و چسبندگی آمیزه‌ها
- تأثیر روی خواص فیزیکی کائوچوی ولکانش‌شده، به‌طور ویژه ازدیاد طول و الاستیسیته آن به ویژه در دماهای پایین، کاهش دمای انتقال شیشه‌ای، افزایش حفاظت در مقابل شعله‌ور شدن و غیره.

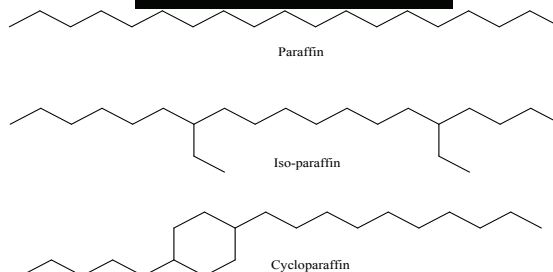
۲-۳-۱ نرم‌کننده‌های اولیه

گروهی از نرم‌کننده‌ها که در کائوچو حل می‌شوند نرم‌کننده‌های اولیه نامیده می‌شوند. این نرم‌کننده‌ها به حرکت ماکرو و میکرو براونی (Brownian) زنجیره‌های پلیمر و به موجب آن به جریان گرانروی کمک می‌کنند. از آن‌جا که نرم‌کننده‌ها، کائوچو را متورم می‌کنند، بنابراین گرانروی آمیزه لاستیکی ولکانش‌نشده را به‌طور قابل‌توجهی کاهش می‌دهند. برای کائوچوهای مختلف، نرم‌کننده‌های متفاوتی می‌توانند به‌عنوان نرم‌کننده اولیه ایفای وظیفه بکنند، برای مثال نرم‌کننده‌های قطبی در الاستومرهای قطبی و غیر قطبی‌ها در الاستومرهای غیرقطبی بهتر حل می‌شوند. مولکول‌های کائوچوی با وزن مولکولی بالا با ماهیت



2,2'- dibenzamido diphenyldisulfide

شکل ۱۰ ساختار شیمیایی ۲،۲-دی‌بنزآمیدودی‌فنیل‌دی‌سولفید (DBDD).



شکل ۹ ساختار شیمیایی چند نوع پارافین.

۲-۵ فعال کننده‌ها

بیشتر سامانه‌های شتاب‌دهنده‌ها به فعال‌کننده‌هایی مانند اکسیدروی، اسیدهای چرب یا نمک‌های اسیدهای چرب مانند استئاریک‌اسید، صابون‌های روی یا استئارات‌آمین‌ها نیاز دارند. علاوه بر این‌ها گلیکول‌ها یا تری‌اتانول‌آمین نیز به‌عنوان فعال‌کننده در آمیزه‌های حاوی پرکننده‌های تقویت‌کننده سیلیکاتی عمل می‌کنند. اسیدهای چرب فعالیت کمتری در گونه‌های کائوچوی طبیعی دارای نیتروژن کم دارند. ساختار شیمیایی برخی از فعال‌کننده‌ها در شکل زیر نشان داده شده است (شکل ۱۱).

۲-۶ محافظت‌کننده‌ها

فرسودگی (Aging) 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 به‌طور جزئی یا به‌طور کامل تخریب شوند. این تغییرها می‌تواند به شکل‌های گوناگون که در زیر آورده شده است ایجاد شوند:

- اکسایش در دماهای بالاتر و پایین‌تر (فرسودگی به معنای واقعی)
 - اکسایش تسریع شده توسط ترکیب‌های فلزی سنگین (سم لاستیک)
 - تغییرهای ایجاد شده توسط حرارت در حضور رطوبت
 - تشکیل ترک‌های جهت‌دار توسط تنش دینامیکی (خستگی)
 - تشکیل ترک‌های جهت‌دار توسط عمل استاتیکی ازون
 - تشکیل ترک‌های تصادفی توسط انرژی بالای نور و اکسیژن
 - تغییرها در سطح بیرونی (پدیده سرمازدگی)
- حال هر کدام از این فرایندهای مربوط به تخریب در هر

است که در آن $n=20-40$ است. پارافین ماده‌ای نفتی است و در بازار به دو شکل مایع یا جامد یا ژله‌ای یافت می‌شود و از آن برای تولید انواع شمع و مصارف صنعتی استفاده می‌شود. شکل جامد و ساختار شیمیایی چند نوع پارافین در زیر آورده شده است (شکل ۹).

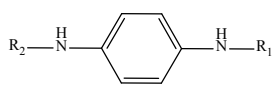
۲-۴ کمک فرایندها

کمک فرایندها افزودنی‌هایی هستند که با هدف برطرف ساختن مشکلات فرایندی به آمیزه افزوده می‌شوند. طیف عملکرد افزودنی‌های فرایند خیلی وسیع است و همه سطوح فرایند لاستیک را پوشش می‌دهد. انواع افزودنی‌های کمک فرایندی شامل روان‌کننده‌ها، پپتایزرها، همگن‌سازها، چسبناک‌کننده‌ها و پراکنده‌سازها است که در ادامه به توصیف پپتایزرها می‌پردازیم.

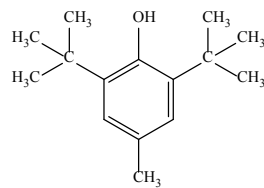
۲-۴-۱ پپتایزرها

زنجیره‌های مولکولی کائوچوی طبیعی بسیار بلند و بد فرایند هستند و اگر با برش مکانیکی یا اکسایشی، خرد شوند پس از مدت کوتاهی، قسمت‌های خرد شده مجدداً به هم وصل شده و فرایندپذیری مشکل می‌شود.

راه حل این مشکل، استفاده از کائوچوی گرمخانه‌رفته و نیز مصرف کمی پپتایزر است که در حین خرد شدن زنجیره‌های کائوچو، به آن‌ها می‌چسبند و آن‌ها را از اتصال به هم باز می‌دارند. پپتایزرهای شیمیایی فعلی شامل کمپلکس‌های آهن و همچنین 2,2'- dibenzamido diphenyldisulfide (DBDD) هستند. ساختار شیمیایی DBDD در زیر آورده شده است (شکل ۱۰).

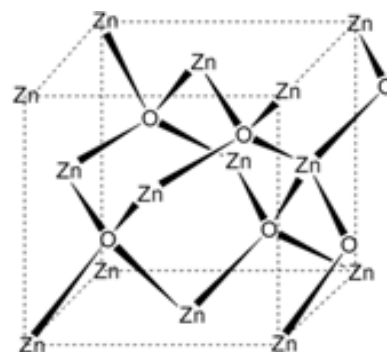


Paraphenylene diamine derivatives

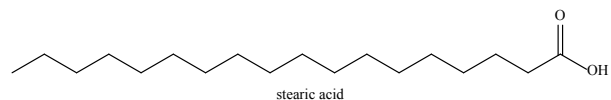


2,6-Di-Tert-Butyl-P-Cresol (BHT)

شکل ۱۲ ساختار شیمیایی برخی از محافظت کننده های فرسودگی.



Zinc oxide



stearic acid

شکل ۱۱ ساختار شیمیایی اکسیدروی و استئاریک اسید.

- پایداری حرارتی بهتر
- مقاومت بهتر در برابر بازگشت
- جلوگیری از خوردگی در فلزات به دلیل عدم حضور گوگرد در ولکانش گوگردی، برای فعال کردن گوگرد، وجود مواد اضافی دیگری نظیر شتاب دهنده های ولکانش و فعال کننده ها ضروری است و در برخی موارد، وجود مواد تأخیر دهنده پخت نیز لازم است. پلیمرهای اشباع را نمی توان با استفاده از گوگرد ولکانش کرد و لازم است برای ولکانش آن ها از مواد دیگری استفاده شود. متداول ترین موادی که برای ولکانش پلیمرهای اشباع به کار می روند، عبارتند از: پراکسیدها، کوئینون دی اکسیم ها، اکسیدهای فلزی، آمین ها، رزین های خاص و ایزوسیانات ها.

۲-۷-۱ گوگرد

ولکانش گوگردی: مهم ترین عامل ولکانش آمیزه های لاستیکی، ولکانش گوگردی است. برای تهیه قطعه های لاستیکی نرم و قابل انعطاف، میزان مصرف آن بین ۰٫۲۵ تا ۵ phr است و برای قطعه های لاستیکی سخت یا ابونیت، میزان گوگرد بین ۲۵ تا ۴۰ phr است.

۲-۷-۱-۱ گوگرد نامحلول

ولکانش گوگردی معمولی طی مدت زمان ذخیره سازی و نگه داری آمیزه الاستومری، روی سطح آن شکافته می شود و چسبندگی و اتصال های لایه های آن به یکدیگر در مرحله های بعدی فرایند بسیار دشوار می شود. با استفاده از گوگرد نامحلول (گوگرد با ۶۰ تا ۹۵ درصد وزنی نامحلول در CS₂) می توان از بروز مشکل شکفتن گوگرد روی سطح آمیزه جلوگیری کرد. برای آنکه این نوع گوگرد بتواند به صورت یکنواخت در آمیزه پخش شود، باید اندازه ذره های آن کوچک تر از ولکانش گوگردی معمولی باشد. به علاوه، گوگرد نامحلول بیشتر به صورت همراه با عامل پخش کننده در الاستومر یا به صورت خمیری به کار می رود.

آمیزه لاستیکی، می تواند با افزایش مواد شیمیایی که به طور کلی محافظ های فرسودگی یا ضد اکسایش نامیده می شوند، به تأخیر بیفتند. این ضد اکسایش ها به مقدار ۱-۳ phr و بعضی وقت ها بیشتر به آمیزه لاستیکی اضافه می شوند. به موجب آن، قسمت لاستیکی آمیزه در برابر تأثیر ناشی از شرایط فرسودگی کم و بیش محافظت می شود. ساختار برخی از این ترکیبات در زیر آورده شده است (شکل ۱۲).

۲-۷ عوامل پخت

آمیزه های لاستیکی را می توان با استفاده از تشعشع پرنرژی و بدون استفاده از هیچ نوع ماده شیمیایی ولکانش کننده به دست آورد. امروزه می دانیم که نوع ماده مورد نیاز برای ولکانش، عموماً به نوع الاستومر ولکانش شونده بستگی دارد. الاستومرهای دی انی که در واقع پلیمرهای حاوی پیوندهای دو گانه هستند، نظیر NBR، SBR، NR و ... می توانند با استفاده از گوگرد و معمولاً با استفاده از پراکسیدها ولکانش شوند. اما به چند دلیل زیر سامانه پخت گوگردی بر سایر سامانه های پخت ترجیح داده می شود:

- تنظیم راحت تر موازنه بین حالت شروع و خاتمه پخت
 - انعطاف پذیری بیشتر در آمیزه کاری
 - خواص مکانیکی بهتر
 - امکان کنترل طول اتصال های عرضی
 - دلایل اقتصادی
- اما به عنوان قاعده، اتصال های عرضی پراکسیدی به دلیل ایجاد مزیت های زیر اهمیت فناورانه قابل ملاحظه ای دارند:

۲-۷-۱-۲ گوگرد کلونیدی

به سبب آنکه اندازه ذره‌های این گوگرد بسیار ریز است، در وولکانش آمیزه‌های لاتکسی نقش مهمی را ایفا می‌کند، اما در وولکانش لاستیک‌های جامد اهمیت کمتری داشته و ما در اینجا به تشریح جزئیات آن نخواهیم پرداخت.

۲-۷-۲ سلنیوم و تلوریوم

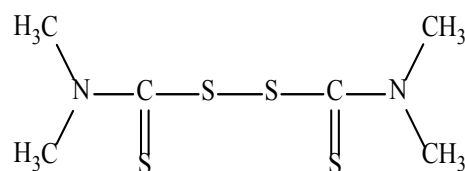
از سلنیوم و تلوریوم می‌توان به جای گوگرد برای وولکانش استفاده کرد، این مواد در مقایسه با گوگرد قدری ضعیف‌تر عمل می‌کنند. این مواد به جهت قیمت بالاتر و مسمومیت‌زایی‌شان اهمیت کاربردی ندارند.

۲-۷-۳ مواد گوگرددهنده

غیر از گوگرد عنصری، ترکیب‌های دارای گوگرد- با اتصال ناپایدار در برابر حرارت- نیز می‌توانند برای وولکانش به کار برده شوند. آن‌ها در درجه حرارت وولکانش، گوگرد آزاد می‌کنند. مواد گوگرددهنده به دو دسته تقسیم می‌شوند: یک دسته آن‌هایی که فعالیت شتاب‌دهندگی نیز از خود نشان می‌دهند و می‌توان آن‌ها را مستقیماً جایگزین گوگرد کرد، بدون آنکه تغییر شدیدی در ویژگی‌های اختصاصی وولکانش ایجاد شود، و دسته دیگر ترکیب‌هایی هستند که به‌طور هم‌زمان به‌عنوان شتاب‌دهنده وولکانش عمل می‌کنند. از جمله مواد گوگرددهنده می‌توان TMTD را نام برد که شتاب‌دهنده‌ای است که گوگرد هم آزاد می‌کند و در هنگام استفاده از آن گوگرد کمتری لازم است. ساختار این ترکیب در زیر آورده شده است (شکل ۱۳).

۲-۸-۱ شتاب‌دهنده‌ها

گوگرد به تنهایی عامل وولکانش‌کنی است. حتی با استفاده از مقدار بسیار زیادی گوگرد در درجه حرارت‌های بالا و صرف زمان گرمادهی طولانی، باز هم اتصال‌های عرضی تشکیل شده وضعیت مناسبی نداشته و آمیزه وولکانش‌شده حاصل، ویژگی‌های مقاومتی و فرسودگی نامطلوبی خواهد داشت. تنها



شکل ۱۳ تترامتیل تیورام دی‌سولفید.

با استفاده از شتاب‌دهنده‌های وولکانش است که می‌توان به کیفیتی متناسب با سطح فناوری عصر حاضر دست یافت. به عبارت دیگر، برای وولکانش از گوگرد تنها استفاده نمی‌شود و اگر از گوگرد تنها استفاده شود یا مقدار گوگرد زیاد باشد به جای تشکیل اتصالات عرضی، واکنش‌های جانبی مثل تشکیل حلقه صورت می‌گیرد. در حضور شتاب‌دهنده‌های وولکانش، بروز واکنش‌های جانبی متوقف شده و بسته به فعالیت و مقدار شتاب‌دهنده به کار رفته، تعداد متوسط اتم‌های گوگرد در هر اتصال عرضی کاهش می‌یابد. به همین سبب برای وولکانش از مقدار گوگرد کمتر و مقدار شتاب‌دهنده بیشتر استفاده می‌شود. برای شتاب‌دهنده‌های با فعالیت کمتر، مقدار گوگرد بیشتری مورد نیاز است، مثلاً برای گوانیدین‌ها نسبت به شتاب‌دهنده‌های بسیار فعال، مقدار گوگرد بیشتری لازم است. با ترکیب دو یا چند شتاب‌دهنده نیز در بسیاری از موارد اثر هم‌افزایی مثبت نشان می‌دهند. شتاب‌دهنده‌ها به دو دسته معدنی و آلی تقسیم‌بندی می‌شوند.

۲-۸-۱-۱ شتاب‌دهنده‌های معدنی

از جمله شتاب‌دهنده‌های معدنی می‌توان اکسیدروی، اکسیدسرب و اکسیدمنیزیم را نام برد. از زمانی که شتاب‌دهنده‌های آلی کشف شدند به ندرت از شتاب‌دهنده‌های معدنی به تنهایی استفاده می‌شود، یعنی علاوه بر شتاب‌دهنده‌های معدنی، از شتاب‌دهنده‌های آلی نیز استفاده می‌شود که در این حالت شتاب‌دهنده‌های معدنی در نقش فعال‌کننده خواهند بود.

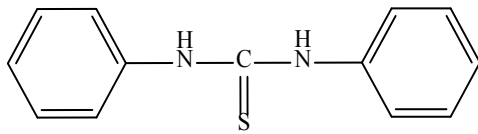
۲-۸-۱-۲ شتاب‌دهنده‌های آلی

شتاب‌دهنده‌های آلی تنوع زیادی دارند که در این جا به ذکر چند نوع بسنده می‌کنیم.

۲-۸-۱-۲-۱ شتاب‌دهنده‌های تiazولی

از این دسته می‌توان به ۲- مرکاپتو بنزو-تiazول (MBT) و دی بنزو تiazول دی سولفاید (MBTS) و بنزو تiazول سولفناמיד (CBS یا CZ) را نام برد. MBT شروع وولکانش سریعی داشته و MBTS شروع وولکانش متوسطی دارد. CBS نیز شروع وولکانش را به تأخیر می‌اندازد. ساختار این شتاب‌دهنده‌ها آورده شده است (شکل ۱۴).

این دسته از شتاب‌دهنده‌ها معمولاً به همراه شتاب‌دهنده‌هایی مثل DPG یا TMTD استفاده می‌شوند و در صورت ترکیب با این شتاب‌دهنده‌ها فعالیت‌شان افزایش می‌یابد.

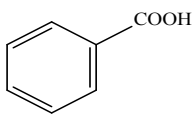


شکل ۱۶ ساختار شیمیایی دی فنیل گوانیدین (DPG).

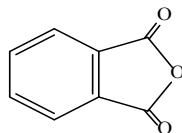
زمان‌های کوتاه پخت یا دمای بالای فرایند مورد استفاده قرار می‌گیرد بیشتر باید آغاز وولکانش (زمان برشتگی) را به تأخیر انداخت تا ایمنی کافی برای فرایندپذیری آمیزه ایجاد شود. برای مثال آمیزه قطعه‌هایی که به روش قالب گیری فشاری تولید می‌شوند بتوانند در حفره‌های قالب جریان پیدا کنند. ترکیب‌های شیمیایی که به مقدار زیاد شروع وولکانش را به تأخیر می‌اندازد عبارتند از: N- نیتروزو دی فنیل آمین (NDPA)، فتالیک انیدرید (PTA)، اسید بنزوئیک (BES) و N- سیکلو هگزیل - تیو فتالیماید (شکل ۱۷).

۲-۱۰ رنگدانه‌ها

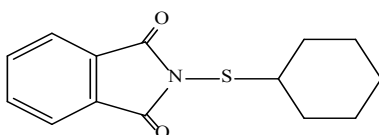
رنگدانه‌های آلی و غیر آلی برای آمیزه‌های لاستیکی رنگی استفاده می‌شوند. فقط آن دسته موادی بدین منظور می‌توانند استفاده شوند که در کائوچو و در حلال‌هایی که معمولاً در تماس با قطعه‌های لاستیکی قرار می‌گیرند مانند (آب، چربی‌ها، حلال‌های آلی) غیرقابل حل باشند، این رنگدانه‌ها نباید شامل گروه‌های حل‌شونده در آب مانند کربوکسیل یا گروه‌های سولفونیک اسید باشند و باید به آسانی در کائوچو قابل پخش باشند، همچنین به مقدار کافی پایداری حرارتی داشته باشند و نسبت به تمام شرایط وولکانش، عامل‌های وولکانش و سایر افزودنی‌ها حساس نباشند، آن‌ها باید زمینه رنگ‌های روشن



BES

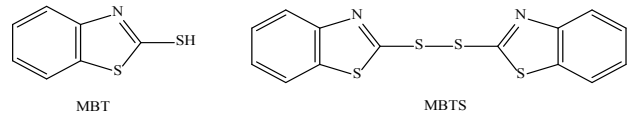


PTA



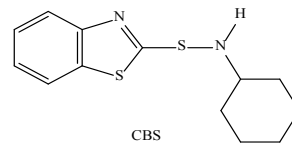
N- Cyclohexylthiophthalimide

شکل ۱۷ ساختار شیمیایی برخی از تأخیراندازها.



MBT

MBTS



CBS

شکل ۱۴ ساختار شیمیایی برخی از شتاب‌دهنده‌ها.

۲-۲-۸-۲ شتاب‌دهنده‌های تری‌آزین

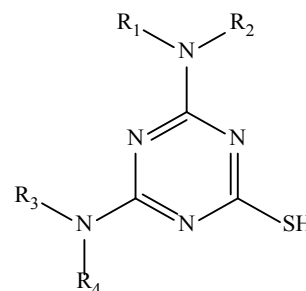
این دسته از شتاب‌دهنده‌ها بسیار مؤثرتر از شتاب‌دهنده‌های تiazولی بوده، بنابراین در مقایسه با تiazول‌ها می‌توان مقدار بسیار کمتری از آن‌ها را مورد مصرف قرار داد. ساختار کلی این ترکیبات در شکل زیر نشان داده شده است (شکل ۱۵).

۲-۲-۸-۳ شتاب‌دهنده‌های گوانیدین

هنگامی که گوانیدین‌ها به‌عنوان شتاب‌دهنده تنها استفاده می‌شوند، دارای زمان برشتگی (Scorch Time) طولانی و نیز زمان وولکانش طولانی هستند، پلاتوی پخت نامطلوبی دارند و کاربرد آن‌ها به جز در بعضی از موارد ویژه غیراقتصادی است اما این شتاب‌دهنده‌ها در ترکیب با سایر شتاب‌دهنده‌ها به ویژه با شتاب‌دهنده‌های مرکاپتو، تیورام‌ها و دی‌تیوکاربامات‌ها اثر هم‌افزایی مثبت نشان می‌دهند. از این دسته می‌توان دی‌فنیل گوانیدین را نام برد که ساختار آن آورده شده است (شکل ۱۶).

۲-۹ تأخیراندازها

ویژگی‌های آمیزه پخت‌شده بیشتر از سامانه‌های شتاب‌دهنده به کار گرفته شده در آن ناشی می‌شود که ممکن است ایمنی فرایند پذیری را تحت تأثیر قرار دهند. در چنین مواردی یا وقتی که



شکل ۱۵ ساختار کلی شتاب‌دهنده‌های تری‌آزین.

رفتار آمیزه‌های الاستومری در مراحل مختلف از جمله اختلاط و پخت تأثیر می‌گذارند. بنابراین با توجه به اهمیت مواد شیمیایی مورد استفاده در صنعت لاستیک، در این پژوهش به معرفی آنها پرداخته شده است.

قدردانی

بدین وسیله از جناب آقای صفا سراج مهدیزاده، مدیر عامل شرکت طنین پیک سبلان، بابت همکاری صمیمانه‌شان در به ثمر رسیدن این مقاله مروری کمال تقدیر و تشکر را دارم.

و تندی در آمیزه ایجاد کنند که مستقل از pH آمیزه باشد. از جمله رنگدانه‌ها می‌توان دی‌اکسیدتیتانیوم (رنگ سفید)، اکسید آهن (قهوه‌ای، کرم و زرد)، کادمیم (قرمز، زرد و نارنجی) و اکسید کروم (سبز روشن، سبز-زرد) را نام برد [۱۶-۱۰].

نتیجه‌گیری

خواص اصلی محصولی که از الاستومر تهیه می‌شود، به میزان زیادی با تغییر در نوع و مقدار مواد شیمیایی به کار رفته در آمیزه الاستومری قابل تغییر است. علاوه بر این، مواد شیمیایی روی

مراجع

1. Tobolsky A., Properties and Structure of Polymers, J. Wiley & Sons, New York, **1960**.
2. Preetom S., Anil K.B., Sustainable Rubbers and Rubber Additives, *Journal of Applied Polymer*, 135, 45701-45708, **2018**.
3. Mei J., Promoting Sustainable Materials Using Recycled Rubber in Concrete: A Review, *Journal of Cleaner Production*, 373, 133927-133933, **2022**.
۴. هافمن ورنر، تکنولوژی جامع لاستیک، انتشارات فرازاندیش سبز، چاپ دوم، شرکت مهندسی و تحقیقات صنعت لاستیک و شرکت ایران یاسا تایر و رابر، تهران، **۱۳۸۷**.
5. Bekkedahi N., Tryon M., Review - Natural and Synthetic Rubbers, *Analytical Chemistry*, 27, 589-598, **1955**.
6. Aamer A., Biodegradation of Natural and Synthetic Rubbers: A Review, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 83, 145-157, **2013**.
7. Hernandez M., Routes to Make Natural Rubber Heal: A Review, *Polymer Reviews*, 58, 585-609, **2018**.
8. Wood L.A., Synthetic Rubbers: A Review of Their Compositions, Properties and Uses, *Rubber Chemistry and Technology*, 13, 861-885, **1940**.
9. Garner, T.L., Synthetic Rubber Development: A Review of the Different Materials Now Available for Various Uses, *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, 13, 215-216, **1941**.
۱۰. جان اس. دیک، آمیزه کاری در صنایع پلیمری، دانشگاه صنعتی اصفهان، چاپ اول، اصفهان، **۱۳۷۴**.
۱۱. هری لانگ، مبانی آمیزه کاری و فراورش لاستیک، مرکز نشر دانشگاهی، چاپ اول، تهران، **۱۳۷۵**.
۱۲. امیدیان حسین، فرانتا ایوان، کسپارها و مواد آمیزه کاری لاستیک، مرکز نشر دانشگاهی، چاپ اول، تهران، **۱۳۸۳**.
۱۳. جان اس. دیک، مریم مختاری مهر (مترجم)، علیرضا مختار (ویراستار)، بهبود آمیزه های لاستیکی: ۱۵۰۰ راه حل عملی برای مسایل آمیزه کاری، نوید شیراز، چاپ اول، شیراز، **۱۳۹۱**.
14. Ash M., Ash I., Handbook of Plastic and Rubber Additives, Synapse Information Resources, USA, **2020**.
15. Shahrapour H., The Effects of Sulfur Curing Systems (Insoluble-Rhombic) on Physical and Thermal Properties of the Matrix Polymeric of Styrene Butadiene Rubber, *Petroleum Chemistry*, 57, 700-704, **2017**.
16. Wreczycki J., Sulfur/Organic Copolymers as Curing Agents for Rubber, *Polymers*, 10, 870-890, **2018**.