

اثر شتاب دهنده و گوگرد بر روی ویژگیهای پخت و خواص

مکانیکی امیزه های لاستیکی

سعید استاد موحد* ، فرناز میرزائی

دانشگاه فردوسی مشهد- دانشکده علوم- گروه پلیمر

*عده دار مکاتبات : s-ostad@um.ac.ir

The Effect of accelerator and sulfur on curing and mechanical properties of rubber compounds

چکیده: تاثیر گوگرد و دو نوع شتاب دهنده، N-سیکلو هگزیل-2-بنزوتیازول سولفونامید، CBS (شتاب دهنده اولیه) و تترا متیل تیورام دی سولفید، TMTD (شتاب دهنده ثانویه) بر روی ویژگیهای پخت و خواص مکانیکی یک نمونه لاستیک نیتریل (NBR) در یک سیستم پخت کارامطالع گردید. نتایج نشان دادند که نوع و ترکیب شتاب دهنده ها تاثیر مهمی بر روی ویژگیهای فوق دارا می باشند. افزایش نسبت وزنی CBS/TMTD باعث کاهش چگالی اتصالات عرضی و در نتیجه باعث افت خواص مکانیکی امیزه های پخت شده گردید. همچنین، افزایش گوگرد به عنوان عامل پخت، راندمان پخت امیزه ها را بهبود و خواص مکانیکی آنها را تقویت کرد.

Abstract: The effect of sulfur and N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide, CBS (primary accelerator) and tetramethylthiuram disulfide, TMTD (secondary accelerator) on curing and mechanical properties of a nitrile rubber in an efficient curing system was studied. The results showed that the type and combination of used accelerators are important parameters on aforementioned properties. Increasing the CBS/TMTD weight ratio resulted to reducing crosslink densities and consequent deterioration of mechanical properties of cured compounds. Increasing elemental sulfur as a curing agent, increased curing efficiency and improved mechanical properties of compounds.

Keywords: Nitrile rubber, curing, accelerator, Sulfur, Mechanical property

واژه های کلیدی:

لاستیک نیتریل، پخت، شتاب دهنده، گوگرد، خواص مکانیکی

محور مقاله: امیزه کاری و مواد اولیه

مقدمه:

شبهه ای شدن و یا پخت به مجموعه ای از واکنشهای شیمیایی گفته می شود که در آن پیوند های کووالانسی گوگردی، کربنی و یا هیدروژنی مابین زنجیره های پلیمر ایجاد گردد [1]. اولین پخت گوگردی لاستیک توسط چارلز گودیر در سال 1839 بر روی لاستیک طبیعی و بوسیله گوگرد عنصری و به مدت 5 ساعت انجام گرفت [2]. در پختهای اولیه، لاستیک به مدت 5 ساعت و در دمای 140 درجه سانتیگراد و مقدار گوگرد 8 phr پخت می گردید. با افزایش اکسید روی به عنوان فعال کننده زمان پخت به 3 ساعت و با افزایش شتاب دهنده به مقدار 0/5 phr به 1 تا 3 دقیقه کاهش یافت. در حقیقت تا پیش از استفاده از شتاب دهنده ها در فرمولاسیون امیزه های لاستیکی، لاستیک پخت شده اهمیت تجاری نداشت [3]. اولین شتاب دهنده الی (Organic) در سال 1906 مورد استفاده قرار گرفت. پس از این سال تا کنون شتاب دهنده های گوناگونی اکتشاف و مورد استفاده قرار گرفتند [4-10]. شتاب دهنده ها به دو گروه اولیه و ثانویه تقسیم می گردند. شتاب دهنده های اولیه معمولاً از گروه سولفنامیدها (Sulfenamides) که پخت موثر و بی خطری را به نمایش می گذارند، انتخاب می گردند. از شتاب دهنده های ثانویه به همراه شتاب دهنده اولیه و جهت افزایش سرعت پخت، بخصوص برای ساخت قطعات صنعتی لاستیکی استفاده میشود [1]. تعدادی از محققین بر روی پارامترهای موثر بر روی خواص مکانیکی امیزه های مختلف لاستیکی مطالعه نموده

اند [11-15]. در این پروژه تاثیر گوگرد و دو نوع شتاب دهنده N-سیکلو هگزیل-2-بزنوتیازول سولفونامید ، CBS (شتاب دهنده اولیه) و تترا متیل تیورام دی سولفید TMTD (شتاب دهنده ثانویه) بر روی ویژگیهای پخت و خواص مکانیکی یک نمونه لاستیک نیتریل (NBR) مطالعه گردیده است.

بخش تجربی:

لاستیک مورد استفاده نیتریل (NBR, 34% Acrylonitrile, LG 6240, LG Chem Korea) ، شتاب دهنده ها، TMTD (Perkacit TMTD, Flexsys) و CBS (Santacure CBS, Flexsys) و پر کننده، کربن سیاه N330 (کربن پارس-ساوه-ایران). آمیزه ها در یک مخلوط کن بنبوری نیمه صنعتی (میثاق ابزار-ایران) با حجم 12 لیتر و سرعت روتور 62 دور در دقیقه و به مدت 6 دقیقه تهیه گردیدند. دمای آمیزه ها در حین اختلاط مابین 50-97 درجه سانتیگراد متغیر بود. فرمولاسیون 20 آمیزه تهیه شده در جدول 1 آورده شده اند.

جدول ۱ : فرمولاسیون آمیزه ها (phr)

شماره آمیزه	NBR	N330	ZnO	Stearic acid	Sulfur	TMTD	CBS	CBS/TMTD
1	100	60	2	0.5	0.5	1.6	-	-
2	100	60	2	0.5	0.5	1.2	0.4	0.33
3	100	60	2	0.5	0.5	0.8	0.8	1
4	100	60	2	0.5	0.5	0.4	1.2	3
5	100	60	2	0.5	0.5	-	1.6	-
6	100	60	2	0.5	0.5	5	-	-
7	100	60	2	0.5	0.5	3.75	1.25	0.33
8	100	60	2	0.5	0.5	2.5	2.5	1
9	100	60	2	0.5	0.5	1.25	3.75	3
10	100	60	2	0.5	0.5	-	5	-
11	100	60	2	0.5	0.5	8	-	-
12	100	60	2	0.5	0.5	6	2	0.33
13	100	60	2	0.5	0.5	4	4	1
14	100	60	2	0.5	0.5	2	6	3
15	100	60	2	0.5	0.5	-	8	-
16	100	60	2	0.5	0.335	8	-	-
17	100	60	2	0.5	0.335	6	2	0.33
18	100	60	2	0.5	0.335	4	4	1
19	100	60	2	0.5	0.335	2	6	3
20	100	60	2	0.5	0.335	-	8	-

ویژگیهای پخت آمیزه ها توسط دستگاه رنومتر نوسان کننده صفحه ای (SANTAM SRT-200B-ODR) و در 160 درجه سانتیگراد و به مدت 18 دقیقه اندلزه گیری شد. دانسیته اتصالات عرضی توسط نتایج حاصل از تورم نمونه در حلال تولوئن و استفاده از معادله Flory-Rehner [16] محاسبه گردید. خواص مکانیکی شامل مانائی فشار بر مبنا استاندارد ASTM D395-03 و در یک دستگاه اندازه گیری ساخت شرکت تاها قالب توس، سختی توسط دستگاه سختی سنج (Shore Instrument & Mfg. Co., NY) و خواص کششی توسط دستگاه ازمون کشش (SANTAM STM-20) و بر طبق استاندارد های ASTM اندازه گیری شدند.

نتایج و بحث:

همانطور که از جدول 1 مشاهده میگردد، آمیزه ها به 4 گروه 5 تائی تقسیم گردیده اند. مقادیر لاستیک، پرکننده، اکسید روی و استئاریک اسید برای کلیه آمیزه ها یکسان می باشند. مقادیر گوگرد برای آمیزه های 1 تا 15

یکسان و برابر 0/5phr و برای امیزه های 16 تا 20 phr 0/335 تعیین گردیدند. مجموع شتاب دهنده ها برای گروههای 1 تا 4 به ترتیب 2، 5، 8 و 8 phr و مقادیر CBS/TMTD در هر گروه در محدوده 0،1/0،33، 3 و CBS خالص انتخاب شدند. در هر گروه با افزایش نسبت وزنی CBS/TMTD، چگالی اتصالات عرضی کاهش می یابد. برای مثال مقادیر این پارامتر برای امیزه 1، $363(\text{mol}/\text{m}^3)$ بوده که به مقدار $185(\text{mol}/\text{m}^3)$ برای امیزه 5، کاهش مییابد. همانطور که از جداول 2 و 3 مشاهده میگردد، ارتباط مستقیمی مابین چگالی اتصالات عرضی و اختلاف گشتاور وجود دارد و هر دو در یک جهت کاهش و یا افزایش می یابند. افزایش نسبت وزنی CBS/TMTD در هر گروه، همچنین باعث افزایش زمان بهینه پخت میگردد که به ماهیت هریک از دو شتاب دهنده CBS و TMTD مربوط می شود.

کاهش اتصالات عرضی باعث افزایش مانائی فشار و ازدیاد طول تا پارگی امیزه ها و کاهش استحکام کششی آنها میگردد (جدول 3). نتایج جدول 3 نشان می دهد که این پارامتر رابطه مشخصی با سختی امیزه ها در سیستم پخت کارا (EV) استفاده شده در این پروژه ندارد. در حقیقت در این سیستم پخت اتصالات عرضی عمدتاً از نوع مونو سولفیدی بوده که اعمال فشار در حین ازمون سختی تاثیر چندانی در جابجا شدن ماکرومولکولها ندارد و آنها در مقابل جابجائی مقاومت تقریباً یکسانی از خود نشان می دهند. افزایش مقدار کل شتاب دهنده باعث افزایش اختلاف گشتاور و در نتیجه افزایش چگالی اتصالات عرضی می گردد. خواننده می تواند مقادیر پارامترهای فوق را برای امیزه های 2، 7 و 12 و یا 3، 8 و 13 را با یکدیگر مقایسه نماید. بجز سختی و استحکام کششی، افزایش مقدار کل شتاب دهنده باعث کاهش مانائی فشار و ازدیاد طول تا پارگی میگردد (جدول 3). کاهش مقدار گوگرد در امیزه های 16 تا 20 در گروه 4 نسبت به امیزه های متناظر در گروه 3 (امیزه های 11 تا 15) به وضوح کاهش دانسیته اتصالات عرضی (اختلاف گشتاور) و افت خواص مکانیکی را نشان می دهد.

نتیجه گیری:

نوع و ترکیب شتاب دهنده ها تاثیر مستقیم بر روی ویژگیهای پخت و خواص مکانیکی امیزه های تهیه شده از لاستیک نیتریل در یک سیستم پخت کارا را داشتند. افزایش نسبت وزنی CBS/TMTD باعث کاهش چگالی اتصالات عرضی و در نتیجه باعث افت خواص مکانیکی امیزه های پخت شده گردید. همچنین، افزایش گوگرد به عنوان عامل پخت، راندمان پخت امیزه ها را بهبود و خواص مکانیکی آنها را تقویت کرد.

مراجع:

- 1- Datta R.N, Rubber Curing systems, Rapra report,12 (2002).
- 2- Goodyear C, Inventor,US patent 3633 (1844).
- 3-Bateman L, Moore CG, Porter M, The chemistry and physics of rubber like substances, Applied Science Publishers, 19 (1963).
- 4- Molony S B., Michigan chemical co., UDpatent 1, 343, 224 (1920).
- 5- Bedford C W , Goodyear tyre co., US patent 1, 371, 662 (1921).
- 6- Sebrell L B, Goodyear tyre co., US patent 1, 544, 687 (1925).
- 7-Bruni G, Romani E, Indian Rrubber Journal 62:63(1921).
- 8- Zaucker E, Orthner L, US patent 1, 942, 790 (1934).
- 9- Harman M W, Monsanto Chemical co., US patent 2, 100, 692 (1937).
- 10- Coran A Y, Kerwood J E, Monsanto co., US patent 3, 546, 185 (1970).
- 11- Sonnenschein, M.; Prange, R.; Schrock, A. Polymer, 48, 616(2007).

- 12- Gates, T.; Veazie, D.; Brinson, L. J. *Compos. Mat.*, 31, 2478(1997).
 13- Le, H.; LLisch, S.; Radusch, H. *Polymer*, 50, 2294(2009).
 14- Morrel, P.; Patel, M.; Skinner, A. *Polym. Test*, 22, 652(2003).
 15- Chang, D. M. Paper presented at a meeting of the rubber division, American Chemical Society, Lag Vegas, Nevada, May, 170, 20(1980).
 16- Saiwari, S.; Dierkes, W.K.; Noordermeer, J.W.M. *KGK Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, 66, 20(2013).

جدول ۲: ویژگیهای پخت امیزه ما

شماره امیزه	t_{90} (m.s)	$\Delta torque$ (dN m)	t_{91} (m.s)	CRI (min^{-1})
1	6:01	38.77	1:47	23.56
2	6:59	29.34	2:04	20.35
3	6:46	28.87	2:03	21.17
4	7:06	22.29	2:25	21.28
5	8:49	11.30	3:55	20.38
6	8:44	58.50	1:47	14.37
7	6:23	53.66	1:48	21.85
8	6:17	49.61	1:51	22.57
9	6:33	41.74	2:05	22.45
10	9:28	18.25	4:49	21.50
11	8:59	51.00	1:18	13.03
12	7:33	59.37	1:38	16.92
13	6:59	57.67	1:54	19.62
14	7:49	51.99	2:14	17.92
15	9:04	25.21	4:12	20.57
16	9:01	50.70	1:39	13.56
17	7:43	55.83	1:49	16.96
18	6:22	54.31	1:51	22.15
19	5:24	40.71	2:10	30.98
20	9:39	17.43	5:29	24.03

جدول 3: چگالی اتصالات عرضی و خواص مکانیکی امیزه های پخت شده

شماره امیزه	مانائی فشار (%)	استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول تا پارگی (%)	سختی (shore A)	چگالی اتصالات عرضی (mol/m^3)	sol content (%)
1	14.55	23.33	1084	78	263	1.5
2	17.51	22.82	1358	78	297	1.6
3	20.87	22.30	1328	76	295	1.4
4	37.41	21.47	1576	77	235	1.8
5	58.76	13.58	1867	75	185	2.4
6	8.05	19.12	807	80	532	2.2
7	8.75	22.83	1031	79	475	3.1
8	9.69	22.15	1125	78	459	2.8
9	13.95	21.93	1310	76	399	2.2
10	38.94	18.47	2743	72	240	3.5
11	11.71	17.88	880	79	546	2.8
12	7.56	19.52	799	80	521	2.8
13	7.19	21.62	951	79	459	3.0
14	12.65	24.02	1210	78	413	2.4
15	28.95	20.97	1776	75	310	2.9
16	8.91	15.10	692	79	285	3.8
17	6.66	16.67	613	77	324	2.9
18	5.48	21.14	772	80	309	2.4
19	10.45	23.08	904	78	281	2.5
20	37.54	13.36	1778	73	154	3.4



جناب آقای دکتر سعید استاد محمد

برپاسنجکاری مؤثر جنابعالی در دوازدهمین همایش و نمایشگاه صنعت لاسیک ایران
۱۳۲۸ تا ۳۰ بهمن ۱۳۹۳ ضمن قدردانی از ارائه پوستر

اثر شتاب دهنده و لوگرد بر روی ویژگیهای سخت و خواص مکانیکی آمیزه های لاسیکی
این تقدیرنامه به شما اهدا می شود. توفیق روز افزون شما را در کسترش علم و فرهنگ
از پروردگار یگانه مسئلت داریم.

حسن شعبانی

دیر دوازدهمین همایش و نمایشگاه

صنعت لاسیک ایران

و تقابل مسیح لاسیک
سازمان اسناد و کتابخانه ملی جمهوری اسلامی ایران

