



دانشگاه بیرجند
دانشکده علوم

پایان نامه ی کارشناسی ارشدشیمی فیزیک

عنوان:

تعیین ثوابت سرعت مکانیسم های پخت شتاب داده شده ی گوگردی

استادراهنما:

دکترعلی نیک اختر

استادمشاور:

مهندس مهدی شیوا

نگارش:

یدالله فرخاری

تابستان ۱۳۹۰

کلیه ی مزایا، اعم از چاپ، نسخه برداری، تکثیر، ترجمه، اقتباس و... از پایان نامه ی کارشناسی ارشد برای دانشگاه بیرجند محفوظ می باشد. نقل مطالب با ذکر منبع بلامانع است.

چکیده:

فرآیند ولکانیزاسیون شتاب داده شده ی گوگردی واکنش اصلی صنعت لاستیک است. تلاش های تحقیقاتی زیادی، به طور مداوم، تاکنون برای گسترش فهم و اصول این فرآیند پیچیده ی شیمیایی و مکانیسم آن صورت گرفته است. یکی از مدل های سینتیکی جهت توصیف فرآیند ولکانیزاسیون شتاب داده شده ی گوگردی توسط کوران و همکارانش ارائه شد، که شامل چهار مرحله و چهار ثابت سینتیکی است. از آنجا که جواب تحلیلی برای معادلات دیفرانسیلی جفت شده ی حاصل از این مدل، بدون تقریب، وجود ندارد، لذا در این کار روش عددی رانگ-کوتا برای حل این معادلات به کار گرفته شد. سپس ثوابت سرعت این مدل با روش الگوریتم ژنتیک محاسبه گردید. در ادامه داده های تجربی فرآیند ولکانیزاسیون برای یک آمیزه ی مورد استفاده در تولید آج تایر به کمک رئومتر به دست آمد. سپس توسط روش فوق ثوابت سرعت مربوط به آن محاسبه گردید. در آخر اثر شتاب دهنده و گوگرد بر روی داده های رئومتری بررسی شد.

عنوان:..... صفحه

فصل اول: آمیزه کاری ترکیبات لاستیکی

۱-۱-مقدمه.....	۱۴
۱-۲-تاریخچه ی صنعت لاستیک.....	۱۴
۱-۳-مواد مورد نیاز در آمیزه کاری.....	۱۵
۱-۳-۱-الاستومرها.....	۱۵
۱-۳-۱-۱-لاستیک طبیعی (NR).....	۱۶
۱-۳-۱-۲-لاستیک استایرن – بوتادین (SBR).....	۱۷
۱-۳-۱-۳-۱-ولکانش SBR.....	۱۷
۱-۳-۱-۳-۲-خواص آمیزه ها و ولکانه های SBR.....	۱۸
۱-۳-۱-۳-۲-شتاب دهنده ها.....	۱۸
۱-۳-۱-۳-۲-۱-تاریخچه ی شتاب دهنده های ولکانیزاسیون.....	۱۹
۱-۳-۱-۳-۲-۱-۱-انواع شتاب دهنده ها.....	۱۹
۱-۳-۳-۳-گوگرد.....	۲۲
۱-۳-۴-نرم کننده ها.....	۲۳
۱-۳-۵-پرکننده ها.....	۲۳
۱-۳-۶-کمک فرآیندها.....	۲۴
۱-۳-۷-فعال کننده ها.....	۲۴

۲۴-۱-۳-۸- کند کننده ها.....

۲۵-۱-۳-۹- آنتی اکسیدانتهها.....

فصل دوم: ولکانیزاسیون و مکانیسم های پخت گوگردی

۲۷-۱-۲- مقدمه.....

۲۷-۲- تعریف ولکانیزاسیون.....

۲۸-۲-۳- درجه ولکانیزاسیون یا دانسیته اتصالات عرضی.....

۲۸-۲-۴- مراحل ولکانیزاسیون.....

۳۰-۲-۵- اثر نوع ساختمان اتصال عرضی بر ویژگی های آمیزه ی ولکانیز شده.....

۳۰-۲-۶- منحنی رئومترى.....

۳۱-۲-۷- مکانیسم های پخت گوگردی.....

۳۱-۲-۷-۱- مدل های سینتیکی ابتدایی.....

۳۳-۲-۷-۲- مدل های سینتیکی مکانیسمی.....

۳۵-۲-۷-۳- مدل سینتیکی کوران.....

۳۶-۲-۷-۴- مدل سینتیکی فان.....

۳۸-۲-۷-۵- مدل های موازنه ی جمعیتی.....

۴۴-۲-۸- معادلات تعادل جمعیتی برای ولکانیزاسیون گوگردی.....

فصل سوم: الگوریتم ژنتیک

۵۳-۳-۱- الگوریتم ژنتیک.....

۵۳-۳-۲- مزایای الگوریتم ژنتیک.....

- ۳-۳- معایب الگوریتم ژنتیک ۵۴
- ۳-۴- واژگان الگوریتم ژنتیک ۵۴
- ۳-۵- روش های کدگذاری ۵۵
- ۳-۶- اعمال ژنتیک ۵۶
- ۳-۶-۱- عملگر تقاطع ۵۶
- ۳-۶-۲- عملگر جهش ۵۸
- ۳-۶-۳- تابع برازش (تابع هدف) ۶۰
- ۳-۶-۴- مکانیسم انتخاب ۶۱
- ۳-۷- مراحل اجرای الگوریتم ژنتیک ۶۲

فصل چهارم: بخش تجربی و محاسباتی

- ۴-۱- بخش تجربی ۶۶
- ۴-۱-۱- مواد، دستگاه ها و تجهیزات مورد استفاده ۶۶
- ۴-۱-۲- روش کار دستگاه ها ۶۷
- ۴-۱-۳- روش و شرایط تهیه ی نمونه ۶۸
- ۴-۱-۳-۱- نحوه ی به دست آوردن غلظت گوگرد و شتاب دهنده ۶۸
- ۴-۲- بخش محاسباتی ۶۹
- ۴-۲-۱- حل معادلات جفت شده ی غیر خطی به روش رانگ-کوتا ۶۹
- ۴-۲-۲- به دست آوردن ثابت های سرعت با استفاده از الگوریتم ژنتیک ۷۰

فصل پنجم: بحث و نتیجه گیری

- ۵-۱- نحوه ی تبدیل گشتاور به غلظت (چگالی) پیوندهای عرضی ۷۲
- ۵-۲- معادلات مدل کوران بدون تقریب حالت پایا ۷۲
- ۵-۲-۱- معادلات مدل کوران با تقریب حالت پایا ۷۴
- ۵-۳- تعیین ثوابت سرعت با استفاده از مدل کوران ۷۸
- ۵-۴- تعیین ثوابت برای چند نمونه به طور هم زمان ۸۰
- ۵-۴-۱- تعیین ثوابت برای نمونه های باشتاب دهنده ی یکسان ۸۱
- ۵-۴-۲- تعیین ثوابت برای نمونه های باگوگرد یکسان ۸۲
- ۵-۴-۳- تعیین ثوابت برای نمونه هایی باگوگردوشتاب دهنده ی متفاوت ۸۴
- ۵-۵- اثرگوگردبرنمودار پخت ۸۶
- ۵-۶- اثرشتاب دهنده برنمودار پخت ۹۰

پیوست ها

- پیوست ۱: برنامه ی مربوط به تابع my_fun ۹۵
- پیوست ۲: برنامه ی مربوط به تابع kinetic ۹۶
- پیوست ۳: برنامه ی مربوط به تابع MODEL ۹۷

مراجع

فهرست جداول

- جدول شماره ی ۴-۱- فرمولاسیون و مقدار مواد مورد استفاده برای تهیه ی ترکیب نهایی..... ۶۸
- جدول شماره ی ۴-۲- غلظت شتاب دهنده و گوگرد در آمیزه های مختلف..... ۶۹
- جدول شماره ی ۴-۳- شرایط اولیه ی اعمال شده برای اجرای الگوریتم ژنتیک..... ۷۰
- جدول شماره ی ۵-۱- ثوابت سرعت به دست آمده برای نمونه ی B5 در دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد..... ۷۳
- جدول شماره ی ۵-۲- مقایسه ی ثوابت محاسبه شده با ثوابت اصلی (دقیق) در اجراهای مختلف..... ۷۷
- جدول شماره ی ۵-۳- مقادیر ثوابت برای نمونه ی B1 در اجراهای مختلف..... ۷۸
- جدول شماره ی ۵-۴- ثوابت سرعت به دست آمده برای نمونه های مختلف در دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد..... ۷۹
- جدول شماره ی ۵-۵- ثوابت سرعت به دست آمده برای نمونه های مختلف در دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد..... ۷۹
- جدول شماره ی ۵-۶- ثوابت سرعت به دست آمده برای نمونه های مختلف در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد..... ۸۰
- جدول شماره ی ۵-۷- ثوابت سرعت حاصل از اجرای هم زمان برنامه برای نمونه های با شتاب دهنده ی یکسان در دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد..... ۸۱
- جدول شماره ی ۵-۸- ثوابت سرعت حاصل از اجرای هم زمان برنامه برای نمونه های با شتاب دهنده ی یکسان در دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد..... ۸۱
- جدول شماره ی ۵-۹- ثوابت سرعت حاصل از اجرای هم زمان برنامه برای نمونه های با شتاب دهنده ی یکسان در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد..... ۸۱
- جدول شماره ی ۵-۱۰- ثوابت سرعت حاصل از اجرای هم زمان برنامه برای نمونه های با گوگرد یکسان در دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد..... ۸۳

جدول شماره ی ۵-۱۱- ثوابت سرعت حاصل از اجرای هم زمان برنامه برای نمونه های باگوگرد یکسان در
دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد.....۸۳

جدول شماره ی ۵-۱۲- ثوابت سرعت حاصل از اجرای هم زمان برنامه برای نمونه های باگوگرد یکسان در
دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد.....۸۳

جدول شماره ی ۵-۱۳- ثوابت سرعت حاصل از اجرای هم زمان برنامه برای نمونه های باگوگرد وشتاب
دهنده ی متفاوت دردمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد.....۸۶

جدول شماره ی ۵-۱۴- ثوابت سرعت حاصل از اجرای هم زمان برنامه برای نمونه های باگوگرد وشتاب
دهنده ی متفاوت دردمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد.....۸۶

جدول شماره ی ۵-۱۵- ثوابت سرعت حاصل از اجرای هم زمان برنامه برای نمونه های باگوگرد وشتاب
دهنده ی متفاوت دردمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد.....۸۶

فهرست تصاویر

- شکل شماره ی ۱-۱- شتاب دهنده های آلی و نمایش انواع مختلف آن ها..... ۲۰
- شکل شماره ی ۱-۲- انواع شتاب دهنده ها و ساختار شیمیایی آن ها..... ۲۱
- شکل شماره ی ۱-۳- منحنی های ولکانیزاسیون برای انواع شتاب دهنده هادرلاستیک طبیعی..... ۲۱
- شکل شماره ی ۲-۱- تشکیل شبکه ی اتصالات عرضی..... ۲۹
- شکل شماره ی ۲-۲- شکل:منحنی گشتاور بر حسب زمان به دست آمده از دستگاه رئومتر..... ۳۲
- شکل شماره ی ۲-۳- مدل های سینتیکی تجربی برای سینتیک پخت..... ۳۳
- شکل شماره ی ۲-۴- شمای کلی مکانیسم ولکانیزاسیون شتاب داده شده ی گوگردی..... ۳۹
- شکل شماره ی ۲-۵- ساختارهای شیمیایی ممکن ایجادشده در شبکه نهایی اتصالات عرضی..... ۴۳
- شکل شماره ی ۲-۶- شمای کلی ولکانیزاسیون شتاب داده شده ی گوگردی..... ۴۴
- شکل شماره ی ۲-۷- واکنش ها و ثوابت سرعت به کاررفته برای مدل ۱ (اتصال گوگردی به صورت S_8)..... ۴۷
- شکل شماره ی ۲-۸- واکنش ها و ثوابت سرعت به کاررفته برای مدل ۲ (اتصال متوالی اتم های گوگرد)..... ۴۸
- شکل شماره ی ۲-۹- واکنش ها و ثوابت سرعت به کار رفته برای مدل ۳..... ۴۹
- شکل شماره ی ۳-۱- فلوچارت مراحل انجام الگوریتم ژنتیک..... ۶۴
- شکل شماره ی ۵-۱- محاسبه ی غاظت کراسلینک ها با استفاده از: (A) حل معادلات بدون تقریب حالت پایا (B) تقریب حالت پایا (C) معادله ی تقریبی کوران (۱-۲) (D) معادلات بدون تقریب با فرض $k_4 \gg k_3$ و $k_3 \gg k_2$ ۷۴
- شکل شماره ی ۵-۲- نمودارهای حاصل از حل معادلات دیفرانسیلی (۱) با تقریب حالت پایا (۲) بدون تقریب حالت پایا..... ۷۶

- شکل شماره ی ۵-۳- مقایسه ی داده های تجربی با مقادیر محاسبه شده برای نمونه های مختلف در دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد..... ۷۸
- شکل شماره ی ۵-۴- مقایسه ی داده های تجربی با مقادیر محاسبه شد برای نمونه های مختلف در دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد با غلظت یکسانی از شتاب دهنده ($34/01 \text{ mol/m}^3$)..... ۸۲
- شکل شماره ی ۵-۵- مقایسه ی داده های تجربی با مقادیر محاسبه شده برای نمونه های مختلف در دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد با غلظت یکسانی از گوگرد ($91/7 \text{ mol/m}^3$)..... ۸۴
- شکل شماره ی ۵-۶- مقایسه ی داده های تجربی با مقادیر محاسبه شده برای نمونه های مختلف در دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد با غلظت های متفاوت از گوگرد و شتاب دهنده..... ۸۵
- شکل شماره ی ۵-۷- اثر گوگرد بر منحنی رئومتر- غلظت اولیه ی شتاب دهنده $6/22$ مول بر متر مکعب است..... ۸۷
- شکل شماره ی ۵-۸- نمودار سرعت متوسط پخت بر حسب غلظت گوگرد..... ۸۷
- شکل شماره ی ۵-۹- نمودار تغییرات اختلاف ماکزیمم گشتاور و مینیمم گشتاور بر حسب گوگرد..... ۸۸
- شکل شماره ی ۵-۱۰- نمودار تغییرات سرعت بازگشت بر حسب غلظت گوگرد..... ۸۹
- شکل شماره ی ۵-۱۱- اثر شتاب دهنده بر منحنی رئومتر- غلظت اولیه ی گوگرد $91/70$ مول بر متر مکعب است..... ۹۰
- شکل شماره ی ۵-۱۲- نمودار سرعت متوسط پخت بر حسب شتاب دهنده..... ۹۱
- شکل شماره ی ۵-۱۳- نمودار تغییرات اختلاف ماکزیمم گشتاور و مینیمم گشتاور بر حسب شتاب دهنده..... ۹۲
- شکل شماره ی ۵-۱۴- نمودار تغییرات سرعت بازگشت بر حسب غلظت شتاب دهنده..... ۹۳

ABBREVIATIONS

MBS	2-morpholinothiobenzothiazole
MBT	2-mercaptobenzothiazoles
MBTS	2,2-dithiobenzothiazole
TMTD	Tetramethyl thiuram disulfide
CTP	N-(cyclohexylthio) phthalimide
Bt	Benzothiazole group
A _x	Accelerator polysulfides or Zn-accelerator complexes
B _x	Active crosslink precursor
B [*] _x	Activated form of the crosslink precursor
Vu _x	Crosslink
D _x	Dead end (main chain modifications, cyclic sulfides of length x)
E _x	Accelerator-terminated polysulfidic radical
B ₀	Inactive crosslink precursor
S ₈	Elemental sulfur
ODR	Oscillating Disc Rheometer
phr	Parts Per Hundred of Rubber
GA	Genetic Algorithm
PBE _s	Population Balance Equations
Min	Minute
ASTM	American Society for Testing and Materials

فصل اول:

آمیزه کاری ترکیبات

لاستیکی

کائوچو مشتق شده از کلمه سرخپوستی کائو به معنی اشک و اچو به معنی درخت می باشد و بنابراین معنی لغوی آن اشک درخت یا درخت گریان است. این ماده که در واقع پلی ایزوپرن بازیافت شده از شیر درخت هوای برزیلی^۱ است. اولین ماده لاستیکی است که بشر موفق به استفاده از آن گردیده است. هر چند می توان آن را از قریب به ۵۰ نوع درخت، بوته و انواع رستنی های دیگر نیز به دست آورد. در سال ۱۷۷۰ میلادی شیمیدان انگلیسی به نام پریستلی^۲ برای این ماده که جهت پاک کردن نوشته های مدادی به کار می رفت نام "رابر"^۳ را پیشنهاد کرد که بعدها در زبان انگلیسی نام عمومی برای این گونه مواد و پلیمرهای الاستومری گردید. [۲۱]

۱-۲-تاریخچه ی صنعت لاستیک

اکثر مردم فکر می کنند که صنعت لاستیک یک پدیده ی قرن بیستم است که شروع اولیه و ابتدایی آن به قرن نوزدهم باز می گردد. اما حقیقتاً استفاده ی بشر یا به عبارتی دانش وی از لاستیک به ابتدای تاریخ مدون بشریت و یا حتی زمان های پیش از آن بر می گردد.

تولیدات لاستیکی از انواع کائوچوهای طبیعی (NR)^۴ و مصنوعی (SR)^۵ تشکیل می شود. ولی اولین ماده ی شناخته شده به عنوان کائوچو، پلی ایزوپرن باز یافت شده از شیر درخت هوای برزیلی^۶ است. امروزه در مقایسه با کائوچوهای تولید شده به روش مصنوعی، این ماده به عنوان کائوچوی طبیعی شناخته می شود. بسیاری از درخت ها و حتی بوته ها هستند که شیر ای شبیه به شیر تولید می کنند که لاتکس نامیده می شود. لاتکس شامل یک محلول کلوئیدی از کائوچوی پخش شده در یک حلال مایع می باشد. مکانیسم سنتز طبیعی^۷ کائوچو به طور کامل درک نشده است. [۳]

در سال ۱۸۷۱ سنگواره هایی از لاستیک که عمر آن ها را نمی توان تخمین زد در معادن کاستلتون واقع در دربی شایر انگلستان کشف شد. این مواد به صورت قیرطبیعی سیاه رنگ و قابل تراکم و حتی الاستیک که تاحدی به چرم کهنه شباهت داشتند، با آزمایش، لاستیکی بودن آن ها واقعاً مورد تایید قرار گرفت. در سال ۱۸۳۹ چارلز گودیر کشف نمود که کائوچوی حرارت داده شده به همراه گوگرد محصولی می دهد که به مراتب برتر از کائوچوی اولیه بوده و نسبت به تغییرات دما نیز حساس نمی باشد. نام کائوچو از زبان سرخپوستان آمریکای جنوبی مشتق گردیده است. این واژه ها و پاره ای دیگر با همین مفهوم در زبان های

^۱ Hevea Brasiliensis

^۲ Pristly

^۳ Rubber

^۴ Natural Rubber

^۵ Synthetic Rubber

دیگر نیز به معنای لاستیک به کار می رود. در زبان انگلیسی رابر و در زبان آلمانی برای لاستیک خام واژه ی کائوچوک و برای ترکیب لاستیکی پخت شده واژه ی گامی^۴ به کار می رود.[۴]

۱-۳- مواد مورد نیاز در آمیزه کاری

هدف نهایی از پخت لاستیک در واقع ایجاد اتصالات عرضی در بین شبکه پلیمری الاستومر موجود در ترکیب لاستیکی می باشد. به نحوی که لاستیک پخت شده از حالت ترمو پلاستیک به حالت ترمو الاستیک در آمده و در نتیجه پایداری آن در برابر عوامل مخرب محیطی افزایش یابد. برای رسیدن به شرایط مطلوب در ترکیب نهایی علاوه بر الاستومر و ترکیب ایجاد کننده اتصال عرضی، باید از یک سری مواد دیگر نیز در فرآیند پخت استفاده کرد، که همه این مواد قبل از انجام فرآیند پخت با هم ترکیب می شوند. به نحوه ترکیب این مواد آمیزه کاری می گویند. ترکیبات به کار رفته در آمیزه کاری لاستیک شامل الاستومرها، شتاب دهنده ها، پرکننده ها، نرم کننده ها، فعال کننده ها، کند کننده ها، آنتی اکسیدانته‌ها، کمک فرآیندها و عوامل ولکانیزاسیون (مانند گوگرد و...) می باشد.

۱-۳-۱- الاستومرها

جزء اصلی و پایه ی همه ی آمیزه های لاستیکی بوده و نوع آن براساس خواص مورد نظر برای محصول نهایی انتخاب می شود. تعدادی از الاستومرهای مهم را می توان به صورت زیر ذکر کرد:

- ۱) لاستیک طبیعی (NR)
- ۲) لاستیک پلی بوتادین (BR)
- ۳) لاستیک استایرن - بوتادین (SBR)
- ۴) لاستیک سنتزی پلی ایزوپرن (IR)
- ۵) لاستیک اتیلن - پروپیلن (EPR)
- ۶) لاستیک آکریلو نیتریل - بوتادین (NBR)
- ۷) لاستیک پلی اتیلن کلرو سلفونه شده (CSM)
- ۸) لاستیک اپی کلریدرین (ECO و CO)
- ۹) لاستیک کلرو بوتیل (CIIR)
- ۱۰) لاستیک کلروپرن (CR)
- ۱۱) لاستیک بوتیل (IIR)
- ۱۲) لاستیک فلئورو کربن

^۴ Gummi

۱۳) لاستیک سیلیکون

۱۴) لاستیک های پلی سولفاید

به عنوان نمونه الاستومرهای NR و SBR که جزء مهمترین و پرمصرف ترین الاستومرها هستند را مورد بررسی قرار می دهیم.

۱-۱-۳-۱- لاستیک طبیعی (NR)

کائوچوی طبیعی (پلی ایزوپرن) به صورت لاتکس از درخت هوا تهیه می شود و مخلوطی از ۴ ایزومر می باشد. انعطاف پذیری و جهندگی زیاد این الاستومر به واسطه ایزومر ۱ و ۴-سیس می باشد که ۹۵٪ ترکیب کائوچوی طبیعی را تشکیل می دهد. ساختار ترانس این ترکیب به دلیل تقارن ساختمانی و قابلیت بلوری شدن و همچنین ایزومرهای ۱ و ۲ و نیز ۳ و ۴ این ترکیب به دلیل ممانعت فضایی که بر سر راه تغییر شکل زنجیر ایجاد می کنند، از انعطاف پذیری لاستیک می کاهند. [۶ و ۵] همچنین چسبندگی مناسب این الاستومر در هنگام اختلاط با غلتک سبب افزایش راندمان اختلاط می شود. به دلیل خطی بودن بالای کائوچوی طبیعی، این کائوچو پس از پخت جهندگی بالا و پسماند حرارتی کمی دارد و لذا کائوچوی مناسبی برای مقاصد ضربه گیری می باشد. [۷ و ۸] دمای انتقال شیشه ای^۵ (Tg) برای این کائوچو حدود ۷۰°C- است، لذا از انعطاف پذیری مناسب و مقاومت سایشی بالایی برخوردار است و در دماهای بسیار پایین نیز انعطاف پذیری خود را حفظ می کند. کائوچوی طبیعی این قابلیت را دارد که در اثر اعمال تنش - کرنش حالت بلوری پیدا کند و لذا از مقاومت بالایی در مقابل پارگی^۶ برخوردار است. این الاستومر در صورتی که بدون دوده و با استفاده از پرکننده های دیگر مورد استفاده قرار گیرد خاصیت عایق الکتریکی را به خوبی از خود نشان می دهد.

علی رغم تمام این ویژگی های مثبت، این ترکیب دارای معایبی است که استفاده از آن را با محدودیت مواجه می سازد. به طور مثال وجود تعداد زیادی پیوند غیر اشباع در ساختار این پلیمر سبب می شود که این پلیمر از مقاومت کمی در برابر حمله اوزون برخوردار باشد. اوزون سبب تخریب پیوندهای دوگانه شده و از همان محل سبب شکست زنجیر و افت شدید خواص مکانیکی و فیزیکی محصول می شود. [۹ و ۱۰] از طرفی وجود این پیوندهای دوگانه سبب افت مقاومت حرارتی قطعات تولید شده از این کائوچو می شود. عیب دیگر این کائوچو این است که نمی توان از آن در تهیه ی قطعاتی که در تماس با مواد شیمیایی اعم از اسیدها و بازها و مشتقات نفتی هستند استفاده نمود، مگر این که مواد فوق با غلظت کم در مجاورت کائوچو قرار گیرند. [۱۱ و ۱۲] کائوچو با درصد بالای ایزومر ترانس را گوتا پرچا و بالاتا^۷ می نامند که به دلیل سختی

^۶ Glass transition temperature

^۷ Tear Resistance

^۸ Gutta-percha and Balata

زیاد در تولید توپ گلف و اعضای مصنوعی بدن مورد استفاده قرار می گیرد. از دیگر انواع کائوچوهای طبیعی می توان به گواپول^۹، و فیکوس الاستیکا^{۱۰} اشاره نمود.

۱-۳-۱-۲-لاستیک استایرن - بوتادین^{۱۱}

اگر بخواهیم الاستومری را همه منظوره بنامیم، احتمالاً SBR در مقایسه با سایر الاستومرها به این تعریف نزدیک تر است. این الاستومر امروزه در دنیا بالاترین میزان مصرف را دارا بوده و در مقایسه با سایر الاستومرها نسبتاً ارزان است. این ترکیب به طور معمول ۲۳٪ پیوند کربنی استایرنی دارد، ولی میزان آن می تواند بین ۲۰ تا ۴۰ درصد متغیر باشد. [۱۳ و ۱۴] هر چه میزان استایرن بیشتر باشد، خاصیت ارتجاعی ترکیب کاهش می یابد. SBR به تنهایی استحکام کششی ضعیفی دارد. با این وجود وقتی با دوده و روغن به طور مؤثر آمیزه کاری شود خواص فیزیکی آن بسیار بهبود می یابد.

SBR بیشتر از طریق فرآیند امولسیون و مقداری نیز از طریق فرآیند محلول به دست می آید. اساساً دو نوع فرآیند امولسیونی برای SBR وجود دارد که با عناوین داغ و سرد مشخص می شوند. SBR داغ با پلیمریزاسیون امولسیون رادیکال آزاد در 50°C به دست می آید در صورتی که نوع سرد آن از پلیمریزاسیون امولسیون در 5°C و با استفاده از یک سیستم شروع کننده رادیکال آزاد بسیار فعال حاصل می شود. SBR سرد مقاومت سایشی و پارگی بهتر و نیز استحکام کششی و مدول بالاتری از SBR داغ نشان می دهد

۱-۳-۱-۲-۱-ولکانش SBR

همه ی انواع لاستیک SBR با همان عوامل پخت لاستیک طبیعی ولکانیده می شوند. مقادیر گوگرد افزوده شده تا حدودی کمتر از لاستیک طبیعی است و در آمیزه های تاثیر مقدار آن به صورت زیر است:

لاستیک	مقدار گوگرد (phr)
طبیعی (NR)	۱/۷۵ تا ۲/۷۵
استایرن-بوتادین (SBR)	۱/۵ تا ۲

^۹ Guayule

^{۱۰} Ficus Elastica

^{۱۱} Styrene-Butadiene Rubber

مقادیر بهینه ی گوگرد به طور تجربی حاصل شده است. دیگر اینکه همبسطار های SBR در مقایسه با NR از طریق گوگرد تصفیه شده یا در حضور شتاب دهنده کند تر انجام می شود و زمان برستگی نیز طولانی تر است. یعنی آمیزه های آن در مقابل برستگی مقاومترند. بنابراین در مقایسه با لاستیک طبیعی شتاب دهنده های مؤثرتر با ترکیبی از شتاب دهنده ها به آمیزه های SBR افزوده می گردد و مقدار شتاب دهنده ها هم کمی بیشتر است. نسبت شتاب دهنده به گوگرد در مورد آمیزه های SBR معمولاً بیشتر از آمیزه های NR است. مقدار گوگرد کمتر مقاومت گرمایی بهتری می دهد. برخلاف NR در مورد ولکانیزاسیون آمیزه های SBR پدیده ی برگشت^{۱۱} رخ نمی دهد و در برخی موارد اثر عکس نیز رخ می دهد، یعنی افزایش آهسته در مدول در ولکانش های بلند مدت (مدول رو به رشد).

۱-۳-۲-۲-۲-۱-۳-۱-۲-۲-۱-۳-۱ خواص آمیزه ها و ولکانه های SBR

ترکیب آمیزه های SBR مشابه دیگر لاستیک های هیدروکربنی سیر شده است. به طور عمده دوده ی کوره ای به آمیزه ی آج اضافه می شود و میزان نرم کننده ها عموماً کمی بیشتر از لاستیک طبیعی است. انواع جدید SBR به راحتی اختلاط و روزن رانی می شوند. اما چسبندگی ساختمانی کمتر، کماکان نقطه ضعف اصلی آمیزه های آن است. در مقایسه با لاستیک طبیعی انواع SBR در یک آمیزه ی نوع آج خواص زیر را دارند:

۱- مقاومت فرسایشی بهتر تحت شرایط وخیم

۲- مقاومت زمان بندی بهتر به ویژه در دمای بالای $70^{\circ}C$

۳- مقاومت بیشتر به آغاز ترک و رشد آن

۴- مقاومت در برابر خستگی در کرنش های کوچک دوره ای

از معایب آن نسبت به لاستیک طبیعی می توان از:

۱- مقاومت کمتر در مقابل رشد ترک و خستگی در کرنش های بزرگتر

۲- استحکام پارگی کمتر

۳- برگشت پذیری کمتر

۴- اتلاف پسماند بالاتر و گرما اندوزی بیشتر در تغییر شکل دوره ای

نام برد. [۱۵]

۱-۳-۲-۳-۱-۲-۳-۱-۲-۳-۱ شتاب دهنده ها [۱۶]

ولکانیزاسیون گوگردی الاستومر های طبیعی و سنتزی با افزودن گوگرد به الاستومر و حرارت انجام می شود. ولکانیزاسون NR و SBR با گوگرد بسیار کند است. مگر این که از یک شتاب دهنده آلی استفاده

۱۱ Reversion

شود. یک شتاب دهنده ی آلی ولکانیزاسیون را سرعت می بخشد و واکنش در زمان کوتاه تری کامل می گردد. تا سال ۱۹۰۶ که هنوز شتاب دهنده های آلی کشف نشده بودند از شتاب دهنده های معدنی استفاده می شد. اما زمان واکنش خیلی طولانی و خواص محصول ضعیف بود. با کشف شتاب دهنده های آلی امکان بهبود خواص لاستیک و کاهش زمان پخت^{۱۲} فراهم گردید و باعث شد کیفیت بهتری در مقایسه با شتاب دهنده های معدنی در یک زمان پخت بهینه به دست آید. امروزه اصطلاح شتاب دهنده به شتاب دهنده های آلی اطلاق می گردد. هدف از استفاده از شتاب دهنده ها تنظیم سرعت پخت و بهبود خواص محصول است. شتاب دهنده ها ممکن است به صورت تنهایی و یا چند تایی استفاده شوند.

۱-۳-۲-۱- تاریخچه ی شتاب دهنده های ولکانیزاسیون

قبل از توسعه ی شتاب دهنده های آلی اکسید های فلزاتی از قبیل کلسیم و منیزیم و روی استفاده می شد. استفاده از این قبیل اکسید های فلزی به دلیل زمان طولانی واکنش اقتصادی نبود. با توسعه ی شتاب دهنده های آلی فقط تعداد کمی از شتاب دهنده های معدنی به صورت کاربردی باقی ماندند، آن هم به عنوان فعال کننده ی شتاب دهنده. شتاب دهنده های آلی هنگامی کشف شدند، که در سال ۱۹۰۶ جی.انسلاگراز ایالات متحده متوجه اثر شتاب دهندگی آنیلین در ولکانیزاسیون شد. انسلاگر تیوکربانیلید را کشف کرد که از واکنش آنیلین با کربن دی سولفید به دست می آمد. در سال ۱۹۱۲ شرکت بایر پارا پآمینو اتیل آنیلین را به عنوان اولین شتاب دهنده ی آلی سنتز کرد. در سال های ۱۹۱۸ تا ۱۹۲۱ بسیاری از شتاب دهنده ها کشف و توسعه یافتند. نمک های فلزی دی تیو کاربامات ها ، تیورام دی سولفید، دی فنیل گوانیدین (DPG)، ۲-مرکاپتو بنزو تیازول (MBT)، مرکاپتو بنزو تیازول دی سولفید (MBTS)، شتاب دهنده های سولفونامیدی توسط شرکت بایر در سال ۱۹۳۲ کشف شد. [۱۷]

۱-۳-۲-۱- انواع شتاب دهنده ها

انواع شتاب دهنده ها بر اساس ساختار شیمیایی آن ها در شکل شماره ی (۱-۲) نشان داده شده اند. نام های اختصاری هر کدام در جدول شماره ی (۱-۱) آمده است. همچنین در شکل شماره ی (۱-۳) منحنی های پخت مربوط به NR در حضور هر گروه از شتاب دهنده ها نشان داده شده است.

۱- شتاب دهنده های آلدئید آمونیاک

این شتاب دهنده ها شامل هگزا متیلن تترآمین (H) هستند. اگر به تنهایی استفاده شوند، سرعت پخت کمی را باعث می شوند. این شتاب دهنده ها به عنوان شتاب دهنده ی ثانویه به کار می روند.

۲- شتاب دهنده های آلدئید آمین

این شتاب دهنده ها شامل بوتیر آلدئید آنیلین چگال بوده و مایع قرمز-قهوه ای هستند و محصول ولکانیز شده را رنگین می کنند. این شتاب دهنده ها نیز شتاب دهنده ی ثانویه محسوب می شوند.

Type	JIS abbreviation	Chemical constituent
Aldehyde ammonia	H	Hexamethylenetetramine
Aldehyde amine	BAA	Butyraldehyde-aniline condensate
Guanidine	DPG	Diphenylguanidine
Thiourea	EU	Ethylenethiourea
Thiazole	MBT	2-Mercaptobenzothiazole
Sulphenamide	CBS	N-Cyclohexylbenzothiazole-2-sulphenamide
Thiuram	TMTD	Tetramethylthiuram disulphide
Dithiocarbamate	ZnMDC	Zinc dimethyldithiocarbamate
Xanthate	ZIX	Zinc isopropylxanthate

شکل شماره ی ۱-۳- شتاب دهنده های آلی ونمایش انواع مختلف آن ها

۳- شتاب دهنده های تیواوره

شتاب دهنده های تیواوره اساساً برای الاستومرهای کلروپرن به کار می روند. اگر به تنهایی برای ولکانیزاسیون NR به کار روند میزان پخت پایین و زمان اسکورچ زیادی را باعث خواهند شد.

۴- شتاب دهنده های گوانیدین

ولکانیزاسیون در حضور این شتاب دهنده ها کند است. محصول ولکانیزاسیون سخت بوده و مدول سختی بالایی دارد. از طرف دیگر مستعد پارگی بوده، مقاومت زمان بندی^{۱۳} [۱۸]ضعیفی دارد. شتاب دهنده های گوانیدین به عنوان شتاب دهنده ی نوع دوم در ترکیب با تیزول ها وسولفونامیدها به کار می روند. محصول ولکانیزاسیون بی رنگ بوده ومزه ی تندی دارد.

^{۱۳}Age resistance