

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



شهرودشگاه پلیمر و تروشیمی ایران

پژوهشکده‌ی فرآیند

تهیه و بررسی اثر عوامل جفت کننده و اصلاح کننده‌ی سطحی روی ریزساختار
نانو کامپوزیت SBR latex-MWCNT

**Preparation and Investigation of the Effect of Coupling Agents
and Surface Modifiers on the Microstructure of SBR latex-
MWCNT Nanocomposite**

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی علوم و تکنولوژی پلیمر

محمد علیمردانی

اساتید راهنما:

دکتر غلامرضا بخشنده

دکتر فرود عباسی سورکی

تابستان ۱۳۹۱



پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

بسمه تعالی

صور تجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

بدینوسیله گواهی می‌شود آقای محمد علیمردانی دانشجوی کارشناسی ارشد رشته علوم و تکنولوژی پلیمر ورودی سال ۱۳۸۹ در تاریخ ۱۳۹۱/۰۶/۲۵ از پایان نامه خود با عنوان: تهیه و بررسی اثر عوامل جفت کننده و اصلاح کننده‌های سطحی روی ریز ساختار نانو کامپوزیت SBR latex/MWCNT

دفاع نمود. با اخذ نمره به عدد ۲۰

به حروف بیست و نام

الف: درجه عالی	<input type="checkbox"/>	نمره ۲۰-۱۹	ب: درجه بسیار خوب	<input type="checkbox"/>	نمره ۱۸-۱۸/۹۹
ج: درجه خوب	<input type="checkbox"/>	نمره ۱۶/۵ - ۱۷/۹۹	د: قابل قبول	<input type="checkbox"/>	نمره ۱۵-۱۶/۵
ه: غیر قابل قبول	<input type="checkbox"/>				

اعضای هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- اساتید راهنما	دکتر غلامرضا بخشنده	استاد	
	دکتر فرود عباسی سورکی	استادیار	
۲- اساتید مشاور	----	----	
۲- استاد ممتحن خارجی	دکتر هرمز اسلامی	استادیار	
۳- استاد ممتحن داخلی	دکتر محمد کرابی	دانشیار	
۴- نماینده کمیته تحصیلات تکمیلی	دکتر مرتضی احسانی	دانشیار	

مدیر امور پژوهشی و تحصیلات تکمیلی

F۱۴-۲۰/۰۰

۱۳۹۱/۰۶/۲۵

شکر و قدردانی

قلم را آن زبان نبود که سرعشق کوید باز...

خدا را شکر میگویم که بار دیگر توفیق داد تا در نهایت سلامتی و آرامش بتوانم اندیشیدن را با موزم و قدمی در راه علم و دانش بردارم. این پایان نامه را به عزیزترین عزیزانم، بزرگترین معلمم، پدرم که بی نیازم آموخت و مادرم که عشق و محبت را، به آنان که در تمامی بحظات زندگی، یار و یاورم بوده و از زحمات و دعاهای ایشان، منیر زندگی ام، هموار شده، تقدیر می کنم و از خدای منان سلامتی و عاقبت به خیری برای آنها مسئلت دارم. بر خود لازم می دانم از تمام کسانی که در خصوص موضوع این نوشتار قلم زده اند شکر نمایم. از زحمات استاد محترم جناب آقای پروفیسور دکتر خشنده که علم و تجربه بی ایشان را هکشتای بسیاری از مشکلات من بود نهایت شکر و قدردانی را دارم. همچنین از لطف، بزرگواری، صبر و درایت استاد گرامی جناب آقای دکتر عباسی نهایت سپاس را دارم و امیدوارم بتوانم گوشه ای از زحمات این عزیزان را جبران نمایم. همچنین از دوستان باصفا و مهربانم؛ حسین عابری مقدم، مجتبی نظری، جناب رضوانیا، محمد احمدی، رسول نصیرزاده، علی قریه، حسین قانیان، نوید مهنام، حامد دانمی، عباس محمدی، محمود صانعی و سعید ترابی که لحظه های شاد و لبخند از صدراقتی را باها هم تجربه کردیم سپاسگزارم و آرزوی سربلندی و پیروزی برای همه ی آنها دارم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع
این پایاننامه (رساله) متعلق به پژوهشگاه
پلیمر و پتروشیمی ایران می باشد

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۱	فصل اول : مقدمه
۱-۱	۱-۱-۱. لاتکس: تعریف، شیمی، فرآیند
۳	۱-۱-۱. لاتکسهای کربوکسیله
۵	۱-۱-۲. لاتکس استایرن بوتادی ان کربوکسیله (XSBR)
۷	۱-۲-۱. لاستیک استایرن بوتادی ان (SBR)
۱۰	۱-۳-۱. نانولوله های کربنی
۱۰	۱-۳-۱. معرفی
۱۱	۱-۳-۲. روشهای تهیه
۱۲	۱-۳-۳. ساختار و انواع
۱۳	۱-۳-۴. خواص
۱۴	۱-۳-۵. محدودیت ها
۱۶	۱-۳-۶. بهبود پخش نانولوله های کربن در ماتریسهای پلیمری
۲۳	۱-۳-۷. کاربرد نانولوله های کربن
۲۳	۱-۴-۱. برهمکنش های لاستیک و پرکننده
۲۴	۱-۴-۱. برهمکنش ماتریس پلیمری و نانولوله های کربنی
۲۶	۱-۵-۱. نانو کامپوزیت
۲۶	۱-۵-۱. تعریف نانو کامپوزیت
۲۷	۱-۵-۲. کاربردها، مزایا و معایب نانو کامپوزیتها
۲۸	۱-۵-۳. روشهای تهیه ی نانو کامپوزیت
۳۲	۱-۶. استفاده از فناوری نانو در افزایش کارایی لاستیک
۳۳	فصل دوم : مروری بر کارهای گذشته
۳۳	۱-۲. تهیه ی نانو کامپوزیت لاتکس استایرن بوتادی ان کربوکسیله
۳۴	۲-۲. کامپوزیت های تهیه شده از لاتکس های کربوکسیله مشابه
۳۵	۲-۳. نانو کامپوزیت های تهیه شده با نانولوله ی کربنی
۳۹	۲-۴. ارزیابی پخش نانو ذرات با استفاده از خواص رئولوژیکی و مکانیکی

۴۹.....	۵-۲. خواص الکتریکی.....
۵۴.....	۶-۲. نکات قابل بحث.....
۵۵.....	فصل سوم: تجربی
۵۵.....	۱-۳. مواد.....
۵۶.....	۲-۳. تهیه نانو کامپوزیت.....
۵۸.....	۳-۳. تجهیزات و دستگاه ها.....
۵۸.....	۱-۳-۳. آسیاب گلوله ای.....
۵۸.....	۲-۳-۲. دستگاه RPA.....
۵۹.....	۳-۳-۳. آزمون طیف سنجی مادون قرمز.....
۵۹.....	۴-۳-۳. میکروسکپ الکترونی پویشی (SEM).....
۶۰.....	فصل چهارم: نتایج و بحث
۶۰.....	۱-۴. بررسی امکان پذیری استفاده از روش آسیاب گلوله‌ای.....
۶۲.....	۲-۴. بهینه کردن زمان آسیاب.....
۶۵.....	۳-۴. خواص رئولوژیکی کامپوزیت.....
۶۷.....	۴-۴. اثر عامل دار بودن نانولوله های کربن روی خواص رئولوژیکی کامپوزیت.....
۷۰.....	۵-۴. میکروسکپی الکترونی پویشی (SEM).....
۷۲.....	۶-۴. آزمون رهایی از تنش.....
۷۹.....	۱-۴-۶. مدل سازی رفتار آسودگی از تنش.....
۸۲.....	۷-۴. بررسی بهبود پذیری برهمکنش پلیمر-نانوذره.....
۸۷.....	فصل پنجم: نتیجه گیری
۸۸.....	پیشنهادات جهت ادامه ی کار.....
۸۹.....	مراجع.....

فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱: ساختار شیمیایی چند نمونه از اسیدها غیراشباع مورد استفاده در ساخت لاتکسهای کربوکسیله..... ۳
- شکل ۱-۲: واکنش پخت لاتکس های کربوکسیله با استفاده از رزین اپوکسی..... ۴
- شکل ۱-۳: واکنش پخت لاتکس های کربوکسیله با استفاده از دی آمین..... ۵
- شکل ۱-۴: ساختار شیمیایی لاستیک استایرن بوتادی ان کربوکسیله..... ۵
- شکل ۱-۵: چند نمونه از کاربردهای لاتکس XSBR در صنعت چاپ، دستکش و سیمان..... ۷
- شکل ۱-۶: چگونگی شکل گیری آرایش های متفاوت شش ضلعی کربن در نانولوله..... ۱۲
- شکل ۱-۷: تصویر SEM نانولوله های کربن به صورت کلاف های در هم پیچیده [۱۵]..... ۱۷
- شکل ۱-۸: حمام فراصوت مورد استفاده در پخش نانولوله ی کربن..... ۱۷
- شکل ۱-۹: آسیاب گلوله ای صنعتی..... ۱۸
- شکل ۱-۱۰: آسیاب های گلوله ای آزمایشگاهی [۱۵]..... ۱۹
- شکل ۱-۱۱: کلندر یا مخلوط کن سه غلطکی مورد استفاده برای پخش کردن نانولوله های کربنی..... ۲۱
- شکل ۱-۱۲: مراحل باز شدن نانولوله منفرد از دسته ی نانولوله ها با استفاده از امواج فراصوت و عوامل فعال سطحی..... ۲۵
- شکل ۱-۱۳: روش فرآوری محلولی نانو کامپوزیت های پلیمری..... ۲۹
- شکل ۱-۱۴: تصویری از تهیه نانو کامپوزیت به روش پلیمریزاسیون درجا [۹]..... ۳۰
- شکل ۱-۱۵: روش پلیمریزاسیون درجا در تهیه ی نانو کامپوزیت های پلیمری..... ۳۰
- شکل ۱-۲: برهمکنش های حاصل شده از XSBR با نانو ذره ی فعال..... ۳۴
- شکل ۲-۲: مقایسه ی برهمکنش های سطحی دوده با NBR و XNBR..... ۳۵
- شکل ۲-۳: طرح شماتیکی تهیه ی یک کامپوزیت با استفاده از تکنولوژی لاتکس و روش خشک کردن انجمادی [۴۴]..... ۳۶
- شکل ۲-۴: اثر میزان کرنش روی مقاومت الکتریکی کامپوزیت SBR-MWCNT [۴۶]..... ۳۷

- شکل ۲-۵. رفتار تنش- کرنش کامپوزیت های SBR-MWCN [۴۶]. ۳۸.....
- شکل ۲-۶. تغییرات ویسکوزیته (A) و مدول ذخیره ای (B) با فرکانس در کامپوزیت پلی کربنات- نانولوله ی کربن [۱۵]. ۴۱.....
- شکل ۲-۷. تغییرات مدول ذخیره ای با تغییر در درصد نانولوله ی کربن در بستر پلی کربنات [۱۵]. ۴۱.....
- شکل ۲-۸. تغییر در ویسکوزیته واقعی کامپوزیت های پلی دی متیل سیلوکسان با زمان اختلاط [۵۳]. ۴۲.....
- شکل ۲-۹. منحنی تنش- کرنش آلیاژی از لاستیک بوتادیان و لاستیک استایرن بوتادیان تقویت شده با نانولوله کربنی [۵۸]. ۴۶.....
- شکل ۲-۱۰. منحنی پخت کامپوزیت لاستیک استایرن بوتادیان تقویت شده با نانولوله کربنی و دوده [۴۵]. ۴۷.....
- شکل ۲-۱۱. تغییرات مدول ذخیره با دما برای لاستیک استایرن بوتادیان ۴۸.....
- شکل ۲-۱۲. افزایش مقدار پرکننده ی هادی و عبور از آستانه ی تراوایی [۱۵]. ۵۰.....
- شکل ۲-۱۳. میزان آستانه ی تراوایی برای پلیمر های مختلف [۱۵]. ۵۱.....
- شکل ۲-۱۴. مقاومت حجمی بر حسب میزان پرکننده برای کامپوزیت لاستیک استایرن بوتادیان تقویت شده با (الف) دوده و (ب) نانولوله [۴۶] ۵۲.....
- شکل ۲-۱۵. هدایت الکتریکی لاستیک های نیتریل بوتادیان و استایرن بوتادیان تقویت شده با نانولوله ی کربنی [۶۷]. ۵۳.....
- شکل ۲-۱۶. مدل الکتریکی شبکه ی نانولوله ی کربنی پخش شده در ماتریس پلیمر [۶۸]. ۵۳.....
- شکل ۲-۱۷. مکانیسم بهبود فرایند پخش نانولوله های کربن با استفاده از عامل فعال سطحی و عوامل جفت کننده [۶۹]. ۵۴.....
- شکل ۳-۱. دستگاه آسیاب گلوله ای مورد استفاده..... ۵۸.....
- شکل ۳-۲. دستگاه RPA (سمت چپ) و دای مربوطه (سمت راست) ۵۹.....
- شکل ۴-۱. اثر آسیاب کردن لاتکس SBR روی اندازه ی ذرات ۶۲.....
- شکل ۴-۲. اثر آسیاب کردن لاتکس XSBR روی اندازه ی ذرات..... ۶۳.....
- شکل ۴-۳. اثر استفاده از پایدار کننده روی اندازه ی ذرات لاتکس XSBR آسیاب شده ۶۳.....
- شکل ۴-۴. مدول ذخیره ای بر حسب تابعی از فرکانس برای کامپوزیت های تهیه شده در زمان های مختلف آسیاب..... ۶۴.....

- شکل ۴-۵. مدول ذخیره ای بر حسب تابعی از فرکانس برای کامپوزیت های تهیه شده در زمان های مختلف آسیاب.....۶۵
- شکل ۴-۶. مدول ذخیره ای بر حسب تابعی از فرکانس برای کامپوزیت های تهیه شده در غلظت های متفاوت از نانولوله ی کربن.....۶۶
- شکل ۴-۷. ویسکوزیته ی مرکب بر حسب تابعی از فرکانس.....۶۷
- شکل ۴-۸. مدول ذخیره ای بر حسب تابعی از فرکانس۶۸
- شکل ۴-۹. مکانیسم ارائه شده برای بررسی برهمکنش نانولوله ی کربنی عامل دار و لاتکس کربوکسیله.....۶۹
- شکل ۴-۱۰. طیف FTTR حاصل شده از کامپوزیت های تهیه شده با نانولوله ی کربنی عامل دار و بدون عامل.....۶۹
- شکل ۴-۱۱. مقایسه ی مدول ذخیره ای حاصل شده از اعمال ۱ درصد نانولوله ی عامل دار به لاتکس کربوکسیله و معمولی.....۷۰
- شکل ۴-۱۲. تصاویر SEM مربوط به نانولوله های کربنی.....۷۱
- شکل ۴-۱۳. رفتار آسودگی از تنش برای کامپوزیت های تهیه شده با نانولوله های کربنی عامل دار و بدون عامل.....۷۳
- شکل ۴-۱۴. رفتار آسودگی از تنش برای کامپوزیت های تهیه شده با غلظت های متفاوتی از نانولوله های کربنی بدون عامل.....۷۴
- شکل ۴-۱۵. نحوه ی اعمال کرنش های مرحله ای در الگوی مثبت- مثبت.....۷۶
- شکل ۴-۱۶. نحوه ی اعمال کرنش های مرحله ای در الگوی مثبت -منفی۷۶
- شکل ۴-۱۷. رفتار آسودگی از تنش حاصل شده برای الگوی اعمال کرنش مطابق شکل ۱۱۷۷
- شکل ۴-۱۸. رفتار آسودگی از تنش حاصل شده برای الگوی اعمال کرنش مطابق شکل ۱۲۷۷
- شکل ۴-۱۹. مقایسه رفتار آسودگی از تنش در مراحل دوم هر یک الگوی اعمال کرنش.....۷۸
- شکل ۴-۲۰. صورتبندی زنجیر های پلیمری در حالت آسایش (A) و تحت برش (B) [۷۶].....۷۸
- شکل ۴-۲۱. مدل ماکسول تشکیل شده از ترکیب سری فنر و دشت پات.....۷۹
- شکل ۴-۲۲. مدل سازی رفتار اسودگی از تنش کامپوزیت حاوی ۱ درصد نانولوله ی کربنی با استفاده از سری پرونی۸۱
- شکل ۴-۲۳. مدل سازی رفتار اسودگی از تنش کامپوزیت.....۸۱
- شکل ۴-۲۴. اثر زمان آسیاب ZnO روی مدول الاستیک کامپوزیت حاصله۸۳

- شکل ۴-۲۵. اثر حضور همزمان اکسید روی و نانولوله ی کربن روی مدول ذخیره ای کامپوزیت..... ۸۳
- شکل ۴-۲۶. مکانیسم عمل اثر گذاری اکسید روی بر بهبود برهمکنش پلیمر-نانوذره ۸۴
- شکل ۴-۲۷. ساختار شیمیایی EDC..... ۸۵
- شکل ۴-۲۸. مکانیسم ارائه شده برای توضیح نقش فعال کنندگی مشتقات EDC..... ۸۶
- شکل ۴-۲۹. اثر حضور EDC روی مدول ذخیره ای کامپوزیت..... ۸۶

فهرست جداول

- جدول ۱-۱. نسبت های فعالیت مونومرهای مختلف و محتمل در تهیه ی ترپلیمر XSBR [۱]..... ۶
- جدول ۱-۲. مقایسه خواص آلوتروپ های مختلف کربن [۱۵]..... ۴۵
- جدول ۱-۳. مقایسه ی روشهای مختلف مورد استفاده برای پخش نانولوله های کربنی [۱۵]..... ۲۱
- جدول ۲-۱. استحکام کششی (مگا پاسکال) و کرنش تا شکست لاستیک استایرن بوتادی ان تقویت نشده و تقویت شده ۴۹
- جدول ۳-۱. مشخصات لاتکس کربوکسیله ی خریداری شده..... ۵۶
- جدول ۳-۲. نوع و مقادیر مواد استفاده شده در تهیه ی نانو کامپوزیت ۵۷
- جدول ۴-۱. ثوابت بدست آمده برای المانهای ماکسول بعد از مدل سازی با سری پرونی..... ۸۰
- جدول ۴-۲. ثوابت بدست آمده برای المانهای ماکسول بعد از مدل سازی با سری پرونی..... ۸۰

چکیده

این مطالعه اختصاص به تهیه و بررسی ریز ساختاری نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از نانولوله‌های کربنی (MWCNT) و لاتکس استایرن بوتادی‌ان کربوکسیله (XSBR) دارد. بدین منظور از انواع بدون عامل و عامل دار (با گروه عاملی هیدروکسیل) نانولوله‌های کربنی و روش آسیاب گلوله‌ای برای پخش و وارد کردن نانولوله‌های کربنی در ماتریس پلیمری استفاده شد. پارامترهای رئولوژیکی مانند مدول ذخیره‌ای و ویسکوزیته، به همراه آزمون‌هایی چون آسودگی از تنش برای دنبال کردن چگونگی پخش نانوذرات به کار گرفته شد. همچنین طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) و تصاویر میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) برای تأیید نتایج، مورد استفاده قرار گرفت. در ادامه اثر عامل دار بودن نانولوله‌ی کربن روی بهبود برهمکنش آن با ماتریس پلیمری ارزیابی شد. همچنین فعال کننده‌های شیمیایی مانند اکسید روی (ZnO) و کربودی ایمید برای بهبود برهمکنش پلیمر-نانوذره مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که آزمون‌های رئولوژیکی و رهایی از تنش قابلیت ردیابی ریز ساختار نانوکامپوزیت به شکل بسیار مناسبی را داشته و لذا می‌توان با استفاده از این روشها با اطمینان بالا چگونگی پخش نانوذرات را در ماتریس پلیمری ارزیابی کرد. علاوه بر این، آزمون آسودگی از تنش با استفاده از دستگاه RPA، به صورت چند مرحله‌ای و به شکل جدیدی انجام شد و نتایج مفیدی از چگونگی انجام حرکات مولکولی در حضور نانوذرات حاصل شد. رفتار آسودگی از تنش با استفاده از سری پرونی مدل سازی شد و نتایج حاصل از آن نشان داد که ترکیب سه المانی مدل ماکسول می‌تواند این رفتار را به خوبی پیش‌بینی کند. بررسی طیف های FTIR نشان داد که حضور گروه عاملی کربوکسیل روی زنجیرهای پلیمر می‌تواند سبب ایجاد برهمکنش‌هایی از نوع هیدروژنی و استری با نانولوله‌های کربنی شود و از این طریق سبب بهبود نحوه‌ی پخش ذرات در ماتریس پلیمری شود. نتایج تصاویر میکروسکوپی حاکی از باز شدن تجمعات نانوذرات تا ابعاد ۸۵ نانومتر می‌باشد. نهایتاً خواص رئولوژیکی و طیف سنجی FTIR نشان داد که استفاده از اکسید روی به عنوان یک اسید لوئیس سبب بهبود واکنش گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل می‌شود. این در حالی است که استفاده از کربودی ایمید به دلیل بالا بودن شرایط pH لاتکس نمی‌تواند اثر چشمگیری در بهبود برهمکنش‌ها داشته باشد.

فصل اول : مقدمه

۱-۱. لاتکس: تعریف، شیمی، فرآیند

به یک پراکندگی کلونیدی از یک پلیمر (لاستیک یا پلاستیک) در یک محیط آبی، لاتکس گفته می‌شود [۱]. لاتکس‌ها را می‌توان به عنوان یک سیستم کلونیدی و دو فازي متشکل از یک فاز جامد پراکنده در یک فاز مایع یا محیط پراکندگی در نظر گرفت. فاز مایع یا محیط پراکندگی را فاز پیوسته و یا فاز آبی می‌نامند و فاز پراکندگی را فاز ناپیوسته یا گسسته می‌نامند که شامل واحدهای پلیمری عمدتاً در pH بازی و با بار الکتریکی منفی است. معمولاً ذرات پلیمری در لاتکس قطر کمتر از ۱ میکرون را دارند هر چند ممکن است تعداد کمی ذرات بزرگتر نیز وجود داشته باشد. بسیاری از آنها رنگ سفید شیرگونه ای دارند که از انکسار نور به وسیله ی ذرات و همچنین تفاوت در ضریب شکست بین فاز پیوسته و ذرات ناشی می‌شود. پایداری یک لاتکس پلیمری اساساً از حضور یک ماده‌ی فعال سطحی^۱ بین ذرات پلیمری و فاز آبی ناشی می‌شود. اکثریت لاتکس‌ها دارای بار منفی‌اند؛ زیرا ذرات پلیمری آنها بواسطه‌ی حضور عوامل فعال سطحی یک بار منفی حمل می‌کند. از انواع لاتکسها، می‌توان به لاستیک طبیعی، کوپلیمرهای استایرن بوتادی‌ان و آکریلونیتریل بوتادی‌ان، کلروپرن، وینیل کلرید، وینیل استات، پلی‌استایرن و... اشاره کرد [۱]. هر چند که کلمه

^۱Surfactant

ی لاتکس در نگاه اول تداعی کننده‌ی دستکش‌های لاتکسی است اما امروزه لاتکس‌ها به شکل بسیار گسترده‌ای در صنایع رنگ، نساجی، پوشش دهی، کاغذ، چسب و ... به کار می‌روند [۱]. آنها به طور معمول به محصولات تجاری مختلف اضافه می‌شوند تا سبب افزایش کارایی مواد از جمله دوام، مقاومت شیمیایی و پایداری ابعادی شوند.

از نقطه نظر شیمی ذکر این نکته حائز اهمیت است که در بین روشهای پلیمریزاسیون، پلیمریزاسیون امولسیون به روش با انعطاف‌پذیری بالا معروف است؛ چرا که خواص لاتکسها قابل تنظیم و تغییر متناسب با نوع کاربرد مورد نظر می‌باشد. در این روش انواع بسیار متفاوتی از مونومر، افزودنی و روش فرآیندی قابل استفاده می‌باشد که هر کدام منجر به خواص کاملاً طراحی شده‌ای از نظر اندازه‌ی ذرات، ریخت شناسی^۱ و وزن مولکولی می‌شود [۲]. در حالت کلی، در سایر روشهای پلیمریزاسیون یک رابطه‌ی عکس بین سرعت واکنش و جرم مولکولی وجود دارد و تعداد بالاتر رادیکال که برای بالا بردن سرعت پلیمریزاسیون مورد نیاز است به وزن مولکولی کمتری از پلیمر ختم می‌شود؛ این در حالی است که در پلیمریزاسیون امولسیون سرعت بسیارش و جرم مولکولی می‌تواند به طور همزمان بالا باشد که خود از جدا بودن رادیکال‌ها در مایسل‌های مختلف ناشی می‌شود [۲].

از طرف دیگر و از نقطه نظر روش فرآیندی، در تولید قطعات لاتکسی به طور عمده از فرایند غوطه‌ورسازی^۲ استفاده می‌شود. در این فرآیند، ابتدا باید لاتکس با افزودن مواد مناسبی به صورت آمیزه در آید؛ سپس قالبی در آمیزه تهیه شده برای مدت زمان معین و مناسب غوطه‌ور می‌شود تا لایه‌ای از آمیزه لاتکسی روی قالب قرار بگیرد. در ادامه قالب از آمیزه خارج می‌شود تا این لایه یا فیلم تشکیل شده خشک یا پخت گردد [۳]. قالب‌ها با توجه به نوع قطعه شکل‌های متفاوتی دارند و می‌توانند از جنس آلومینیومی، چینی یا سرامیکی باشند. فرآیند غوطه‌ورسازی در کاربردهای تجاری به سه روش انجام می‌شود که عبارت است از: غوطه‌ورسازی مستقیم، غوطه‌ورسازی انعقادی و غوطه‌ورسازی حساس به حرارت [۳]. در غوطه‌ورسازی مستقیم، قالب در آمیزه لاتکسی غوطه‌ور می‌گردد و پس از خروج سپس در هوای داغ پخت می‌گردد. ضخامت فیلم را می‌توان با تکرار عمل غوطه‌ورسازی زیاد کرد. روش غوطه‌ورسازی مستقیم مواقعی کاربرد دارد که ضخامت خیلی نازک مورد نظر باشد. روش غوطه‌ورسازی انعقادی بر این اصل بنا نهاده شده است که اکثر لاتکسها دارای بار الکتریکی می‌باشند و لذا هنگامی که در تماس با محلول‌های الکترولیت قرار می‌گیرند به طور خود به خودی و تغییر ناپذیر منعقد می‌شوند. بر این اساس، ابتدا قالب در یک محلول الکترولیت (حمام انعقاد) غوطه‌ور شده و سپس داخل آمیزه لاتکسی فرو برده می‌شود که در نتیجه این عمل،

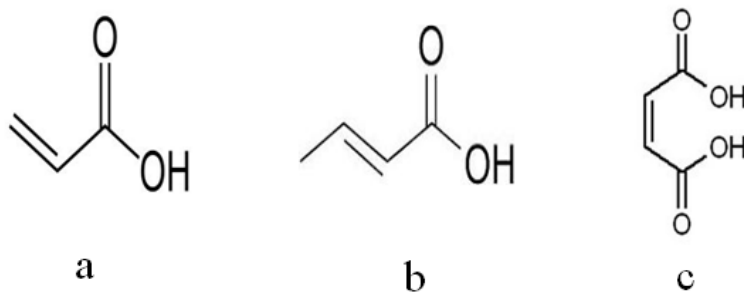
^۱Morphology

^۲Dipping

لاتکس در تماس با قالب منعقد شده و به صورت ژل در می‌آید. حمام انعقاد محلولی از یک یا چند نمک محلول در آب، الکل یا هر دو می‌باشد. نیترات کلسیم و مخلوطی از نیترات کلسیم و کلرید کلسیم نتایج بسیار خوبی را به عنوان الکترولیت ارائه می‌دهد. در روش غوطه ورسازی حساس به حرارت، موادی که حلالیت معکوس داشته یعنی با افزایش دما حلالیت آنها کاهش می‌یابد به آمیزه لاتکسی افزوده می‌گردند. از این رو با بالا رفتن درجه حرارت، لاتکس به طور خود به خود منعقد می‌شود دمای انعقاد معمولاً ۴۰ تا ۴۵ درجه سانتیگراد می‌باشد. قبل از این که عمل غوطه ورسازی انجام شود قالب در هوای داغ تا ۲۰ درجه سانتیگراد بالاتر از دمای انعقاد حرارت می‌بیند و سپس قالب در آمیزه لاتکسی فرو برده می‌شود تا فیلمی از آمیزه روی قالب قرار بگیرد. پس از خروج قالب از آمیزه باید آن را در هوای داغ نگهداری کرد تا فیلم حاصل به طور کامل در تمام سطوح منعقد گردد. فاکتورهایی که روی ضخامت فیلم اثر گذار می‌باشند عبارتند از: دمای قالب، زمان غوطه ورسازی و غلظت آمیزه لاتکسی. معمولاً زمان غوطه ورسازی بین ۵ تا ۲۰ ثانیه است. در این فرآیند فیلم‌هایی ضخیم‌تر از روش قبل تولید می‌گردد [۳].

۱-۱-۱. لاتکس‌های کربوکسیله

به طور کلی لاتکس‌ها را می‌توان با اضافه کردن یک مونومر اسیدی غیر اشباع در ضمن فرآیند پلیمریزاسیون به صورت کربوکسیل دار، تهیه کرد. از معمولترین اسیدهای مورد استفاده می‌توان به اسید آکریلیک، کروتونیک و اسید مالئیک اشاره کرد [۴]. ساختار شیمیایی این اسیدها در شکل ۱-۱، نمایش داده شده است:

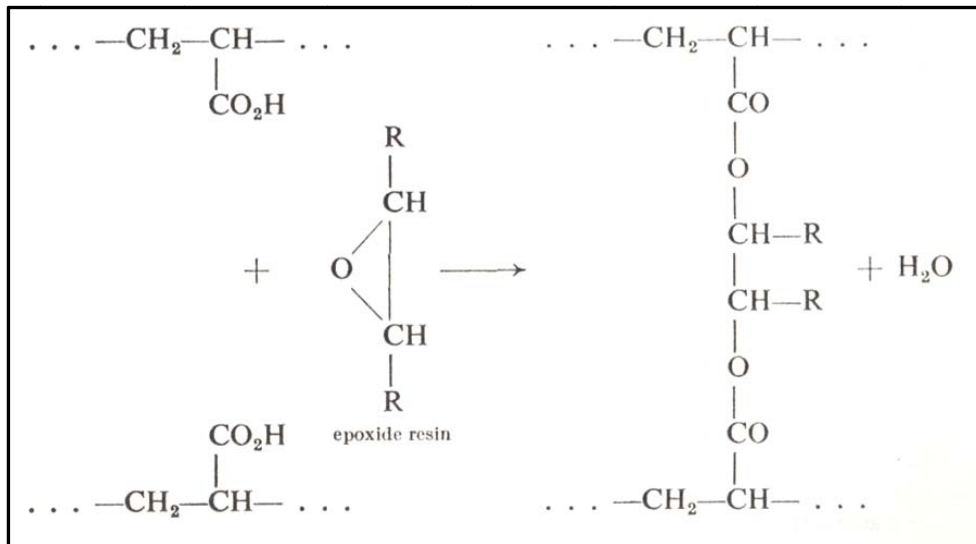


شکل ۱-۱. ساختار شیمیایی چند نمونه از اسیدها غیر اشباع مورد استفاده در ساخت لاتکسهای کربوکسیله

a: آکریلیک اسید b: کروتونیک اسید c: مالئیک اسید

به طور کلی لاتکس کربوکسیله محصول پلیمریزاسیون داغ می‌باشند و معمولاً محتوای مونومر اسید غیر اشباع آنها کمتر از ۱۰ درصد در نظر گرفته می‌شود. این لاتکسها معمولاً در شرایط اسیدی، از نظر pH تولید می‌شوند و ماده‌ی فعال سطحی که به طور معمول استفاده می‌شود، دودسیل بنزن سولفونیک اسید می‌باشد. حضور گروه کربوکسیل باعث ایجاد یک پایداری مکانیکی و شیمیایی مضاعف برای لاتکس‌ها کربوکسیله

در مقایسه با انواع لاتکس‌های مشابه غیر کربوکسیله می‌شود. پایداری لاتکس‌های کربوکسیله در برابر نیروهای برشی، در کاربردهای پوششی و در صنایعی چون صنعت کاغذ، اهمیت شایانی دارد. بخشی از این پایداری مضاعف، به ویژگی آبدوستی گروه کربوکسیل بر می‌گردد و بخش دیگر ناشی از نوع عوامل فعال سطحی است که در شرایط امولسیون‌ی اسیدی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴]. این لاتکس‌ها در شرایط اسیدی بسیار سیال هستند و با بالا رفتن pH این سیالیت در آنها از بین می‌رود. به طور کلی لاتکس‌های کربوکسیله، به دلیل توانایی ذاتی برای انجام واکنش‌های خاص، توجه زیادی را به خود جلب کرده اند؛ اما در این میان لاتکس‌های کربوکسیله‌ی NBR به دلیل کاربردهای ویژه‌ی منتج شده از آنها اهمیت خاصی دارند. از جمله ی این کاربردها می‌توان به استفاده از آنها به عنوان اتصال دهنده^۱ در تولید پارچه‌های بافته نشده^۲ اشاره کرد. همچنین آنها در فرآیند پرداخت چرم^۳ و در تولید پوشش‌های مقاوم به روغن و همچنین اجزا و محصولات مقاوم به روغنی که بوسیله‌ی روش غوطه ورسازی تولید می‌شوند کاربرد دارند [۱ و ۴].



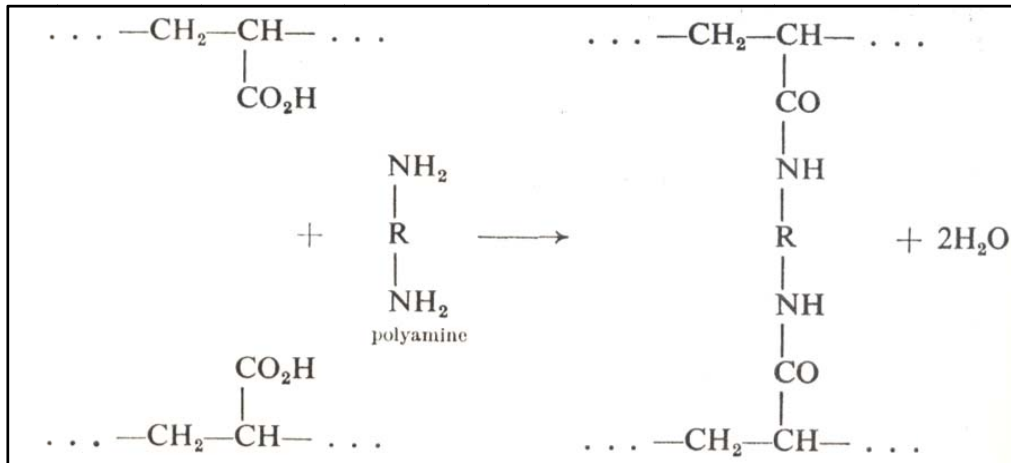
شکل ۱-۲. واکنش پخت لاتکس‌های کربوکسیله با استفاده از رزین اپوکسی

همانطور که اشاره شد حضور عوامل کربوکسیلی واکنش‌های شیمیایی زیادی را برای لاتکس ممکن می‌سازد. این لاتکس‌ها به وسیله‌ی حرارت دادن با اکسیدها یا نمک کاتیونهای چند ظرفیتی مثل آلومینیوم و روی ممکن است پخت شوند؛ این فرآیند با تشکیل پلهایی از نوع کربوکسیل بین زنجیرهای پلیمری همسایه محقق می‌شود.

^۱Binder

^۲Non woven

^۳Leather finishing

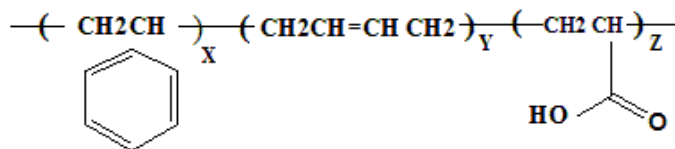


شکل ۱-۳. واکنش پخت لاتکس‌های کربوکسیله با استفاده از دی‌آمین

علاوه بر این، واکنش آنها با رزین‌های فنل - فرمالدهید، اوره-فرمالدهید و ملامین - فرمالدهید می‌تواند به پخت شدن این لاتکس‌ها ختم شود. شکل‌های ۱-۲ و ۱-۳، چگونگی انجام این واکنش‌ها را نشان می‌دهند [۴]. قابلیت استفاده از سیستم‌های پخت غیر گوگردی و استحکام چسبندگی بالا، از دیگر ویژگی‌های اختصاصی لاتکس‌های کربوکسیله می‌باشد. از طرف دیگر قطبیت بالای این گونه پلیمرها سازگاری آن را با پرکننده‌های عامل دار معدنی یا الیاف افزایش می‌دهد [۴].

۱-۲-۱. لاتکس استایرن بوتادی‌ان کربوکسیله (XSBR)^۱

XSBR، لاستیکی متشکل از مونومرهای استایرن، بوتادی‌ان و یک مونومر حاوی گروه کربوکسیله مانند آکرلیک اسید بوده و دارای ساختار مشابه شکل ۱-۴ می‌باشد؛



شکل ۱-۴. ساختار شیمیایی لاستیک استایرن بوتادی‌ان کربوکسیله

ساختار شیمیایی منحصر به فرد لاتکسهای XSBR سبب مصرف گسترده‌ی آنها در دهه‌های قبل شده است. بیشترین مقدار این مصرف در صنایع نساجی و کاغذ گزارش شده است. هر چند که تعداد بسیار متفاوتی از انواع لاتکس‌های کربوکسیله به طور تجاری تهیه می‌شوند که از جمله‌ی مهمترین انواع آنها می‌توان به استایرن-آکرلیک، وینیل استات-آکریلات و بوتادی‌ان-آکریلونیتریل، اشاره کرد؛ اما در اروپای غربی ۸۰ درصد لاتکس‌های کربوکسیله مصرفی از نوع XSBR می‌باشد [۱]. XSBR به طور معمول تا حدود ۵ درصد

^۱ Carboxylated styrene butadiene rubber

از مونومر دارای گروه عاملی کربوکسیل را دارا می‌باشد. همچنین درصد استایرن نیز می‌تواند بین ۳۵ تا ۸۵ درصد متغیر باشد؛ که خود درجه‌های مختلفی از سفتی را برای لاتکس به همراه خواهد آورد. از نقطه نظر صنعتی از فرآیندهای پیوسته، نیمه پیوسته و غیر پیوسته برای تولید این لاتکس استفاده می‌شود؛ هرچند که ارجحیت با روش نیمه پیوسته است. برای تولید این لاتکس، ستونهای فشاری خاصی مورد نیاز است و واکنش به طور معمول در دمای ۶۰ تا ۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد، در pH های اسیدی (بین ۲ تا ۴) و با کمک یک امولسیفایر آنیونی مانند نمک سدیم اسید سولفونیک یا استرهای اسیدسولفونیک انجام می‌شود [۱]. همچنین از یک آغازگر با قابلیت تجزیه‌ی حرارتی مانند پرسولفات قلیایی استفاده می‌شود. نگه داشتن شرایط واکنش در دمای زیر ۱۰۰ درجه از ایجاد فشارهای بالا، مصرف سریع آغازگر، ژل شدگی سریع و رسیدن به وزن‌های مولکولی بسیار بالا جلوگیری می‌کند؛ زیرا در دمای بالا بازدهی عوامل انتقال زنجیر به مقدار بسیار زیادی کاهش می‌یابد. انتخاب مونومر حاوی گروه اسید غیر اشباع به عوامل مختلفی بستگی دارد که از جمله‌ی آن می‌توان به واکنش پذیری نسبی مونومرها در فرایند کوپلیمریزاسیون (جدول ۱-۱)، وضعیت حلالیت آبی مونومر، کاربرد نهایی لاتکس و مهمترین فاکتور از نظر صنعتی یعنی هزینه اشاره کرد. علاوه بر گروه عاملی کربوکسیل، می‌توان در ضمن فرآیند گروه‌های عاملی دیگری چون هیدروکسیل و آمین را با استفاده از مونومرهایی چون ۲- هیدروکسی اتیل یا هیدروکسی پروپیل آکریلات‌ها یا متاکریلات‌ها و یا با مونومرهایی چون آکریلامید، به زنجیر پلیمر وارد کرد.

جدول ۱-۱. نسبت های فعالیت مونومرهای مختلف و محتمل در تهیه ی ترپلیمر XSBR [۱].

استایرن (r ₁)	مونومر دیگر (r ₂)
۰/۷۸	بوتادی ان ۱/۳۹
۰/۲۳	آکریلیک اسید ۰/۲۵
۰/۲	متاکریلات اسید ۰/۶۱
۰/۳	اتیاکونیک اسید ۰/۱۸

انواع تجاری لاتکس‌های کربوکسیله دارای مشخصات زیر می‌باشند [۱]:

- ۱- محتوای کلی جامد ۵۵-۵۰ درصد
- ۲- میانگین اندازه ی ذرات ۲۲۰-۱۴۰ نانومتر
- ۳- کشش سطحی بیش از ۳۸ (mN/m)

شکل ۱-۵، چند نمونه از کاربردهای لاتکس XSBR را نشان می دهد.

۲-۱. لاستیک استایرن بوتادی ان (SBR)

لاستیک استایرن بوتادی ان یکی از پر مصرف ترین انواع لاستیک هاست که در اوایل قرن بیستم کشف شد. این لاستیک کوپلمری از دو مونومر استایرن و بوتادی ان بوده و می تواند به نسبت ۷۵ از بوتادی ان و ۲۵ از استایرن به دو صورت امولسیون و محلولی پلیمریزه شود. لاستیک استایرن بوتادی ان به عنوان یک لاستیک همه منظوره شناخته می شود [۵]. این لاستیک امروزه در دنیا بالاترین میزان مصرف را دارد. علاوه بر این در مقایسه با سایر لاستیک ها، این لاستیک نسبتاً ارزان بوده و به مقدار زیاد مصرف می شود. مقاومت شیمیایی آن مشابه لاستیک طبیعی است و دارای مقاومت پایین در مقابل اکسیدکننده ها، هیدروکربن ها و روغن های معدنی است؛ از این رو از نظر شیمیایی مزیت خاصی نسبت به دیگر لاستیک ها ندارد. مقاومت بالاتری در برابر رشد ترک نسبت به الاستومر NR دارد و از آنجا که درجه ی سیرشدگی بیشتری دارد مقاومت گرمایی خوب و زمانمندی گرمایی بسیار مناسبی دارد [۶]. این لاستیک به طور عمده در تهیه ی رویه تایر سواری استفاده می شود. همچنین در تهیه ی تسمه ها، واشرها، لوله های خرطومی و دیگر محصولات به طور گسترده از آن استفاده می شود.



شکل ۱-۵. چند نمونه از کاربردهای لاتکس XSBR در صنعت چاپ، دستکش و سیمان

لاستیک استایرن بوتادی‌ان به دو روش امولسیون و حلالی پلیمریزه می‌شود که روش امولسیون خود به دو روش سرد و گرم تقسیم می‌شود. با توجه به وجود باند دوگانه در ساختار پلی بوتادی‌ان، سه حالت ۴ا- سیس، ۴ا- ترانس و ۲ا- وینیل ایجاد می‌شود که به‌طور معمول ۶۵٪ ترانس، ۱۸٪ سیس و ۱۷٪ وینیلی است. اگر لاستیک استایرن بوتادی‌ان به روش امولسیون گرم تولید شود، حدود ۲۵-۲۰٪ از ۲ا- وینیل تولید می‌شود و فرآیند پذیری عالی خواهد شد. اگر با روش امولسیون سرد تولید شود حدود ۱۲-۱۰٪ از ۲ا- وینیل تولید می‌شود فرآیند پذیری خوب می‌شود و اگر به روش محلولی، این لاستیک آماده شود حدود ۸-۷٪ از ۲ا- وینیل تولید می‌شود و فرآیند پذیری ضعیف می‌شود. حالت ۲ا- وینیل در بوتادی‌ان می‌تواند اثرات مثبت و منفی را بر خواص لاستیک ایجاد کند. برای مثال می‌توان گفت که گروه وینیل یک گروه جانبی است بنابراین باعث می‌شود که حرکت چرخشی زنجیرها کاهش پیدا کرده در نتیجه فرآیند پذیری بهبود یابد، از طرفی همین گروه جانبی دمای گذار شیشه‌ای^۱ را بالا برده در نتیجه حرکت سخت‌تر خواهد شد. بنابراین در دماهای پایین، لاستیک استایرن بوتادی‌ان به ماده‌ای سخت و شکننده تبدیل می‌شود. لاستیک SBR با درصد ۲ا- وینیل زیاد، دارای دمای گذار شیشه‌ای 35°C است اما در حالت محلولی دارای دمای گذار شیشه‌ای 75°C است به همین دلیل در تایرهای یخ شکن با وجود قیمت زیاد، از لاستیک استایرن بوتادی‌ان محلولی استفاده می‌کنند. هر چه حالت ترانس بیشتر شود قابلیت کریستالیزه شدن بالا خواهد رفت؛ در نتیجه مقاومت کششی لاستیک استایرن بوتادی‌ان خام افزایش پیدا می‌کند، زیرا در حالت ترانس، زنجیرها به شکل کشیده‌ای قرار می‌گیرند که راحت‌تر در سلول‌های کریستالی قرار می‌گیرند[۶]. هر چه دمای پلیمریزاسیون پایین‌تر باشد (در حالت امولسیون سرد) درصد ترانس بالاتر خواهد رفت؛ بنابراین خواص مکانیکی افزایش پیدا می‌کند. می‌توان نتیجه گرفت که در پلیمریزاسیون محلولی که خواص مکانیکی بالایی دارد درصد ترانس بالا است. لاستیک استایرن بوتادی‌ان پلیمریزه شده پلیمری آمورف و بی‌نظم است و تحت کشش کریستالیزه نمی‌شود. این لاستیک در حالت خام استحکام کششی پایینی دارد اما با افزودن دوده و یا پرکننده‌های نظیر آن، این نقص بر طرف می‌شود. روش‌های دیگری نیز علاوه بر استفاده از پرکننده وجود دارد که می‌توان با بهره‌گیری از آن‌ها به بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی این لاستیک پرداخت که از آن جمله می‌توان به تغییر ساختار شیمیایی لاستیک استایرن بوتادی‌ان از طریق تغییر در میزان درصد استایرن موجود، اشاره کرد[۵و۶].

فرآیند تهیه SBR به روش امولسیون شامل سه مرحله‌ی واکنش، زدایش مواد واکنش نیافته^۲ و تکمیل^۳ است. امروزه لاتکس‌های SBR به دلایل اقتصادی، دسترسی آسان و نیز انعطاف پذیری جهت مصرف برای

^۱T_g: Glass transition temperature

^۲Stripping

^۳Finishing