مطالعه وولکانش پروکسیدی و خواص مکانیکی لاستیک EPDM پرشده با سیلیکای رسوبی با عامل جفت‌کننده TAC

Studies on Peroxide Vulcanization and Mechanical Properties of Silica Filled EPDM Rubber in Presence of TAC Coupling Agent

غلامرضا بخشنده ، مجتبی ابطحی*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت : ۸۱/۲/۲۸، پذیرش : ۸۱/۱۰/۱۸

چکیده

در این پژوهش، اثرنوع فرمولبندی و جفت کننده تری آلیل سیانورات بر پخت پروکسیدی و خواص آمیزه لاستیک EPDM پرشده با پرکننده سیلیکای رسوبی فعال مطالعه شده است . بررسی فرایند پخت و اندازه گیری خواص مکانیکی آمیزه های تهیه شده با مقادیر مختلف پرکننده ، روغن و جفت کننده نشان می دهد که پرکننده سیلیکا خواص فیزیکی و مکانیکی آمیزه ها را بهبودمی بخشد و جفت کننده TAC نیز با شرکت در فرایند پخت و برهم‌کنش الاستومر - پرکننده برخواص مکانیکی آمیزه اثر می گذارد. همچنین، با طراحی مناسب فرمولبندی آمیزه می توان خواص مکانیکی رابهبود داده وبه پختی بهینه دست یافت.

(مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال پانزدهم، شماره ۶ ، صفحه۳۶۷-۳۷۲، ۱۳۸۱)

واژه‌های کلیدی

EPDM، پرکننده ، سیلیکای رسوبی ، اتصال دهنده،TAC

Key Words

EPDM, filler, participated silica, coupling agent, TAC

مقدمه

لاستیکEPDM (ethylene propylene diene monomer) یکی از پرمصرفترین الاستومرها در صنایع مختلف است و تحقیقات گسترده ای روی اثر عوامل جفت‌کننده سیلانی بر پخت آمیزه‌های دارای این لاستیک صورت گرفته است [۵-۱] در بسیاری از فرمولبندیها از عوامل جفت کننده غیرسیلانی مانند تری‌آلیل سیانورات (TAC) نیز استفاده شده است [۶] و کارایی آن قابل رقابت با سیلانها بوده و گاهی خواص بهتری را عرضه کرده است. با این حال در مورد این دسته از مواد بجز مطالعاتی کوتاه روی مکانیسم عمل آنها در زمان پخت

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:STMA@ipi.ac.ir

Archive of SID

www.SID.ir

تحقیقات زیادی انجام نشده است. برخی از عوامل جفت کننده ترکیباتی هستند که با رادیکال از راه یک واکنش تبادل هیدروژن ترکیب شده و یک رادیکال پایدار تولید می کنند. TAC گونه‌ای از ترکیبات تری آزین با نام کامل علمی ۲، ۴، ۶ - تریس (آلیلوکسی) - s - تری آزین است که باید آن را در زمره این گروه از عوامل جفت کننده بشمار آورد [۶]. لاسک وهمکاران [۷] جفت کننده‌هایی جدید با گروههای نیتروزی رامورد مطالعه قراردادند. درتحقیقی دیگر پو وهمکاران [۸] اثردو نوع جفت کننده سیلانی را بر گرانروی مونی و زمان برشتگی آمیزه لاستیک طبیعی بررسی کردند. بتازگی مونته وهمکاران[۹] عوامل جفت کننده غیرسیلانی نظیر تیتان را مورد بررسی قرار داده اند.

در این پژوهش، اثر این عامل جفت کننده بر پخت پروکسیدی لاستیکEPDM و خواص مکانیکی محصول نهایی بررسی شده است.

اساس نظری

عوامل جفت کننده، ترکیبات چندعاملی‌اند که به همراه مواد پخت، میزان پیوندهای عرضی را افزایش می دهند. به عبارتی دیگر، مقدار ماده پخت موردنیاز را کاهش داده و باعث بهبود خواص مکانیکی آمیزه و صرفه جویی اقتصادی می شوند. اثر این مواد در پخت پروکسیدی بیشتر بوده و مطالعات زیادی روی آن انجام شده است.

بطور کلی، عوامل جفت کننده را می توان به دو گروه تقسیم کرد:

۱ - ترکیباتی که بسرعت به رادیکالهای آزاد اضافه شده و هم برحالت پخت (میزان پیوندهای عرضی) و هم بر سرعت آن اثر می گذارند.

۲ - ترکیباتی که با رادیکال آزاد از طریق یک واکنش تبادل هیدروژن ترکیب شده و یک رادیکال پایدار تولید می کنند کهTAC را باید در زمره گروه دوم بشمار آورد [۱۰]. در انتخاب عامل جفت کننده باید به مواردی نظیر انحلال‌پذیری، نحوه واکنش آن با رادیکال پروکسیدی و همچنین کارایی نهایی آن توجه کافی داشت.

مطالعه مکانیسم ایجاد پیوند عرضی (پخت) به وسیله رادیکال آزاد نشان می دهد که انتخاب درست عامل جفت کننده و پروکسید مناسب اثر چشمگیری در دستیابی به پخت بهینه دارد.

لوان [۱۱]، بالدوین و استریت [۱۲] ایجاد پیوند عرضی به کمک پروکسید در پلیمرهای اتیلن - پروپیلن را از این جنبه بررسی کردند. نتایج مطالعات آنها نشان می دهد که ابتدا پروکسید بر اثر گرما تخریب شده و رادیکال آزاد بوجود آمده و وارد واکنش جذب یا جابه‌جایی هیدروژن از زنجیر پلیمر می‌شوند. واکنشهای ممکن را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد :

(۱) تخریب گرمایی پروکسید $\text{Peroxide} \xrightarrow{\Delta} 2\,R^{\circ}$

(۲) جذب هیدروژن $R^{\circ} + P \longrightarrow P^{\circ} + RH$

(۳) ایجاد پیوند عرضی $2\,P^{\circ} \longrightarrow P - P$

(۴) عدم ایجاد پیوند عرضی $P^{\circ} + R^{\circ} \longrightarrow P - R$

(۵) گسستگی زنجیر $P^{\circ} \longrightarrow P'^{\circ} + P^{-}$

اگر پروکسیدی به صورت ایده‌آل (کامل) عمل کند به ازای هر جزء رادیکالی بوجود آمده از تخریب گرمایی آن، باید یک پیوند عرضی ایجاد شود، اما واکنشهای دیگری(نظیر ۴ و ۵) نیز امکان دارد که کارایی پروکسید را کاهش دهند . به عنوان مثال گسستگی زنجیر (واکنش ۵) به دو صورت در میزان پیوندهای عرضی اثر منفی می گذارد. اولاً متوسط وزن مولکولی را از طریق شکست زنجیر اصلی کاهش می دهد. ثانیاً اگر رادیکال انتهایی زنجیر حاصل با رادیکال یک زنجیر پلیمری دیگر ترکیب شود ،غالباً سه عاملی شدن بر چهار عاملی شدن (ایجاد پیوند عرضی) ترجیح داده می شود. بنابراین، به دلیل واکنشهای (۴) و (۵) غالباً در پخت پروکسیدی EPDM میزان پیوندهای عرضی، کمتر از آنچه که انتظار می رود حاصل می شود.

در صورتی که در آمیزه عامل جفت کننده وجود داشته باشد از واکنشهای (۴) و (۵) جلوگیری شده و فرایند ایجاد پیوند عرضی (واکنش ۳) کامل می‌شود، زیرا این ترکیبات بسرعت رادیکالهای پایدار ایجاد می کنند. ماهیت چندعاملی جفت کننده‌ها نیز باعث می شود که احتمال واکنش (۲) افزایش یابد. علاوه بر این، وجود مواضع اولفینی درEPDM، واکنش (۲) را از زنجیر اصلی به سمت شاخه جانبی سیرنشده سوق داده و در نتیجه بر شدت واکنش (۳) می‌افزاید و از واکنش (۵) جلوگیری می کند.

TAC عامل جفت کننده‌ای است که عمدتاً در پخت پروکسیدی EPDM بکار می‌رود[۱۳]. استفاده از این ماده در پخت پروکسیدی EPDM، باعث بهبود پخت آمیزه شده و مقاومت گرمایی آن را بهبود می‌بخشد [۱۴]. مطالعات نشان می دهد کهTAC کمتر وارد واکنشهای کوپلیمرشدن پیوندی شده و عمدتاً در زمان پخت آمیزه چگالی پیوندهای عرضی را در آمیزه بالا می‌برد.

همان گونه که اشاره شد، TAC گونه‌ای از ترکیبات تری آزین است. این ترکیبات گاهی خود به عنوان عامل پخت (ایجاد پیوندهای عرضی)بکار می روند. به عنوان مثال پتش و همکارانش گونه‌ای از این ترکیبات را به عنوان عامل پخت و ثبات رنگ و روکش بکار برده اند. کوبایاشی [۱۵] و همکارانش نیز از این ترکیبات برای افزایش بازدهی

www.SID.ir

جدول ۱ - مشخصات مواد مورد استفاده.

ماده	مشخصات	نام تجاری	تولید کننده
لاستیک EPDM	دارای جزء اتیلن بالا (با گرانروی مونی ۷۸ - ۷۷ در دمای $98^{\circ}C$)	Vistalon ۷۵۰۰	شرکت EXXON فرانسه
دی کومیل پروکسید (DCP)	به صورت ۴۰ درصد فعال	-	کشور تایوان
پر کننده سیلیکا	رسوبی	Vulkasil S	شرکت بایر آلمان
روغن	پارافینی	۸۴۰	شرکت بهران ایران
روی اکسید (ZnO)	-	-	ایران
عامل جفت کننده TAC	-	-	شرکت Rheinchemi آلمان

پخت آمیزه های لاستیک آکریلیک به همراه عامل جفت کننده سیلان استفاده کرده اند [۱۶].

تجربی

مواد

در این تحقیق از لاستیک EPDM، دی کومیل پروکسید (DCP)، پرکننده سیلیکا، روغن پارافینی و روی اکسید و همچنین عامل جفت کننده TAC ساخت Rheinchemi آلمان استفاده شده است. جدول ۱ مشخصات مواد به کار رفته را نشان می دهد.

دستگاهها

در این پژوهش، از غلتک آزمایشگاهی برای اختلاط، دستگاه کشش MTS مدل ۱۰/M ساخت انگلستان برای تعیین استحکام کششی و درصد ازدیاد طول تا پارگی و سختی سنج و رئومتر زوئیک آلمان به ترتیب برای سنجش سختی و تعیین زمان پخت و برشتگی استفاده شده است.

روشها

کلیه فرمولبندیها مطابق با استاندارد ASTM D۳۱۸۲ بوسیله غلتک آزمایشگاهی و با شرایط اختلاط یکسان تهیه شده اند. در حین اختلاط پس از خرد کردن (mastication) لاستیک و افزودن پرکننده Vulkasil S به آمیزه ، دمای آن به حدود $90^{\circ}C$ می رسید. زمان اختلاط برای هر آمیزه ۱۰ تا ۱۴ دقیقه بوده و کلیه آمیزه ها در دمای $170^{\circ}C$ و به صورت ورقه ای به ضخامت ۲mm پس از پخت در پرس، برای تکمیل واکنش پخت پروکسیدی و پایداری پیوندهای عرضی به مدت ۳ تا ۴ ساعت در دمای $170^{\circ}C$ پس پخت شده اند. جدول ۲ فرمولبندیهای تهیه شده را نشان می دهد .

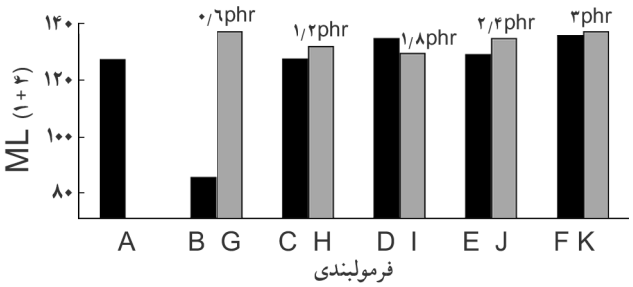
پس از تهیه نمونه استحکام کششی، درصد ازدیاد طول تا پارگی(E_b%) و مدول کشسانی (در ۱۰۰ و ۳۰۰ درصد) در دمای معمولی

جدول ۲ - فرمولبندیهای تهیه شده.

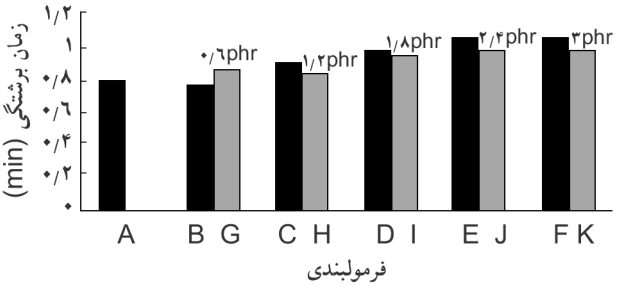
مواد	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
لاستیک EPDM	۱۰۰*	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
روی اکسید	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵
DCP	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵
سیلیکا	۰	۵	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	۵	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰
TAC	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰/۶	۱/۲	۱/۸	۲/۴	۳
روغن	۰	۶	۱۲	۱۸	۲۴	۳۰	۶	۱۲	۱۸	۲۴	۳۰

* مقادیر بر حسب phr (به ازای ۱۰۰ قسمت لاستیک) هستند.

www.SID.ir



شکل ۱ - اثر نوع فرمولبندی و استفاده از TAC بر گرانروی مونی در دمای ۱۰۰°C: (■) بدون TAC (□) با TAC.

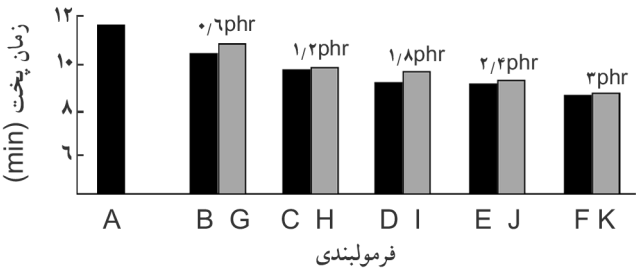


شکل ۲ - اثر فرمولبندی و TAC بر زمان برشتگی آمیزه (مدت زمان لازم برای رسیدن به ۵ درصد پخت کامل): (■) بدون TAC (□) با TAC.

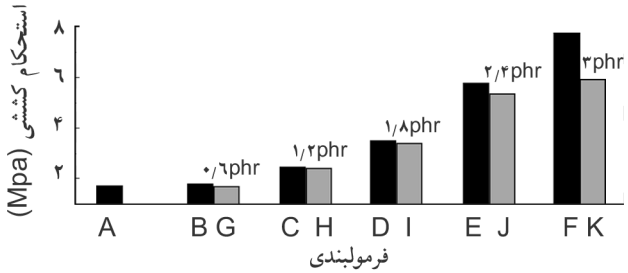
براساس استاندارد ASTM D ۴۱۲ و سختی نمونه ها نیز طبق استاندارد ASTM D ۲۲۴۰ و زمان پخت و برشتگی نیز مطابق استاندارد ASTM D ۲۰۸۴-۸۸ اندازه گیری شده اند.

نتایج و بحث

شکل ۱ اثر نوع فرمولبندی و استفاده از TAC بر گرانروی مونی را نشان می دهد. گرانروی مونی آمیزه ها در مجاورت TAC در همه مقادیر به جز یک فرمولبندی (I) افزایش یافته است (شکل ۲). در این فرمولبندی



شکل ۳ - اثر فرمولبندی و TAC بر سرعت پخت (مدت زمان لازم برای رسیدن به ۹۵ درصد پخت کامل): (■) بدون TAC (□) با TAC.



شکل ۴ - اثر فرمولبندی و TAC بر استحکام کششی آمیزه: (■) بدون TAC (□) با TAC.

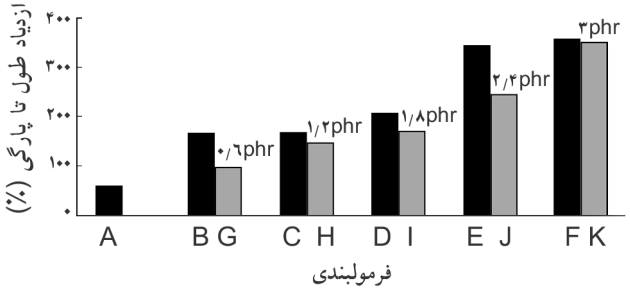
(حالت بهینه) به دلیل کم شدن آبدوستی سیلیکا و افزایش تمایل آن به سطوح آبگریز، میزان سازگاری سطح پرکننده وEPDM بیشتر شده است. این پدیده از تجمع پرکننده به صورتی که در حالت بدون عامل جفت کننده رخ می دهد، جلوگیری می کند یا از شدت آن می کاهد.

سیلیکا با توجه به ماهیت اسیدی خود در سیستم پخت گوگردی زمان برشتگی آمیزه را افزایش داده و با ازدیاد سرعت پخت، زمان پخت را کوتاه می کند. اما ،در الاستومرهای با درصد سیرشدگی بالاتر مانند EPDM که با پروکسید پخت می شوند، سیلیکا ضمن حفظ روند افزایشی در زمان برشتگی (شکل ۳) سرعت پخت را نیز افزایش می دهد

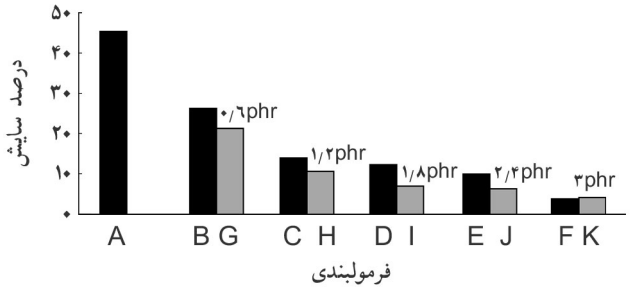
جدول ۳ - سختی و مدول آمیزه ها.

فرمول	A	B	G	C	H	D	I	E	J	F	K
سختی (Shore A)	۶۱	۵۹	۵۷	۵۸	۵۶	۵۹	۵۷	۶۲	۵۷	۶۵	۵۵
مدول (MPa)	-	۰/۹۷	۱/۱۷	۱/۷۱	۱/۷	۲/۲۷	۱/۹۷	۲/۳	۲/۹۸	۲	۳/۹۹

www.SID.ir



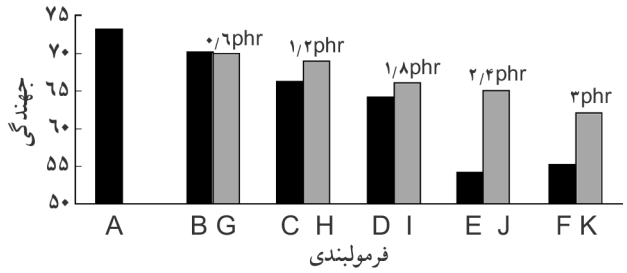
شکل ۵ - اثر فرمولبندی و حضور TAC بر ازدیاد طول آمیزه : (■) بدون TAC (□) با TAC.



شکل ۶ - اثر بررسی اثر فرمولبندی و وجود TAC برمقاومت سایشی آمیزه : (■) بدون TAC (□) با TAC.

و بدین ترتیب موجب کاهش زمان پخت بهینه می گردد (شکل ۴). جفت کننده TAC خلاف روند یاد شده عمل می کند، یعنی سرعت ازدیاد زمان برشتگی به دلیل وجود سیلیکا را کاهش می‌دهد. (شکل ۳)، اما زمان پخت بهینه را افزایش می دهد (شکل۴). بدین ترتیب توازنی در زمان برشتگی و پخت بهینه بدست می آید و افزایش زمان پخت بهینه فرصتی برای شرکت عوامل پخت در تشکیل شبکه است و باعث استفاده بهینه از سیستم پخت و تقویت بیشتر شبکه می گردد.

TAC با واردشدن در سیستم پخت و تشکیل کمپلکسهای واسطه و در نتیجه بهبود حالت پخت، باعث بهبود خواص مکانیکی آمیزه می‌شود. سیلیکا به عنوان یک پرکننده فعال (تقویت کننده) خواص مکانیکی مانند مدول ، سختی (جدول ۳)، استحکام کششی، ازدیاد طول تا پارگی و مقاومت سایشی را بهبود می دهد (شکلهای ۶-۴) اما خواص کشسانی و در نتیجه جهندگی آمیزه را کاهش می دهد (شکل ۷). TAC



شکل ۷ - اثر فرمولبندی و وجود TAC برجهندگی آمیزه : (■) بدون TAC (□) با TAC.

در برخی فرمولبندیها (تا حد ۱/۸phr در فرمولبندیI) در سیستم پخت به عنوان یک جفت کننده عمل می کند، ولی در مقادیر بالاتر از ۱/۸ آن احتمالاً با شرکت در واکنشهای جانبی با مواد پخت، بازده سیستم پخت را کاهش می دهد و در نتیجه بر خواص مکانیکی اثر منفی دارد. این مطلب به خصوص در دو نمودار مدول ۱۰۰ درصد و استحکام کششی در حد فاصل دو فرمولبندی که در آنها از TAC به میزان ۱/۸ و ۲/۴ استفاده شده مشهود است (شکلهای ۴و۵). وجودTAC باعث تشکیل شبکه انسجام یافته تری شده وخواص کشسانی و در نتیجه، جهندگی را بهبود می دهد و همچنین باعث افزایش مقاومت سایشی آمیزه می شود(شکلهای ۶و۷).

نتیجه گیری

با توجه به نتایج آزمونها می توان نتیجه گیری کرد که جفت کننده TAC خواصی مانند سختی ، مقاومت سایشی و جهندگی را بهبود می دهد ، اما برای دستیابی به خواص کششی بهتر مانند مقاومت سایشی ، مدول و ازدیاد طول تا پارگی باید فرمولبندی مناسبی طراحی و بکار گرفته شود. در این پژوهش فرمولبندی I ، در مجموع بهترین نتیجه را داده است. TAC در زمان پخت زمان برشتگی را طولانی‌تر کرده و باعث ایمنی پخت بالاتر می شود اما پس از شروع پخت سرعت آن را زیاد می کند. بنابراین با طراحی فرمولبندی مناسب، در حالی که شرایط پخت تقریبا ثابت است ،می توان به خواص مکانیکی بهینه دست یافت.

www.SID.ir

مراجع

1. Ranney M.W and Pagano C.A. "Solane Coupling Agenyt Effects in Ethylene Propylene Terpolymers"; *Rubber Chem. Technol.;* **44**, 1080-1092, 1971.
2. Pal P.K. and De S.K.; "Studies on Proxide Vulcanization of Silica-Filled EPDM Rubber in Presence of Vinyl Silane"; *Rubber Chem. Technol.*; **56**, 737,1983.
3. Blodgett, R.B. "Ethylene-Propylene Rubber and Crosslinked Polyethlene as Insulation for 90°C Rated Medium Voltage Cables"; *Rubber Chem. Technol.*; **52**, 410,1979.
4. Wagnor, M.P. "Heat Generation and Rubber-Filler Coupling Bonds"; *Rubber Chem .Technol.*; **47**, 697-716,1974.
5. Vondracek, P., Capka, M and Schatz, M.J., "Silane Cross-Linking II. Influence of Silane Type and Conditions on Cross-Linking by Water"; *J.Appl. Polym Sci.;* 24, 9619,1979.
6. Zlata H.M., Jasenka J. and Leonard M., "Dynamic and Isothermal Thermogravimetric Analysis of a Polycyanorate Thermosetting System"; *Polym. Eng. Sci;* **38**, 4-12, 1998.
7. Lasek,AK, "Efficiency of Some Novel Carbon Black/Rubber Coupling Agents"; *J. Appl. Polym. Sci.;* **61**,7,1137-1146,1996.
8. Pow B.T and Ng C.C., "Effect of Silane Coupling Agents on the Mooney Scorch Time of Silica-Filled Natural Rubber Compound"; *Eur. Polym J.;* **34**,7,975-979,1998.
9. Monte S.J., "New Coupling Agents in Plastics"; *Cell Polym.;* **20**,3,149-187,2001.
10. Varma I., Gupta S.P and Varma D.S., "Effect of Triallyl Cyanurate on the Properties of Bis-Maleimide Resins"; *Robert Chem. Technol.;* 3, 239-255, 1987.
11. Loan L. D., "Mechanism of Peroxide Vulcanization of Elastomers"; *Rubber Chem. Technol.;* **40**, 149-174,1967.
12. Baldwin F.B. and Ver strate C., "Polyolefin Elastomers Based on Ethylenr and Propylene"; *Rubber Chem. Technol.;* **45**, 709-881,1972.
13. Mori K., "Cross-linking of Halogen-Containing Rubber with Triazine Dithiols"; *Rubber Chem. Technol.;* **57**, 1, 34-47, 1984.
14. Werner H.; *Rubber Technology Handbook;* Oxford University,1989.
15. Patsch M., "Triazine Derivatives as Fixers in Colouring and as Cross-linking Agents", PCT Int. Appl. Wo9735848 A1,1997.
16. Kobayashi N., "Acrylic Rubber Composition"; *Eur. Appl. EP 811,659 A2*,1997.

Archive

Search And Compiled By Z. Tarabali

www.SID.ir