

نقش خرد کردن مکانیکی در تولید لاستیک

The Role of Mechanical Mastication in Rubber Production

غلامرضا بخشنده، شهره طلوعی
مرکز تحقیقات پلیمر

واژه‌های کلیدی:

لاستیک طبیعی، خرد کردن، لخته زدا، کاهش گرانروی، تخریب مکانیکی شیمیایی

چکیده

به دلیل چقرمگی و سختی ذاتی بیش از حد لاستیک طبیعی، خرد کردن آن اهمیت بسزایی دارد. کاهش گرانروی لاستیک طبیعی با خرد کردن مکانیکی و لخته زدایی انجام می‌گیرد. انرژی و زمان مورد نیاز برای خرد کردن مکانیکی و رسیدن به گرانروی مطلوب خیلی زیاد است. با توجه به دلایل یاد شده، در حین خرد کردن از عوامل لخته زدا استفاده می‌شود که به طور قابل ملاحظه سرعت شکست را افزایش و گرانروی را کاهش می‌دهند. ضد اکسنده‌ها، شتاب دهنده‌ها و گوگرد نیز در خرد کردن لاستیک طبیعی نقش دارند. خرد کردن می‌تواند به روشهای تک مرحله‌ای یا دو مرحله‌ای انجام شود. برتری هر روش، خواص فیزیکی نمونه‌های پخت شده و همچنین اثر عوامل لخته زدا در طول عمر لاستیک طبیعی بررسی و نتایج ارائه شده است. اصلاح خواص فیزیکی پلیمر توسط واکنش مکانیکی شیمیایی از راه تشکیل ترکیبهای بین پلیمری در آلیاژهای لاستیک، هلاستیک و لاستیک/پلاستیک نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

خرد کردن لاستیک می‌تواند روی غلظت یا در مخلوط کنهای درونی توسط عمل مکانیکی یا با اضافه کردن عوامل لخته‌زدا انجام گیرد. لاستیک طبیعی به عنوان یک محصول طبیعی نمی‌تواند مانند لاستیک مصنوعی با کیفیت یکواختی جمع‌آوری و نگهداری شود. در نتیجه میزان خرد کردن آن از یک نوبت به نوبت دیگر تغییر می‌کند. بنابراین، پیشنهاد می‌شود که قبل از هر فرایندی رفتار خرد کنندگی آن بررسی شود.

برای به دست آوردن خواص رئولوژیکی و گرانروی مطلوب می‌توان شرایط خرد کردن و افزودن عوامل لخته‌زدا را تنظیم کرد. به نظر می‌رسد که مقدار شاخص بازدارنده نرمینگی (Plasticity، PRI، Retention Index) ضریب بسیار مفیدی برای رفتار شکست لاستیک طبیعی باشد.

به طور معمول در تجارب صنعتی، تغییرات گرانروی مونی از ± 2 تا ± 5 واحد از یک نوبت به نوبت دیگر در مجموعه‌های مشابه، در خرد کردن و اختلاط اشکالی ایجاد نمی‌کند. در هر حال باید سعی شود که این گستره تغییرات به میزان حداقل خود حفظ شود [1, 2].

بحث و نتایج

روشهای کاهش گرانروی

کاهش گرانروی پلیمر لاستیک طبیعی به میزان مورد نیاز با استفاده از روشهای زیر امکان پذیر است:

- خرد کردن
- لخته‌زداهای شیمیایی
- صابونهای اسید چرب (لخته‌زداهای فیزیکی)
- مخلوط صابونهای اسید چرب و لخته‌زداهای شیمیایی [2]

مقدمه

در صنعت لاستیک، وقتی استفاده از لاستیک طبیعی مورد نیاز باشد لازم است چقرمگی و سختی ذاتی بیش از حد آن به شکل مطلوبی کاهش یابد. برای کنترل عملیات تولید در صنعت لاستیک آمیزه‌هایی مناسب‌اند که از نظر خواص سیالیت قابل پیش بینی و کاربرد باشند.

کیفیت نهایی محصول لاستیکی نه تنها به خواص فیزیکی آمیزه بستگی دارد بلکه به فرایند پذیری آن نیز وابسته است. اگر فرآورش آمیزه به درستی انجام نگیرد، در آن صورت بهترین آمیزه‌ها نیز غیر مفید خواهند شد.

Key Words: natural rubber, mastication, peptizer, viscosity reduction, mechanochemical degradation

خرد کردن

به طور معمول خرد کردن در مخلوط کنهای داخلی انجام می‌گیرد و به موجب ظرفیت زیاد مخلوط کن نیروی برشی بالایی به لاستیک اعمال می‌شود که باعث کاهش طول زنجیر مولکول پلیمر می‌گردد. کاهش زیاد گرانروی مستلزم صرف مقادیر قابل توجهی انرژی است.

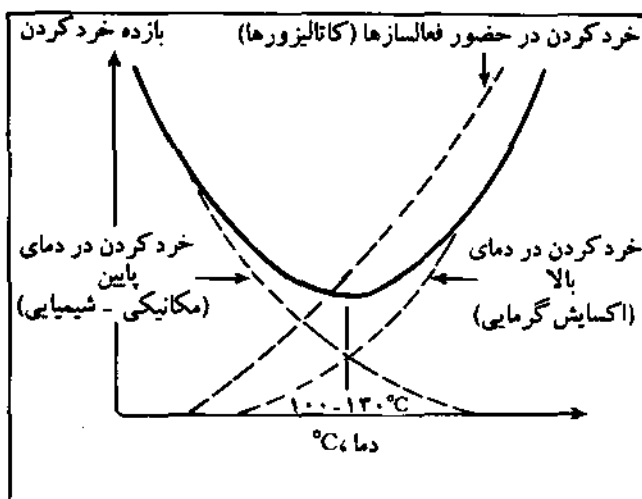
لخته‌زدهای شیمیایی

مقدار تولید لخته‌زدهای شیمیایی به تنهایی در آمریکا حدود یک میلیون کیلو در سال است. با توجه به اینکه هر بار میزان کمی از لخته‌زدا مورد استفاده قرار می‌گیرد، رقم یاد شده قابل ملاحظه است. مثلاً، یک میلیون کیلو از لخته‌زدهای شیمیایی روی نیم میلیارد کیلو لاستیک طبیعی عمل می‌کند. گرچه این مواد را می‌توان در سایر سیستمهای پلیمری مورد استفاده قرار داد، ولی امروزه به طور قطع مصرف عمده آنها در لاستیک طبیعی است.

شکست اکسایشی گرمایی لاستیک می‌تواند توسط مواد شیمیایی کاتالیز شود. چنین کاتالیزور (لخته‌زدا) هایی در دمای پایین در غیاب اکسیژن مانند رادیکال پذیرها عمل می‌کنند و در نتیجه شکست اکسایشی را از راه تشکیل رادیکال پیشرفت می‌دهند یا نقش کاتالیزورهای اکسایشی را به عهده می‌گیرند که در تجزیه زنجیرهای هیدروپرسیدنی به خودی خود تشکیل می‌شوند. همچنین عوامل لخته‌زدا، شروع واکنش اکسایش گرمایی را به دماهای پایینتر جابه جا می‌کنند (شکل ۱).

بسیاری از موادی که امروزه به عنوان لخته‌زدا مورد استفاده واقع می‌شوند، تنها ترکیبی از فعالسازها همراه با تیوفنولها و دی سولفیدهای آروماتیک می‌باشند. نمکهای روی تیوفنولها هنوز نقش مهمی را ایفا می‌کنند. تیوفنولها مانند نمک روی آنها و دی سولفیدهای آروماتیک، اثر کاتالیزوری واقعی بر واکنش شکست دارند.

یک بررسی در موسسه پژوهشی لاستیک مالزی [3] نشان می‌دهد



شکل ۱ - تأثیر دما بر خرد کردن الاستومر [1]

که عملاً روی پنتاکلروتیوفنول (ZnPCPT، Act.PCTP، pentachlorothiophenol) و پنتایوفنول فعال شده (activated pentachlorothiophenol) و همین طور مرکاپتان گزیلیل هیچ اثری بر مقدار شاخص بازدارنده نرمینگی (PRI) لاستیک طبیعی ندارند. بنابراین، برای این نوع عمل لخته‌زدایی، مواد شیمیایی مناسبی هستند.

برستو (Bristow) [4] نشان داد که در اثر خرد کردن لاستیک طبیعی با عوامل لخته‌زدا گرانروی کاهش می‌یابد که میزان کاهش آن در مقایسه با خرد کردن مکانیکی قابل ملاحظه است. ولی، تغییری در منحنی دما - زمان دیده نمی‌شود.

لخته‌زدهای شیمیایی با اتصال به انتهای پاره زنجیرهای پلیمری، که با اعمال نیروی برشی حاصل می‌شوند، در کاهش گرانروی بسیار مؤثرند. استفاده از این مواد به دلایل زیر مشکلاتی در پی دارد:

۱ - با توجه به اینکه مواد مذکور در نسبتهای وزنی پایین به آمیزه لاستیک اضافه می‌شوند (حدود ۱/۱۰ تا ۱۵/۱۰ درصد قسمت وزنی) ممکن است در حین افزودن به صورت گرد و غبار تلف شوند و یا هنگام ریختن به دیواره‌های مخلوط کن بچسبند در آنصورت باعث ضعف در پراکندگی ماده افزودنی می‌گردند.

۲ - وقتی برای رسیدن به سطوح گرانروی پایین مورد استفاده قرار می‌گیرند ضعف در پراکندگی بخواخت آنها موجب کاهش موضعی قابل ملاحظه گرانروی در قسمتهایی از پلیمر می‌شود و از آنجایی که مراکز ایجاد شده چسبنده‌اند و در حین غلتک کاری و پس از خرد کردن پخش می‌شوند به دور هر دو غلتک می‌پیچند و پس از سرد شدن غلتک، مخلوط به دور غلتک دور تند خواهد پیچید.

صابونهای اسید چرب (لخته‌زدهای فیزیکی)

صابونهای اسید چرب، به ویژه نمکهای روی اسیدهای چرب سیر نشده، عوامل مؤثری در کاهش گرانروی پلیمر می‌باشند. این مواد به طور ذاتی ویژگیهایی دارند که آنها را به عوامل قابل قبولتری برای کاهش گرانروی آمیزه مبدل می‌سازد. از آنجاکه این مواد تغییر عمده‌ای در وزن مولکولی پلیمر به وجود نمی‌آورند، از آنها به عنوان لخته‌زدهای فیزیکی یاد می‌شود. آزمونهای فیزیکی حاکی از امکان افزایش مقاومت در برابر تخریب اکسایش گرمایی لاستیک طبیعی، در رابطه با استفاده از نمکهای روی اسید چرب می‌باشد.

مخلوط صابونهای اسید چرب / لخته‌زدهای شیمیایی

این دسته از مواد پراکندگی لخته‌زدهای شیمیایی را با استفاده از نرم‌کننده‌های داخلی بهبود می‌بخشند. طراحی آنها به گونه‌ای است که مشکلات جانبی از جمله چسبناک شدن پیمانها بعد از شکست مولکولی، توزیع گسترده گرانروی از یک پیمانها به پیمانها دیگر و در پی آن

مشکلات بعدی فرایند را ندارند و قادرند کاهش سریع گرانروی و لاصیب شوند.

وجود اسید چرب در یک لخته‌زدا می‌تواند بسیار مفید باشد زیرا از سویی یکخواختی عمل شکست را افزایش داده و از سویی دیگر چ

جدول ۱ - نمونه‌های متداول عوامل لخته‌زدا [1]

مصارف	نام تجاری	علامت اختصاری	نام شیمیایی	ساختار
تولید انواع NR با گرانروی پایین	گزیلیل مرکاپتان		گزیلیل مرکاپتان	
الف) معرف لخته‌زدا ب) تولید انواع NR با گرانروی پایین	رناسیت ۴ (Renacit 4)	ZnPCTP	روی پتاکلروتیوفنول	
الف) معرف لخته‌زدا ب) تولید انواع NR با گرانروی پایین	رناسیت ۷ (Renacit 7)	Act.PCTP	پتاکلروتیوفنول فعال شده	
معرف لخته‌زدا	پتون ۴۴ (Pepton 44) ناکتیزر SK (Noctizer SK) پتر ۸۵ (Peter 85)			
معرف لخته‌زدا	دیسپرگام ۲۴ (Dispergum 24) اکتیپلاست F (Aktiplast F) رناسیت ۸ (Renacit 8)			
				نمکهای روی اسیدهای چرب سیر شده + فعالساز

خرد کردن لاستیک روی غلتک

خوب و سریع عوامل لخته‌زدا برای خرد شدن یکپوخت دارای اهمیت ویژه است. بدین جهت استفاده از پیمانان پایه ۱:۱۰ پیشنهاد می‌شود. خرد کردن روی غلتک باید با فرآیند اختلاط تکمیل شود. آثار خرد کنندگی عوامل لخته‌زدا جدید از راه آزمون‌سازی با مواد اولیه‌ای مانند پرکننده‌ها، عوامل نرم کننده، روی اکسید، استاریک اسید و کمک دهنده‌های فراورش (processing aids) از بین نمی‌رود.

در بررسی‌های مختلف معلوم شده است که مواد شیمیایی دیگری مانند شتاب دهنده‌ها و ضد اکسندها آثار محدودی بر خرد کردن دارند. شکل ۳ اثر ضد اکسندها را روی Act.PCPT در لاستیک طبیعی نشان می‌دهد. شکل‌های ۴، ۵، ۶ تأثیر شتاب دهنده‌ها و گوگرد را نشان می‌دهند. در این آزمایش‌ها از ضد اکسندهای فنیل β نفتیل آمین (PBN)، N ایزوپروپیل N، فنیل - P نفتیل آمین (IPPD)، ۲، ۲، ۴ - تری متیل - ۱ و ۲ دی هیدروکینولین (TMQ) و شتاب دهنده‌های دی فنیل گوانودین (DPG)، مرکاپتوبنزوتیازول دی سولفید (MBTS)، دی اتیل دی تیوکاربامات (ZDEC)، تترامتیل تیورام دی سولفید (TMTD)، سیکلو هگزیل بنزوتیازول - ۲ - سولفن آمید (CBS) استفاده شده است.

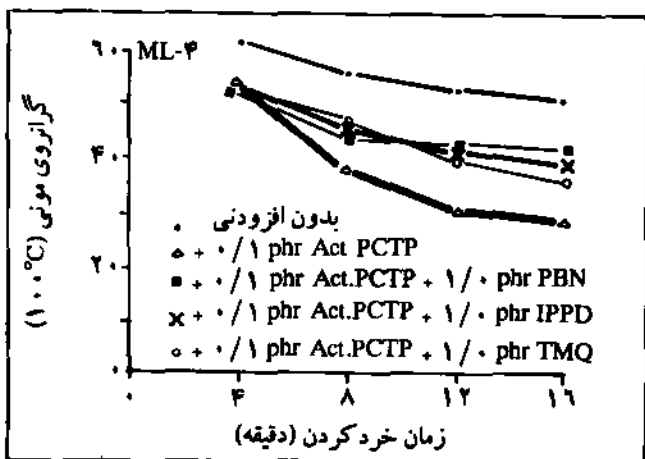
ضد اکسندها اکسایش را به تأخیر می‌اندازند و بنابراین، سرعت خرد کنندگی را کاهش می‌دهند و این عمل خود به تنهایی به یک فرایند اکسایشی تبدیل می‌شود. شتاب دهنده‌های مرکاپتوبنزوتیازول و MBT و مرکاپتوبنزوتیازول دی سولفید، MBTS، به عنوان عوامل لخته‌زدا های ضعیف نیز شناخته شده‌اند. گوانودینها به نوع دیگری رفتار می‌کنند. دی تیوکارباماتها اثر اکسایشی کمی دارند (شکل ۴). تیورامها به طور قابل توجهی خرد کنندگی را به تأخیر می‌اندازند. همچنین شتاب دهنده‌هایی از نوع سولفون آمیدها (sulphenamides) اثر لخته‌زدایی را به میزان کمی کاهش می‌دهند (شکل ۵).

گوگرد که به عنوان یک ضد اکسندها برای لاستیکهای غیر

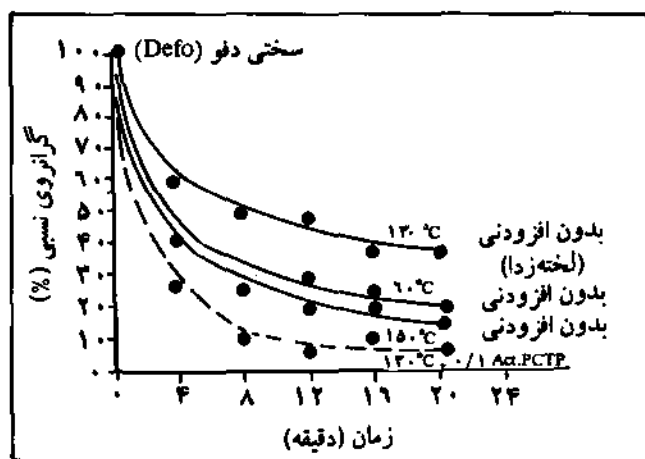
در واحدهای تولیدی کوچک، همچنان خرد کردن و اختلاط روی غلتکهای باز (open mills) صورت می‌گیرد. شکست مکانیکی فقط برای آمیزه‌های معینی از جمله آمیزه‌های اسفنجی پیشنهاد می‌شود. انرژی و زمان مورد نیاز برای خرد کردن مکانیکی خیلی بالاست و رسیدن به گرانروی بسیار پایین در زمانی معقول آسان نیست. اگر گرانروی بسیار پایینی با خرد کردن مکانیکی مورد نظر باشد، دما باید تا حد امکان پایین نگه داشته شود. بعد از یک خرد کردن اولیه، زمان نگهداری لاستیک در دمای ثابت حدود ۲۴ ساعت پیشنهاد می‌شود. این زمان نگهداری امکان کاهش بعدی گرانروی در مرحله ثانویه خرد کردن را فراهم می‌کند. زیرا دمای لاستیک طبیعی به درجه معینی بازگشت می‌کند و گرانروی و مقاومت لاستیک خام دوباره افزایش می‌یابد. این فرایند می‌تواند چندین بار تکرار شود. در خرد کردن مکانیکی، خنک نگهداشتن وسایل مورد استفاده مسئله مهمی است، زیرا شکست لاستیک گرما ایجاد می‌کند و بازده عمل با افزایش دما کاهش می‌یابد و در ضمن واکنش اکسایش گرمایی در بالای ۱۳۰°C شروع می‌شود. با توجه به دلایل یاد شده، زمانی که خرد کردن روی غلتکهای باز انجام می‌شود، عوامل لخته‌زدا باید به کار روند. چنانچه در شکل ۲ نشان داده شده است، این مواد به طور قابل ملاحظه‌ای شکست را سریعتر و کاهش گرانروی را آسانتر می‌کنند.

با استفاده از لخته‌زدا، ضرورت خنک کردن غلتکها از بین می‌رود و چون خرد شدن سریعتر انجام می‌گیرد، انرژی کمتری مورد نیاز است. بسیاری از محاسبات مزایای اقتصادی اضافه کردن عوامل لخته‌زدا را نشان می‌دهند. معمولاً ۵۰٪ در زمان و انرژی صرفه جویی می‌شود. چنانچه از شکل ۲ پیداست، گرانروی سریعاً افت می‌کند و به طور مجانب به یک حد پایین نزدیک می‌شود. بنابراین، زمانی که از عوامل لخته‌زدا استفاده می‌شود، برای رسیدن به گرانروی پایین، خرد کردن نباید در مدت زمان طولانی انجام گیرد.

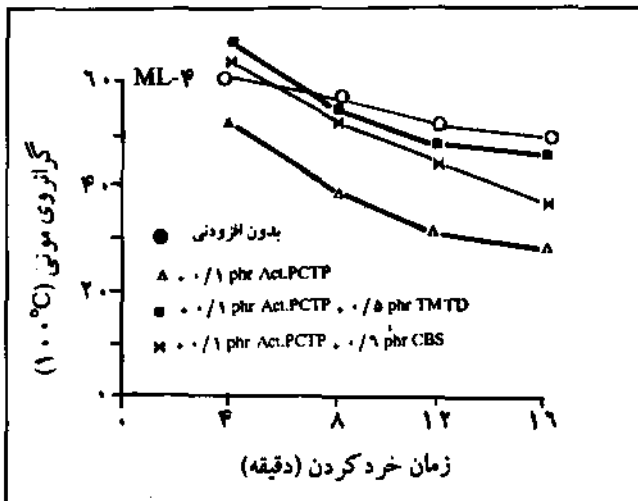
در مخلوط کنهای درونی به دلیل زمان خرد کردن کوتاه، توزیع



شکل ۳ - اثر ضد اکسندها بر خرد کردن لاستیک طبیعی همراه با Act.PCPT در مخلوط کن درونی [1]



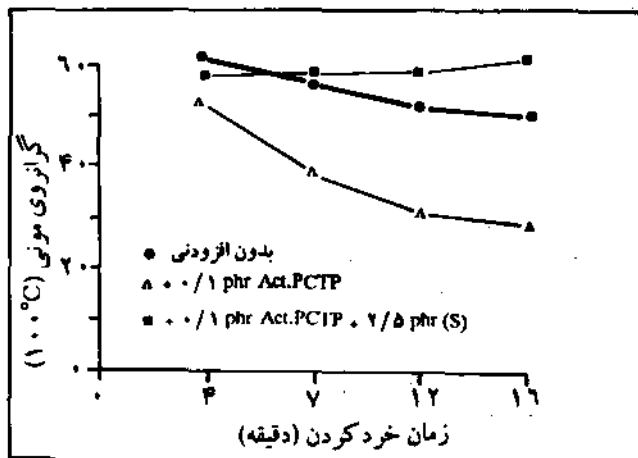
شکل ۲ - خرد کردن لاستیک طبیعی در مخلوط کن درونی [1]



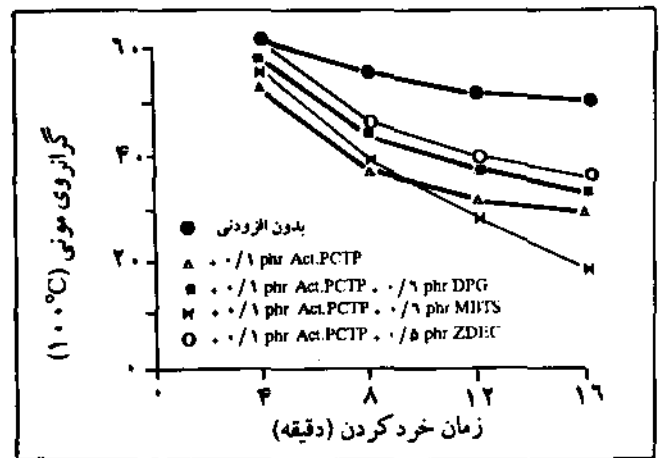
شکل ۴- اثر شتاب دهنده‌ها بر خرد کردن لاستیک طبیعی همراه با Act.PCTP در مخلوط کن درونی [1]

می‌یابد و انرژی مورد نیاز کمتر است. زمان اضافی برای خرد کردن لاستیک نیز مورد نیاز نیست. بنابراین، وقتی گرانیوی لاستیک نسبتاً بالاست پرکننده اضافه می‌گردد که منجر به بهبود توزیع در، به ویژه، پرکننده‌های فعال می‌شود. جدول ۲ نتایج خرد کردن و اختلاط لاستیک طبیعی را در یک فرایند دو مرحله‌ای و در شرایطی نشان می‌دهد که خرد کردن لاستیک در مخلوط کنهای درونی (Werner & Pfeiderer) ۶۰ لیتری با عوامل لخته‌زای رناسیت ۴، Zn PCIP و رناسیت ۷، Act.PCTP انجام گرفته است. با بارگذارهای مختلف همزن لاستیک با دماهای مختلف به دست می‌آید. روشن است که در اثر بارگذاری بالاتر همزن، به علت افزایش نیروی برشی، دماهای بالاتری ایجاد می‌شود، ولی این عمل گرانیوی را کاهش نمی‌دهد.

ممکن است که در مخلوط کنهای ۱۰۰٪ بارگذاری شده یا بالای



شکل ۵- اثر گوگرد (S) بر خرد کردن لاستیک طبیعی همراه با Act.PCTP در مخلوط کن درونی [1]



شکل ۶- اثر شتاب دهنده‌ها بر خرد کردن لاستیک طبیعی همراه با Act.PCTP در مخلوط کن درونی [1]

وولکانیده عمل می‌کند، معلوم شده است که اثر بازدارنده قوی بر شکست زنجیر لاستیک طبیعی دارد. شکل ۶ اثر کند کنندگی گوگرد و ترامیتیل تیورام دی سولفید، TMTD، را به عنوان عوامل تشکیل دهنده پیوند عرضی در دماهای بالا نشان می‌دهد.

در شرایطی که ترکیبی از عوامل لخته‌زدا، مانند Act.PCTP، در ضمن خرد کردن روی غلتک مصرف می‌شود، اضافه کردن واکنش دهنده‌ها می‌تواند بعد از حدود ۲/۵ دقیقه از زمان شروع خرد کنندگی (۰/۵ تا ۱ دقیقه در مخلوط کنهای درونی) آغاز شود. زیرا، خرد کنندگی در ضمن چرخه اختلاط ادامه می‌یابد. با افزودن گوگرد، در اکثر موارد خرد کنندگی متوقف می‌شود. نتایج چند آزمایش نشان می‌دهد که این روش اختلاط منجر به اصلاح توزیع پرکننده‌های تقویتی نیز می‌شود [1].

خرد کردن در مخلوط کنهای درونی

امروزه در اکثر موارد، خرد کردن در مخلوط کنهای درونی به طور انحصاری با عوامل لخته‌زدا انجام می‌گیرد. در چنین مخلوط کنهایی تنها افزایش دما باعث شکست اکسایشی - گرمایی می‌شود. در مخلوط کنهای جدید کار آمد، گستره دمایی مورد نیاز برای خرد کردن مکانیکی لاستیک (۸۰-۹۰°C) را نمی‌توان زیر کنترل در آورد. دمای لاستیک در حین عمل به حدود ۱۶۰°C یا بالاتر افزایش می‌یابد. بنابراین، عوامل خرد کننده می‌توانند در مقادیر کم اضافه شوند (حدود ۰/۱ تا ۰/۲ phr) به لاستیک طبیعی).

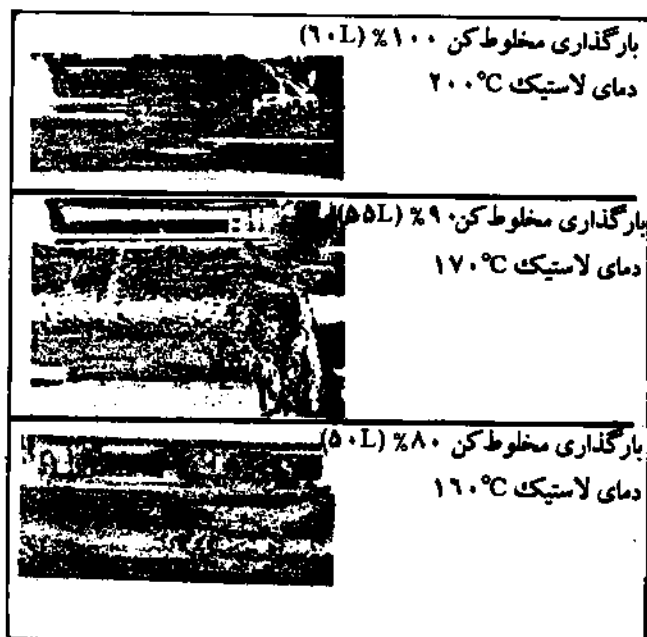
در مخلوط کنهای درونی، خرد کردن و اختلاط می‌تواند به روشهای تک مرحله‌ای یا دو مرحله‌ای انجام شود. در بسیاری از آزمایشها مشاهده شده است که لاستیکهای وولکانیده با کیفیتهای مختلف در فرایند تک مرحله‌ای در مقایسه با فرایند دو مرحله‌ای ایجاد می‌شوند. به طور کلی، فرایندهای تک مرحله‌ای مزیت‌هایی دارند. زمان کل اختلاط کاهش

جدول ۲ - خرد کردن لاستیک طبیعی همراه با رناسیت ۴ و ۷ [1]

۰/۱ phr رناسیت ۷			۰/۱ phr رناسیت ۴			
۸۰	۹۰	۱۰۰	۸۰	۹۰	۱۰۰	درصد بارگذاری مخلوط کن
						دمای لاستیک طبیعی (°C)
۱۳۵	۱۴۰	۱۴۸	۱۳۸	۱۴۰	۱۵۰	بعد از ۳ دقیقه
۱۴۵	۱۵۲	۱۶۶	۱۵۰	۱۵۸	۱۷۰	بعد از ۴ دقیقه
۱۵۰	۱۵۸	۱۷۳	۱۵۲	۱۶۲	۱۷۵	بعد از ۵ دقیقه
۱۵۸	۱۶۸	۱۸۵	۱۵۵	۱۶۵	۱۸۵	بعد از ۶ دقیقه
						دمای لاستیک طبیعی (°C)
۱۶۵	۱۷۵	۱۹۵	۱۶۰	۱۷۰	۲۰۰	۶ دقیقه پس از خارج شدن از مخلوط کن
						انرژی مصرفی (KW)
-	-	-	۲۹۰	۲۹۸	۳۳۱	در لحظه شروع
-	-	-	۹۶	۱۰۸	۱۴۰	بعد از ۶ دقیقه
						گرانروی
۵۵۰/۲۵	۵۵۰/۲۵	۵۵۰/۲۲	۶۵۰/۲۳	۶۲۵/۲۲	۶۲۵/۲۴	دفو (۸۰°C)، H/E
۴۴	۴۶	۴۶	۵۲	۵۰	۴۷	مونی (۱۰۰°C)، ML-۴

آیا خواص آمیزه یا محصول پخت شده تغییر می‌کند؟ نتیجه آزمایشهایی که در این ارتباط با آمیزه‌های آج (ترد) تأثیر باری انجام شده در جدول ۳ مشخص شده است.

توضیح: مخلوط کن ۶۰ لیتری نوع GK ۵۰، دور روتور ۴۰ rpm (rotor)، فشار رام (ram) ۵ بار. زمان عمل خرد کردن: ۶ دقیقه و لاستیک طبیعی از نوع SMR ۵، دفو (۸۰°C) ۴۴/۲۴۰۰ و گرانروی مونی (۱۰۰°C) ۴۴/۸۴ - ML - ۴.



شکل ۷ - خرد کردن لاستیک طبیعی با ۰/۱ وزنی رناسیت ۴ در مخلوط کن درونی GK ۵۰ و بارگذاریهای مختلف [1]

این مقدار، اکسیژن موجود کمتر باشد و بنابراین، به همان نسبت شکست اکسایشی کاهش یابد. در این صورت، تأثیر در عامل لخته‌زدای رناسیت ۴ و ۷ یکسان است. همین شرایط برای عوامل خرد کننده نوع رناسیت ۸ به کار می‌رود.

اینکه بارگذاری بالاتر همزن مطلوبتر است یا بار توان مورد نیاز سؤال مناسبی است. در هر حال، دما نباید خیلی بالا باشد. زیرا چنانچه در شکل ۷ نشان داده شده است، در فرایند مسائل دیگری ایجاد می‌شود. اگر دما خیلی بالا باشد (۱۶۰°C) پدیده نوار شدن روی غلتک سرد به کندی صورت می‌گیرد و در نتیجه مدت بیشتری به طول می‌انجامد. همچنین اکسایش موضعی منجر به تشکیل یک فیلم روغنی (oily) با مقاومت خام بسیار پایین روی سطح لاستیک می‌شود که ممکن است عامل کمکی باشد.

یکی از مزایای اختلاط به صورت تک مرحله‌ای پایین بودن انرژی مورد نیاز است. همچنین زمان اختلاط کوتاهتر است و توزیع دوده به صورت مطلوبتری انجام می‌گیرد. سؤالی که در اینجا پیش می‌آید این است که وقتی خرد کردن، مقدم بر فرایند اختلاط است (الف) یا زمانی که به عنوان یک مرحله جداگانه قبل از چرخه اختلاط (ب) انجام می‌شود،

جدول ۳- فرمولبندی آج تایر برای بر پایه لاستیک طبیعی [1]

فرمولبندی	
۱۰۰	لاستیک طبیعی
۴۵	دوده N ۲۲۰
۴/۵	روغن معدنی آروماتیک
۲/۰	استاریک اسید
۰/۶	پارافین واکس
۱/۵	ولکانوکس PAN
۱/۰	ولکانوکس NA ۴۰۱۰
۳/۰	روی اکسید فعال
۰/۴۵	ولکاسیت CZ (CBS)
۰/۸	ولکالنت A (NDA)
۲/۲	گوگرد
۱۶۲/۱۵	خواص فیزیکی*
۱۷۰۰/۶	مقدار دفو (۸۰°C) H/E
۲۵/۴	زمان برشتگی مونی در ۱۲۰°C
۲۵/۰	استحکام کششی (MPa)
۵۶۵	ازدیاد طول تا پارگی (%)
۹/۶-۲۰/۷	مدول بعد از ۳۰% و ۵۰% ازدیاد طول (MPa)
۶۱-۶۵	سختی (شور A) در ۲۰°C و ۷۰°C
۴۶-۵۵	درصد جهندگی در ۲۰°C و ۷۰°C

* خواص پخت براساس استاندارد DIN ۵۳۵۰۴ اندازه گیری شده است. نمونه در دمای ۱۵۰°C و مدت ۱۰ دقیقه پخت شده است.

در این آزمایشها از یک مخلوط کن درونی ۵ لیتری (نوع GK ۵، Pfeiderer & Werner) به عنوان وسیله اختلاط استفاده شده است. مقدار عوامل لمخته زدا ۰/۱۵ phr از رناسیت ۷ است. در فرایند اختلاط دو مرحله‌ای، لاستیک در مخلوط کمی که ۱۰۰% بارگذاری شده است، خرد می‌شود. شرایط مورد نیاز برای فرایندهای اختلاط دو مرحله‌ای نیز در جدول ۴ ارائه شده است.

جدول ۵ خواص فیزیکی نمونه‌های پخت شده را بعد از اختلاط براساس روشهای الف و ب نشان می‌دهد. تعیین مقاومت پارگی پول (pohle) آزمایشی برای اندازه گیری افزایش مقاومت پارگی لاستیک پخت شده است. مقدار گزارش شده بار در نقطه شکست، مقاومت کششی قطعه حلقه‌ای شکل شماره ۲ (DIN ۵۳۵۰۴) با پنج برش به عمق ۱

میلیمتر و فاصله ۲ میلیمتر از یکدیگر روی محیط داخلی حلقه است.

جدول ۴- مقایسه اختلاط دو مرحله‌ای و تک مرحله‌ای [1]

ترتیب مخلوط کردن	ترتیب مخلوط کردن
لاستیک طبیعی + رناسیت ۷ ۰ دقیقه لاستیک طبیعی ۰ دقیقه (از پیش خرد شده)	پرکننده، نرم کننده
استاریک اسید و روی اکسید ۳ دقیقه	بقیه مواد
۱ دقیقه	زمان تخلیه
۳ دقیقه	گوگرد و شتاب دهنده روی
۴ دقیقه	غلظت اختلاط در دمای ۴۰°C اضافه می‌شوند.
گرازوی آمیزه	
۸۲/۵	۸۶
۲۶۰۰/۲۵	۲۷۰۰/۲۳
مونی (۱۰۰°C) - ۴ ML	
دفو (۸۰°C)	

توضیح: الف- مخلوط کن داخلی نوع GK ۵، زمان اختلاط ۶ دقیقه، دور روتور ۳۰ rpm، دما ۶۰°C و فشار رام ۴ بار، ب- لاستیک طبیعی + رناسیت ۷ (۰/۱۵ phr)، تا دفو ۷۰۰ خرد شده است و ج- ۰/۲۵ phr

جدول ۵- مقایسه خواص فیزیکی آمیزه لاستیک در اختلاط دو مرحله‌ای و تک مرحله‌ای [1]

چرخه اختلاط الف	چرخه اختلاط ب	
۲۴/۶	۲۴/۸	مقاومت کششی (MPa)
۵۶۰	۵۴۰	ازدیاد طول تا پارگی
۱۰/۴	۱۱/۸	مدول در ۳۰۰% ازدیاد طول (MPa)
۴۵۰	۴۴۰	مقاومت پارگی (pohle)، نیوتن (N)
۶۱-۶۵	۶۳-۶۶	سختی در ۲۰°C و ۷۰°C، (Shore A)
۴۷-۵۹	۴۷-۶۱	درصد جهندگی در ۲۰°C و ۷۰°C (DIN ۵۳۵۱۲)

توضیح: خواص فیزیکی با استفاده از حلقه استاندارد شماره ۱ DIN ۵۳۳۰۰ اندازه گیری و نمونه در دمای ۱۵۰°C و زمان ۱۰ دقیقه پخت شده است.

فیزیکی محصول پخت شده در جدول ۷ نشان می‌دهد که مقاومت خستگی مخلوط بستگی به درجه توزیع دوده دارد. اگر با به کارگیری مقدار کمتر یا بیشتری از عامل لخته‌زدا گرانروی لاستیک از پیش خرد شده کاهش یابد خواص فیزیکی و مقاومت خستگی محصول پخت شده در محدوده خطای آزمایش یکسان باقی می‌ماند. به عبارت دیگر، زمانی که پیمان دوده با لاستیک طبیعی دست نخورده ساخته می‌شود، توزیع دوده بهبود می‌یابد. نتیجه اینکه، نیروهای برشی قوی می‌توانند الاستومرهای خیلی سخت (nerve) را تحت تأثیر قرار دهند، که این امر توزیع پرکننده را آسان می‌سازد و مقاومت خستگی آمیزه‌های پخت شده را بهبود می‌بخشد [1].

تفاوت قابل ملاحظه‌ای در دو محصول پخت شده وجود ندارد. در فرایند پیمان پایه دوده، حالتی معمول است که در آن خرد کردن در چرخه اختلاط کامل می‌شود. مقدار مواد شیمیایی مصرفی اغلب افزایش می‌یابد که در این صورت اثر خرد کنندگی، با کاهش غلظت مواد که ناشی از افزایش دوده است، کاهش نمی‌یابد. از رناسیت ۷ به جای ۰/۱ تا ۰/۲۵ phr، ۰/۸ phr به کار می‌رود که اثر منفی بر مقاومت خستگی محصول پخت شده ندارد. در جدول ۶ و ۷ آمیزه‌هایی که دارای مقادیر مختلفی از رناسیت ۷ (۰/۲۵ phr تا ۰) می‌باشند، مقایسه شده‌اند.

جدول ۶ - اثر رناسیت ۷ بر گرانروی لاستیک طبیعی [1]

فرمولبندی آمیزه				
لاستیک طبیعی	۱۰۰			
رناسیت ۷	به جدول زیر رجوع شود			
روی اکسید فعال (ZnO)	۳/۰			
استئاریک اسید	۲/۲			
دوده N۳۳۰ (HAF)	۵۰/۰			
روغن معدنی آروماتیک	۱۰/۰			
ولکانوکس HS (TMQ)	۱/۰			
ولکانوکس ۴۰۲۰ (۶PPD)	۲/۰			
ولکاسیت NZ (TBBS)	۰/۶			
گوگرد	۲/۳			
رناسیت ۷	۰/۲۵	۰/۱۵	۰/۱	۰/۰
لاستیک طبیعی از پیش خرد شده	ندارد	دارد	دارد	دارد
گرانروی مونی، ۴-ML در ۱۰۰°C:				
لاستیک از پیش خرد شده	۶۶	۶۶	۶۹	۶۹
پیمان پایه	۴۷	۴۹	۴۹	۶۰
آمیزه نهایی	۲۵	۳۶	۳۷	۴۶

اثر عوامل لخته‌زدا بر طول عمر لاستیک طبیعی فعالیت زیاد عوامل لخته‌زدا، به ویژه زمانی که همراه با فعالسازها باشند و در مقادیر بیشتری مورد استفاده قرار گیرند، معمولاً روی طول عمر محصول وولکانیده مؤثر است. بدین ترتیب که اثر برخی از عوامل لخته‌زدا (۰/۴۵ phr) روی طول عمر آمیزه لاستیک طبیعی در برابر هوای داغ بادمای ۱۰۰°C (شکل ۸) و طول عمر در برابر بمب اکسیژن با فشار ۲۱ بار و در ۶۰°C (شکل ۹) بررسی شده است. آمیزه لاستیک طبیعی مورد آزمایش نسبت به نور رنگی حساس است و دارای هیچ ضد اکسنده‌ای نیست. چنین آمیزه‌هایی با اضافه کردن ۱ phr ضد اکسنده لک نازا (nonstaining) استیرن دار (styrenated) نوع فنول (Vulkanox DS) که تنها اثر حفاظتی بسیار ضعیفی دارند آزمایش شده‌اند. عوامل لخته‌زدا و ضد اکسنده‌ها به آمیزه نهایی روی غلظت اضافه شده‌اند. چنانچه نمودارهای شکل ۸ و ۹ نشان می‌دهد، به ویژه در آزمایش با بمب اکسیژن، عوامل لخته‌زدایی که دارای فعالسازند در چنین میزان زیادی اثر ناچیزی بر طول عمر دارند. در هر حال، درجه تأثیر بستگی به مقدار فعالساز موجود در عامل لخته‌زدا و نوع فلز کمپلکس دارد. اضافه کردن مقدار کمی از ضد اکسنده‌هایی با تأثیر بسیار جزئی، در حالی که به هر جهت نیاز به استفاده از آنها در آمیزه‌های لاستیک وجود دارد، روی طول عمر لاستیک وولکانیده مؤثر است [1].

ارزیابی عوامل لخته‌زدا

در مورد چهار نوع معرف لخته‌زدا، اثر زمان اختلاط، دمای اختلاط و غلظت معرف بر خرد کنندگی ارزیابی و نتایج ارائه شده است (شکل ۱۰). در هر حال تأکید می‌شود که این نتایج باید تنها به عنوان راهنمایی برای پیش‌بینی رفتار نسبی این معرف‌ها در شرایط عمل صنعتی تلقی شوند و در مورد انتخاب نوع دستگاه‌های مورد استفاده در کارخانه‌های مختلف اطلاعات بیشتری مورد نیاز است. همچنین مقایسه بازدهی این مواد به لحاظ متغیر بودن مواد و هزینه زمان اختلاط در کارخانه‌های مختلف کار مشکلی

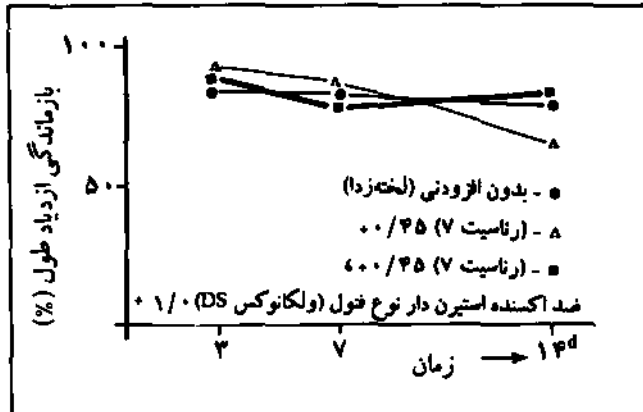
در این جدولها آمیزه‌های با میزان کمتری از عامل لخته‌زدا (۰) تا ۰/۱۵ phr دارای لاستیک‌های از پیش خرد شده‌اند.

آمیزه لاستیک با مقدار بیشتری از عامل لخته‌زدا (۰/۲۵ phr) مطابق با فرایند پیمان پایه، تولید شده است. در روش مذکور دوده به لاستیک طبیعی که از پیش خرد نشده باشد اضافه می‌گردد. خواص

جدول ۷- اثر رناسیت ۷ بر خواص مکانیکی لاستیک طبیعی [1]

رناسیت ۷ phr	۰/۰	۰/۱	۰/۱۵	۰/۲۵
زمان برشتگی مونی در ۱۳۰°C	۲۳/۶	۲۵/۰	۲۵/۱	۲۴/۵
دمای پخت در ۱۴۰°C (دقیقه)	۲۰	۲۰	۲۰	۲۰
مقاومت کششی (MPa)	۲۹/۴	۳۰/۸	۳۰/۷	۳۱/۳
ازدیاد طول تا پارگی (%)	۶۱۰	۶۲۵	۶۲۰	۶۲۰
مدول در ۵۰۰٪ ازدیاد طول (Mpa)	۱۲/۶	۱۱/۵	۱۱/۱	۱۱/۷
مقاومت پارگی (N/mm)	۱۰۸	۱۰۴	۱۱۶	۱۱۶
سختی شور (Shore A)	۶۲	۶۱	۶۱	۶۱
مقاومت سایشی، DIN ۵۳۵۱۶ (mm ^۳)	۸۲	۸۱	۸۰	۷۹
میزان تحمل خستگی نمونه بدون شکاف (Kc)	۱۳۱	۱۳۱	۱۳۸	۱۸۲
میزان تحمل خستگی نمونه شکاف دار (۱۲-۲mm) (Kc)	۸/۰	۱۰/۵	۱۱/۵	۱۲/۴

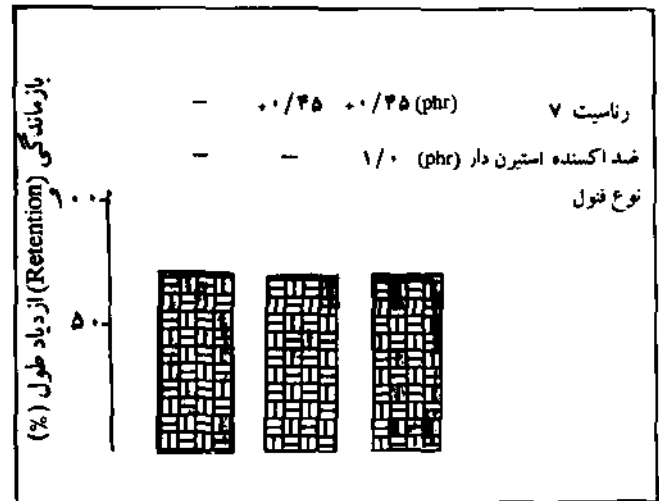
توضیح: آمیزه سازی با فرمولبندی جدول ۶ انجام گرفته است.



شکل ۹- اثر عوامل لخته‌زدا بر طول عمر محصول وولکانیده در برابر اکسیژن و دمای ۶۰°C [1]، فرمولبندی: لاستیک طبیعی نوع پیل کریپ (pale crepe) ۱۰۰/۰، استاریک اسید ۱/۰، روی اکسید فعال ۱۰/۰، تیتان بایر (TiO₂) ۱۰/۰، باریم سولفات ۶۰/۰، گوگرد ۲/۰ و ولکاسیت تیورام (TMTD) ۰/۵

مقادیر کم لخته‌زدا به طور نامتناسب مؤثرتر از مقادیر بیشتر آن است، به عبارت دیگر، در اثر دو برابر کردن مقدار لخته‌زدا شکست مولکولی دو برابر نمی‌شود.

شکل ۱۱ چگونگی تأثیر دمای مخلوط کن را بر لخته‌زدایی نشان می‌دهد. زمانی که مورد نیاز است تا نرمینگی والاس (Wallace) به

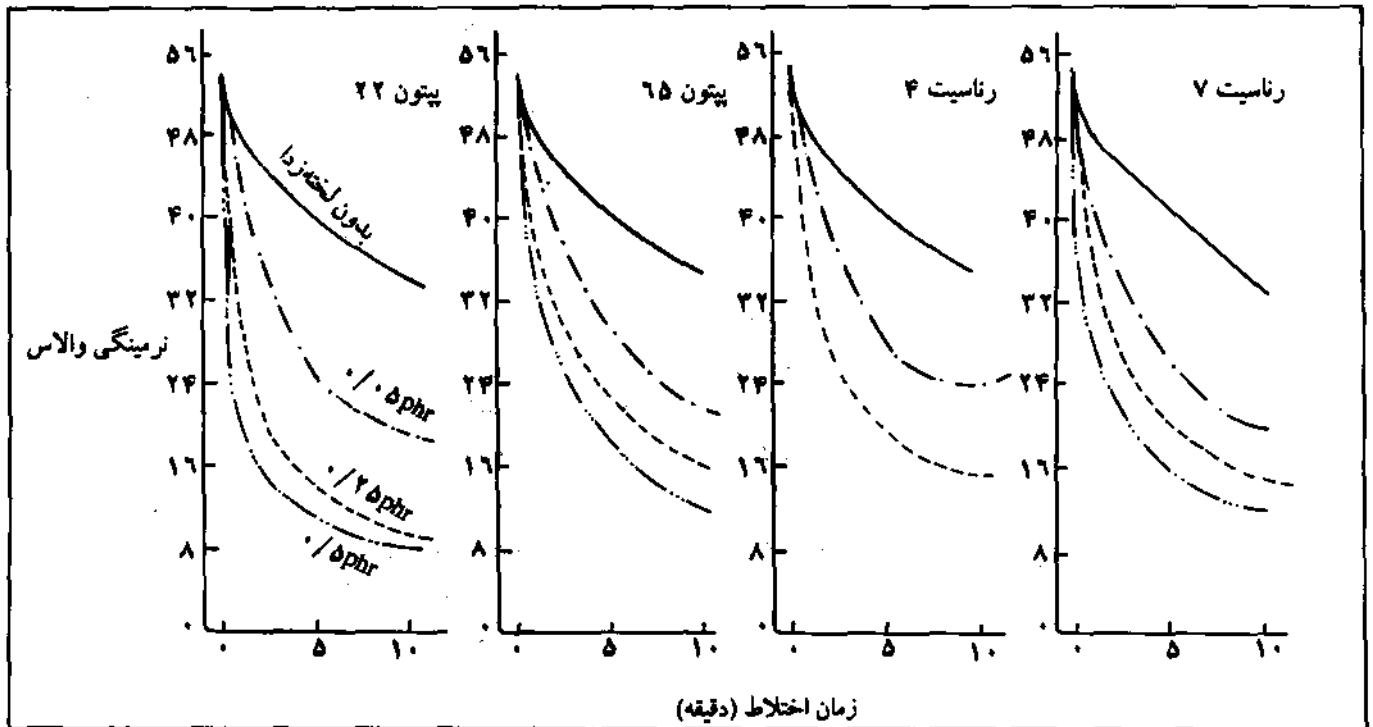


شکل ۸- اثر عوامل لخته‌زدا بر طول عمر محصول وولکانیده در برابر هوای داغ (۳۶ ساعت در ۱۰۰°C) [1]

است. در جدول ۸ نوع و ترکیب شیمیایی معرف لخته‌زدای مصرفی و همچنین گستره غلظت و دمای مورد استفاده نشان داده شده است.

شکل ۱۰ رابطه بین نوع و غلظت لخته‌زدا با کاهش گرانیروی یا نرمینگی غیر خطی را نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که

لخته‌زدا	ترکیب شیمیایی	گستره دمایی مورد استفاده °C	گستره غلظت phr
پیتون ۲۲	دی اورتوبنز آمیدوفنیل دی سولفید	۱۱۶-۱۷۷	۰/۰۵-۰/۵
پیتون ۶۵	روی ۲- بنز آمید و تیوفنات	>۶۶	۰/۰۵-۰/۵
رناسیت ۴	نمک روی پنتاکلرو تیوفنول	۸۰-۱۷۰	۰/۰۵-۰/۴
رناسیت ۷	پنتاکلرو تیوفنول همراه با افزودنیهای فعالساز و توزیع کننده (dispersing)	۶۰-۱۷۰	۰/۰۵-۰/۵



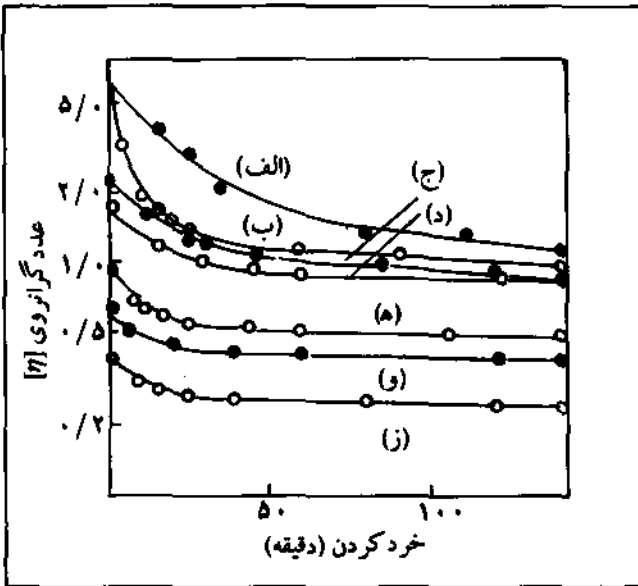
شکل ۱۰- اثر غلظت و نوع لخته‌زدا بر خردکنندگی لاستیک طبیعی در دمای ۱۳۰°C [5]

تخریب مکانیکی - شیمیایی سایر پلیمرها

بسیاری از پلاستیکها، رزینها و الیاف می‌توانند با افزایش دما یا با افزودن نرم کننده‌ها به مواد لاستیک مانند تبدیل شوند. به عنوان مثال، پلی استیرن می‌تواند تغییر شکل یابد و در اندازه گیریهای کشسانی در دمای ۱۲۰ تا ۱۴۰°C یا زمانی که با بزن متورم می‌شود یا به هنگام خرد شدن، تخریب مولکولی قابل ملاحظه‌ای را تحمل کند.

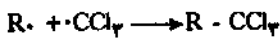
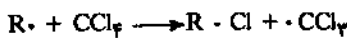
تغییر گرانشی در پلیمرهای مشابه در شکل ۱۲ نشان داده شده است و مشخصات منحنیهای شکل در جدول ۹ ارائه شده است. تخریب تحت شرایط مکانیکی برای دامنه وسیعی از پلیمرها مورد توجه زیادی

۳۰ دقیقه کاهش یابد، در غلظتها و دماهای مختلف بررسی شده است. همان طور که انتظار می‌رود افزایش دما از ۱۰۰°C به ۱۶۰°C سرعت خرد کردن را در حضور لخته‌زدا افزایش می‌دهد. همچنین در این شکل مشاهده می‌شود که تأثیر لخته‌زدا با افزایش دما تا حد ۱۶۰°C سرعت قابل توجهی پیدا می‌کند. پیتون ۲۲ در ۱۰۰°C کمترین سرعت و در ۱۳۰°C بیشترین سرعت تأثیر را در غلظت یکسان دارد. در ۱۰۰°C رناسیت ۷ از پیتون ۶۵ یا رناسیت ۴ سریعتر عمل می‌کند و در ۱۶۰°C رناسیت ۷ و رناسیت ۴ تأثیر مشابهی دارند، ولی پیتون ۶۵ تا حدی آهسته تر عمل می‌کند [5].



شکل ۱۲ - تخریب مکانیکی پلیمرها با زنجیرهای طویل [4]

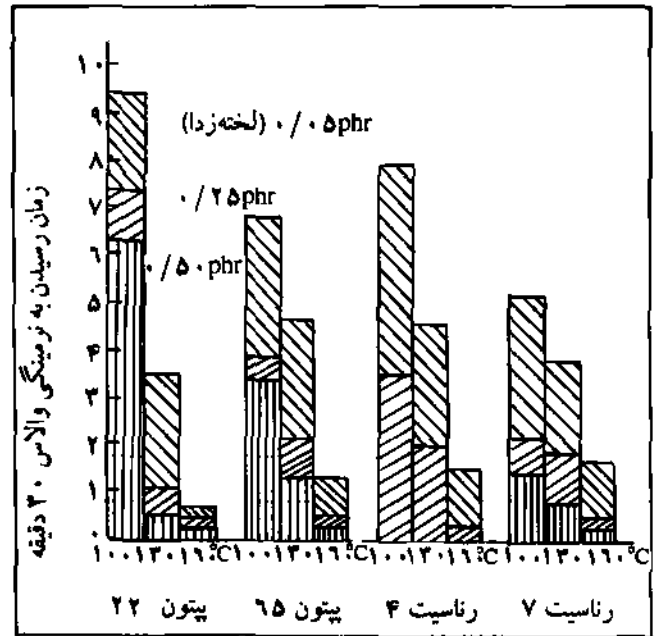
جلینک (Jellinek) در مورد تخریب مکانیکی مؤثر بسیاری از پلیمرهای طبیعی و مصنوعی، به ویژه در آسیاب گلوله‌ای (ball - mill) و ایجاد حفره توسط تابش دهی فراصوت (Ultrasonic irradiation) بر رسیه‌های انجام داد [6]. به تازگی بارام بوئیم (Baramboim) گزارش کرده است [7] که در ضمن آسیاب کردن پلی استیرن، پلی متیل متاکریلات و پلی وینیل استات رقیق شده با ۲/۳٪ کربن تراکلرید و در دمای ۱۰°C - در یک آسیاب گلوله‌ای استیل شکست مکانیکی اتفاق می‌افتد. شکست مورد مشاهده و میزان کلر موجود در پلیمرهای تخریب شده با واکنشهای رادیکالی زیر مطابقت دارد:



پژوهشگران روسی در مورد واکنشهای مکانیکی شیمیایی متوالی که در حین فرآیندهای مواد غیر لاستیکی اتفاق می‌افتد، بررسیهایی را انجام داده‌اند [4].

کارگین (Kargin) و همکارانش نشان دادند [8] که پلی وینیل کلرید در دمای ۱۶۰°C زیر تأثیر واکنش زل شدن گرمایی واقع می‌شود و شبکه زل شده توسط عمل غلتک زنی تخریب می‌گردد. در شرایط انبارداری، گرانیروی محلول پلیمرهای خرد شده ۳۰ تا ۵۰٪ افزایش می‌یابد، مگر اینکه رادیکال پذیری در محیط موجود باشد.

برلین (Berlin) به نوعی تخریب مکانیکی برخوردار کرد که می‌توانست باعث شکست ناجور پیوند در مواردی مانند سیلیکاتها، شیشه،



شکل ۱۱ - زمان مورد نیاز برای کاهش نرمیگی والاس به ۳۰ دقیقه در غلظتها و دماهای مختلف، نرمیگی ۳۰ دقیقه تقریباً معادل با ویسکوزیته مونی ۵۵-۵۰ (۱۰۰°C، ۴، ML-۱) است [5].

واقع شده است که پلیمرهای افزایشی وینیلی مثل پلی متیل متاکریلات، پلی وینیل استات و پلی استیلن و پلیمرهای نوع تراکمی مانند رزینهای آلدهید- فنول مرحله β ، پلی استرها، پلی آمیدها، پلیمرهای طبیعی شامل کازئین، کازئین، رزینهای شلاک کوپال (shellac copal)، چسبهای حیوانی و همچنین سلولز و مشتقات لاستیکی از آن جمله‌اند. چنین تخریبی در دمایی پایینتر از آنچه که برای تجزیه گرمایی مورد نیاز است، انجام می‌گیرد و مشخصه ضریب گرمایی منفی را در واکنشهای وابسته به نیروی برشی نشان می‌دهد (شکل ۱۱).

در لاستیکها زمانی که حلال مناسبی برای نرم کردن ماده اضافه شود، سرعت تخریب کاهش بیشتری پیدا می‌کند و در یک دستگاه خرد کننده با سرعت ثابت دور چرخنده، کار مورد نیاز کاهش می‌یابد. قدرت انحلال بالای حلال پلیمر سبب کند شدن تخریب می‌شود (شکل ۱۳). سرعت تخریب بستگی به سرعت برشی دارد که می‌تواند با تغییر سرعت چرخنده تغییر یابد.

مشاهدات به روشنی نشان می‌دهند که در این گونه تخریبها مکانیسم مکانیکی شیمیایی غالب است. از آنجا که در اغلب موارد پلاستیکها و سایر پلیمرها طی عمل اختلاط، غلتک زنی، اکستروژن و قالبگیری تغییر شکل می‌دهند، بنابراین تخریب یک اتفاق متداول و معمول است. عموماً مهمترین عامل تخریب کار انجام شده توسط ماشین است و برخلاف آنچه در تخریب لاستیکها در حین خرد کردن سرد اتفاق می‌افتد ارتباطی با اکسیژن ندارد.

منحنی	پلیمر	% بتزن	دما °C	طراحی ماریچ	سرعت دور چرخنده	% پذیرنده رادیکال
(الف)	پلی متیل متاکریلات	-	۱۸۵	حلزونی (spiral)	۱۴۰	۱/۰ الف
(ب)	پلی متیل متاکریلات	۱۶	۱۲	باز شده (plough)	۱۲۰	۰/۱ ب
(ج)	سلولز استات	۴۲۵	۱۲	باز شده	۱۲۰	۰/۱ ج
(د)	پلی استیرن	-	۱۳۰	باز شده	۱۴۰	۱/۰ الف
(ه)	پلی استیرن	۱۶	۱۲	باز شده	۱۲۰	۰/۱ ه
(و)	پلی وینیل استات	-	۹۰	باز شده	۱۴۰	۱/۰ الف
(ز)	پلی وینیل استات	۱۶	۱۲	باز شده	۱۲۰	۰/۱ ز

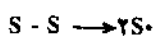
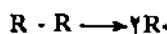
توضیح: الف - نیو - ب - نفتول - ج - تیوفنول - د - متیل استات

از مواد افزودنی، خواص سیالیت بسیار خوب در مرحله فراروش و خواص بهینه مواد پخت شده داده‌های تجربی زیادی جمع آوری شده است. از آنجا که تخریب و اکسیداسیون شناخته شده‌ای است، با انتخاب شرایط دلخواه می‌توان از انجام سایر واکنشهای جانبی جلوگیری کرد. با خرد کردن سرد به آسانی می‌توان رادیکالهای آزاد و فعال پلیمری را ایجاد کرد که ممکن است رادیکالهای حاصل انواع واکنشهای شیمیایی را موجب شوند.

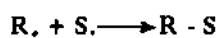
با توجه به فعالیت شدید اکسیژن نسبت به رادیکالهای آزاد پلیمری، احتمالاً تخریب زمانی انجام می‌شود که غلظت اکسیژن به مقداری پایین‌تر از حد معمول کاهش یابد. آزمایشها نشان داده‌اند که رسیدن به چنین شرایطی مشکل نیست. بنابراین، با پر کردن مخزن یک اکسترودر توسط مخلوط لاستیک و عاری سازی محیط با یک گاز خنثی می‌توان شرایط لازم را فراهم کرد [4].

تشکیل ترکیبهای بین پلیمری

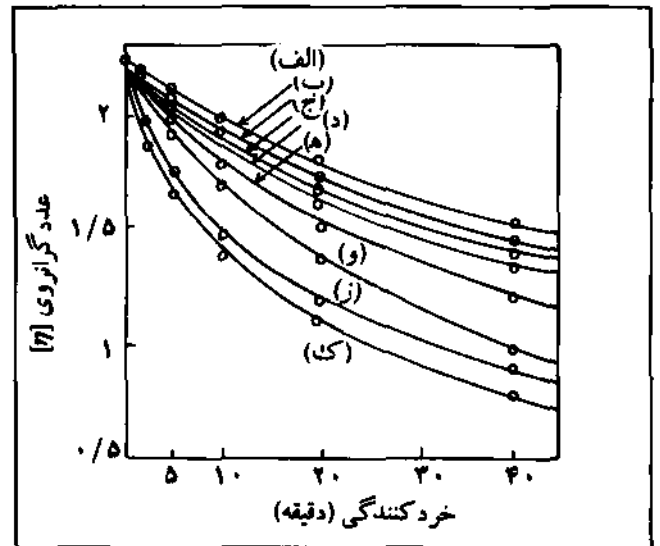
زمانی که دو پلیمر R-R و S-S در غیاب یک رادیکال پذیر خرد شوند، هرکدام از آنها ممکن است که به طریق مکانیکی شکسته شوند:



سپس رادیکالهای پلیمری R. و S. ممکن است در واکنشهای زیر شرکت کنند.



پلیمر دسته‌ای



شکل ۱۳ - خرد کردن پلی استیرن نرم شده با ۳۰% حجمی (الف) تولوئن، (ب) اتیلن دی کلرید، (ج) متیل اتیل کتون، (د) استون، (ه) بتزن، (و) n - بوتیل استات، (ز) کرین تراکلرید و (ک) اتر نفت ۶۰ تا ۸۰°C [4].

آزبست، فلدسپار، میکا و سایر مواد معدنی شود و یونهای پلیمری ایجاد کند. او همچنین رادیکالهای پلیمری، یونهای ایجاد شده از پروتینها و پلی ساکاریدها را در فرایندهای مکانیکی زست شناختی مورد بررسی قرار داد [9].

اصلاح پلیمر توسط واکنش مکانیکی - شیمیایی

در صد سال اخیر در ارتباط با کاربرد وسیع خرد کردن و فرایندهای مربوط به آن و همچنین در مورد شرایط تولید مخلوط لاستیک با توزیع مناسبی

عملکرد ترکیب بین پلیمری سبب بهبود امتزاج پذیری یا افزایش درجه سازگاری اجزای آلیاژ شود.

در مقیاس مولکولی، اختلاط اکثر آلیاژهای پلیمر - پلیمر ناممکن است، زیرا از نقطه نظر ترمودینامیکی دو جزء امتزاج ناپذیرند.

بعد از پخت آلیاژهای لاستیک توسط عوامل فعال نسبت به دو جزء، نشان دادن چگونگی حضور زنجیرهای دارای پیوندهای عرضی درونی (interlinked) اولیه و تأثیر آنها بر خواص فیزیکی ماده پخت شده مشکل است، زیرا محصول پخت شده دارای پیوندهای عرضی درونی زیادی می‌باشد [3].

نتیجه گیری

برای کاهش گرانروی لاستیک طبیعی عوامل لخته‌زدا مورد استفاده قرار می‌گیرند. این مواد موجب پیشرفت شکست اکسایشی از طریق رادیکالهای آزاد می‌شوند و شکست اکسایشی را به دماهای پایین سوق می‌دهند. در نتیجه، ضرورت خنک کردن غلتکهای اختلاط از بین می‌رود و علاوه بر این، به دلیل کاهش گرانروی انرژی اختلاط کمتری مورد نیاز است.

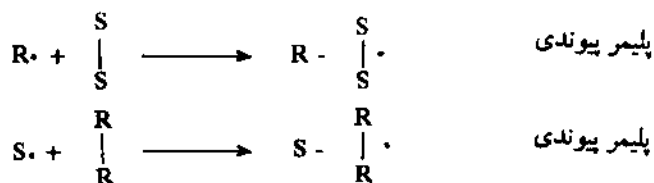
لخته‌زداها بیشتر ترکیبی از فعالسازها همراه با تیوفولها و دی سولفیدهای آروماتیک هستند. با افزودن صابونهای اسید چرب به ویژه نمکهای روی اسیدهای چرب سیر شده می‌توان پراکندگی لخته‌زداها را در آمیزه لاستیک بهبود بخشید.

آثار خوردکنندگی عوامل لخته‌زدا با وجود موادی مانند پرکننده‌ها، عوامل نرم کننده، روی اکسید، استاریک اسید و کمک دهنده‌های فراورش از بین نمی‌رود. سایر مواد شیمیایی مانند شتاب دهنده‌ها، ضد اکسنده‌ها و گوگرد آثار محدودی بر خورد کردن دارند، زیرا ضد اکسنده‌ها اکسایش را به تأخیر می‌اندازند و در نتیجه سرعت خورد شدن را کاهش می‌دهند. گوگرد به عنوان عامل ایجاد پیوند عرضی در دمای بالا اثر کندکنندگی بر پدیده شکست زنجیر پلیمر دارد. در نتیجه در شرایطی که از عوامل لخته‌زدا استفاده می‌شود بهتر است، افزودن واکنش دهنده‌ها حدود ۲/۵ دقیقه بعد از زمان شروع خورد شدن انجام پذیرد.

عوامل لخته‌زدا باعث بهبود خواص فیزیکی محصول نهایی می‌شوند و اثر ناچیزی بر طول عمر آن دارند. درجه تأثیر عامل لخته‌زدا بر طول عمر محصول بستگی به مقدار و نوع فعالساز موجود دارد.

مراجع

- [1] Fries H., Pandit R.R., J.Rubb.Chem.Tech., Vol.55, No.2 (1982), P.309-327.
- [2] Paul A., J.Rubb.World, 191 No.6 (1985), P.21-25.
- [3] C.O.Ong and H.S.Lim, J.Rubber Res.Inst.Malays., 26, 6 (1978).



در مقایسه با سایر روشها، در تهیه کوپلیمرهای پیوندی و دسته‌ای غیر تصادفی، خورد کردن روش اقتصادی و جالبی به نظر می‌رسد.

خورد کردن لاستیکهای دوتایی تجارتمی مهم، نظیر لاستیک طبیعی، استیرن، بوتادیان و لاستیکهای بوتادیان - آکریلونیتریل و پلی کلروپرن منجر به تشکیل پیوندهای عرضی بین پلیمری می‌شود. با تهیه محلولی از جزء انحلال پذیر لاستیک خورد شده و بررسی چگونگی رفتار محلول می‌توان وجود ترکیب بین پلیمری را اثبات کرد. با اضافه کردن یک رسوب دهنده، جزء معلق کلوییدی تیره‌ای حاصل می‌شود، زیرا در آن صورت محصول به عنوان حلال هر دو پلیمر عمل نمی‌کند و هر جزء آن به تنهایی ترکیب بین پلیمری را در خود حل می‌کند. در آلیاژ لاستیک طبیعی / نیوپرن، احتمال شبکه‌ای شدن یک جزء روی محصول وولکانیزه تأثیر می‌گذارد و در حضور یا غیاب ترکیب بین پلیمری این تأثیر مشهود است.

به تازگی، تشکیل ترکیب بین پلیمری توسط خورد کردن مخلوط یک لاستیک و غیر لاستیک بررسی شده است که مخلوط لاستیک نیتریل با رزینهای نووالاک، فنول فرمالدهید، رزینهای اپوکسی و قطران زغال سنگ تصفیه شده از آن جمله‌اند [10].

مخلوطهایی که دارای کوپلیمرهای دسته‌ای می‌باشند خواص فیزیکی جالب توجهی دارند. مقدار کمی از لاستیک نیتریل خصلت کشسانی رزین را افزایش می‌دهد، در حالی که مقدار کمی از رزین سبب سفتی لاستیک می‌شود، بدون اینکه مقاومت کششی آن را کاهش دهد. مطالعاتی در مورد بین پلیمر شدن (interpolymerization) دو پلیمر در مخلوط پلی وینیل کلرید و رزینهای فنول فرمالدهید انجام شده است [11].

احتمال دارد که برخی از آلیاژهای پلیمری خواص ویژه‌ای داشته باشند و در تهیه آنها انتخاب شرایط خورد کردن برای تشکیل ترکیب بین پلیمری ویژه اهمیت دارد. مثلاً، آمیزه مهمی در چسب پلی اتیلن توسط غلتک زنی لاستیک بوتیل و پلی اتیلن در دمای بالا تهیه می‌شود که در آن دما پلی اتیلن در حالت لاستیکی است و دوباره عمل غلتک زنی در دمای پایین تکرار می‌شود.

در میان آلیاژهای لاستیک مصنوعی / لاستیک طبیعی، خواص فیزیکی هر آلیاژ زیر تأثیر حضور ترکیب بین پلیمری است. آزمایشهای اخیر نشان می‌دهند که به استثنای آلیاژهای لاستیک / غیر لاستیک، زمانی که مبنای مقایسه درجه توزیع قابل حصول در آلیاژ باشد، حضور یا عدم حضور ترکیب بین پلیمری در درجه دوم اهمیت است. ممکن است

- Zhur.Fiz.Khim., 1956, 30, 1903.
- [9] A.A.Berlin, Doki.Akad.Nauk., 1956, 110, 401; Rubb.Chem. Tech., 1957, 30, 1162.
- [10] V.A.Kargin, B.A.Kovarskaya, L.I.Golubenkova, M.S. Akutin and G.L.Slovimskii, Khim.Nauka i prom.1957, 2, 13.
- [11] A.A.Berlin, G.S.Petrov and V.F.Prosvirkina, Khim, Nauka i prom., 1957, 2, 522.
- [4] Bristow G.M., Watson W.F., "Chemistry and Physics of Rubber Like Substances", 1960, P.418-447.
- [5] Fairclough, P.J. and Swift, P.M., NR Technology, 1973, 4, 47.
- [6] H.H.G.Jellinek, "Degradation of Vinyl Polymers", Academic Press, New York, 1955.
- [7] N.K.Baramboim, Zhur.Fiz.Khim., 1958, 32, 806.
- [8] V.A.Kargin, T.I.Sogolova, G.L.Slovimskii and E.V.Reztsova,

Percy Wells

پرسی ولز

تبدیل کارگر جوان راه آهن به پژوهشگری در زمینه پلیمرها، که در آن زمان در اوج رونق بود، جهش بزرگی است که توسط دکتر پرسى ولز به همراه مدالهای رنگارنگ صورت گرفت. وی سرپرست گروه کشاورزی مرکز تحقیقات منطقه شرق (ERRC) فیلادلفیای آمریکا شد که در آنجا همراه با سایر همکارانش به مدت سه دهه (۱۹۶۹ - ۱۹۳۸) به پژوهش در زمینه مونومر، پلیمر و افزودنیهای پلیمر مشغول بود.

از آنجا که ورود لاستیک طبیعی در طول جنگ جهانی دوم مشکل بود، مهندسان ERRC پژوهشهای خود را برای بازیابی لاستیک از برخی گیاهان دارای لاستیک، به ویژه گویال و کوساقیز (قاصدک روسی) جهت دادند. گروه دیگر لاستیک پلی آکریلات ویژه‌ای را تولید کردند، که محصولی مقاوم در برابر گرما و روغن است و هنوز هم تولید می‌شود و کاربرد تجاری دارد.

روشهای پیشرفته برای تهیه مونومرها (مانند آکریلاتها، متاکریلاتها، ترکیبهای آلیل، هیدروکسی اسیدها و ترکیبهای اپوکسی) از منابع تجدید شنی، ابداع شد. املسیون کننده‌های مشتق از چربی اصلاح شده در ساختن کوپلیمرهای بوتادی‌ان به کار رفتند. محصولات پلی استر مختلف به عنوان نرم کننده‌های پلی (وینیل کلرید) و اتیل سلولز به کار می‌روند. روغنهای گلیسیرید اپوکسیده (epoxidized) توسط دکتر دانیل سورن و همکارانش ساخته شدند و به عنوان نرم کننده و پایدار کننده در صنعت مصرف می‌شوند.

دکتر فیلاشیون و گروهش خواص بی نظیر دباغی گلوکارالدهید را کشف کردند. این کشف منجر به تولید محصولات بهتر و جدیدتر جرم شد. نشاسته آلبل و سایر مشتقات نشاسته به عنوان پوششهای تزئینی و محافظ تهیه و ارزیابی شدند. انواع الیاف از جمله الیاف مو مانند از پروتئین کازئین تهیه شدند.

نخستین دوره کاری پرسى ولز ارتباطی به پلیمرها نداشت. در سن ۱۲ سالگی، وی پدرش را در کشیدن خط آهن با فروشندگی در محوطه راه آهن اماها (C & NW) در ویسکانسین همراهی می‌کرد. ولز به دنبال فارغ التحصیلی از دانشگاه میسوتا با درجه کارشناسی شیمی در ۱۹۲۸، کار خود را در وزارت کشاورزی آمریکا (USDA) در آزمایشگاهی در ایالت واشینگتن آغاز کرد.

ولز در حالی که سالیان زیاد به عنوان رهبر گروه در مزرعه تجربی در آرلینگتون USDA (واقع در کنار رودخانه پتاماک واشینگتن) اشتغال داشت، از پیشگامان میکروپ شناسی در صنعت به شمار می‌رفت. ولز و همکارانش روشهای پیشرفته تخمیر و نیز روشهای عملی برای تهیه چندین محصول، از جمله گلوکونیک اسید، کوچیک اسید و L-سوربوز (ماده اولیه برای ساختن ویتامین C) را ابداع کردند. گروه ولز به مرکز پژوهش منطقه شمال USDA در پتوربای ایلی نئی منتقل شدند که در آنجا از تکنیکها و اطلاعات ارزشمند مزرعه تجربی آرلینگتون برای توسعه روشی عملی برای ساخت پنسیلین بهره گرفتند.

ولز در دوره کاری در مزرعه تجربی آرلینگتون و کمی قبل از شروع پژوهش در زمینه پلیمرها در ERRC، دکترای خود را در ۱۹۳۹، با راهنمایی دکتر سولیوان از دانشگاه جرج تاون گرفت.

پرسی ولز در ۱۹۵۲، جایزه افتخاری اسکرول را از بخش پنسیلوانیا مؤسسه شیمی دانان آمریکا و دو درجه دکترای افتخاری در علوم از کالج داروسازی و علوم فیلادلفیا در ۱۹۵۳ و کالج مونتات ایلی نئی در ۱۹۵۵ دریافت کرد. وی سپس در ۱۹۵۶ و ۱۹۶۷ جوایزی در زمینه کشاورزی به دست آورد.

وی شخصیتی مورد تحسین و علاقه دوستان و آشنایان است و به نویسندگی، عکاسی، ورزشهای فکری و باغبانی علاقه دارد. پرسى ولز در سال ۱۹۶۹ از ERRC بازنشسته شد و از آن پس مسافرتهاى بسیاری در کشورهای کانادا و آمریکا کرده است.

Polymer News, 1992

Vol.17, No.8