

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

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

غلامرضا بخشنده، مجتبی ابطی*

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

دریافت: ۸۱/۲/۲۸، پذیرش: ۸۱/۱۰/۱۸

چکیده

در این پژوهش، اثر نوع 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 بهبود می بخشد و جفت کننده TAC نیز با شرکت در فرایند پخت و برهم کنش الاستومر - پرکننده برخواص مکانیکی آمیزه اثر می گذارد. همچنین، با طراحی مناسب فرمولبندی آمیزه می توان خواص مکانیکی را بهبود داده و به پختی بهینه دست یافت.

(مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال پانزدهم، شماره ۶، صفحه ۳۶۷-۳۷۲، ۱۳۸۱)

واژه های کلیدی

EPDM، پرکننده،
سیلیکای رسوبی،
اتصال دهنده، TAC

مقدمه

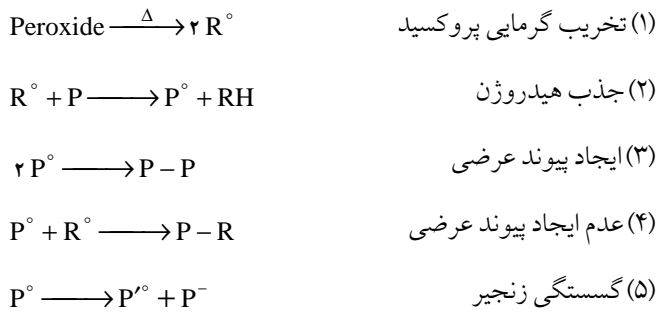
عوامل جفت کننده غیرسیلانی مانند تری آلیل سیانورات (TAC) نیز استفاده شده است [۶] و کارایی آن قابل رقابت با سیلانها بوده و گاهی خواص بهتری را عرضه کرده است. با این حال در مورد این دسته از مواد بجز مطالعاتی کوتاه روی مکانیسم عمل آنها در زمان پخت

لاستیک (ethylene propylene diene EPDM monomer) یکی از پرمصرفترین الاستومرها در صنایع مختلف است و تحقیقات گسترده ای روی اثر عوامل جفت کننده سیلانی بر پخت آمیزه های دارای این لاستیک صورت گرفته است [۱-۵] در بسیاری از فرمولبندیها از

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

Key Words

EPDM, filler, participated silica, coupling agent, TAC



اگر پروکسیدی به صورت ایده آل (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 می شود، زیرا این ترکیبات سرعت رادیکالهای پایدار ایجاد می کنند. ماهیت چندعاملی جفت کننده ها نیز باعث می شود که احتمال واکنش (۲) افزایش یابد. علاوه بر این، وجود مواضع اوفینی در EPDM، واکنش (۲) را از زنجیر اصلی به سمت شاخه جانبی سیر نشده سوق داده و در نتیجه بر شدت واکنش (۳) می افزاید و از واکنش (۵) جلوگیری می کند.

TAC عامل جفت کننده ای است که عمدتاً در پخت پروکسیدی EPDM بکار می رود [۱۳]. استفاده از این ماده در پخت پروکسیدی EPDM، باعث بهبود پخت آمیزه شده و مقاومت گرمایی آن را بهبود می بخشد [۱۴]. مطالعات نشان می دهد که TAC کمتر وارد واکنشهای کوپلیمر شدن پیوندی شده و عمدتاً در زمان پخت آمیزه چگالی پیوندهای عرضی را در آمیزه بالا می برد.

همان گونه که اشاره شد، TAC گونه ای از ترکیبات تری آزین است. این ترکیبات گاهی خود به عنوان عامل پخت (ایجاد پیوندهای عرضی) بکار می روند. به عنوان مثال پتس و همکارانش گونه ای 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

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 گونه ای 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 و همکاران [۷] جفت کننده های جدید با گروههای نیتروزی را مورد مطالعه قرار دادند. در تحقیقی دیگر پو و همکاران [۸] اثر دو نوع جفت کننده سیلانی را بر گرانیروی مونی و زمان برشتگی آمیزه لاستیک طبیعی بررسی کردند. بتازگی مونته و همکاران [۹] عوامل جفت کننده غیرسیلانی نظیر تیتان را مورد بررسی قرار داده اند.

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

اساس نظری

عوامل جفت کننده، ترکیبات چندعاملی اند که به همراه مواد پخت، میزان پیوندهای عرضی را افزایش می دهند. به عبارتی دیگر، مقدار ماده پخت مورد نیاز 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 سرعت 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 که TAC را باید در زمره گروه دوم بشمار آورد [۱۰]. در انتخاب عامل جفت کننده باید به مواردی نظیر انحلال پذیری، 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 جابه جایی هیدروژن از زنجیر پلیمر می شوند. واکنشهای ممکن را می توان به صورت زیر خلاصه کرد:

جدول ۱- مشخصات مواد مورد استفاده.

تولید کننده	نام تجاری	مشخصات	ماده
شرکت EXXON فرانسه	Vistalon ۷۵۰۰	دارای جزء اتیلن بالا (با گرانروی مونی ۷۷-۷۸ در دمای ۹۸°C)	لاستیک EPDM
کشور تایوان	-	به صورت ۴۰ درصد فعال	دی کومیل پروکسید (DCP)
شرکت بایر آلمان	Vulkasil S	رسوبی	پرکننده سیلیکا
شرکت بهران ایران	۸۴۰	پارافینی	روغن
ایران	-	-	روی اکسید (ZnO)
شرکت Rheinchemi آلمان	-	-	عامل جفت کننده TAC

درصد ازدیاد طول تا پارگی و سختی سنج و رنومتر زونیک آلمان به ترتیب برای سنجش سختی و تعیین زمان پخت و برشتگی استفاده شده است.

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

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 ۹۰°C می رسد. زمان اختلاط برای هر آمیزه ۱۰ تا ۱۴ دقیقه بوده و کلیه آمیزه ها در دمای ۱۷۰°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 ۱۷۰°C 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

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.

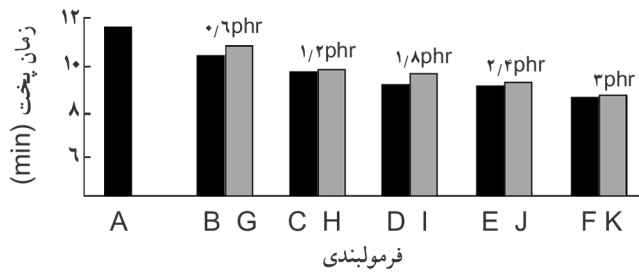
دستگاهها

در این پژوهش، از غلتک آزمایشگاهی برای اختلاط، دستگاه کشش MTS مدل ۱۰/M ساخت انگلستان برای تعیین استحکام کششی و

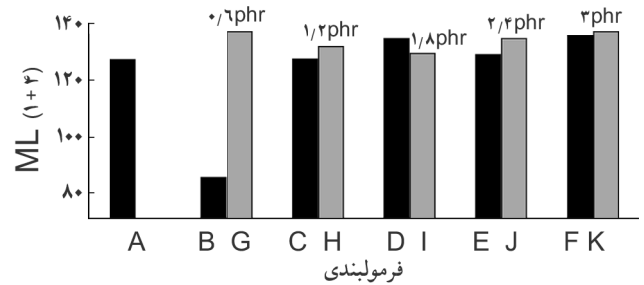
جدول ۲- فرمولبندیهای تهیه شده.

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

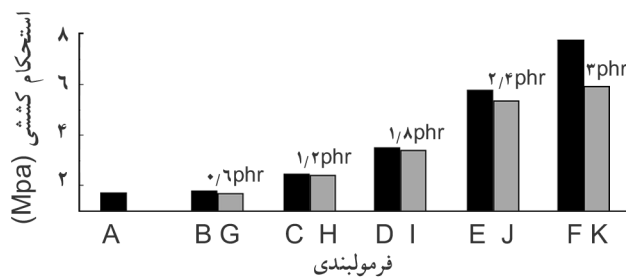
* مقادیر بر حسب phr (به ازای ۱۰۰ قسمت لاستیک) هستند.



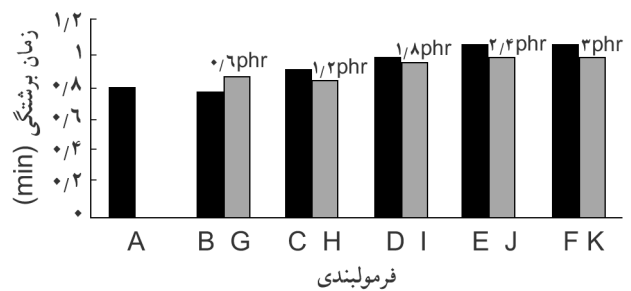
شکل ۳- اثر فرمولبندی و استفاده از TAC بر سرعت پخت (مدت زمان لازم برای رسیدن به ۹۵ درصد پخت کامل): (■) بدون TAC (□) با TAC.



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



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



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

حالت بهینه) به دلیل کم شدن آبدوستی سیلیکا و افزایش تمایل آن به سطوح آبرگریز، میزان سازگاری سطح پرکننده EPDM 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 برشتهگی آمیزه را افزایش داده و با زیاد 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 برشتهگی (شکل ۳) سرعت پخت را نیز افزایش می دهد

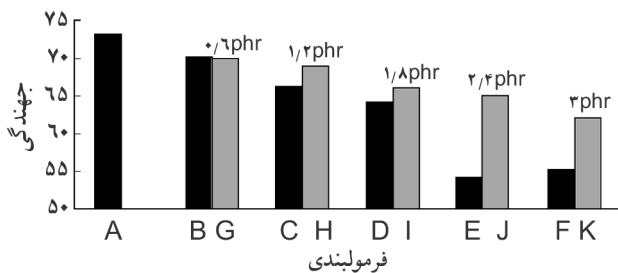
بر اساس استاندارد ASTM D ۴۱۲ و سختی نمونه ها نیز طبق استاندارد ASTM D ۲۲۴۰ و زمان پخت و برشتهگی نیز مطابق استاندارد ASTM D ۲۰۸۴-۸۸ اندازه گیری شده اند.

نتایج و بحث

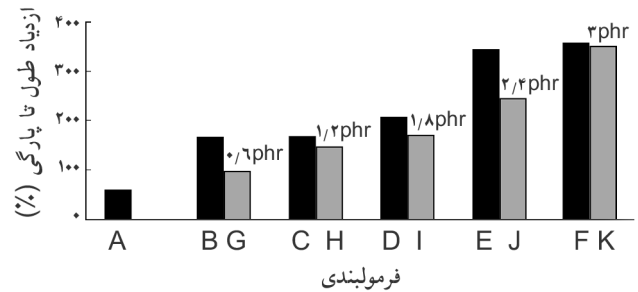
شکل ۱ اثر نوع فرمولبندی و استفاده از TAC بر گرانی مونی را نشان می دهد. گرانی مونی آمیزه ها در مجاورت TAC در همه مقادیر به جز یک فرمولبندی (I) افزایش یافته است (شکل ۲). در این فرمولبندی

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	۷/۷	۷/۱	۷/۷	۲/۲۷	۷/۹۷	۲/۳	۲/۹۸	۲	۳/۹۹



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

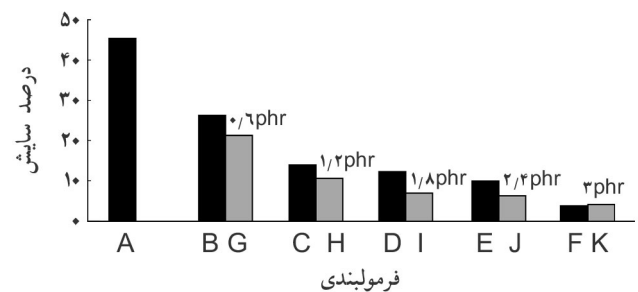


شکل ۵- اثر فرمولبندی و حضور TAC بر ازدیاد طول آمیزه: (■) بدون TAC (□) با TAC.

در برخی فرمولبندیها (تا حد 1/8 phr در فرمولبندی I) در سیستم پخت به عنوان یک جفت کننده عمل می کند، ولی در مقادیر بالاتر از 1/8 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 100 درصد و استحکام کششی در حد فاصل دو فرمولبندی که در آنها از TAC به میزان 1/8 و 2/4 استفاده شده مشهود است (شکلهای ۴ و ۵). وجود TAC باعث تشکیل شبکه انسجام یافته تری شده و خواص کشسانی و در نتیجه، جهندگی را بهبود می دهد و همچنین باعث افزایش مقاومت سایشی آمیزه می شود (شکلهای ۶ و ۷).

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 طولانی تر 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 تقریباً ثابت است، می توان به خواص مکانیکی بهینه دست یافت.



شکل ۶- اثر بررسی اثر فرمولبندی و وجود TAC بر مقاومت 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 می دهد. (شکل ۳)، اما زمان پخت بهینه را افزایش می دهد (شکل ۴). بدین ترتیب توازن 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 وارد شدن در سیستم پخت و تشکیل کمپلکسهای واسطه و در نتیجه بهبود حالت پخت، باعث بهبود خواص مکانیکی آمیزه می شود. 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

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 Polyethylene 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., Jansenka 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.