

مواد با جرم مولکولی بالا دارای استعداد ضداکسندگی و ضدتابشی

High - MW material shows potential as
antioxidant and antiradiation agent
By B.M.Badran, A.F. Younan, M.N. Ismail and
A.B. Shehata Elastomerics, Feb 1990

واژه‌های کلیدی:

مواد با جرم مولکولی بالا، اسیدهای روغن بزرگ اپوکسیده، محافظت، سطوح باز،
زمانمندی، شکستگی و نشانند. (م)

ترجمه: غلامرضا بخشنده - محمدتقی خراسانی
مرکز تحقیقات و توسعه علوم و تکنولوژی مواد پلیمری

گروه اپوکسی به آمین ۱:۱ بود. محصول واکنش (ANA-ELA) مایع
ویسکوز و قهوه‌ای تیره است که در هیدروکربنهای آروماتیک و کتونهای
ساده حل می‌شود.

طیف IR نشان می‌دهد که پیوندهای غیر اشباع بر اساس جذب
استاندارد - CH=CH - بعد از اپوکسید شدن، کاملاً از بین رفته‌اند
[13, 14]. مقدار نظری اپوکسی نباید ۹/۰، بلکه ۱۰/۲٪ باشد. از این رو به
نظر می‌رسد که جزء کمی از گروه‌های اپوکسی در طی فرایند باز می‌شوند
[10]. پیوندهای جدیدی در فرکانسهای شاخص اپوکسیدها ظاهر می‌شوند
[15, 16, 17]. این پیوندها بعد از واکنش با آلفا نفتیل آمین از بین می‌روند.
همچنین سایر شواهد زیر قرمز نشان می‌دهند که محصول ANA-
ELA به دلیل ممانعت فضایی هیچ واکنش دیگری با سایر گروه‌های
اپوکسی برای تشکیل محصولات دواستخلافی نمی‌دهد [18]، و از طرفی
هیچ گونه اثری از تشکیل نمک حاصل از کربوکسیلیک اسید با گروه‌های
ELA مشاهده نمی‌شود.

آزمیه‌ها روی آسیاب آزمایشگاهی طبق دستورکارهای استاندارد
تهیه شدند و نمونه‌های مورد آزمایش زیر فشار در دمای ۱۴۲°C پخت
شدند. بعد از پخت نمونه‌ها و قرار گرفتن آنها در دمای ۹۰°C در آن مجهز
به هوای چرخش، مقاومت زمانمندی آنها تعیین شد. مقاومت تابشی بعد از
قرار گرفتن در معرض ۶۰ Co در دمای ۲۵°C در هوا و با استفاده از
سرعت دُز ۷۷۵ rad/sec، انجام گرفت. مدول، استحکام کششی، ازدیاد
طول تا پارگی و منحنی شور (Shore) طبق روشهای استاندارد اندازه‌گیری
شدند.

فرمولبندیهای لاستیک طبیعی در جدول ۱ ارائه شده‌اند. روشن
است که ANA-ELA (همانند PBNA) نقش فعال کننده پخت را دارد. در
واقع، با مطالعه رفتار گرمایی که در شکل ۱ (میزان پایداری استحکام
کششی) و شکل ۲ (میزان پایداری درصد ازدیاد طول) نشان داده شده،
بهرتر است استتاریک اسید را که به عنوان اسید چرب فعال کننده مرسوم

چکیده

ترکیبات آلی گرگزی، آلی فسفری، آمینی، فسفولی به عنوان معرفهای
ضداکسند و ضدتابش برای لاستیک طبیعی و سنتزی کاملاً شناخته شده‌اند. جرم
مولکولی این ترکیبات نسبتاً پایین است و اغلب منجر به شکستگی و تسخیر از ترکیب
می‌شود. استفاده از ضداکسندهای با جرم مولکولی بالا نیز بسیار معمول شده [1, 2] و
تعدادی از آنها توسط مؤلفین سنتز گردیده‌اند [3-8]. بخش اول این مقاله یکی از این
مواد را شناسایی می‌کند که محصول واکنش آلفا - نفتیل آمین با اسید روغن بزرگ
اپوکسیده در لاستیک طبیعی و لاستیک استیرن - بوتادی (SBR) است. این نوع
محصولات نه تنها دارای پتانسیل ضداکسندگی و ضدتابشی می‌باشند، بلکه نقش فعال
کننده پخت و احتمالاً نرم کننده را نیز دارند. بخش دوم این مقاله مربوط به واکنش
اسیدهای چرب روغن بزرگ اپوکسیده با آنیلین، p-m-o - تولوئیدین و o-m-o -
p - آنیلیدین است.

اسیدهای روغن بزرگ اپوکسیده که با آلفا - نفتیل آمین و با
آنیلین واکنش داده‌اند به نظر می‌رسد که نقش محافظت سطوح باز را
با مقاومت در مقابل شکستگی و نشانند اجسام بر آنها ایفا می‌کنند.

واکنشهای آلفا - نفتیل آمین

در بخش اول کار، ابتدا روغن بزرگ تصفیه شده (عدد پدلی
۱۷۳)، در اثر واکنش با KOH و اتانول در ۱۶۰°C آبکافت شد. سپس اسید
روغن بزرگ خام با اثر استخراج و شسته شد. گرچه تهیه آن به طور
مستقیم از منابع تجاری مقدور بود.

اسید روغن بزرگ با استفاده از هیدروژن پروسید ۳۲٪ در
استیک اسید [9] و در حضور کاتالیزور Dowex-50W-8X (داوکمیکال)،
پلی استیرن - دی وینیل بنزن سولفون دار، اپوکسیده شد [10]. با استفاده از
روشهای استاندارد میزان اپوکسید برابر ۹٪ تعیین شد [11, 12].

اسید روغن بزرگ اپوکسیده (ELA) در جونیتر وزن و دمای
۱۴۰°C برای مدت ۳ ساعت با آلفا - نفتیل آمین واکنش داد. نسبت مولی

Key Words:

High - MW Material, Epoxidized Linseed oil acids, Protection, Exposed surfaces, Aging, Bloom and deposition. (T)

اجزاء	فرمولها				
	۵	۴	۳	۲	۱
لاستیک طبیعی	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
استاریک اسید	-	-	۳	۳	۳
روی اکسید	۵	۵	۵	۵	۵
مورد (HAF)	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰
روغن فرایند	۳	۳	۳	۳	۳
MBTS	۰.۷	۰.۷	۰.۷	۰.۷	۰.۷
گوگرد	۲۱۵	۲۱۵	۲۱۵	۲۱۵	۲۱۵
PBNA	-	-	-	۱	-
ANA-ELA	۳	۳	۳	-	-

رئومتر موستاکر در ۱۵۰ °C	۵	۲	۳	۴	۵
حداقل میان چرخشی ۱۵۰ N.m	۵۵	۵۸	۸	۸	۵۷
حداکثر میان چرخشی ۱۵۰ N.m	۲۸	۲۵	۵۲	۵۵	۲۷
زمان بردگی ۹۰ min	۳	۲۱۵	۲۸	۲۸	۲۱۵
شاخص سرعت پخت	۹.۵	۸.۸	۹.۱	۸.۱	۹.۳
پخت بهینه در ۱۲۲ + ۱ °C	۲۰	۲۰	۲۰	۲۰	۲۰

خواص محصولات روکش					
مدول در ۲۳۰۰ MPa	۲۱۵	۲۳	۵۳	۲۸	۵۰
استحکام کششی MPa	۱۵۲	۱۲۲	۱۹۳	۱۹۹	۱۹۵
ازدیاد طول تا پارگی %	۷۳۲	۷۵۲	۸۵۰	۸۳۲	۸۲۵
سختی Shore A	۶۵	۶۲	۶۲	۶۵	۶۶
چندگی %	۵۰	۵۰	۵۳	۲۲	۵۵
مقاومی کششی %	۱۱	۱۲	۱۶	۱۷.۵	۱۲

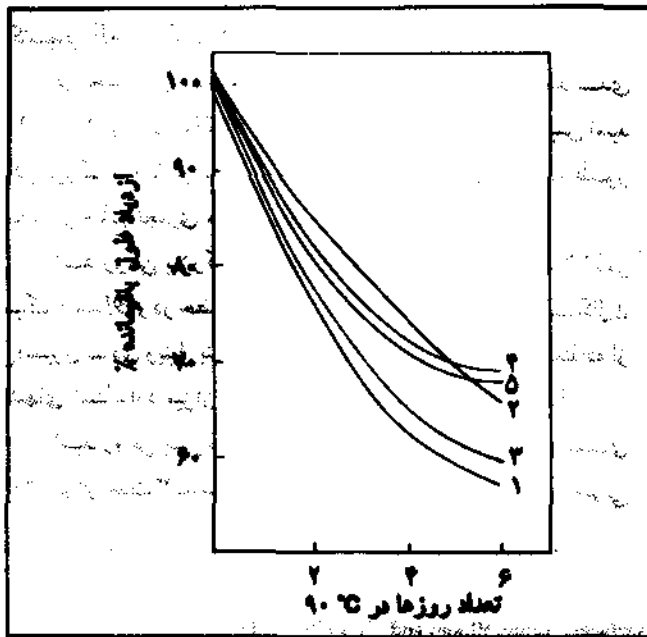
همراه روی اکسید به کار می‌رود، حذف شود. در مقدار ۲phr، ترکیب ANA-ELA - نسبت به PBNA مؤثر ولی کمی، نتیجه بهتر یا معادل PBNA می‌دهد. نتایج نشان می‌دهند که همین امر در مورد سختی، چندگی و مانایی کششی صادق است.

فرمولندهای SBR در جدول ۲ ارائه شده است. در این مورد نیز زمانندی گرمایی بهینه با مقدار ۲phr از ANA-ELA به دست می‌آید و بهتر است که استاریک اسید حذف شود که این امر از شکل‌های ۳ (استحکام کششی) و ۴ (ازدیاد طول باقیمانده) پیداست. معلوم شد پخت بهینه که توسط مطالعه خواص در برابر زمان پخت تعیین شد، ۲۵ دقیقه در ۱۲۲°C با سیستم مورد استفاده، در مقایسه با ۲۰ دقیقه با آمیزه‌های مشابه لاستیک طبیعی، بود.

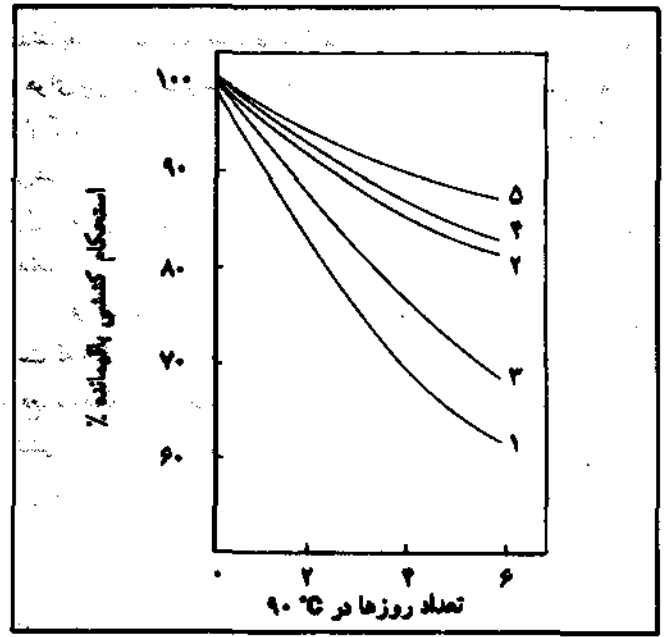
در این شرایط ضداکسنده جدید جایگزین PBNA می‌شود بدون اینکه خطرات برشتگی پیش آید.

مقاومت تابشی آمیزه‌های لاستیک طبیعی در شکل ۵ و آمیزه‌های لاستیک SBR در شکل ۶ ارائه شده‌اند. برای لاستیک طبیعی، ضروری به نظر رسید که میزان ANA-ELA برای به حداکثر رساندن ابقاء ازدیاد طول بعد از سطوح دژ بالا، به مقدار ۳ phr افزایش یابد، در حالی که برای SBR مقدار ۲phr کافی بود. در هر دو مورد میزان حفاظت در برابر دژهای بالا خوب است.

این بخش از مطالعه نشان داد که یک عامل ضداکسنده و ضدتابش مؤثر برای استفاده در الاستومرهای غیر اشباع پخت گوگردی را می‌توان از ماده اولیه ارزان قیمت اسید روغن بزرک پس از اپوکسید کردن و واکنش بعدی آن با آلفا - نفتیل آمین، سنتز کرد. گرچه محصول یک مایع رسکوز می‌باشد ولی می‌توان ضداکسنده‌های جامد را به آسانی با پاشیدن در یک حامل نوعی به دست آورد. به نظر می‌رسد که این ضداکسنده تحرک کافی برای حفاظت سطوح در معرض تابش و همچنین مقاومت در برابر شکستگی و نشانندن مواد خارجی بر سطح را داشته باشد.



شکل ۲ - زمانندی گرمایی آمیزه‌های لاستیک طبیعی، ازدیاد طول



شکل ۱ - زمانندی گرمایی آمیزه‌های لاستیک طبیعی، استحکام کششی

آنیلین، $m-o$ و p -تولوئیدین و $m-o$ و p -آنیزیدین واکنش داده شدند. نسبتها به گونه‌ای است که یک مول آمین به ازای هر گروه اپوکسی باکربوکسیلیک اسید اضافه شود، (شکل ۷). در این شکل گروه R می‌تواند H ، CH_3 یا OCH_3 باشد، واکنشها در آمپولهای درزبندی شده تحت اتمسفر بی‌اثر در $130^\circ C$ به مدت ۳ ساعت انجام شده‌اند. با اندازه‌گیری عدد اسید باقیمانده محصولات آمین اسید روغن بزرگ اپوکسیده، چگونگی پیشرفت واکنش قابل تعقیب است. عدد اسید محصولات از ۳۰ تجاوز نمی‌کرد، در حالی که عدد اسیدهای چرب آزاد اپوکسیده ۲۰۷ بود. از این رو بیش از ۸۵٪ گروههای کربوکسیل به گروههای آمیدی تبدیل می‌شوند.

فهرست آمینها و محصولات مربوط در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲ - آمینها و محصولات مربوط

علامت مخفف	آمین
ELA/An	آنیلین
ELA/o-T	ارتو - تولوئیدین
ELA/m-T	متا - تولوئیدین
ELA/p-T	پارا - تولوئیدین
ELA/o-As	ارتو - آنیزیدین
ELA/m-As	متا - آنیزیدین
ELA/p-As	پارا - آنیزیدین

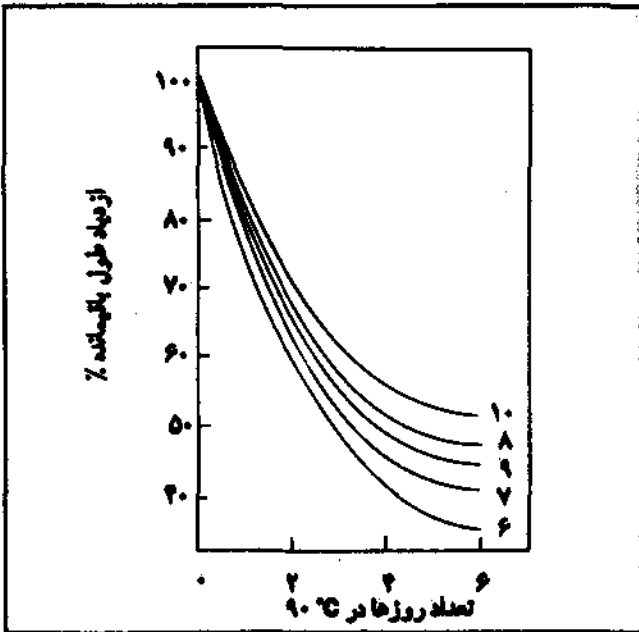
محصولاتی که با آمیزه‌های SBR مخلوط شدند، هر کدام از سطح ۱ pfr آمین برخوردار بودند. جدول ۲ فرمولبندیها و خواص مکانیکی آنها

ایراد	فرمولبندیها				
	۱۰	۹	۸	۷	۶
SBR	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
استناریک اسید	-	-	۳	۳	۳
روی اکسید	۵	۵	۵	۵	۵
دوده (HAF)	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰
روغن فرابند	۳	۳	۳	۳	۳
MBTE	۰.۷	۰.۷	۰.۷	۰.۷	۰.۷
گوگرد	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵
PBMA	-	-	-	۱	-
ANA-ELA	۳	۲	۲	-	-
رومتر مورسنتور در $150^\circ C$	۱۶/۵	۱۵	۱۴	۱۷	۱۶/۵
حداقل میان چرخشی، M_p, N, m	۷۵	۷۵	۶۲	۶۸	۶۸
حداکثر میان چرخشی، M_p, N, m	۶۲/۵	۷	۶	۶/۵	۶/۵
زمان برداشتی، min	۲/۸	۲/۷	۲/۸	۲/۷	۲/۵
شاخص سرعت پخت	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵
پخت پهنه در $172 \pm 1^\circ C$, min					

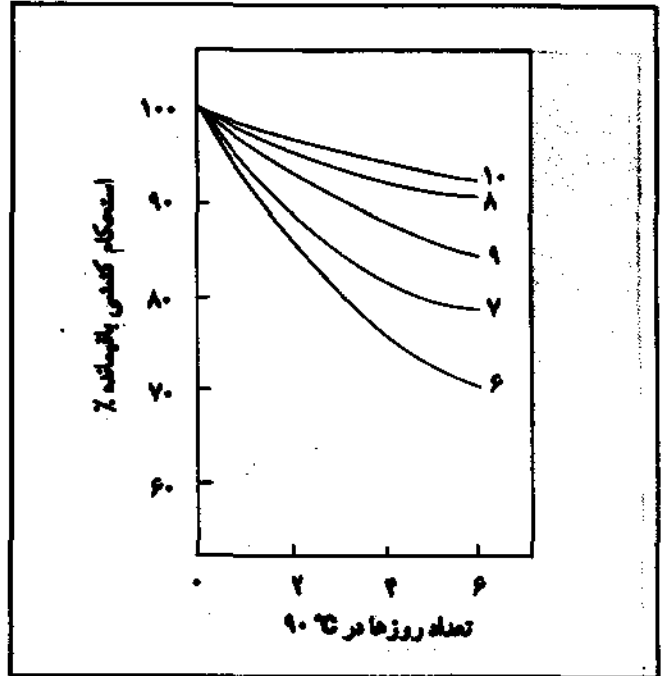
خواص محصولات وولکانیزه	SBR ۱۰۰				
مدول در $2700 MPa$	۲۲	۲/۸	۲/۸	۲۲	۲/۸
استحکام کششی، MPa	۲۲/۲	۲۲/۵	۲۱/۲	۲۲/۷	۱۸/۹
ازدیاد طول تا پارگی، %	۱۰۰	۱۲۸	۹۵	۹۸	۹۵
سختی، Shore A	۵۵	۶۱	۶۲	۶۰	۶۲
چندگی، %	۶۹	۷۰	۶۳	۶۷	۶۸
مطابقت کششی، %	۸	۹	۸	۷	۶/۵
حداکثر تورم، %	۱۹۰	۱۷۸	۲۲۲	۱۹۲	۱۹۱

واکنشهای آنیلین

در ادامه کارهای قبلی، اسیدهای چرب روغن بزرگ اپوکسیده با



شکل ۲ - زمانمندی گرمایی فرمولبندیهای SBR: ازدیاد طول



شکل ۳ - زمانمندی گرمایی فرمولبندیهای SBR: استحکام کششی

جدول ۴ - فرمولندهای حاوی ضد اکسندها/ ضد تابشهای آزمایشگاهی و متداول مربوط به SBR و خواص فیزیکی - مکانیکی محصولات ولکانش آنها

۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	SBR
۷۱۵	۷۱۵	۷۱۵	۷۱۵	۷۱۵	۷۱۵	۷۱۵	۷۱۵	۷۱۵	۷۱۵	استرک ایس
۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵	روی اکسید
۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	موند (MAP)
۷	۷	۷	۷	۷	۷	۷	۷	۷	۷	روغن فرابند
۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	MBTS
۷۱۵	۷۱۵	۷۱۵	۷۱۵	۷۱۵	۷۱۵	۷۱۵	۷۱۵	۷۱۵	۷۱۵	گرگرد
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	PBNA
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	ELA/An
-	-	-	-	-	-	۷۷	-	-	-	ELA/o-T
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	ELA/m-T
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	ELA/p-T
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	ELA/o-As
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	ELA/m-As
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	ELA/p-As
۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	min.T ₉₀
۲۸	۲۷	۲۷	۲۷	۲۷	۲۷	۲۷	۲۷	۲۷	۲۷	min.CRI
۲۷	۲۷	۲۷	۲۷	۲۷	۲۷	۲۷	۲۷	۲۷	۲۷	ارزی عملکردی
۲۷	۲۷	۲۷	۲۷	۲۷	۲۷	۲۷	۲۷	۲۷	۲۷	Konstmal
۷۱	۷۱	۷۱	۷۱	۷۱	۷۱	۷۱	۷۱	۷۱	۷۱	مدول، Z _{۲۰۰}
۱۹۵	۱۹۵	۱۹۵	۱۹۵	۱۹۵	۱۹۵	۱۹۵	۱۹۵	۱۹۵	۱۹۵	استحکام کششی، MPa
۲۲۵	۲۲۵	۲۲۵	۲۲۵	۲۲۵	۲۲۵	۲۲۵	۲۲۵	۲۲۵	۲۲۵	ازدیاد طول تا پارگی، %
۱۸۱	۱۸۱	۱۸۱	۱۸۱	۱۸۱	۱۸۱	۱۸۱	۱۸۱	۱۸۱	۱۸۱	تورم، %

مشخصات رئومتر آمیزه‌ها در دماهای ۱۷۲، ۱۵۲ و ۱۸۲°C تعیین شدند. انرژیهای فعالسازی ظاهری با استفاده از معادله آرنیوس محاسبه شد.

معلوم شد که اثر ضد اکسندها روی انرژیهای فعالسازی آمیزه‌های SBR قابل اغماض است (جدول ۴).

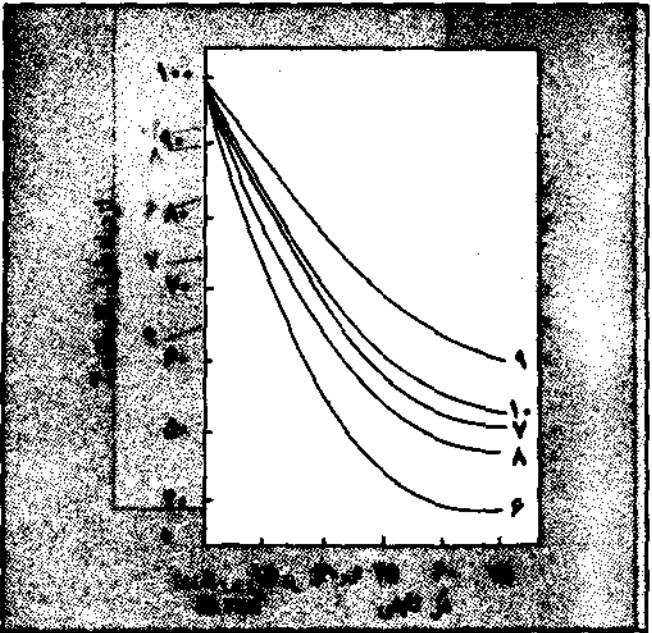
ارزیابی ضد اکسندها محصولات ولکانش لاستیک به مدت حداکثر هفت روز در دمای ۹۰°C در معرض زمانندی اکسایشی قرار گرفتند.

محصولات افزایشی تولوئیدین شکل ۸ بستگی تغییر نسبی ازدیاد طول به زمانندی را نشان می‌دهد. محصول ولکانش حاوی محصول افزایشی آنیلین برای مقایسه مورد استفاده قرار گرفت. همان طور که پیداست این ضد اکسندها محصولات ولکانش SBR را در مقابل زمانندی اکسایشی محافظت می‌کنند. بازدهی این ضد اکسندها به ترتیب زیر کاهش می‌یابد:

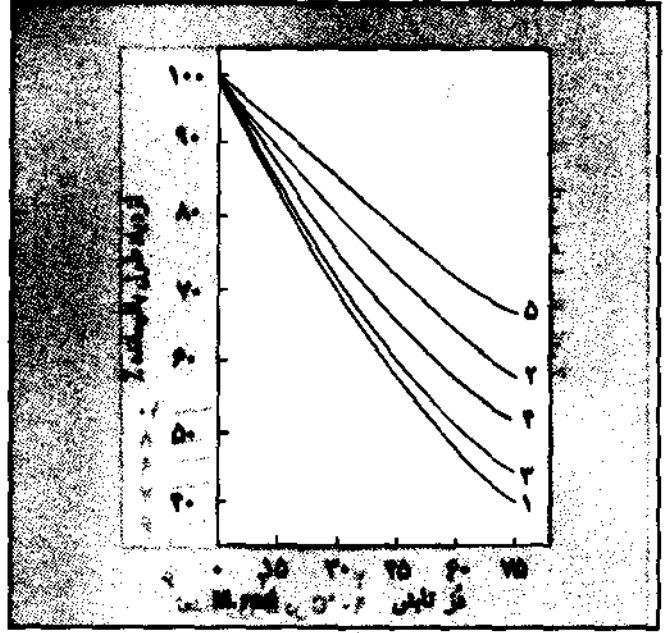
$ELA/o-T > ELA/An > ELA/p-T > ELA/m-T > PBNA$
داده‌ها دلالت بر برتری نتایج ضد اکسندهای جدید نسبت به شاهد دارند. نتیجه‌گیری مشابهی از داده‌های تغییر نسبی در مدول و تورم تعادلی به دست آمد.

محصولات افزایشی آنیلین شکل ۹ تغییرات نسبی ازدیاد طول را به ترتیب در مقابل زمان زمانندی نشان می‌دهد. محصولات ولکانش حاوی محصول افزایشی آنیلین دوباره برای مقایسه مورد استفاده قرار گرفت.

را نشان می‌دهد. واضح است که ضد اکسندهای جدید، خواص محصولات ولکانش را بهبود می‌بخشند. اثر این ضد اکسندها بر زمان پخت و شاخص سرعت آن (CRI) اندک است. باسنشای آمیزه ۹ که زمان پخت بهینه آن کاهش و CRI آن افزایش یافته است. بدیهی است که این ضد اکسندها یک شتاب دهنده ثانویه است.



شکل ۶ - مقاومت تابشی؛ فرمولندهای لاستیک SBR



شکل ۵ - مقاومت تابشی؛ فرمولندهای لاستیک طبیعی

بیشتر ضد اکسنده خواهد بود. مطالعه تغییرات نسبی خواص مکانیکی در مقابل زمانندی حاکی از تبعیت این تغییرات از یک رابطه توانی $C = at^b$ بود که در آن C تغییر نسبی خاصیت، t تعداد روزهای زمانندی ($2 < t < 7$) و a و b ثابت هستند.

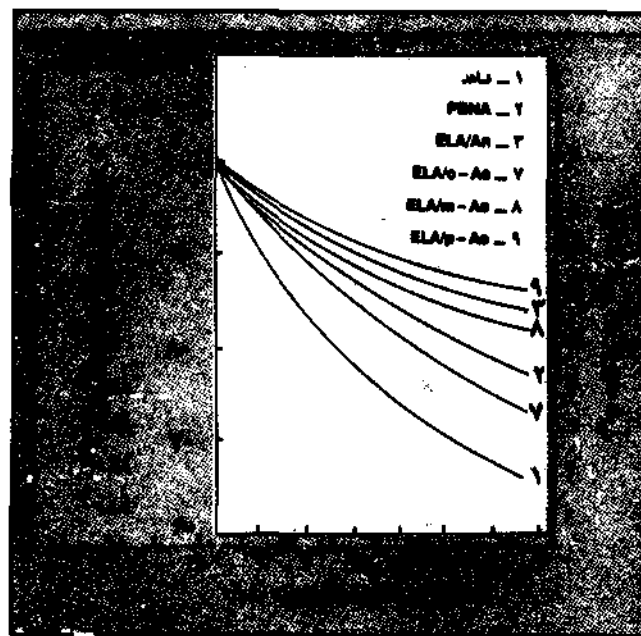
دقت اندازه گیری بالاتر از ۹۸٪ می باشد. مقادیر ثابتهای a و b برای هر محصول وولکانش با خواص مکانیکی متفاوت، محاسبه و در جدول ۵ ارائه شده است.

جدول ۵ - ثابتهای a و b برای محصولات وولکانش SBR حاوی ضد اکسندهای جدید

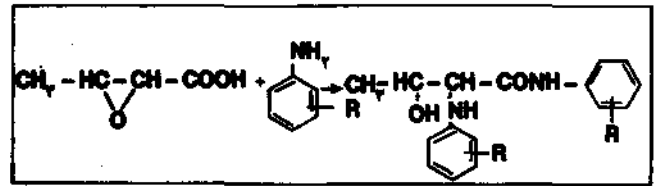
نوع ماده	تعداد روزهای زمانندی	تغییر نسبی خاصیت	تغییر نسبی مدول	تغییر نسبی استحکام	تغییر نسبی کشش	تغییر نسبی انرژی
آبیلین	۱-۰۸۱۲۶۶	۱-۰۵۲۹	۱-۰۰۱۵۸۸	۱-۰۰۱۱۹۹	۱-۰۰۱۱۹۹	۱-۰۰۱۱۹۹
o-T	۱-۰۳۸۷۷۷	۱-۰۲۲۱	۱-۰۰۱۸۳۳	۱-۰۰۱۲۸۸	۱-۰۰۱۲۸۸	۱-۰۰۱۲۸۸
m-T	۱-۰۲۳۲۹	۱-۰۲۵۹	۱-۰۰۲۰۳۲	۱-۰۰۱۶۱۹	۱-۰۰۱۶۱۹	۱-۰۰۱۶۱۹
p-T	۱-۰۲۱۶۲۲	۱-۰۲۲۹	۱-۰۰۱۳۳۵	۱-۰۰۱۷۵۱	۱-۰۰۱۷۵۱	۱-۰۰۱۷۵۱
o-As	۱-۰۲۳۲۹	۱-۰۲۵۹	۱-۰۰۱۳۳۵	۱-۰۰۱۷۵۱	۱-۰۰۱۷۵۱	۱-۰۰۱۷۵۱
m-As	۱-۰۲۳۲۹	۱-۰۲۵۹	۱-۰۰۱۳۳۵	۱-۰۰۱۷۵۱	۱-۰۰۱۷۵۱	۱-۰۰۱۷۵۱
p-As	۱-۰۲۳۲۹	۱-۰۲۵۹	۱-۰۰۱۳۳۵	۱-۰۰۱۷۵۱	۱-۰۰۱۷۵۱	۱-۰۰۱۷۵۱

از مشتق گیری معادله فوق، سرعت تغییرات C نسبت به زمان زمانندی، $dC/dt = abt^{b-1}$ ، به دست می آید. این معادله برای کلیه منحنیهای خواص مکانیکی صادق است.

هرچه سرعت تغییرات خواص مکانیکی نسبی محصولات افزایشی آبیلین در خلال زمانندی کمتر باشد، بازدهی یک ضد اکسنده



شکل ۹ - تغییرات نسبی در ازدیاد طول در مقابل زمان زمانندی برای محصولات افزایشی آبیزیدین



شکل ۷ - واکنش اسیدهای روغن بزرک اپوکسیده با آبیلینها

منحنیها، بازدهی ترکیبات افزایشی آبیزیدین را که طبق ترتیب زیر کاهش می یابند، نشان می دهند:

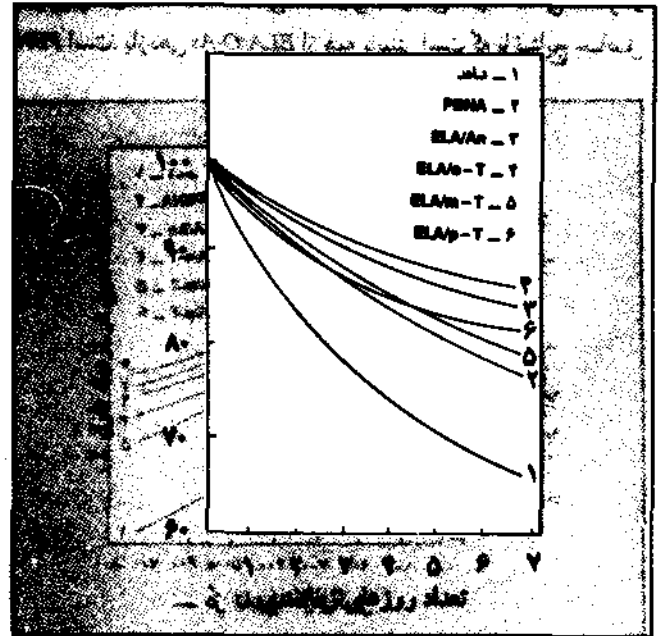
$$ELA/p-As > ELA/m-As > PBNA > ELA/o-As$$

بدین ترتیب کلیه ضد اکسندها بجز محصول افزایشی o - آبیزیدین بازدهی بهتری از $PBNA$ دارند و ممکن است بازدهی کم محصول افزایشی o - آبیزیدین به حجم گروه متوکسیل نسبت داده شود که ممانعت فضایی برای اتم هیدروژن فعال گروه $-NH$ ایجاد می کند و عاملی برای مقاومت در مقابل اکسایش و همچنین تشکیل پیوند هیدروژنی بین اتم اکسیژن گروه متوکسیل و هیدروژن گروه $-NH$ ، است که فعالیت آن را کاهش می دهد.

نتایج مربوط به مدول و تورم تعادلی طی زمانندی تا هفت روز در دمای $90^{\circ}C$ ، این نتیجه گیری را تقویت می کند.

اثر ساختار شیمیایی بر بازدهی ضد اکسنده

بازدهیها را می توان با تعقیب سرعت تغییر خواص نسبی در خلال زمانندی تعیین کرد. بدین ترتیب سرعت کمتر تغییرات، نشانه بازدهی



شکل ۸ - تغییر نسبی در ازدیاد طول در مقابل زمان زمانندی برای محصولات افزایشی تولوئیدین

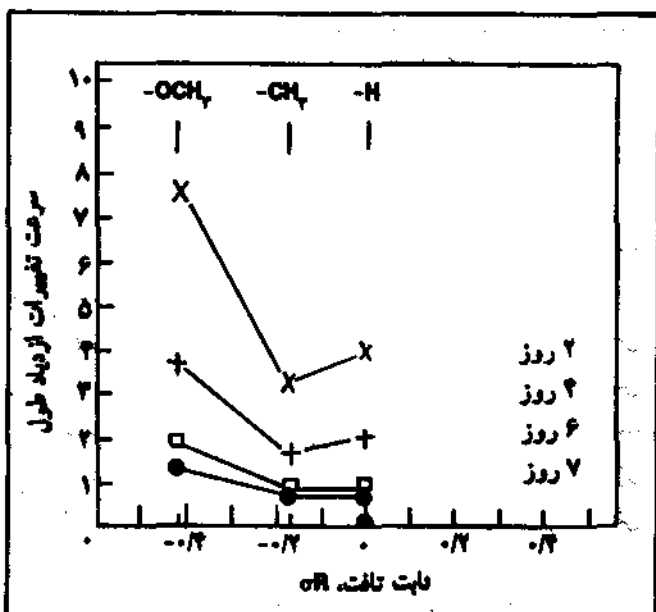
بیشتر می شود.

مدول و ازدیاد طول محصولات وولکانش حاوی آنیلینها با استخلافهای ارتو و پارا موارد مثال بوده اند. شکل ۱۰ وابستگی سرعت تغییر ازدیاد طول تا پارگی را به ثابت هامت (Hammett) برای استخلافهای پارا: به صورت یک خط مستقیم، نشان می دهد.

تغییر نسبی در هر خاصیت، با افزایش الکترون گاتیوی گروه استخلاف پارا، کاهش می یابد. محصولات افزایشی پارا-آنیزیدین در شرایط زمانندی از بهترین ضد اکسندها هستند. شکل ۱ رابطه بین سرعت تغییرات ازدیاد طول را در مقابل ثابت تافت (Taft) اختصاصی گروههای استخلافی ارتو، نشان می دهد. معلوم شد که داده ها با نتایج قبلی توافق دارند. سرعت تغییرات برای محصولات وولکانش حاوی ترکیبات افزایشی ارتو-آنیزیدین، علی رغم چگالی الکترونی بالا در هسته آروماتیکی، به ویژه قبل از شش روز زمانندی بالاست. این امر احتمالاً ناشی از پیوند هیدروژنی بین گروه متوکسیل و NH یا تا حدودی به علت ممانعت فضایی، که قبلاً به آن اشاره شده است، می باشد.

محصولات افزایشی آنیازیدین، محصولات وولکانش SBR را در برابر پرتوهای گاما محافظت می کنند ولی بازدهی آنها اندکی کمتر از PBNA است.

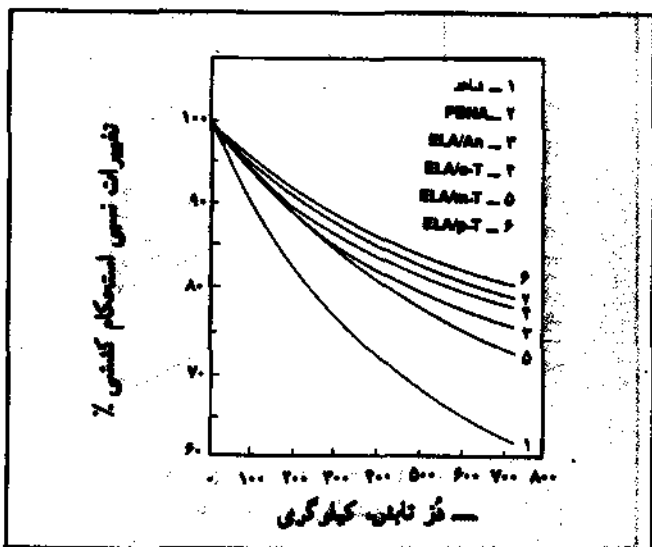
بر حسب کیلوگری (K Gray) نشان می دهد. داده ها نشان می دهند که ضد اکسندها با بازدهی قابل مقایسه با PBNA می توانند محصولات وولکانش SBR را محافظت کنند. به نظر می رسد که ضد اکسندها ELA/p-T از همه بهتر باشد.



شکل ۱۱ - ارتباط سرعت تغییرات ازدیاد طول با ثابت تافت

محصولات افزایشی آنیازیدین

شکل ۱۳ اثر دُز تابش را بر تغییرات نسبی استحکام کششی نشان می دهد. واضح است که این ترکیبات محصولات وولکانش SBR را در برابر پرتوهای گاما محافظت می کنند، ولی بازدهی آنها اندکی کمتر از PBNA است. بازدهی ELA/O-Ac از همه پایینتر است که با نتایج حاصل

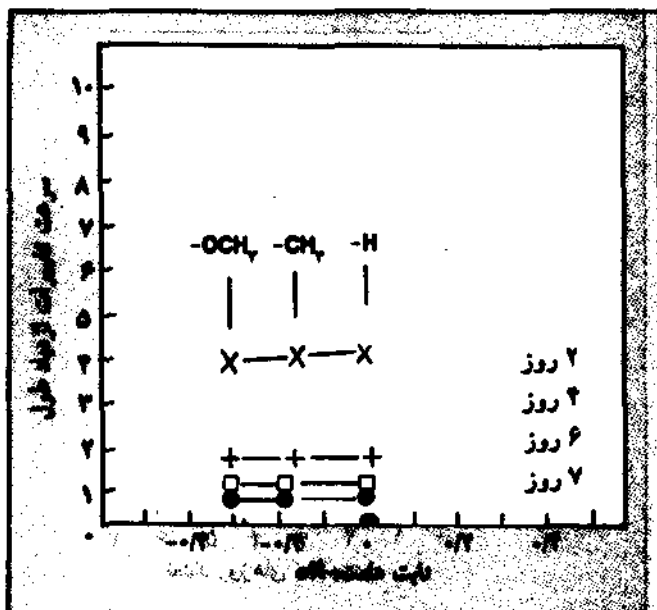


شکل ۱۲ - تغییرات نسبی استحکام کششی در برابر دُز تابش برای محصولات افزایشی تولونیدین

ارزیابی ضد تابشها

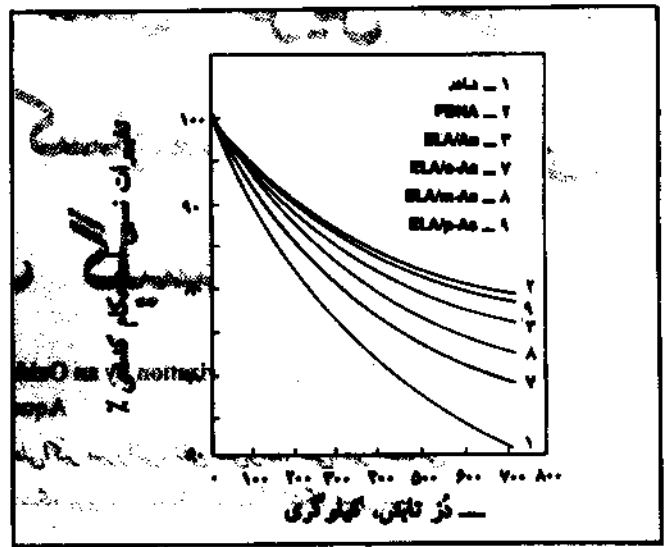
محصولات وولکانش کلیه فرمولاندهای جدول ۴ در معرض پرتوهای گاما با دُزهای متفاوت، ۷۲۷ K Gray قرار گرفتند. محصولات افزایشی تولونیدین

شکل ۱۲ تغییرات نسبی استحکام کششی را در مقابل دُز تابش



شکل ۱۰ - ارتباط سرعت تغییرات ازدیاد طول با ثابت هامت برای استخلاف پارا آنیلین

- [10] Vogel, A. I. 1961. *Quantitative Inorganic Analysis*, 3rd ed. London: Longmans.
- [11] Badran, B. M., El-Mehelmy, F. M. and Ghanem, N. A. 1976. *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 59:291.
- [12] Durbetaki, A. J. 1956. *Anal. Chem.* 28:2000.
- [13] Badran, B. M. 1978. *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 61:52.
- [14] Amer. Oil Chem. Soc. 1946. *Official and Tentative Methods of Analysis*, 2nd ed. rev. to 1946. Amer. Oil Chem. Soc. Chicago.
- [15] Wilkinson, F. 1980. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*. New York: Van Nostrand Reinhold, P. 95.



شکل ۱۳ - تغییرات نسبی استحکام کششی در برابر درجه تايش برای محصولات افزایشی آنیزیدین

از زمانندی اکسایشی گرمایی توافق دارد.
نتیجه این بخش از بررسی این است که محصولات واکنش اسیدهای روغن بزرگ اپوکسیده یا آنیلین، m ، p ، m ، p - تولوئیدین و m ، p - آنیزیدین به عنوان ضد اکسنده و ضد تايش در فرمولبندیهای SBR مفیدند.



REFERENCES

- [1] Kirpichev, V.P. and Schedrinskii, A. M. 1972. *Vysokomolekul. Soedin.* 14 (6): 1288.
- [2] Flory, P. J. 1953. *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca, N. Y.: Cornell University Press, Chap. 3.
- [3] Abdel-Bary, E. M., Badran, B. M. and Ghanem, N. A. 1975. *Europ. Polym. J.* 11:399.
- [4] Badran, B. M., Yehia, A. A. and Abdel-Bary, E. M. 1977. *Europ. Polym. J.* 13:155.
- [5] Abdel-Bary, E. M., Badran, B. M., Khalifa, W. M. and Yehia, A. A. 1978. *Elastomers.* 110 (11):38.
- [6] Badran, B. M., Sayed, Sherif and Fahmy, M.M. 1981. *Elastomers.* 113 (9):31.
- [7] Badran, B. M. and Fahmy, M. M. 1982. *Elastomers.* 114 (4):59.
- [8] Badran, B. M. and Ramadan, A. M. 1983. *Elastomers.* 115 (2):21.
- [9] Yehia, A. A., Badran, B. M. and Ismail, M. N. 1987. *Rubber World.* 197 (1):37 - 39.

Carothers

کارودرز

والاس هیوم کارودرز یک شیمی‌دان تجربی در شاخه‌های آلی و صنعتی بود. پژوهشهای وی در زمینه پلیمر شدن به اختراع نایلون، اولین الیاف سنتزی واقعی، منجر شد. در دهه‌های پایانی قرن نوزدهم بود که الیاف مصنوعی به تعبیری بشر ساخته شناخته شدند. نخستین اختراع برای فرایندی که به این گونه الیاف، که بعدها به نام ریون معروف شد، منجر گردید در اوایل سال ۱۸۵۵ به ثبت رسید. به محض اینکه به وسیله تجزیه اشعه ایکس کشف شد که الیاف طبیعی از مولکولهای بلند و مارپیچ ساخته شده‌اند، امکان ساختن چنین مولکولهای بلندی از واحدهای کوچک، یعنی تولید الیاف جدید، نیز به ذهن رسید.

کسی که پیش از هر فردی به تشخیص چنین احتمالی کمک کرد، کارودرز بود که یک سال قبل از اعلام تولید نایلون توسط دوپان درگذشت. البته، تولید نایلون توسط همان گروه پژوهشی صورت گرفته بود که شخص برجسته ای چون کارودرز سرپرستی آن را مدت‌ها به عهده داشت.

وی در سال ۱۸۹۶ در آمریکا به دنیا آمد. در سال ۱۹۱۵ به کالج ناریوک (Tarkio) برای تحصیل در رشته شیمی وارد شد. پس از دریافت مدرک لیسانس، در سال ۱۹۲۰ در بخش شیمی دانشگاه ایلینویز (Illinois) نام نویسی کرد. کارودرز در سالهای ۱۹۲۱ تا ۱۹۲۵ در دانشگاه داکوتای جنوبی شیمی تجزیه و شیمی فیزیک تدریس می‌کرد. در همین زمان بود که مسائل پژوهشی مستقلی را دنبال کرد. وی به نظر جدید والاسی علاقمند شد و ارتباط آن را با شیمی آلی مورد بررسی قرارداد. در سال ۱۹۲۴ به دلیل پژوهش در زمینه کاهش آلدهیدها با یک کاتالیزور پلاتین، موفق به دریافت دکتری خود گردید و به مدت در سال دیگر در ایلینویز به تدریس شیمی آلی اشتغال داشت و در سال ۱۹۲۶ به هاروارد رفت.

در سال ۱۹۲۸ شرکت دوپان (Du Pont) که برنامه جدیدی از پژوهشهای بنیادی را طراحی کرده بود، وی را برای سرپرستی گروه شیمی آلی در یکی از ایستگاههای مرکز آزمایشگاهی خود برگزید. کارودرز گروه کوچکی از شیمی‌دانان پژوهشگر مجرب و امیرای کار روی مسائل انتخابی خود تشکیل داد و پس از ۹ سال فعالیت، چند قدم اساسی در توسعه نظریه‌های بنیادی و توسعه مواد جدید برداشت.

در قرن نوزدهم بعد از کشف اینکه لاستیک در اثر گرما به هیدروکربن مایع ایزوپرن تبدیل می‌شود، به تدریج آشکار شد که مولکولهای آن زنجیرهای طولانی از واحدهای ایزوپرن می‌باشند. ولی، کوشش برای پلیمر کردن ایزوپرن تنها، منجر به تولید مواد چسبنده و لاستیکی شده که دارای ارزش اقتصادی نبودند. در سال ۱۹۳۱، پس از مطالعات جامعی که گروه کارودرز روی ترکیبات استیلین انجام دادند، فرایندی علمی برای تبدیل ماده ناپایدار و ناآشنای مونو وینیل استیلین به کلروپرن را کشف کردند. این محصول در اثر پلیمر شدن به ماده‌ای تبدیل می‌شود که به نام تئوپرن معروف است. این ماده در بسیاری از موارد بر محصولات طبیعی برتری دارد.

بزرگترین دستاورد کارودرز در زمینه واکنشهای ضد تراکمی، انحصال جفت‌هایی از ترکیبات، به جای واحدهای یکسان، به همراه حذف بعضی از مواد ساده نظیر آب است. وی تعدادی از الیاف پلی استر را تهیه کرد. ولی، آنها، به ویژه به دلیل نقطه ذوب پایین، چندان امیدوار کننده به نظر نمی‌رسیدند. ولی، بعدها این راه به تولید داکرون و نریل منجر شد. پلی آمید که کارودرز از آدیپیک اسید و هگزامتیلن دی آمین ساخته بود، سرانجام توسط متخصصان نساجی شرکت دوپان برای توسعه انتخاب گردید و به نام نایلون ۶۶ شناخته شد، زیرا هرواحد مولکولی دارای شش اتم کربن است.

کارودرز در سال ۱۹۳۶ برای عضویت در فرهنگستان علوم ملی انتخاب شد. وی از جمله‌های دوره‌های مسردگی رنج می‌برد که روز به روز وخیمتر می‌شد و طی یکی از همین حمله‌ها، در سال ۱۹۳۷ به زندگی خود خاتمه داد.

Encyclopedia of World Biography (1973)
Vol:2

مبع