

# تخریب نوراکسایشی لاستیک EPDM

## The Photo-oxidative Degradation of EPDM Rubber

محمدحسین رفیعی فنود<sup>۱</sup>، غلامرضا باصری<sup>۲</sup>

۱- دانشگاه تهران، دانشکده علوم، ۲- مرکز تحقیقات پلیمر ایران

دریافت: ۷۴/۳/۲۱، پذیرش: ۷۴/۸/۱۷

### چکیده

یکی از کاربردهای اصلی لاستیک EPDM در پوششهای عایق خطوط انتقال برق با ولتاژ بالاست است. این عایقها مستقیماً در معرض نور خورشید و در نتیجه تخریب نوراکسایشی قرار می‌گیرند. از EPDM بسته به نوع کاربرد می‌توان به صورت خام یا وولکانیزه استفاده کرد. بنابراین، بررسی تخریب نوراکسایشی این پلیمر در این دو حالت از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

در این مقاله پس از بیان مکانیسم تخریب نوراکسایشی، نتایج حاصل از مطالعات گسترده در زمینه سینتیک مصرف اکسیژن در این نوع تخریب، فرایند آغاز با نور، تخریب و پایداری محصول وولکانش و نیز تضعیف خواص مکانیکی نمونه‌های وولکانیزه دارای پرکننده ارائه می‌شود.

واژه‌های کلیدی: تخریب، پایداری، نوراکسایش، لاستیک EPDM، رنگساز

**Key Words:** degradation, stabilization, photo-oxidation, EPDM rubber, chromophore

### مقدمه

وسیله مکانیسمهای رادیکال آزاد یا یون شدن منجر به ساختارهای حلقوی و شبکه‌ای یا موجب پارگی و نوآرایی شود.

ب- فرایندهای نورفیزیکی که این دسته از فرایندها عمدتاً به یکی از سه شکل تابشی، غیرتابشی (radiationless) و انتقال انرژی روی می‌دهند.

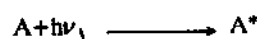
ج- واکنشهای داغ حالت پایه که علت وقوع این دسته از واکنشها حرکتهای ارتعاشی در پدیده‌های نور فیزیکی است که به علت شدید بودن ارتعاشات ممکن است به گسستن پیوندها منجر شود. به عبارت دیگر، پدیده نورفیزیکی به پدیده نورشیمیایی تبدیل می‌شود. پس از جذب نور پدیده‌های نورفیزیکی که امکان وقوع آنها وجود دارد در شکل ۱ توصیف شده‌اند.

بیشترین تخریب در حالت سه‌تایی (triplet, t) مولکول رخ می‌دهد، که دلیل آن زمان اقامت طولانی مولکول در این حالت است، یعنی حدود ۹۰٪ از تخریبهای نورشیمیایی در این مرحله انجام می‌شود.

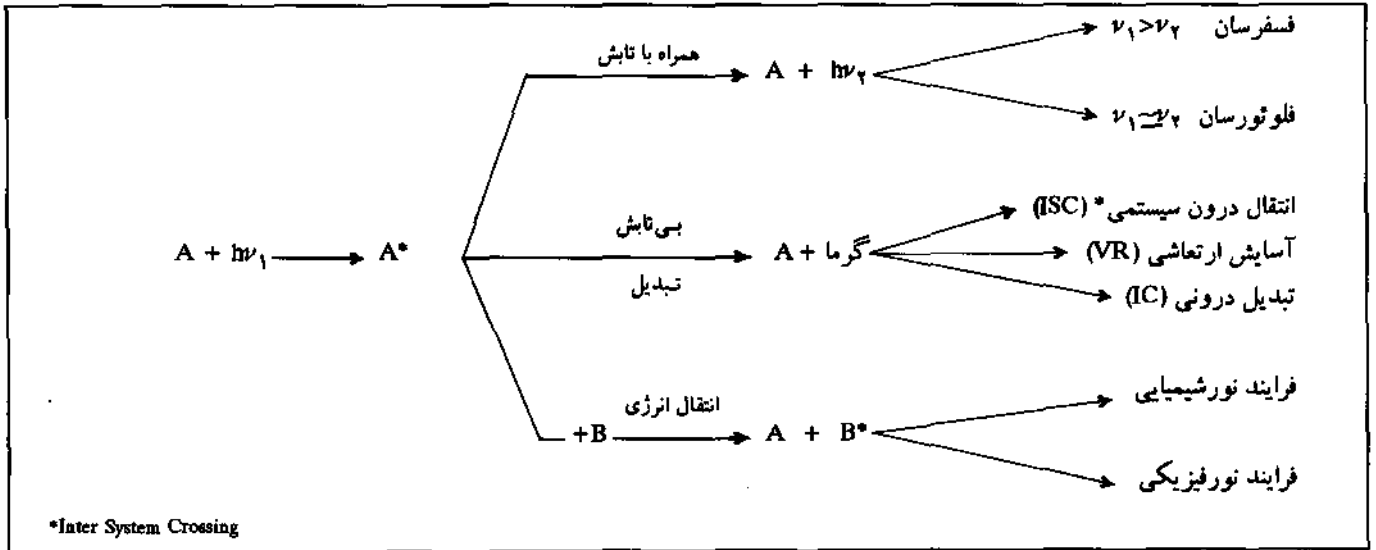
تخریب نوراکسایشی پلیمرها در اثر امواج فرابنفش (UV) همراه با اکسیژن موجود در اتمسفر روی می‌دهد [۱]. در اثر تخریب نوراکسایشی تغییرات عمده‌ای در پلیمرها ایجاد می‌شود که عبارت است از: تغییر در رنگ، خواص مکانیکی و الکتریکی و تغییرات شیمیایی.

### مکانیسم تخریب

در اثر جذب امواج UV مولکول پلیمر A به مولکول فعال شده A\* تبدیل می‌شود:



برای مولکول A\* امکان وقوع سه دسته واکنش وجود دارد:  
الف- فرایندهای نورشیمیایی که طی آن تخریب ممکن است به



شکل ۱- طرح اجمالی پدیده‌های نورفیزیکی.

روشهای عمومی پایدارسازی در برابر تخریب نوراکسایشی عبارت‌اند از: حفاظتهای نوری (light shields)، که مهمترین آنها پوششها، رنگها و رنگدانه‌ها می‌باشند، جذبهای UV و غیر فعال‌کننده‌ها. مطالعه نور اکسایش (یا تخریب نوراکسایشی) EPDM دارای ۱، ۴- هگزادیان نشان می‌دهد که پیوندهای عرضی ایجاد شده توسط نور برگستن زنجیر غلبه دارد. به عبارت دیگر، ایجاد پیوندهای عرضی بیشتر از گستن زنجیر رخ می‌دهد. همچنین، مطالعه مفصل شبکه‌ای شدن الاستومرهای EPDM با نور نشان می‌دهد که واکنش پذیری پلیمر (تمایل به ایجاد پیوندهای عرضی یا پارگی زنجیر) به غلظت و نوع دی‌ان بستگی دارد.

لاستیکهای سیرنشده طبیعی و سنتزی در معرض تابشهای UV تخریب می‌شوند و تغییرات زیادی در خواص شیمیایی و مکانیکی آنها به وجود می‌آید. ویژگی اصلی ترپلیمر EPDM این است که لاستیک به دست آمده شبیه به لاستیکهای پلی‌دی‌ان نبوده و یک زنجیر اصلی سیر شده دارد.

با اینکه انتظار نمی‌رود که هیچ یک از پلیمرهای هیدروکربنی نور را در محدوده طیف مرئی جذب کنند، ولی همه آنها در معرض نور خورشید تخریب می‌شوند. میزان تخریب اساساً بستگی به وجود پیوندهای دوگانه کربن-کربن، کربن-سوم، میزان بلورینگی و ناخالصیها دارد، که در مورد EPDM همه این عوامل بجز بلورینگی ممکن است دخالت داشته باشند.

در هر حال، پیش‌بینی می‌شود که هیچ‌گونه جذب نور در بالای ۳۰۰ nm انجام نمی‌شود. واکنشهای نورشیمیایی می‌توانند بعد از ایجاد یک حالت برانگیخته آغاز شوند که در غیاب ناخالصیها این

با این همه مرحله یکتایی (singlet,s) را نیز نباید از نظر دور داشت. محل دیگر تخریب نورشیمیایی در  $B^*$  است.

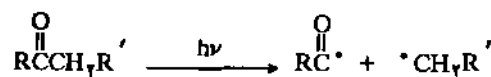
طرح اجمالی روند جذب انرژی و انجام پدیده‌های ممکن در شکل ۲ نشان داده شده است. تخریب عمدتاً به وسیله پدیده‌های نور شیمیایی انجام می‌گیرد که معمولاً به یکی از سه شکل زیر آغاز می‌شود:

آغازگری نورشیمیایی اولیه: پلیمری که انرژی جذب می‌کند ( $A^*$ ) با اکسیژن یا اوزون موجود در محیط یک ترکیب کمپلکس ایجاد می‌کند و سبب پیشرفت تخریب می‌شود. احتمال وقوع این نوع تخریب به علت بهره کوانتوم (quantum yield) پایین کم است، مگر در پلیمرهایی که اتصال چندگانه دارند.

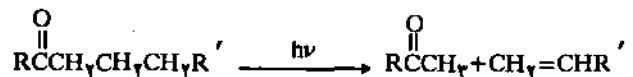
آغازگری نورشیمیایی ثانویه: در این مورد واکنش آغازی روی افزودنیها و ناخالصیهای موجود در پلیمر انجام می‌شود.

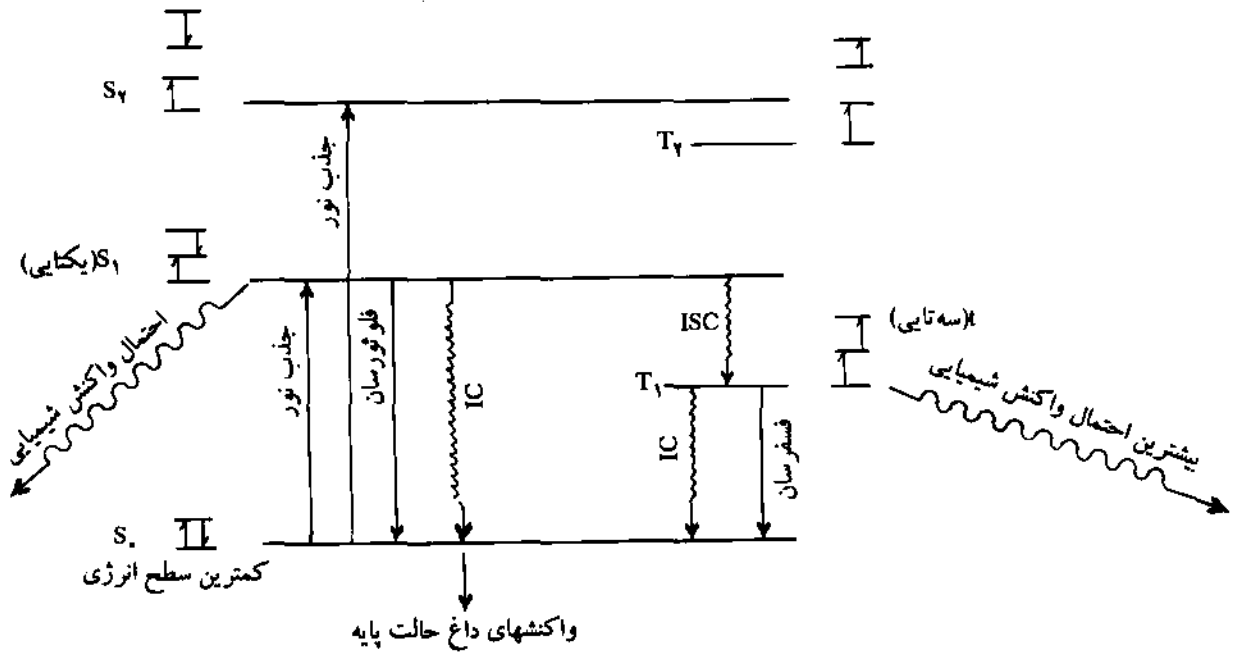
واکنشهای نوریش (Norrish): در مورد پلیمرهای دارای گروه  $\text{C}=\text{O}$  (کتونهای آلیفاتیک) هستند، عمدتاً دو نوع واکنش در تخریب نقش دارند که عبارت‌اند از [۱]:

واکنشهای نوریش نوع ۱:



واکنشهای نوریش نوع ۲:





شکل ۲ - طرح اجمالی روند جذب انرژی و پدیده‌های ممکن [۱].

لاستیک EPDM ولکانیده.

**تخریب نوراکسایشی فیلمهای خام EPDM**

این مطالعات عمدتاً در سه زمینه انجام شده است که به ترتیب مورد بحث قرار می‌گیرند.

**سنتتیک مصرف اکسیژن در تخریب نوراکسایشی**

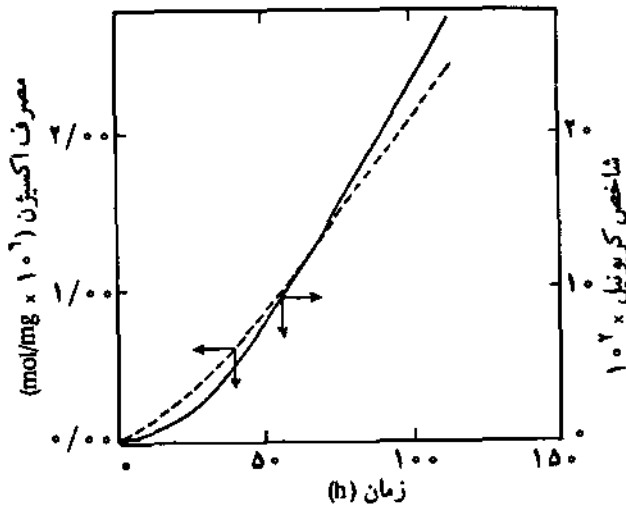
سنتتیک نخستین مرحله تخریب نورشیمیایی EPDM با اندازه‌گیری میزان اکسیژن جذب شده مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج آزمایشهای انجام شده روی لاستیکهای EPDM خام (پخت نشده) بدین قرار است:

از مقایسه مقدار اکسیژن جذب شده برای فیلمهای EPDM خام خالص شده و فیلمهای معمولی بدون انجام خالص‌سازی (شکل ۳) می‌توان نتیجه گرفت که هرچند زمان بازداری قابل توجهی به چشم نمی‌خورد، ولی سرعت جذب اکسیژن به وسیله لاستیک خالص کمتر از نمونه خام معمولی است. روشن است که ناخالصیهای موجود در پلیمر موجب ایجاد رادیکالهای آزاد برای آغاز واکنشهای نورشیمیایی می‌شوند. در این مطالعات EPDM مصرفی رویالین (Royalen ۵۰۵) بوده که از راه انحلال در سیکلو هگزان و رسوبگیری در متانول و سپس انحلال در کلروفرم و رسوبگیری مجدد در متانول، خالص شده است.

حالت نمی‌تواند به وجود آید. اشاره می‌شود که این موضوع در مورد پلیمرهایی که در ساختار خود فاقد گروه رنگسازند صحت دارد. در حقیقت، بخشی از کارهای پژوهشگران در این زمینه به جذب نور به وسیله این پلیمرها در مجاورت ناخالصیهای رنگساز اختصاص می‌یابد. این ناخالصیها می‌توانند هم از مواد شرکت کننده در واکنش پلیمر شدن و هم از محصولات تخریب گرمایی پلیمر در حین فرایند به وجود آیند.

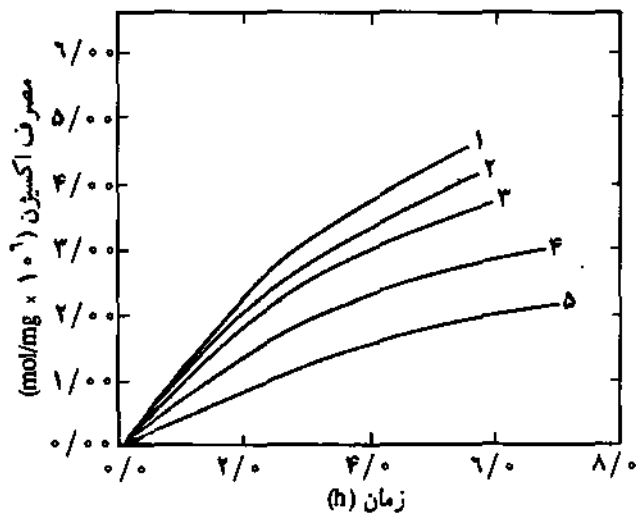
مطالعات اخیر در مورد لاستیک EPDM نشان می‌دهد که اگر پلیمر در معرض تابش UV در جو معمولی قرار گیرد، هیدروپروکسیدهای تشکیل شده در اثر نور تجزیه شده و به کتونها تبدیل می‌گردند، که در مرحله بعد باعث گسستن زنجیر به وسیله واکنش نوریش نوع ۲ می‌شوند. به موازات این واکنشها با افزایش غلظت محصولات اکسایش، اسیدهای کربوکسیلیک نیز تولید می‌شوند. در اینجا همانند پلیمرهای هیدروکربنی دیگر تشکیل هیدروپروکسید اولیه ناشی از جذب هیدروژن به وسیله رادیکالهای پروکسی پلیمری است که در اثر واکنش اکسیژن مولکولی با رادیکالهای آزاد پلیمری به وجود آمده‌اند این رادیکالها به وسیله واکنشهای نورشیمیایی تولید می‌شوند [۲].

با توجه به موارد کاربرد لاستیک EPDM، مطالعات انجام شده در زمینه تخریب و پایداری سازی نوراکسایشی آن به دو بخش اختصاص یافته است: تخریب نوراکسایشی EPDM خام و تخریب نوراکسایشی

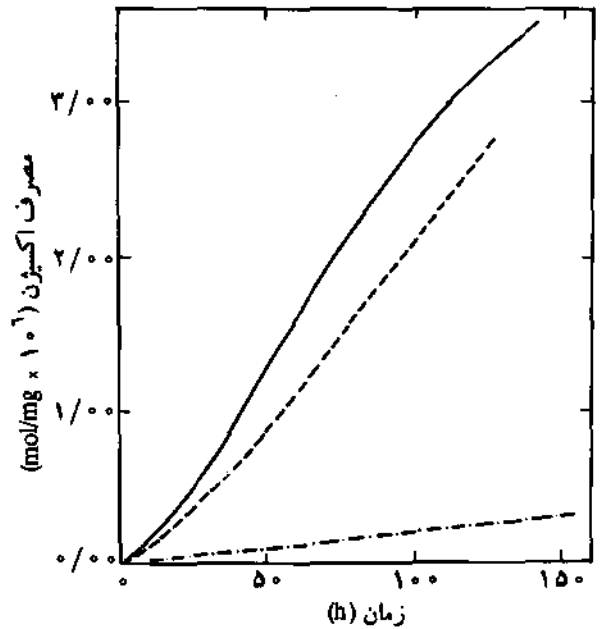


شکل ۴- مقایسه شاخص کربونیل (—) و مصرف اکسیژن (---) برای نمونه لاستیکی EPDM تخلیص شده که زیر تابش با طول موج ۳۱۳nm قرار گرفته است [۲].

محصولات اکسیژن دار (مثلا هیدروپروکسیدها که قبلا تشکیل شده‌اند) تولید می‌شوند. دلیل دیگری که برای واکنش آغاز به وسیله ناخالصیها بیان شده است، اثر مقدار آغازگر بر EPDM تابش دیده در طول موج ۳۶۵nm قرار گرفته است. نتایج این بررسی در منحنیهای ۱ تا ۵ شکل ۵ ارائه شده است. حتی در غلظتهای پایین آغازگر بتزوفنون (مثلا ۵/۱M) میزان مصرف اکسیژن قابل توجه است (منحنی ۵). لاستیک



شکل ۵- منحنیهای مصرف اکسیژن برای EPDM با غلظتهای مختلف بتزوفنون که زیر تابش با طول موج ۳۶۵nm قرار گرفته‌اند. EPDM معمولی: (۲) ۵/۵ مول، (۴) ۵/۲ مول، (۵) ۵/۱ مول و EPDM تخلیص شده: (۱) ۵/۱ مول و (۳) ۵/۵ مول [۲].

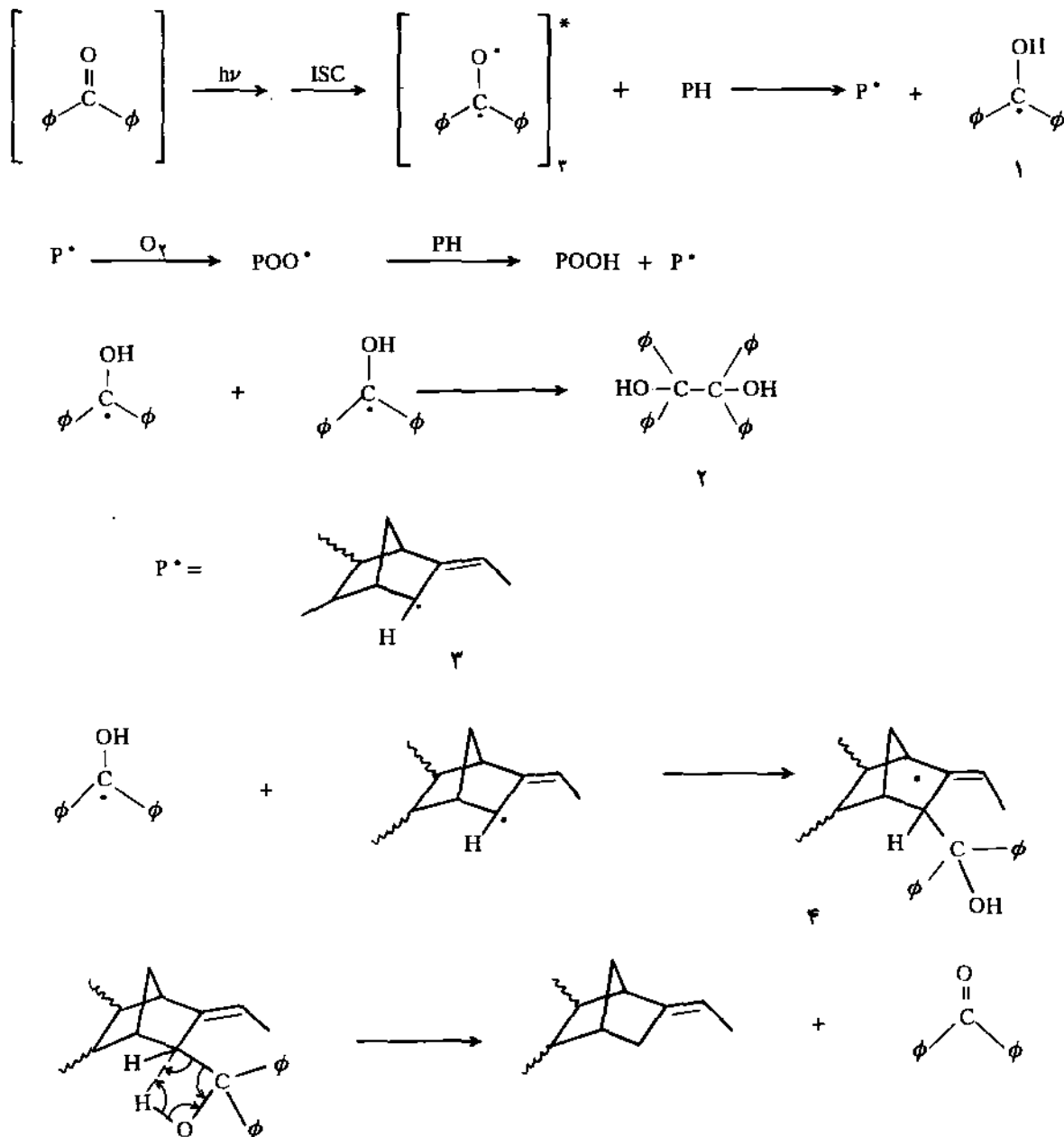


شکل ۳- مقایسه مصرف اکسیژن برای لاستیکهای EPDM تابش دیده: خام معمولی و (---) خالص شده زیر تابش ۳۱۳nm و (---) لاستیک خام معمولی زیر تابش ۳۶۵nm [۲].

در شکل ۳ منحنیهای جذب اکسیژن برای EPDM خام معمولی که در ۳۱۳ و ۳۶۵nm زیر تابش قرار گرفته‌اند نیز نشان داده شده است. با مقایسه این منحنیها معلوم می‌شود که طول موج اثر زیادی بر واکنش آغاز اکسایش دارد. بدین ترتیب که رنگسازهای موجود در پلیمر (ناخالصیها) در طول موجهای پایتتر، عمل تخریب را شدیدتر انجام می‌دهند. براساس نظری دیگری، EPDM در اثر تابش UV شبکه‌ای می‌شود و بنابراین کاهش تخریب آن به احتمال زیاد به علت کاهش نفوذ اکسیژن به درون فیلم است [۲].

شاخص کربونیل (مقدار کربونیل ایجاد شده در خلال واکنش) که از طیف زیر قرمز بر حسب زمان به دست می‌آید با منحنی مصرف اکسیژن در شکل ۴ مقایسه شده است. مقایسه این منحنیها نشان می‌دهد که در طی زمان بازدارنده‌ی ظاهری، اکسیژن برای تشکیل کربونیل مصرف می‌شود. بدین ترتیب، ابتدا ترکیبات اکسیژن دار دیگری تشکیل می‌شوند و سپس بخشی از آن به محصولات کربونیل دار تبدیل می‌گردد که با نتایج قبلی به دست آمده از لاستیک EPDM خام مطابقت دارد. اولین مرحله مصرف اکسیژن در این لاستیک تشکیل هیدروپروکسیدها و پس از آن تشکیل گروههای کربونیل دار است.

همچنین از شکل ۴ پیداست که سرعت ایجاد گروههای کربونیل افزایش می‌یابد، در حالی که سرعت مصرف اکسیژن ثابت است. بدین ترتیب، محصولات کربونیل دار احتمالاً از تخریب سایر



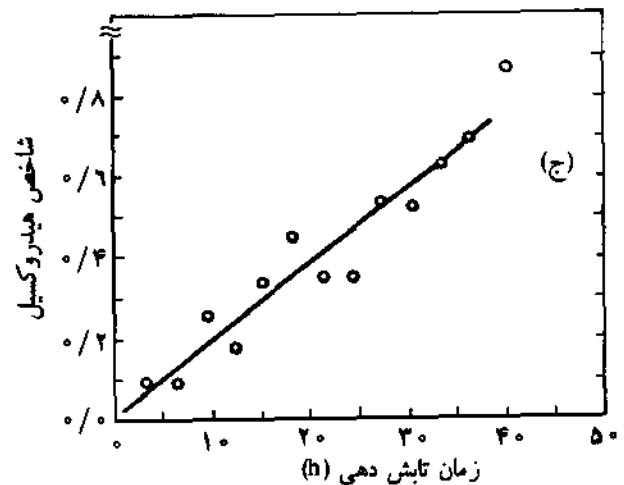
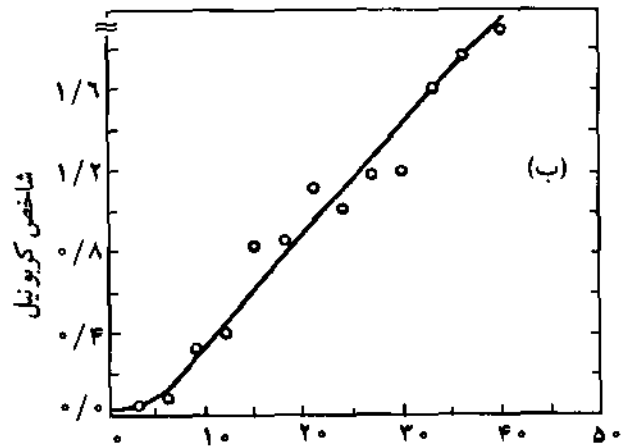
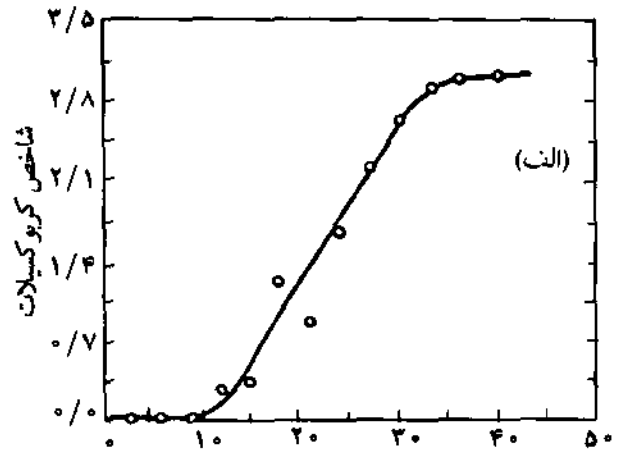
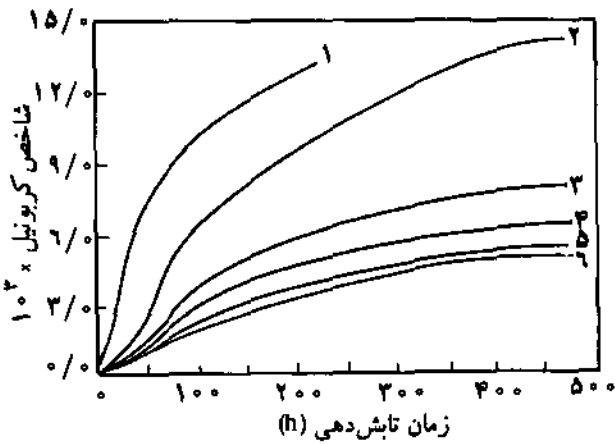
شکل ۶ - مکانیسم پیشنهادی برای نور آغازگری و باز تولید بنزوفنون [۳].

نکته قابل توجه دیگر اینکه نقطه شکست منحنیها با کاهش غلظت بنزوفنون به طرف زمانهای طولانی تر میل می‌کند و همچنین تغییر غلظت آغازگر تغییری نسبی در سرعت مصرف اکسیژن در هر دو فرایند تخریب ایجاد می‌کند که از شکل ۵ پیداست [۲].

فرایند آغاز نور تخریب

بر اساس نتایج حاصل از انجام یک مجموعه آزمایش، مکانیسمی برای آغاز نور تخریب و باز تولید بنزوفنون پیشنهاد شده که در شکل ۶ ارائه

خام معمولی که حاوی ۰/۵M بنزوفنون است (منحنی ۲) اکسیژن را با سرعت بیشتری نسبت به نمونه خالص حاوی همان غلظت آغازگر (منحنی ۳) مصرف می‌کند که نشان می‌دهد عملکرد آغازگرهای مختلف با یکدیگر تداخل نمی‌کند. در این منحنیها به روشنی می‌توان دید که دو فرایند تخریب متمایز رخ می‌دهد. در فرایند نخست اکسیژن با سرعت زیاد مصرف می‌شود (وجود ساختارهای آروماتیکی در آغازگر) و در فرایند دوم محصولات اکسایش اولیه با سرعت کمتری نقش نور آغازگری دارند.



شکل ۸- تغییرات شاخص کربونیل بر حسب زمان تابش دهی برای فیلمهای خام EPDM که با  $1710\text{ cm}^{-1}$  در  $TV70$  درصدای کم پایدار شده‌اند: (۱)  $0/8$ ، (۲)  $0/6$ ، (۳)  $0/4$ ، (۴)  $0/2$ ، (۵)  $0/1$  و (۶)  $0/4$ .

می‌کند. درشت رادیکالها با اکسیژن واکنش داده و به سرعت هیدروپروکسیدها را تشکیل می‌دهند که در نتیجه درشت رادیکالهای جدید و محصولات اکسایشی حاوی گروه  $C=O$  تولید می‌شوند. چنانچه از واحد تکراری اتیلیدین نوربورنن (مونومر دیانی موجود در پلیمر) یک هیدروژن جدا شود، یکی از هیدروژنهای متصل به کربن  $\alpha$  جذب پیوند دوگانه می‌شود و رادیکال ۳ تولید می‌گردد. رادیکال ۱ بسته به غلظت بنزوفنون در ماتریس پلیمر، ممکن است دی‌مر شود (دی‌مر ۲) یا با رادیکال ۳ واکنش دهد و ترکیب ۴ را تولید کند. دلایلی برای تشکیل این محصول وجود دارد. چون پیوند کربن-کربن تشکیل شده ناپایدار است و در اثر گرما گسسته می‌شود، بنزوفنون دوباره آزاد می‌گردد. براساس این مکانیسم وجود واحدهای تکراری دی‌ان برای بازتولید آغازگر، حتی در غلظتهای کم (حدود ۱٪) لازم و اساسی است. گرچه EPM واحد تکراری دی‌ان ندارد ولی شامل پیوندهای دوگانه  $C=C$  (به عنوان نقص در لاستیک) در انتهای زنجیر است که برای باز تولید بنزوفنون در مقایسه با EPDM، مقدار کمی به حساب می‌آید. در هر حال، باز تولید نسبتاً زیاد بنزوفنون در غلظتهای کم آن در پلیمر به کم بودن احتمال واکنش دیمر شدن (تشکیل بیناکول که یک ماده پایدار است) نسبت داده می‌شود.

با توجه به شواهد موجود نتیجه‌گیری شده است که فرایند آغاز در نور تخریب EPDM به وسیله ناخالصیهای موجود در پلیمر انجام می‌شود و نیز معلوم شده است که تعداد زیادی مواد شیمیایی مختلف را می‌توان از نمونه‌های صنعتی EPDM جدا کرد، که تقریباً همه آنها شامل گروههای رنگسازند. رنگسازها وظیفه جذب نور را در اولین مرحله

شکل ۷- تغییرات شاخصهای (الف) کربوکسیلات، (ب) کربونیل و (ج) هیدروکسیل مربوط به EPDM بر حسب زمان تابش دهی [۴].

شده است.

بنزوفنون تحریک شده که در تراز سه‌تایی قرار دارد، یک هیدروژن از پلیمر جدا کرده و درشت رادیکالهای نوع دوم و سوم تولید

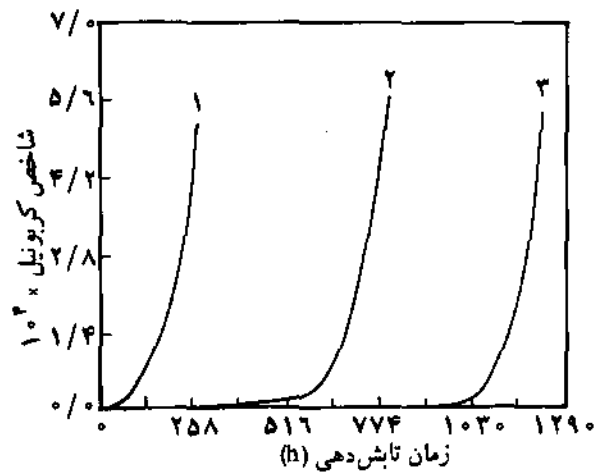
مشخص می‌شود که گروه‌های حاوی کربونیل قبل از ترکیبات کربوکسیلیک اسید تشکیل می‌شوند و الکلها و پروکسیدها منشاء گروه‌های هیدروکسیل اولیه‌اند [۴].

آزمایشهای پایدارسازی: فیلمهای خام لاستیک EPDM که با نسبتهای مختلف TVV۰ [بیس (۲، ۲، ۶، ۶) - ۶ - تترامیتیل - ۴ - پی پیریدین] پایدار شده‌اند به مدت ۵۰۰ ساعت در معرض تابش قرار گرفته‌اند و تغییرات شاخص کربونیل آنها بر حسب زمان تابش در شکل ۸ نشان داده شده است. در این شکل اثر پایدارسازی ضعیفی را می‌توان مشاهده کرد، در حالی که زمان بازداری دیده نمی‌شود.

آمینهای ممانعت‌شده به‌عنوان نورپایدارکننده (photostabilizer) جهت جلوگیری از تشکیل هیدروپروکسیدها به کار می‌روند. در این مورد زمان بازداری با افزایش غلظت پایدارکننده، آشکارا افزایش می‌یابد. براساس نتایج حاصل از قسمت شناسایی محصولات واکنش، هیدروپروکسیدها محصولات اولیه واکنش نوراکشایش EPDM می‌باشند و جلوگیری از تشکیل آنها ایجاد محصولات کربونیل‌دار را به تاخیر می‌اندازد.

برای مقایسه، این آزمایشها با نمونه لاستیک EPM خام تکرار شده و نتایج در شکل ۹ نشان داده شده است. در این مورد زمان بازداری قابل توجهی به چشم می‌خورد که با زیاد شدن نسبت پایدارکننده افزایش می‌یابد. این رفتار کاملاً متفاوت با EPDM فقط می‌تواند به دلیل نبود پیوند دوگانه در لاستیک EPM باشد [۴].

در شکل ۱۰ تغییرات شاخص کربونیل برای نمونه EPDM

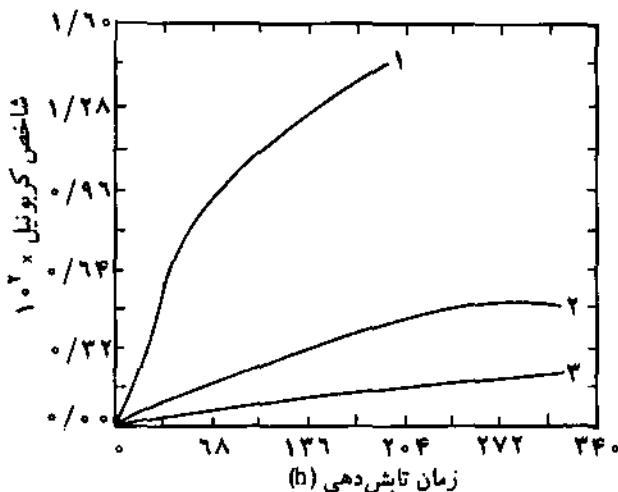


شکل ۹ - تغییرات شاخص کربونیل بر حسب زمان تابش‌دهی (۱۷۱۰ cm<sup>-1</sup>) برای فیلمهای خام EPDM که با TVV۰ در درصدهای کم پایدار شده‌اند: (۱) ۰، (۲) ۰/۴ و (۳) ۰/۸ [۴].

فرایند نورشیمیایی به عهده دارند. به علاوه، نتایج نشان می‌دهد که EPDM دارای دی‌ان اتیلیدین نوربورتن به آغازگر کتون آروماتیکی حساس است. در هر حال، EPDM تهیه شده از منابع مختلف ناخالصیهای متفاوتی دارد و این ناخالصیها در مراحل مختلف سنتز پلیمر (از یک مرحله ناپیوسته به مرحله دیگر) نیز تغییر می‌کنند. همچنین، واحدهای تکراری دی‌انی متفاوت واکنشهای مختلفی خواهند داشت [۳].

#### مکانیسم و پایداری

در این بخش نتایج حاصل از انجام مجموعه آزمایشهایی در زمینه مکانیسم و پایدارسازی به ترتیب بررسی می‌شوند. شناسایی محصولات واکنش: فیلمهای اکسیدشده در اثر تابش نور در مدت زمانهای مختلف تحت تاثیر NaOH قرار گرفته‌اند که نتایج طیفهای جذبی زیر قرمز آنها به صورت شاخص کربوکسیلات، کربونیل و هیدروکسیل در شکل ۷ ارائه شده است [۴]. در این شکل تغییرات شاخص کربوکسیل حاصل از جذب کربوکسیلات بعد از واکنش با NaOH، شاخص کربونیل محاسبه شده برای ترکیبات حاوی کربونیل باقیمانده (کتونها، استرها و آلدئیدها) و شاخص هیدروکسیل مربوط به هیدروپروکسیدها نشان داده شده است. منحنی شاخص کربوکسیلات زمان بازداری قابل توجهی برابر ۱۱ ساعت دارد، ولی در منحنی شاخص کربونیل زمان بازداری کمتری، برابر ۳ ساعت، مشاهده می‌شود. شاخص هیدروکسیل توزیع وسیعتری دارد و با افزایش زمان تابش‌دهی به طور خطی افزایش می‌یابد و زمان بازداری نشان نمی‌دهد. با توجه به زمان بازداری در منحنی شاخص کربوکسیلات



شکل ۱۰ - تغییرات شاخص کربونیل بر حسب زمان تابش‌دهی (۱۷۱۰ cm<sup>-1</sup>) برای نمونه‌های EPDM خالص شده: (۱) با ۰/۵٪ از ناخالصیهای خود، (۲) همان نمونه به همراه ۰/۵٪ از T ۷۷۲ و (۳) فقط با ۰/۵٪ از T ۷۷۲ [۴].

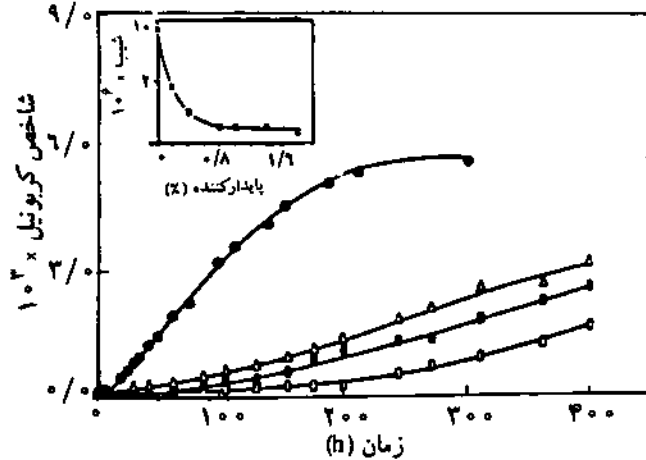
نوراکسایش EPDM وجود پیوند دوگانه در ساختار پلیمر است. براساس نتایج قبلی وجود پیوندهای سیر نشده در EPDM سبب تولید دوباره کتونهای آروماتیکی در حین فرایند نوراکسایش می شود. به نظر می رسد که به احتمال زیاد کتونها وظیفه مصرف افزودنیها را به عهده دارند [۴].

### تخریب نوراکسایشی لاستیک EPDM وولکانیده

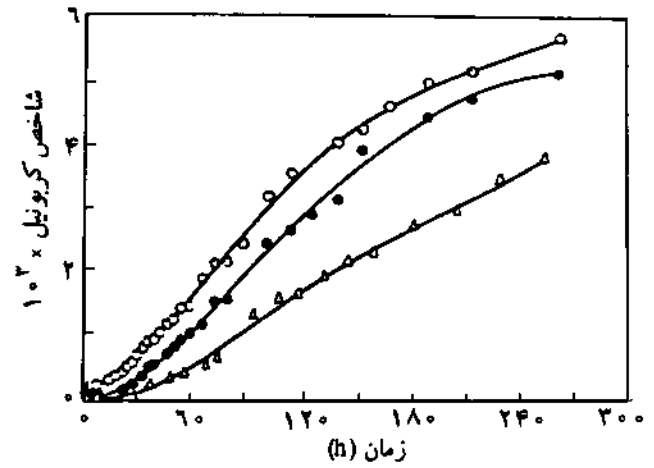
#### تخریب و پایداری سازی نمونه های وولکانیده

ضمن مطالعات اخیر در مورد EPM وولکانیده با پروکسید معلوم شده است که علت پارگی زنجیر جدا شدن هیدروژن از کربن نوع سوم به همان ترتیبی است که پیوندهای عرضی در اثر جدا شدن هیدروژن از کربن نوع دوم ناشی می شوند. در مورد الاستومرهای EPDM وولکانیده با پروکسید، اثر غلظت پروکسید در حین وولکانش بر سرعت نور تخریب و نیز اثر سیستم پایدارکننده (که متشکل از بنزوتری آزول و فنول ممانت شده است) بر تخریب در اثر نور و گرما مورد مطالعه قرار گرفته است [۵].

در شکل ۱۱ تغییرات شاخص کربونیل برای لاستیک EPDM خام و وولکانیده مقایسه شده است. در هیچ یک از این موارد زمان بازاری مشخصی دیده نمی شود، هر چند سرعت تشکیل محصولات اکسایشی برای نمونه های وولکانیده زیادتر است. پیش بینی می شود که



شکل ۱۲ - تغییرات شاخص کربونیل بر حسب زمان تابش دهی برای لاستیک EPDM وولکانیده در غلظتهای مختلف پایدارکننده: (○) صفر، (△) ۲/۵ از T۳۲۷ و ۱/۵ از I۱۰۷۶، (●) ۴/۵ از T۳۲۷ و ۱/۵ از I۱۰۷۶، (□) ۸/۵ از T۳۲۷ و ۱/۵ از I۱۰۷۶ (منحنی داخلی شیب قسمت صعودی منحنیها را بر حسب غلظت T۳۲۷ نشان می دهد) [۵].



شکل ۱۱ - تغییرات شاخص کربونیل بر حسب زمان تابش دهی برای فیلمهای لاستیکی EPDM: (○) خام، (△) خام، (●) وولکانیده با ۳ phr مواد پخت و (○) وولکانیده با ۶ phr مواد پخت [۵].

خام خالص شده همراه با ۵/۰٪ از ناخالصیهایی که قبلا از آن جدا شده اند (۱)، همان نمونه اول به همراه ۵/۰٪ از TV۷۰ (۲) و نمونه خالص شده دیگر همراه با ۵/۰٪ از TV۷۰ (۳) مقایسه شده است. از مقایسه منحنیهای ۲ و ۳ اثر ناخالصی بر نور اکسایش EPDM پایدار شده توسط TV۷۰ مشخص می شود. شاخص کربونیل بیشتر در منحنی ۲ احتمالاً از واکنش بین رادیکالهای نیتروزیل تشکیل شده در حین اکسایش آمین ممانت شده و ناخالصیهای کتون نتیجه می شود. این مواد می توانند به وسیله واکنشهای تاریک (پدیده های شیمیایی که در غیاب نور انجام می شوند) دوباره تولید شوند و فرایند نور اکسایش را سرعت بخشند. این واکنشها به روشنی رادیکالهای نیتروزیل را مصرف می کنند و از مصرف هیدروپروکسیدها جلوگیری به عمل می آورند [۴].

بر اساس آزمایشهای نور تخریب انجام شده در مجاورت فنول ممانت شده I۱۰۷۶ (۴)، ۵ - دی ترسیو بوتیل - ۴ - هیدروکسی فنیل) پروییونات] هیچ اثری از پایداری EPDM یا EPM مشاهده نمی شود [۴].

به طور خلاصه می توان نتیجه گیری کرد که هیدروپروکسیدهای اولیه تشکیل شده به وسیله نور تجزیه می شوند و محصولات کربونیل دار تولید می کنند. در مراحل بعد این ترکیبات تجزیه می شوند و ترکیبات کربوکسیلیک اسید و محصولات کوچکتر دیگری را تولید می کنند. پایدارکننده هایی که هیدروپروکسیدها را تجزیه می کنند (آمینها و فنولهای ممانت شده) نور پایداری کمی به لاستیک EPDM خام می دهند، ولی آمینهای ممانت شده نور پایداری EPDM را بسیار زیاد می کنند [۴]. از این نتایج برداشت می شود که علت اصلی

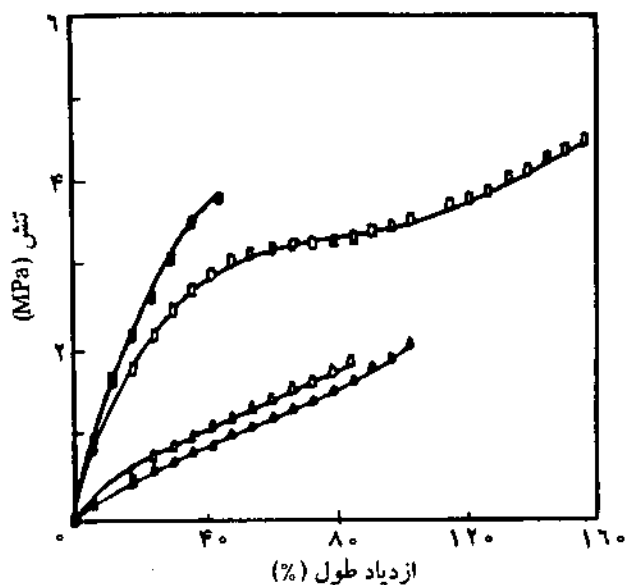


۱۱۰۷۶ رسم شده است. زمان بازداری برای نمونه‌های حاوی ۰/۲ % عامل ۱۱۰۷۶ قابل توجه است، ولی در مورد نمونه‌های حاوی ۰/۵ تا ۰/۸ % عامل یادشده، به طور ناگهانی افزایش می‌یابد. از مقایسه این مشاهدات با نتایج حاصل از شکل ۱۲ معلوم می‌شود که افزودنی یادشده برای پایداری گرمایی نسبت به پایداری نوروشیمیایی مفیدتر است. در کل می‌توان با استفاده از شکل ۱۱ چنین نتیجه‌گیری کرد که EPDM وولکانیده با دی‌کومیل پروکسید نسبت به واکنشهای نوروشیمیایی بسیار حساستر از لاستیک خام است که علت آن تولید محصولات وولکانش حاوی گروه رنگساز است [۵].

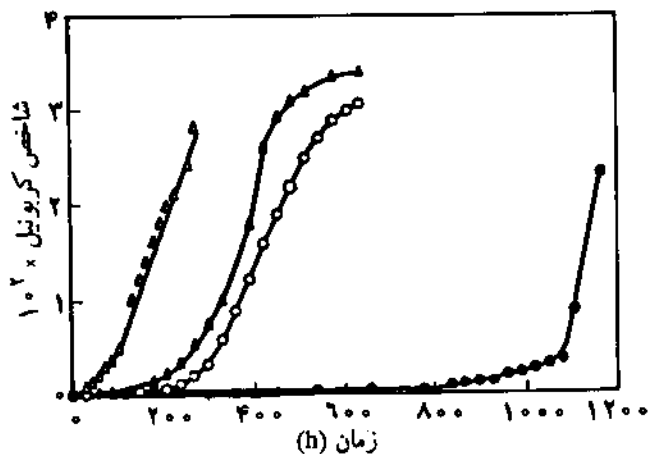
تخریب خواص مکانیکی نمونه‌های وولکانیده حاوی پرکننده

برای مصرف کننده قطعات لاستیکی پخت شده نکته بسیار مهم این است که به جای مکانیسم تشکیل محصولات شیمیایی مختلف، زمان پایداری خواص مکانیکی را بدانند. بنابراین، در این قسمت نتایج حاصل از مطالعه اثر پرکننده آلومیناتری هیدرات بر نور تخریب لاستیک EPDM پخت شده به وسیله پروکسید که با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پوشی SEM و آزمایشهای تنش-کرنش انجام شده است، ارائه می‌شود.

لاستیک EPDM مصرفی رویالان بوده و دو آمیزه مورد استفاده جهت وولکانش عبارت‌اند از: آمیزه ۱ دارای ۱۰۰ قسمت لاستیک EPDM، ۳۵/۷ قسمت DICUP ۵۰ MD (عامل پخت همراه با



شکل ۱۴ - تغییرات منحنی تنش - کرنش برای آمیزه‌های EPDM با زمان تابش دهی: (●) صفر و (▲) ۵۰۰ ساعت برای آمیزه ۱ و (□) صفر و (■) ۵۰۰ ساعت برای آمیزه ۲ [۶].



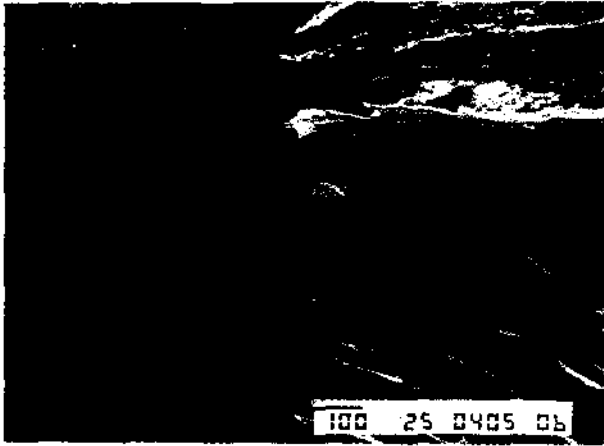
شکل ۱۳ - تغییرات شاخص کربونیل بر حسب زمان گرمادهی همدمای (۱۵۰ °C) برای فیلمهای وولکانیده EPDM که با ۱۱۰۷۶ I در درصدهای متفاوت پایدار شده‌اند. (●) ۰/۸، (▲) ۰/۲، (□) ۰/۵ و (■) ۰/۵ [۵].

واکنشهای دیگری در حین وولکانش رخ می‌دهند که سبب افزایش گروههای رنگساز می‌شوند و در نتیجه سرعت تخریب را زیاد می‌کنند.

رادیکالهای کومیل اکسی که از تخریب گرمایی دی‌کومیل پروکسید به وجود می‌آیند، توانایی جذب هیدروژن از سایر محصولات فرعی وولکانش (نظیر متان و استوفنون) را دارند. همچنین پارگی β ممکن است در حین واکنش وولکانش در کربن نوع سوم EPDM رخ دهد. در نتیجه، این پارگی با ایجاد پیوندهای عرضی در محلهای فعال اولفینی یا در واحدهای تکراری اتیلنی رقابت خواهد کرد.

در شکل ۱۲ اثر تغییرات غلظت پایدارکننده T۳۲۷، که نوعی افزودنی بر پایه بنزوتتری آزول است، و ضد اکسنده ۱۱۰۷۶، که یک افزودنی بر پایه فنول ممانعت شده است، در یک فرمولبندی روی تغییرات شاخص کربونیل بر حسب زمان نشان داده شده است. در آزمایشهای انجام شده غلظت فنول ممانعت شده ثابت (۰/۱ %) بوده و غلظت بنزوتتری آزول از ۰/۲ تا ۱/۸ % تغییر داده شده است. اثر پایدارکنندگی قوی با یک زمان بازداری و کاهش شیب در ناحیه صعودی منحنی مشاهده می‌شود. همان‌طور که از شکل پیداست با افزایش غلظت پایدارکننده بیش از ۰/۸ % زمان بازداری افزایش و شیب منحنی کاهش می‌یابد. در غلظتهای بالاتر اثر پایدارکنندگی افزایش نمی‌یابد.

در شکل ۱۳ تغییرات شاخص کربونیل در دمای ثابت (۱۵۰ °C) بر حسب زمان گرمادهی برای غلظتهای متفاوت افزودنی



(ب)



(الف)

شکل ۱۵ - میکروگرافهای الکترونی شکست سطحی آمیزه ۱: (الف) پیرنشده و (ب) بعد از پیر شدن (خط سیاه نشان دهنده مقیاس در  $\mu\text{m}$  است) [۶].

مولکولی و ایجاد پیوندهای عرضی کاهش می‌یابد.

انتظار می‌رود که پرکننده عامل توزیع تنش باشد. در مورد آمیزه ۲ کاهش سفتی و سختی آن می‌تواند از افزایش چگالی پیوندهای عرضی و ناسازگاری پرکننده با زنجیر اصلی اکسید شده در حین پیرسازی نورشیمیایی نتیجه شود. مطالعه شکست سطح آمیزه ۱ به وسیله SEM نشان می‌دهد که نمونه‌های بدون پیرسازی در جهات مختلف شکسته می‌شوند (شکل ۱۵ الف). پس از پیرسازی شکست سطحی به طور قابل توجهی تغییر می‌کند که نشان دهنده وجود ریزبرشهای ایجاد شده در سطح تابش دیده است (شکل ۱۵ ب). همچنین شکست سطحی نمونه‌های پیر شده با بزرگنمایی بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته است. در شکل ۱۶ الف و ب نمونه‌های با سطح یکسان تابش دیده و تابش ندیده با یکدیگر مقایسه شده‌اند.

با توجه به نتایج معلوم می‌شود که پس از پیرسازی ذرات پرکننده معمولاً روی سطح جمع می‌شوند و در یک جهت آرایش می‌یابند. ریز برشها نیز در سطح تابش دیده مشاهده می‌شوند. همچنین، تشکیل و رشد ریزبرشها در اثر تابش دهی UV در نمونه‌های وولکانیزه دارای پرکننده تشدید می‌شود که ممکن است به دلیل کاهش سازگاری پرکننده با پلیمر اکسید شده است. در این مورد برهم کنش ضعیفی بین آلومینیم اکسید، کربونیل و زنجیر اصلی هیدروکربنی (شامل پروکسید) ایجاد شده است.

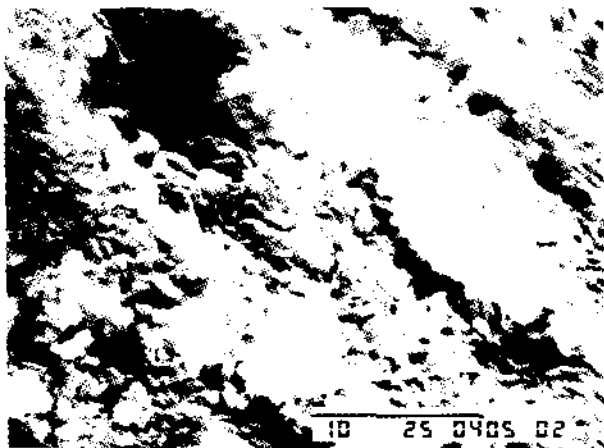
آلومینیم اکسید سه‌آبه پرکننده‌ای غیر قابل اشتعال و سایش‌ناپذیر است و عموماً به عنوان پایدارکننده در برابر شعله و جریان برق به کار می‌رود، که ساختار لایه‌ای علت خواص خوب آن است. همچنین از نتایج برداشت می‌شود که این پرکننده اثری قوی بر پایداری

۵۰٪ لاستیک EPDM و ۲۰٪ دی‌کومیل پروکسید و ۳۰٪ کاتولین، (۱۰/۷۲ قسمت کاتولین، ۱/۸۵ قسمت روغن پارافینی (Spanpar ۲۲۸۰). آمیزه ۲ شامل همان مقادیر اجزای سازنده به اضافه ۵۲/۹ قسمت آلومینیم اکسید سه‌آبه به عنوان پرکننده.

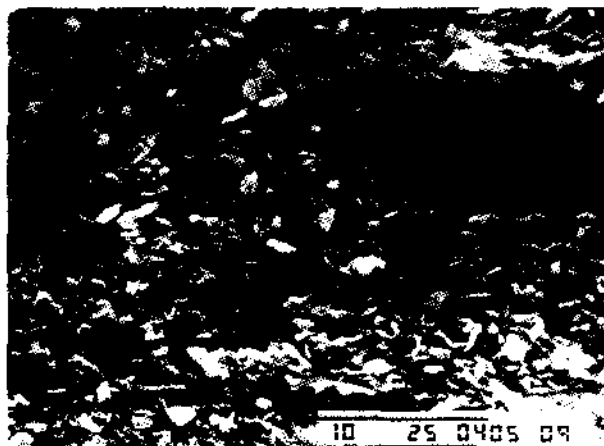
در شکل ۱۴ منحنیهای تنش-کرنش برای آمیزه‌های ۱ و ۲، قبل و بعد از تابش دهی به مدت ۵۰۰ ساعت نشان داده شده است. پس از پیرسازی نمونه بدون پرکننده (آمیزه ۱) مدول آن کاهش و طول آن افزایش می‌یابد. نمونه حاوی پرکننده (آمیزه ۲) یک منحنی تنش-کرنش با نقطه تسلیم مشهودتر و ازدیاد طول بیشتر در نقطه پارگی راه، که با منحنی آمیزه ۱ اختلاف دارد، نشان می‌دهد. بعد از پیرسازی، رفتار نمونه‌ها مانند پلیمرهای سخت و نرم با ازدیاد طول تا پارگی کم است.

از نقطه نظر میکروسکوپی نمونه‌ها رفتار متفاوتی دارند. سطح آمیزه ۱ پس از گذشت نخستین ۱۰۰ ساعت تابش دهی، بدون تغییر رنگ، چسبیده می‌شود، در حالی که سطح آمیزه ۲ سفید می‌گردد (که نشان دهنده مهاجرت پرکننده به سطح است). این اختلاف رفتار بعد از پیرسازی نشان می‌دهد که پرکننده بر فرایند تخریب اثر می‌گذارد. همچنین کاهش مدول به علت پارگی زنجیر به وسیله واکنش با اکسیژن و تشکیل محصولات با وزن مولکولی پایین است. از سوی دیگر، افزایش مدول نشان دهنده ایجاد پیوندهای عرضی است.

در مورد آمیزه ۲ افزایش مدول احتمالاً به دلیل کاهش حجم آزاد و در نتیجه نفوذ کمتر اکسیژن است. همچنین، در بیشتر اجسام سخت حرکت رادیکالهای آزاد تولید شده به وسیله فرایندهای نورشیمیایی، پدیده‌های ترکیب رادیکالها با هم، افزایش پیوندهای بین



(ب)



(الف)

شکل ۱۶- میکروگرافهای الکترونی شکست سطحی آمیزه ۲: (الف) سطح تابش دیده و (ب) همان سطح تابش ندیده (خط سیاه نشان دهنده مقیاس در  $\mu\text{m}$  است) [۶].

۶- سرعت تخریب نمونه‌های EPDM وولکانیده با پروکسید، بیشتر از نمونه‌های خام است. همچنین غلظت پروکسید مصرفی جهت وولکانش بر سرعت تخریب اثر می‌گذارد.

۷- سیستم مؤثر برای پایداری سازی نمونه‌های وولکانیده EPDM در برابر نور و گرما متشکل از بنزوتتری آزول و یک فنول ممانعت شده است.

۸- آمیزه دارای پرکننده آلومینیم اکسید سه‌آبه سرعت تخریب بیشتری نسبت به آمیزه پخت شده بدون پرکننده دارد.

### مراجع

- 1 Hawkins W.L.; *Polymer Stabilization*; Wiley Interscience, 1972.
- 2 Depaoli M.A.; *Polym. Deg. Stab.*; **21**, 277-283, 1988.
- 3 Duek E.R. and Juliano V.F.; *Polym. Deg. Stab.*; **28**, 235-248, 1990.
- 4 Duek E.R. and Depaoli M.A.; *Polym. Deg. Stab.*; **30**, 283-292, 1990.
- 5 Guzzo M. and Depaoli M.A.; *Polym. Deg. Stab.*; **36**, 169-172, 1992.
- 6 Guzzo M. and Depaoli M.A.; *Polym. Deg. Stab.*; **38**, 41-45, 1992.

لاستیک EPDM وولکانیده دارد. این اثر نتیجه برهم کنش پرکننده و محصولات اکسایشی لاستیک است که خود سبب مهاجرت پرکننده به سطح نمونه زیر تابش و تشکیل ریز برشهاست. وجود پایدارکننده‌های نوری مفید در فرمولبندی ممکن است این اثر را کاهش دهد [۶].

### نتیجه‌گیری

به‌طور کلی، نتایج حاصل از مطالعات انجام شده را می‌توان به ترتیب زیر جمع‌بندی کرد:

- ۱- خالص‌سازی لاستیک خام سبب کاهش سرعت مصرف اکسیژن (سرعت تخریب) آن می‌شود. کاهش طول موج نور تابیده نیز سرعت تخریب را افزایش می‌دهد.
- ۲- وجود آغازگر بنزوفنون در لاستیک خام سبب افزایش سرعت تخریب می‌گردد، بنابراین مرحله آغاز تخریب نوراکسایشی به وجود ناخالصیها نسبت داده می‌شود.
- ۳- آمینهای ممانعت شده (بسته به غلظت آنها) اثر پایدارکنندگی خوبی بر لاستیک EPDM حتی در مجاورت بنزوفنون دارند.
- ۴- معلوم شده است که هرچند محصولات اکسایشی تولید شده در خلال تخریب این نمونه‌ها شبیه محصولات ایجاد شده در مورد لاستیکهای سیرنشده است، ولی باز تولید آغازگر در غیاب نور با آنچه در مورد پلیمرهای هیدروکربنی مشاهده می‌شود، مغایرت دارد.
- ۵- اثر پایدارکنندگی آمینهای ممانعت شده برای EPM بسیار بیشتر از EPDM است.