

فصل اول - الاستومرهای استایرن - بوتادین (SBR)

۱-۱- مقدمه

در سال ۱۹۲۹، E. Tchunker و A. Bock کشف کردند که مخلوط بوتادین و استایرن به نسبت ۷۵ به ۲۵ می‌تواند به صورت امولسیون کوپلیمریزه شود. این گونه E-SBR که Buna-S خوانده شده، می‌توانست خیلی راحت‌تر از گونه‌های الاستومر بونا (BR حاصل از روش پلیمریزاسیون توده‌ای و با استفاده از کاتالیزور سدیم) تحت فرایندهای مختلف قرار بگیرد و همچنین خواص کامپاندهای ولکانیزه شده را بهبود بخشد. بنابراین E-SBR نسبت به BR با موفقیت و محبوبیت بیشتری وارد بازار شد.

در ابتدا E-SBR در درجه حرارت‌های بالا (حدود ۵۰ درجه سانتیگراد) تولید می‌شد (الاستومرهای گرم). نخستین گونه‌های E-SBR که در آلمان تولید شد، وزن مولکولی بسیار بالایی داشت به طوری که مجبور بودند ابتدا پلیمر حاصله را تحت درجه حرارت بالا دپلیمریزه نمایند تا بتوانند آن را به صورتی که قابلیت فرایندپذیری داشته باشد درآورند. بعدها استفاده از عوامل اصلاح کننده زنجیر، امکان کنترل وزن مولکولی را برای تولید کنندگان SBR فراهم ساخت (Buna S3, GR-S) و با استفاده از آغازگرهای احیایی، امکان پایین آوردن درجه حرارت پلیمریزاسیون تا حد ۵ درجه سانتیگراد میسر شد. بدین ترتیب الاستومرهای بدست آمد که فرایندپذیری بسیار راحت‌تری داشت.

تولید انبوه E-SBR گرم (Hot Emulsion SBR) در کشور آلمان در سال ۱۹۳۷ در شرکت‌های Schkopau و Huels آغاز شد. در سال ۱۹۴۲، ایالات متحده آمریکا ساخت یک کارخانه دولتی را برای تولید GR-S (Government Rubber Styrene) آغاز کرد که از سال ۱۹۵۴ به بعد، این شرکت خصوصی شد. در همین زمان، نام عمومی SBR (الاستومر استایرن-بوتادین) نیز به این پلیمر اختصاص یافت. تا سال ۱۹۴۸ تنها SBR نوع گرم تولید می‌شد و از این تاریخ تولید الاستومرهای سرد نیز آغاز شد، به طوری که در سال ۱۹۵۳ حدود ۶۲ درصد کل تولید SBR به طریقه سرد صورت می‌گرفت. امروزه دیگر SBRهای گرم اهمیت سابق خود را از دست داده‌اند.

درصد قابل ملاحظه‌ای از الاستومر SBR سرد به شکل آمیخته با روغن (OE-SBR) به بازار عرضه می‌شود. از زمانی که کاتالیزورهای برپایه ترکیبات آلی فلزی مورد استفاده قرار گرفت، تولید SBRهای فضاویژه در فرایندهای محلولی نیز آغاز شد (L-SBR)، اما هنوز بخش اعظم SBR تولیدی در جهان به شیوه امولسیون تهیه می‌شود.

پیشرفت جدیدی که اخیراً در تولید SBR صورت گرفته است، تهیه این الاستومر به صورت کوپلیمرهای مجتمع (بلوک) می‌باشد که از بلوک‌های بوتادین و استایرن تشکیل شده است. در دمای محیط، بلوک‌های استایرن موجود در این کوپلیمر به صورت یک فاز مجزا در می‌آید، بدین ترتیب که یک ساختار شبکه‌ای از

اتصالهای عرضی فیزیکی در آن ایجاد می‌شود. این کوپلیمرهای بلوکی در واقع الاستومرهای ترموپلاستیک هستند.

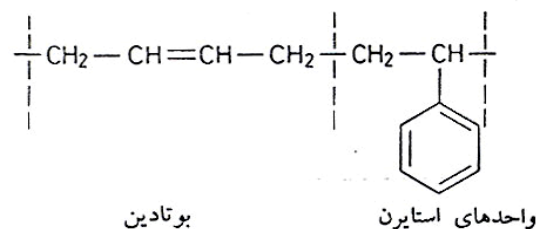
SBR جزو الاستومرهای با مصارف عام به شمار می‌رود و مانند NR و IR می‌توان در اغلب کاربردها، به

ویژه در تائیرسازی استفاده نمود. این الاستومر کاربرد متنوعی داشته، بطوریکه در سال ۱۹۸۵ ظرفیت کل

تولید سالانه آن در جهان حدود ۶/۹۳۶ میلیون تن یعنی حدود ۵۷/۲ درصد ظرفیت کل تولید الاستومرهای مصنوعی بوده است.

شکل (۱) ساختار شیمیایی SBR را نشان می‌دهد. در این ساختار، درصد استایرن بین ۲۳ تا ۴۰ درصد

متغیر می‌باشد [۱].



شکل (۱) ساختار شیمیایی SBR

۱-۲- تولید SBR

در تولید SBR بیشترین سهم را فرایند امولسیون با استفاده از آغازگرهای احیایی دارد، اما SBR محلولی نیز همچنان اهمیت خود را حفظ کرده است. در پلیمریزاسیونهای امولسیونی، ابتدا لاتکس (پلیمر مایع) بدست می‌آید که می‌تواند به همین صورت استفاده‌شود و یا با فرایند بیشتر به صورت الاستومر جامد درآید [۱].

Cold E-SBR (الاستومر سرد): بهترین امولسیفایر برای مونومرها در فرایند پلیمریزاسیون امولسیونی،

ترکیباتی هستند که ماهیت آنیونی دارند. به عنوان نمونه می‌توان به مخلوطهای نمکهای سدیم حاصل از اسیدهای چرب یا روزین اسیدها اشاره نمود. در این نوع SBRها نسبت بوتادین به استایرن ۷۶/۵ به ۲۳/۵ درصد وزنی می‌باشد [۲].

رادیکالهای آزاد موردنیاز برای مرحله آغازی پلیمریزاسیون، از واکنش بین نمکهای آهن دو ظرفیتی با

پارامنتان هیدروپراکسید (p-menthane Hydroperoxide) یا پینان هیدروپراکسید (Pinane Hydroperoxide)

تأمین می‌شود.

به عنوان فعال کننده‌های احیایی، می‌توان از عوامل کی‌لیت‌ساز (chelating agent) نظیر نمک سدیم اتیلن دی

آمین تترااستیک همراه با سدیم فرمالدئید سولفوکسیلات استفاده کرد. PH محیط واکنش معمولاً در محدوده

۱۱ تا ۱۲ تنظیم می‌شود.

ترشری دودسیل مرکاپتان متداولترین ماده اصلاح کننده زنجیر است که در پلیمریزاسیون استفاده

می‌شود. از آنجایی که پلیمریزاسیون یک واکنش زنجیری است، این ماده تنها زمانی واکنش را خاتمه می‌دهد

که تمامی مونومرها وارد واکنش شده باشند. درصدهای تبدیل بالای ۷۰ درصد می‌رسد، حتی در حضور ماده اصلاح کننده نیز، پدیده‌های شاخه‌ای شدن و تشکیل ژل اتفاق می‌افتد، این امر بر فرایندپذیری الاستومرها تأثیر منفی خواهد داشت. بنابراین معمولاً با افزودن سدیم دی متیل دی تیوکربامات، دی آلکیل هیدروکسی آمین یا نمکهای سدیم دی تیونیک اسید، فرایند پلیمریزاسیون در درصد تبدیل حدود ۶۰ درصد خاتمه داده می‌شود. پایدارکننده‌ها قبل از انعقاد پلیمر به لاتکس افزوده می‌شوند که بسته به کیفیت موردنظر برای الاستومر حاصل، می‌توان از پایدارکننده‌های غیرلکه‌زا (ترجیحاً از نوع فنلی) یا لکه‌زا (آمین‌ها) استفاده کرد. پس از بازیابی و جداسازی مونومرهای واکنش نداده و لاتکس، خرده‌های الاستومر جامد بدست می‌آید که پس از شستشو و خشک کردن، قالب‌گیری و به شکل عدل (bale) در می‌آید [۳-۵].

Hot E-SBR (الاستومر گرم): فرایندهای پلیمریزاسیون الاستومرهای گرم و سرد تشابه زیادی با هم دارند. در فرایند پلیمریزاسیون گرم، از صابونهای اسیدهای چرب یا گاهی اوقات از آلکیل آریل سولفوناتها به عنوان امولسیفایر استفاده می‌شود. درجه حرارت پلیمریزاسیون معمولاً حدود ۵۰ درجه سانتیگراد یا بالاتر است. در این درجه حرارت رادیکالهای آزاد موردنیاز برای آغاز فرایند پلیمریزاسیون از تجزیه پتاسیم پرسولفات و مرکاپتان ایجاد می‌شود.

OE-E-SBR و مسترچ دوده‌ای: SBRهایی نیز تولید می‌شوند که در مرحله پایانی پلیمریزاسیون آنها،

روغنهای گستراننده و دوده (مسترچ دوده‌ای) به پلیمر اضافه می‌شود. این نوع SBR ها با روغن گسترش می‌یابد، معمولاً آن را با وزن مولکولی بسیار بالا تولید می‌شوند.

روغنی که به لاتکس افزوده می‌شود، پس از پلیمریزاسیون، همراه با الاستومر حاصل از انعقاد لاتکس ته‌نشین شده و می‌تواند در حین فرایندهای شکل‌دهی که روی الاستومر انجام می‌گیرد، به عنوان یک روانساز (plasticizer) عمل می‌کند.

در تولید SBRهای امولسیون پاراترهای زیر حائز اهمیت هستند و گونه‌های مختلف آن را از یکدیگر متمایز می‌سازند:

- نسبت مونومرها (غالباً ۲۳/۵ درصد استایرن)
- دمای پلیمریزاسیون (الاستومرهای سرد و گرم)
- اصلاح کننده‌های زنجیر (تفاوت در مونی ویسکوزیته و فرایندپذیری)
- امولسیفایر (اختلاف در چسبناکی)
- پایدارکننده (اختلاف در لکه‌زایی و پایداری انباری)
- عامل انعقاد (اختلاف در ویژگی‌های الکتریکی)
- روغن، نوع و مقدار آن (الاستومرهای آمیخته با روغن)

- دوده، نوع و مقدار آن (مستریچ‌های دوده‌ای)

L-SBR: می‌توان بوتادین و استایرن را در یک حلال آلیفاتیک یا آروماتیک و با استفاده از کاتالیزورهای

آلکیل لیتیم کوپلیمریزه نمود. ویژگی‌های محصول بستگی به شیوه‌ای دارد که برای پلیمریزاسیون به کار

می‌رود. به جهت اختلاف در فعالیت مونومرهای بوتادین و استایرن، نخست مونومرهای بوتادین پلیمریزه

می‌شود و سپس مونومرهای استایرن به دنبال آنها پلیمریزه می‌گردد، بنابراین، بلوک‌ها یا بخش‌های زنجیری

طولانی از این مونومرها در کوپلیمر ایجاد می‌گردد.

در حضور مقدار کمی اتر یا آمین نوع سوم، فعالیت دو مونومر به یکدیگر بسیار نزدیک شده و بدین ترتیب

پلیمریزاسیون مونومرهای استایرن و بوتادین به صورت تصادفی آماری صورت می‌گیرد. هرچند که

ساختمان کلی کوپلیمرهای بلوکی و کوپلیمرهای تصادفی می‌تواند مشابه باشد، اما ویژگی‌های فیزیکی آنها

تفاوت‌های قابل ملاحظه‌ای با هم دارد.

کوپلیمریزاسیون متوالی استایرن و بوتادین در حضور کاتالیزورهای آلکیل لیتیم و در حلالهای آروماتیک

یا آلیفاتیک، کوپلیمرهای بلوکی را ایجاد می‌کند. در پایان فرایند پلیمریزاسیون، پلیمر زنده باید غیرفعال شود،

مگر آنکه بخواهیم یک پلیمر سه بلوکی با اضافه کردن بیشتر مونومر استایرن، تولید گردد. این پلیمرهای سه

بلوکه از نوع SBS به جهت ترموپلاستیک الاستومر بودن توجه ویژه‌ای را به خود معطوف نموده‌اند.

۳-۱- ساختمان SBR و تأثیر آن روی خواص [۲]

Cold E-SBR: در این نوع SBR، توزیع وزن مولکولی تا حد معینی با افزایش وزن مولکولی متوسط گسترده می‌شود. به هر حال با گستردگی توزیع وزن مولکولی فرایندپذیری همواره بهبود نمی‌یابد، زیرا Cold E-SBR غالباً شامل بخش‌هایی است که وزن مولکولی بسیار بالایی دارند و همین امر منجر به تشکیل ژل می‌شود. از سوی دیگر، با افزودن تدریجی اصلاح کننده زنجیر در فرایند پلیمریزاسیون، می‌توان تشکیل ژل را تا حدی کاهش داد و فرایندپذیری را بهبود بخشید. Cold E-SBR به صورت تجاری با محدوده مونی ویسکوزیته ۳۰ تا ۱۲۰ (ML (۱+۱) °C) در دسترس می‌باشد که وزن مولکولی متوسط آن بین ۲۵۰۰۰۰ تا ۸۰۰۰۰۰ است. به علاوه E-SBR به صورتهای ساده، آمیخته با روغن یا دوده، عرضه می‌شود.

ویسکوزیته SBR آن هنگامی که در دسترس ما قرار می‌گیرد، به جهت تأثیری که بر فرایندپذیری آن دارد، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. گونه‌هایی که ویسکوزیته کمتری دارند، به راحتی به غلتک می‌چسبند، با فیلرها و روغن به سهولت مخلوط می‌شوند، حین فرایند اختلاط، حرارت کمتری تولید می‌کنند، به راحتی کلندر می‌شوند، جمع‌شدگی کمتری دارند و اغلب سرعت اکستروژن بیشتری داشته و ظاهر سطح نوار اکستروود شده آنها بهتر از انواع SBR با ویسکوزیته بالاست. گونه‌های SBR با ویسکوزیته‌های بالاتر، استحکام خام بهتری داشته و تخلخل کمتری روی سطح آمیزه پخت شده آنها ایجاد می‌شود و آمیزه‌های آنها مقدار روغن و فیلر بیشتری را می‌پذیرند و به جهت تأثیری که مورد اخیر بر کاهش قیمت آنها می‌گذارد، بیشتر مورد

توجهند. با استفاده از گونه‌های SBR که وزن مولکولی بالاتری دارند، جهندگی آمیزه پخت شده افزایش یافته و معمولاً خواص مکانیکی، به ویژه استحکام کششی و مانایی فشاری محصول بهبود می‌یابد. در هر صورت، با انتخاب فیلرهای فعال و استفاده از آنها در آمیزه‌های الاستومری، می‌توان اختلافهای موجود بین خواص آمیزه‌های ولکانیزه شده انواع SBR دارای وزن‌های مولکولی بالاتر یا پایین‌تر را تا حدود زیادی برطرف نمود. گونه‌هایی از E-SBR که طی فرایندهای پلیمریزاسیون با درجه حرارتهای پایین تولید می‌شوند (E-SBR سرد) نسبت به الاستومرهای گرم دارای شاخه‌های جانبی کمتری هستند. به این ترتیب دمای پلیمریزاسیون نیز همانند ویسکوزیته، روی فرایندپذیری تأثیر می‌گذارد. در مقایسه بین الاستومرهای سرد و گرم با ویسکوزیته یکسان، الاستومرهای سرد خیلی راحت‌تر از الاستومرهای گرم فرایند شده، بهتر به میل می‌چسبند، بعد از فرایند کلندرینگ جمع‌شدگی کمتری داشته و سطح آمیزه‌های تایلر خام آنها خیلی بهتر است. تمایل کم الاستومرهای سرد نسبت به حلقوی شدن مزیت بسیار مهمی است به ویژه هنگامی که فرایند اختلاط در مخلوط‌کن‌های داخلی و در درجه حرارتهای بالا صورت می‌گیرد. در این نوع SBR ها جزء بوتادین به طور متوسط دارای ۹ درصد ایزومر سیس - ۱، ۴ و ۵۴/۴ درصد ایزومر ترانس - ۱ و ۴ و ۱۳ درصد ساختمان ۱ و ۲ می‌باشد.

در SBR حاوی ۲۳/۵ درصد استایرن درجه حرارت انتقال شیشه‌ای (Tg) حدود ۵۰- درجه سانتیگراد می‌باشد. با افزایش مقدار استایرن در SBR، درجه حرارت انتقال شیشه‌ای بیشتر و جهندگی کمتر می‌شود.

همچنین افزایش مقدار استایرن در SBR، فرایندپذیری (سرعت اکستروژن، استحکام خام، همواری و صافی سطح) را بهبود می‌بخشد. در این رزین‌های استایرنی که مقدار استایرن آنها خیلی بالاست، خواص الاستومری تقریباً به طور کامل از بین می‌رود و این ترکیبات تنها به عنوان کمک فرایند در آمیزه‌های لاستیکی اهمیت پیدا می‌کنند.

الاستومرهایی که مقادیر Tg خیلی پایینی دارند، برای مثال BR سیس -۱ و ۴، ویژگی‌های جهندگی بالا و مقاومت سایشی بسیار خوبی دارند، اما چنگ‌زنی آنها بر سطح خیس ضعیف است. در مقابل، الاستومرهای با مقادیر استایرن بالا، که Tg بالایی هم دارند، برای مثال SBR 1516 یا SBR 1721، جهندگی کم و مقاومت سایشی ضعیفی داشته، درحالی‌که چنگ‌زنی مرطوب آنها عالی است.

بسته به مقدار استایرن در زنجیره‌های بوتادین، می‌توان خواص SBR حاصل را بین این دو محدوده تنظیم کرد. پایدارکننده‌ای که در انتهای فرایند پلیمریزاسیون به پلیمر اضافه می‌شود، تعیین کننده میزان پایداری انباری الاستومر خام، تمایل آن به کریستاله شدن در دماهای بالاتر، و میزان لکه‌زایی آن پس از قرار گرفتن در معرض نور می‌باشد. معمولاً پایدارکننده‌هایی که اثر پایدارکنندگی بیشتری دارند، لکه‌زایی بیشتری هم ایجاد می‌کنند و بنابراین نمی‌توان از آنها در برخی کاربردهای خاص استفاده کرد.

امولسیفایرهایی که از فرایند پلیمریزاسیون در الاستومر باقی می‌مانند نیز می‌توانند روی فرایندپذیری الاستومر اثر بگذارند. امولسیون‌کننده‌هایی که از رزین اسیدها مشتق شده‌اند، چسبناکی را بهبود می‌بخشند.

اما این مواد تمایل به لکه‌زایی دارند، به همین علت E-SBR ها غالباً با استفاده از امولسیون‌کننده‌هایی که مخلوطی از اسیدهای چرب و روزین اسیدها هستند، تولید می‌شوند.

۴-۱- خواص عمومی SBR

به طور کلی خواص SBR را به دو دسته تقسیم می‌نمایند [۲].

الف) خواصی که شبیه خواص کائوچوی طبیعی (NR(Natural Rubber) هستند.

ب) خواصی که متفاوت با خواص کائوچوی طبیعی هستند.

۴-۱-۱- خواص مشابه با خواص NR

کائوچوی استایرن- بوتادین مانند کائوچوی طبیعی، یک پلیمر هیدروکربوری غیراشباع است. از این رو آمیزه‌های خام آن، در اکثر حلالهای هیدروکربوری و مایعات دیگری که فعالیت مشابه دارند، حل شده و آمیزه‌های پخت شده آن به مقدار قابل ملاحظه‌ای متورم می‌گردند. واکنشهای خاص ترکیبات اولفینی، از قبیل اکسید شدن، حمله اوزن، هالوژناسیون و هیدروژناسیون نظیر کائوچوی طبیعی، در SBR نیز انجام می‌شود. البته تفاوت گروه متیل در کائوچوی طبیعی و فنیل در کائوچوی استایرن- بوتادین سبب شده که جزئیات واکنشها با هم مغایر باشد. هر دو کائوچو با دوده تقویت شده و نمی‌توان آنها را به عنوان کائوچوهای مقاوم در مقابل حرارت، درگروههای خاص قرار داد.

۲-۴-۱- خواص متفاوت با خواص NR

اختلافهای بین کائوچوی طبیعی و SBR را می‌توان در سه دسته فرعی به شرح زیر قرارداد:

الف) منابع تهیه آنها

ب) نحوه فرایندپذیری آنها

ج) خواص محصول تهیه شده از آنها

در مقایسه با مواد سازنده کائوچوی طبیعی که شامل ترکیبات دیگری غیر از هیدروکربور الاستومری است (از جمله پروتئین، استرولها و ...)، SBR خام در بسیاری از جنبه‌ها از جمله کیفیت، یکنواخت‌تر بوده و آمیزه‌های آن، در فرایندپذیری و همچنین در خواص محصول، یکنواختی بیشتری دارند (آلودگیهای خاص کائوچوی طبیعی را ندارد). از این گذشته طی سالیان متمادی، قیمت یکنواخت‌تر و مشکلات اقتصادی کمتری نسبت به کائوچوی طبیعی داشته است. این نکته مهم است که ورود گونه‌های بهبود یافته کائوچوی طبیعی از جمله SMRها، اختلاف مزبور را در سالهای اخیر کاهش داده و به علاوه، استقبال از تایرهای رادیال در سراسر دنیا بازار مصرف آن را کم رونق ساخته است.

یک اختلاف اساسی بین کائوچوی SBR و کائوچوی طبیعی، این است که برخلاف کائوچوی طبیعی این کائوچو به چینش (mastication) اولیه نیاز ندارد. زیرا کنترل پلیمریزاسیون به گونه‌ای صورت می‌گیرد تا ویسکوزیته طوری تنظیم شود که بهترین تعادل برای ایجاد پراکنش خوب اجزاء و سهولت جریان در

اکستروژن، کلندرینگ و قالبگیری فراهم گردد. این وضعیت سبب صرفه‌جویی در زمان و انرژی در تولید محصول شده، لذا محصول نسبت به کائوچوی طبیعی ارزان‌تر تهیه می‌شود. به علاوه آمیزه‌های برگشتی SBR فرایندپذیری بهتری داشته و مواد حاصل از آنها، اختلاف کمی با مواد اصلی دارند. اختلاف روی غلتک SBR نسبت به NR مشکل‌تر است و ولکانیزاسیون آن با گوگرد تا اندازه‌ای نسبت به NR آهسته‌تر بوده و از این رو فرایند پخت به گوگرد کمتر و شتاب‌دهنده بیشتر یا قدرتمندتری نیازمند است. مهمتر اینکه، کائوچوی SBR فاقد چسبندگی و استحکام در حالت خام بوده که این ویژگی در استفاده از آن مثلاً در ساخت تایر، خصوصاً تایرهای رادیال، اهمیت دارد.

در حالی که کائوچوی طبیعی ماده‌ای با ساختمان کریستالی، و نقطه ذوب حدود 150°C است. SBR ساختمانی بی‌شکل دارد. اگرچه درجه کریستاله شدن در کائوچوی طبیعی با حضور اتصالات عرضی، پرکننده‌ها و دیگر افزودنیها کاهش می‌یابد، ولی هنوز به طور فزاینده‌ای حتی در آمیزه‌های خام عمل کریستاله شدن ادامه می‌یابد و به همین دلیل کائوچوی طبیعی دارای استحکام کششی خوبی است. در صورتی که آمیزه‌های خام SBR، بی‌شکل و ضعیف بوده و جهت کسب استحکام بالا برای محصول، ضروری است که بدان پرکننده تقویتی از جمله دوده نرم اضافه شود. محصولات پخت شده حاصل از SBR که با دوده تقویت گردیده‌اند، مقاومت فرسودگی خوب، مقاومت در مقابل پارگی و رشد ترک کمتری نسبت به حالتی که از NR تشکیل شده باشند، دارند. بعلاوه خواص زمان‌مندی SBR کاملاً با خواص زمان‌مندی NR متفاوت است.

۵-۱- آمیزه‌کاری SBR

۵-۱-۱- آلیاژسازی

SBR به علت قطبیت کم، قادر است به هر میزان با تمام الاستومرهای غیرقطبی آلیاژ گردد. در آمیزه‌های تایلر، آلیاژهای SBR با BR یا NR از اهمیت زیادی برخوردار است. در این مورد، BR مقاومت سایشی و پسماند حرارتی آمیزه‌های ولکانیزه شده را بهبود می‌بخشد. آلیاژهای SBR با الاستومرهای قطبی نظیر NBR، تنها به گونه‌های از NBR با درصد اکریلونیتریل کم محدود می‌شود [۳].

۵-۱-۲- عوامل پخت

SBR در مقایسه با NR، به مقدار گوگرد و مقدار شتابدهنده بیشتری نیاز دارد. با استفاده از مقدار زیاد گوگرد در آمیزه، می‌توان آمیزه‌های ولکانیزه شده SBR با سختی‌های بالا را تولید نمود. علاوه بر گوگرد عنصری معمولی، گوگرد نامحلول نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد که در این صورت تمایل گوگرد برای مهاجرت به سطح آمیزه کاهش می‌یابد. ترکیبات گوگرد دهنده در سیستم‌های پخت کارآمد EV و نیمه کارآمد Semi-EV نقش مهمی را ایفا می‌کنند. از میان انواع شتابدهنده‌ها، سولفن‌آمیدها و MBTS بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. این نوع شتابدهنده‌ها می‌توانند در حضور OTOS، دی‌تیوکربامات‌ها، تیورامیها، یا گوانیدینها فعال شده و بعلاوه ایمنی فرایند خوبی ایجاد کنند. برای ولکانیزاسیون آمیزه‌های SBR، نه تنها از سیستم پخت معمولی بلکه از سیستم‌های Semi-EV و EV استفاده می‌شود. به تازگی عوامل تشکیل اتصالهای عرضی

یورتانی نیز برای پخت آمیزه‌های SBR پیشنهاد شده اند. در مواقعی که خطر پخت زودرس (اسکورچ شدن) وجود داشته باشد، از عوامل بازدارنده ولکانیزاسیون استفاده می‌شود. در بسیاری از موارد می‌توان با انتخاب ترکیب مناسب شتابدهنده‌ها و اجزای اسیدی در تهیه آمیزه، عمل پخت را به تأخیر انداخت. در مواقعی که این کار امکان‌پذیر نباشد، از بازدارنده‌های پخت نظیر n - (سیکلوهگزیل تیو) - فتالیماید ها (n - Cyclohexylthio-Phthalimides) استفاده می‌شود. اما در برخی موارد، این بازدارنده‌ها نه تنها شروع واکنش پخت را به تأخیر می‌اندازند بلکه زمان لازم برای تکمیل پخت را نیز طولانی می‌کنند [۴].

۳-۵-۱- عوامل محافظت کننده

در مرحله تولید SBR، پایدارکننده‌های موثری به آن اضافه می‌شوند که هم پایداری انباری بسیار خوبی به آن می‌دهند و هم آمیزه‌های ولکانیزه شده آن را تا حدودی در برابر تخریب اکسیداسیونی محافظت می‌نمایند. در هر حال، در بسیاری از کاربردها، لازم است پایدارکننده‌های اضافی نظیر آنتی اکسیدانها به فرمولاسیون آمیزه لاستیکی اضافه شود. به ویژه در کاربردهای دینامیکی و قطعاتی که در معرض درجه حرارت‌های بالا قرار می‌گیرند، استفاده از پایدارکننده‌ها ضروری است. برای بهبود پایداری در برابر عوامل اکسید کننده، می‌توان از آنتی اکسیدانهای معمولی بر پایه پارا-فنیلن دی آمین یا سایر آمین‌های آروماتیک استفاده کرد. با استفاده از پارا-فنیلن دی آمین و به ویژه IPPD، می‌توان مقاومت آمیزه‌های ولکانیزه شده را در برابر خستگی دینامیکی بهبود بخشید. برای دستیابی به مقاومت فرسودگی ویژه (special aging resistance) در دماهای بالا،

می‌توان از TMQ یا ODPA و در صورت لزوم ترکیب آنها با MBI استفاده کرد. MBI به تنهایی مقاومت فرسودگی خوبی در برابر بخار ایجاد می‌کند. هنگام استفاده از عوامل محافظت کننده آمینی باید به مسأله تغییر رنگ در آمیزه‌های ولکانیزه شده نیز توجه داشت. در قطعات سفید رنگ یا دارای رنگ روشن که آمیزه آنها بر پایه SBR است، از ترکیبات که بر پایه بیس فنل، فنل یا MBI هستند، می‌توان به عنوان آنتی اکسیدانهای غیر لکه‌زا استفاده نمود. برای محافظت از آمیزه‌های ولکانیزه شده SBR با رنگ روشن در برابر ازون و تخریب ناشی از آن، از انول اترهای (enol ethers) غیر لکه‌زا و مایکرو کریستالین واکسها استفاده می‌شود.

۴-۵-۱- فیلر

آمیزه‌های SBR خام ولکانیزه شده که فاقد پرکننده هستند یا آمیزه‌هایی که فقط حاوی پرکننده‌های غیر تقویت کننده هستند، در مقایسه با آمیزه‌های ولکانیزه شده مشابه بر پایه NR یا CR، از استحکام کششی و مقاومت کمتری در برابر رشد پارگی برخوردارند. اما در صورتیکه از دوده‌های تقویت کننده یا فیلرهای سفید تقویت کننده در آمیزه‌های SBR استفاده شود، خواص مکانیکی حاصل همانند خواص آمیزه‌های مشابه با پایه‌های پلیمری NR یا CR خواهد بود. فعالیت نسبی فیلرها در آمیزه‌های SBR همانند آمیزه‌های NR است اما میزان (درجه) تقویت کنندگی آنها در آمیزه‌های SBR بیشتر از NR است. همانند دیگر آمیزه‌های لاستیکی، دوده‌های غیر تقویت کننده و فیلرهای سفید خنثی جهت کاهش قیمت و تأمین سختی، به آمیزه‌های SBR نیز اضافه می‌شوند. بعلاوه این عمل فرایندپذیری آمیزه‌ها را نیز بهبود می‌بخشد. بنابراین، میزان مصرف فیلرها

در آمیزه‌ها عموماً بالاست. با استفاده از مسترچ‌های دوده‌ای می‌توان تعداد مراحل اختلاط لازم برای پخش شدن و یکنواخت شدن فیلرها در الاستومر را کاهش داد که این کار سبب صرفه‌جویی در ظرفیت کاری بنبوری نیز می‌گردد [۵].

استفاده از سیلیکا در آمیزه‌های با پایه SBR که حاوی گروه‌های عاملی هیدروفیل هستند، سبب افزایش مقاومت سایشی و بهبود مقاومت آنها در برابر رشد پارگی می‌گردد.

۵-۵-۱- نرم کننده

از آنجائیکه SBR پیش از آمیزه‌کاری نرم نمی‌شود، استفاده از نرم‌کننده‌ها برای تنظیم ویسکوزیته مورد نیاز برای آمیزه، بسیار حائز اهمیت است. همانند NR، در مورد SBR نیز طیف وسیعی از ترکیبات وجود دارند که می‌توان از آنها به عنوان نرم‌کننده استفاده کرد. در این مورد، مهمترین نرم‌کننده‌ها، روغن‌های معدنی هستند که شامل روغنهای پارافینیک تا آروماتیک می‌باشند. روغنهای گیاهی و حیوانی نیز جزو روانسازها یا کمک فرایندهای مهم به شمار می‌روند. عموماً مقدار مصرف روغن در آمیزه‌های SBR به میزان قابل ملاحظه‌ای بیش از مقدار مصرف آن در آمیزه‌های NR است. روانسازهای مصنوعی که در الاستومرهای قطبی نظیر NBR، CR و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند، در آمیزه‌های SBR کاربرد زیادی ندارند [۴].

۶-۵-۱- رزین

افزودن رزین‌ها به آمیزه‌های SBR به منظور دستیابی به چسبناکی خوب، نسبت به آمیزه‌های NR از اهمیت بیشتری برخوردار است. گونه‌هایی از SBR که در پلیمریزاسیون آنها از رزین اسید به عنوان امولسیفایر استفاده شده است، نسبت به گونه‌هایی که امولسیفایر آنها اسید چرب بوده است، از استحکام در حالت خام بهتری برخوردارند و در آمیزه‌کاری به مقدار رزین کمتری نیاز دارند. رزین‌های مورد استفاده عبارتند از ترکیبات زایلین فرمالدئید، کورزین، روزین، قیر و قطران.

۷-۵-۱- کمک فرایند

این مواد برای بدست آوردن یک آمیزه با عملکرد و رفتار خوب طی عملیات اختلاط و فرایندهای دیگر، به ویژه برای کاهش چسبندگی آمیزه به غلتک‌ها و نیز بهبود توزیع و پخش فیلرها در آمیزه، اهمیت دارند. موادی که در این زمینه معرفی می‌شوند عبارتند از: اسید استئاریک، صابونهای روی و کلسیم، رسوبات باقیمانده از الکل‌های چرب، و پنتاریتریتول تترااستئارات و ...

۱-۶- فرایندپذیری

فرایندپذیری SBR در داشتن ویژگیهای زیر خلاصه می‌شود [۱]:

۱- توانایی پذیرش پرکننده‌ها به ویژه دوده.

۲- قابلیت زیاد برای تولید نوار روی غلتک و مقاومت در مقابل انفکاک یا از هم جدایی (Break up) بیچ در مخلوط‌کنهای داخلی.

۳- قابلیت زیاد برای جریان‌یابی، از جمله قابلیت اکستروود شدن از دای‌هایی که محصول آنها دارای لبه‌های تیز می‌باشد.

۴- کنترل خوب تورم قالبی.

۵- قابلیت بهبود استحکام کافی در حالت خام.

۶- وجود یک سطح چسبنده مناسب در آمیزه خام.

برای داشتن ویژگی‌هایی مذکور توصیه می‌شود از SBR با مشخصات زیر استفاده گردد:

الف) توزیع جرم مولکولی باریک

ب) ساختمان خطی زیاد

ج) محتوای استایرن کم

د) مونی ویسکوزیته پایین

۱-۶-۱- اختلاط

روشهای اختلاط آمیزه‌های SBR، بسته به نوع آمیزه و در شرکتهای مختلف تا حدودی متفاوت است. در

بعضی از کارخانه‌ها، قبل از افزایش دوده و بقیه مواد، با افزودن مقداری نرم‌کننده، گرانیروی آن را کاهش

می‌دهند. بعضی دیگر جهت ایجاد نرمی لازم برای اختلاط، آن را بدون استفاده از نرم‌کننده تحت چینش ملکولی (mastication) قرار می‌دهند. بنابراین ضرورت دارد قبل از عمل اختلاط، مشخص باشد که گونه مصرفی SBR، نرمی لازم را برای عملیات دارد یا خیر. در درجه حرارت معمولی، قابلیت انحلال و پراکنش گوگرد در SBR کمتر از کائوچوی طبیعی می‌باشد، لذا اختلاط آمیزه SBR به نیرو و حرارت بیشتری از کائوچوی طبیعی نیاز دارد. آمیزه‌های SBR چسبندگی کمی روی غلتک دارند، لذا همیشه با مقداری کائوچوی طبیعی مخلوط می‌شوند. آمیزه‌های داغ استایرن- بوتادین از آمیزه‌های کائوچوی طبیعی سست‌تر می‌باشد، به همین علت مشکلاتی را در جابجایی فراهم می‌سازند.

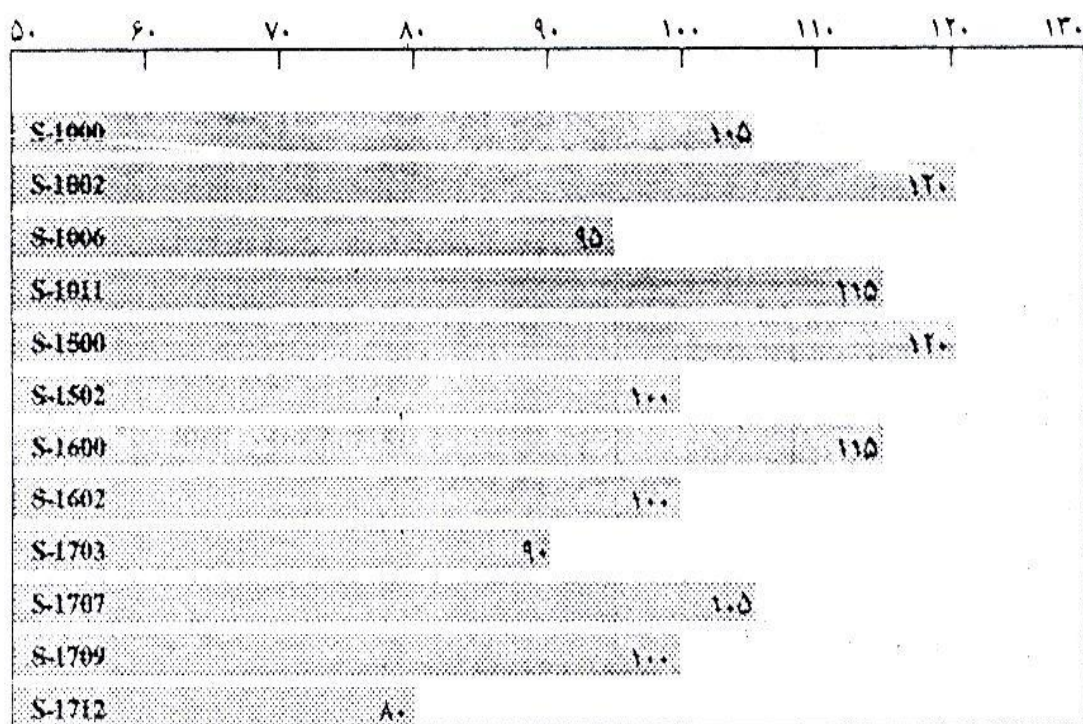
۱-۶-۲- کلندرینگ و اکستروژن

همانگونه که قبلاً هم اشاره شد، فرایندپذیری SBR بهتر از NR می‌باشد و آمیزه‌های SBR اکستروژن و کلندر شده نسبت به NR، سطح صافتری داشته و مقدار تورم قالبی (Die Swelling) آنها نیز کمتر است. نقص مهم آمیزه‌های SBR نسبت به NR، عدم تمایل به خودچسبی می‌باشد که در مورد NR این ویژگی در واقع یکی از محاسن اصلی آن به شمار می‌آید (خودچسبی یک خاصیت مهم در ارتباط با ساختن کالاهای لاستیکی چندجزئی از قبیل: تایر، شیلنگهای تقویت شده با نخ و غیره می‌باشد). خودچسبی SBR را می‌توان با افزایش

مقداری روزین اسید یا سایر رزینهای چسب بهبود بخشید، اما هرگز نمی‌توان به میزان خودچسبی NR در مورد این کائوچو دست یافت [۳].

۱-۶-۳- قالبگیری

رفتار آمیزه‌های SBR، در فرایندهای قالبگیری معمولاً شبیه آمیزه‌های NR است. استحکام کششی قطعات قالبگیری شده SBR در حالت داغ از NR کمتر است و به همین سبب، قطعات با ضخامت کم اگر به سختی از قالب جدا شوند، پاره می‌شوند. این پدیده یکی از دلایل عمده عدم استفاده از SBR در ساخت چنین قطعاتی می‌باشد.

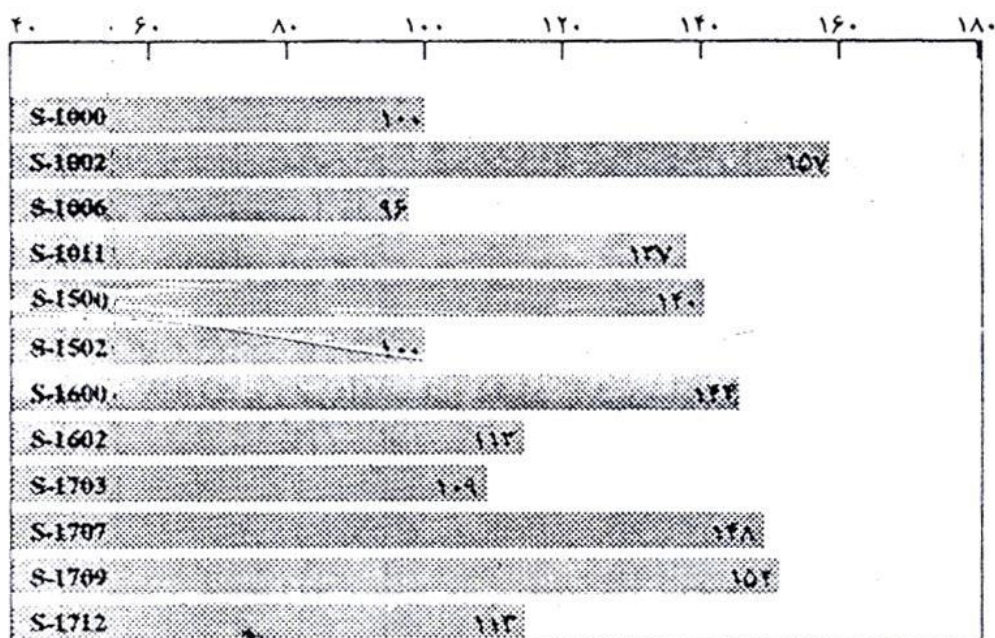


شکل (۲) مقادیر نسبی شتاب دهنده برای گونه‌های مختلف SBR به منظور رسیدن به پخت بهینه در سیستم

پخت مشابه (انتخاب مبنای ۱۰۰ براساس SBR-۱۵۰۲)

از شکل (۲) مشخص است که گونه SBR-۱۵۰۰ به حدود ۵۰٪ شتاب دهنده بیشتری از گونه SBR-۱۷۰۲ نیازمند است تا در دمای ۱۴۴°C و در مدت ۳۰ دقیقه، به پخت بهینه برسد.

اشاره به این نکته حائز اهمیت است که زمانهای اسکورچ گونه‌های مختلف SBR، وقتی که مقدار شتاب دهنده برای زمانهای پخت بهینه مشابه تنظیم می‌شود، متفاوت بوده و موارد اخیر در شکل (۳) مشخص شده است.



شکل (۳) زمانهای نسبی اسکورچ برای گونه‌های مختلف SBR (بر مبنای انتخاب زمان اسکورچ ۱۰۰ برای

(SBR-۱۵۰۲)

۱-۷- کاربردهای SBR

E-SBR: غالباً همراه با BR، E-SBR نیز به میزان قابل توجهی در تولید تایرهای باری سبک و تایرهای سواری مورد استفاده قرار می‌گیرد. اصولاً از E-SBR در تولید تایرهای باری سنگین و تایرهای ویژه سرعت استفاده نمی‌شود، زیرا E-SBR در مقایسه با NR، IR و BR حرارت‌زایی دینامیکی بیشتری دارد. دیگر کاربردهای E-SBR در تولید تسمه، قطعات لاستیکی قالبی، زیره کفش، پوشش عایق روی کابل‌ها، شیلنگ، پوشش لوله‌ها، محصولات دارویی، جراحی و بهداشتی و بسته‌بندی مواد غذایی و ... می‌باشد.

کوپلیمرهای تصادفی L-SBR: این گونه SBR به صورت آلیاژ با E-SBR برای بهبود اکستروژن به ویژه در تیزی لبه‌ها و صافی سطح محصولات اکستروژنی به کار می‌رود.

بلوک کوپلیمرهای L-SBR: مهمترین کاربردهای L-SBR بلوکی در تولید زیره سخت کفش، پوشش غلتک‌ها و محصولات لاستیکی مهندسی ویژه می‌باشد.

SBR ترموپلاستیک: این نوع SBR در تولید محصولاتی که در مقیاس زیاد تولید می‌شوند و نیازی به مقاومت حرارتی بالا نداشته باشند استفاده می‌شود، مانند کاربردهای پوشش بام، کاربردهای کف‌اشی و پستانک شیشه شیر بچه.

۸-۱- بازار مصرف و خواص

نکته بسیار مثبتی که برای جایگزینی کائوچوی SBR در کالاهای غیرتایری وجود دارد، این است که هیچ لاستیکی از نظر قیمت (ارزانی) توان رقابت با آن را ندارد. در حقیقت تا کنون کائوچوی با مصرف عامی که از

نظر قیمت هم تراز آن باشد، تهیه نشده است. البته بیان این نکته حائز اهمیت می‌باشد که گهگاهی برخی جایگزینی‌ها در مورد SBR از جانب کائوچوهای اتیلن - پروپیلن (EPDM) به منظور افزایش مقاومت در مقابل ازون و حرارت انجام گرفته، ولی موقتی بوده است. از طرف دیگر با حل مشکلات اولیه، ورود SBRهای جدید (کائوچوهای با مقدار کم استایرن و قابلیت کریستاله شدن در اثر کشش، چسبندگی بهبود یافته و استحکام خوب در حالت خام)، بخش وسیعی از بازار مصرف را تسخیر خواهد نمود، زیرا استفاده از کائوچوهای طبیعی در مقایسه با آن، سبب افزایش قیمت محصولات نهایی می‌گردد. جدول (۱) میزان مصرف SBR را در سال ۱۹۹۵ با سایر کائوچوها مقایسه می‌نماید [۵].

جدول (۱) مقایسه میزان مصرف SBR با سایر کائوچوها

نام کائوچو	میزان مصرف کائوچو در سال ۱۹۹۵ (هزار تن)
جامد SBR	۲۴۰۴
لاتکس SBR	۳۱۷
لاتکس SBR کربوکسیله	۷۹۸
BR	۹۹۲
کائوچوی طبیعی	۳۵۱۴

۲۵۴	CR
۱۹۶	NBR
۴۳۰	EPDM
۵۷۸	کائوچوهای مصنوعی دیگر
۹۶۶۳	مجموع کائوچوها
٪۳۶/۴۲	درصد مصرف SBR

– SBR های تولیدی در شرکت پتروشیمی بندر امام

E-SBR ها بر اساس نوع امولسیفایر، محتوای روغن یا کربن و ... شامل گریدهای متفاوتی می‌شوند که

نامگذاری آنها بر طبق جدول (۲) انجام می‌شود [۱].

جدول (۲) گریدهای گوناگون E-SBR

E-SBR Grade	Emulsi-fier	ML 1+4 (100 °C)	Colour	Oil		Carbon Black	
				Grade	PHR	Grade	PHR
1500	R	50-52	S	-	-	-	-
1502	F	50-52	NS	-	-	-	-
1507	F	30-35	NS	-	-	-	-
1509	F	30-35	NS	-	-	-	-
1516	F	40	NS	-	-	-	-
1573	R	115	NS	-	-	-	-
1707	R	49-55	NS	NAPH	37,5	-	-
1712	F	49-55	S	HAR	37,5	-	-
1778	F	49-55	NS	NAPH	37,5	-	-
1609	R	61-68	S	HAR	5,0	N 110	40
1618	F	70	NS	NAPH	5,0	N 550	50
1808	F	48-58	S	HAR	47,5	N 330	76
1843	F	86	NS	NAPH	15,0	N 770	100

R = resin acid

F = fatty acid blend

S = staining

NS = non-staining

NAPH = naphthenic

HAR = highly aromatic oil

از میان این گریدها، در حال حاضر در مجتمع پتروشیمی بندر امام سه نوع SBR-1500، SBR-1502 و

SBR-1712 تولید می‌گردد که نوع 1712 حاوی روغن آروماتیک می‌باشد. جداول (3)، (4) و (5) به ترتیب

خواص SBRهای 1500، 1502 و 1712 را نشان می‌دهند [6].

جدول (3) خواص SBR-1500

مقدار	روش آزمون	واحد	خاصیت
-------	-----------	------	-------

حداکثر ۰.۷۵

ASTM D-1416

% Wt.

مواد فرار

بررسی خواص رئولوژیکی لاستیکهای SBR و PBR تولید داخل و رقیب با استفاده از دستگاه RPA

حداکثر ۱.۵	ASTM D-1416	% Wt.	خاکستر
۵.۰۰-۷.۲۵	ASTM D-1416	% Wt.	اسید آلی
حداکثر ۰.۵۰	ASTM D-1416	% Wt.	صابون
۲۲.۵-۲۴.۵	ASTM D-1416	% Wt.	میزان استایرن
۴۶.۰-۵۸.۸	ASTM D-1646	ML(1+4) _{100°C}	ویسکوزیته خالص
حداکثر ۸۴	ASTM D-1646	ML(1+4) _{100°C}	ویسکوزیته آمیزه
حداقل ۲۵۰	ASTM D-412	Kg/cm ²	مقاومت کششی (پخت در ۳۵ دقیقه)
حداقل ۴۷۰	ASTM D-412	%	حداکثر کشش (پخت در ۳۵ دقیقه)
۱۱۹-۱۵۹	ASTM D-412	Kg/cm ²	مدول در ۳۰۰٪ (پخت در ۳۵ دقیقه)

جدول (۴) خواص SBR-۱۵۰۲

مقدار	روش آزمون	واحد	خاصیت
-------	-----------	------	-------

بررسی خواص رئولوژیکی لاستیکهای SBR و PBR تولید داخل و رقیب با استفاده از دستگاه RPA

حداکثر ۰.۷۵	ASTM D-1416	% Wt.	مواد فرار
حداکثر ۱.۵	ASTM D-1416	% Wt.	خاکستر
۷۵.۴-۷.۰۰	ASTM D-1416	% Wt.	اسید آلی
حداکثر ۰.۵۰	ASTM D-1416	% Wt.	صابون
۲۲.۵-۲۴.۵	ASTM D-1416	% Wt.	میزان استایرن
۴۶.۰-۵۸.۸	ASTM D-1646	ML(1+4) _{100°C}	ویسکوزیته خالص
حداکثر ۸۴	ASTM D-1646	ML(1+4) _{100°C}	ویسکوزیته آمیزه
حداقل ۲۵۰	ASTM D-412	Kg/cm ²	مقاومت کششی (پخت در ۳۵ دقیقه)
حداقل ۳۵۰	ASTM D-412	%	حداکثر کشش (پخت در ۳۵ دقیقه)
۱۶۷-۲۰۷	ASTM D-412	Kg/cm ²	مدول در ۳۰۰٪ (پخت در ۳۵ دقیقه)

مقدار	روش آزمون	واحد	خاصیت
-------	-----------	------	-------

حداکثر ۰.۷۵	ASTM D-1416	%Wt.	مواد فرار
حداکثر ۱.۵	ASTM D-1416	%Wt.	خاکستر
۳.۹۰-۵.۷۰	ASTM D-1416	%Wt.	اسید آلی
حداکثر ۰.۵۰	ASTM D-1416	%Wt.	صابون
۲۲.۵-۲۴.۵	ASTM D-1416	%Wt.	میزان استایرن
۴۲-۵۲	ASTM D-1646	ML(1+4) _{100°C}	ویسکوزیته خالص
حداکثر ۶۲	ASTM D-1646	ML(1+4) _{100°C}	ویسکوزیته آمیزه
حداقل ۲۰۰	ASTM D-412	Kg/cm ²	مقاومت کششی (پخت در ۳۵ دقیقه)
حداقل ۵۳۰	ASTM D-412	%	حداکثر کشش (پخت در ۳۵ دقیقه)
۷۹-۱۰۹	ASTM D-412	Kg/cm ²	مدول در ۳۰۰٪ (پخت در ۳۵ دقیقه)

جدول (۵) خواص SBR-۱۷۱۲

از نظر کاربرد بین این سه نوع SBR تفاوت‌هایی موجود می‌باشد. عمده کاربرد آنها به ترتیب زیر می‌باشد:

۱۵۰۰-SBR- کاربرد عمومی، آج تایر و قطعات فنی.

۱۵۰۲-SBR- قطعات لاستیکی فنی با رنگ روشن، آلیاژهای لاستیکی که خواص فرایندی خوبی از آنها انتظار

می رود، به ویژه در قالبگیری تزریقی و کندرینگ.

۱۷۱۲-SBR- قطعات لاستیکی با رنگ تیره، ناحیه آج تایر، تسمه نقاله

هدف از این پروژه بررسی رفتار پخت انواع SBRهای تولیدی در شرکت پتروشیمی بندر امام می باشد.

بدین منظور لازم است پیش از هر کار آزمایشی قابل استفاده جهت بررسی پخت الاستومرها را شناخت که

در بخش بعدی این نوع آزمایشها، طبقه بندی شده و توضیح داده شده اند.