

## فصل دوم - الاستومرهای بوتادین (BR)

### ۱-۲- مقدمه

کائوچوی پلی بوتادین از دسته کائوچوهای با مصرف عام بوده و کاربرد زیادی در صنعت لاستیک دارد. این کائوچو دارای ویژگی عمده می باشد که آن را از سایر کائوچوهای با مصرف عام متمایز می سازد. این دو ویژگی عبارتند از: مقاومت سایشی و انعطاف پذیری بسیار بالای این کائوچو. به همین دلیل کاربرد عمده این کائوچو در ساخت قسمت‌های مختلف تایر به ویژه رویه، دیواره و نیز بخشهای مختلف کفش است.

تاریخچه تطور و توسعه‌ای این کائوچو در ارتباط زیادی با کائوچوی پلی ایزوپرن است. از این رو نگاهی به تاریخچه این کائوچو نمی تواند مستقل از تاریخچه کائوچوی پلی ایزوپرن صورت بگیرد.

نخستین بار در سال ۱۸۷۹، بوچاردات<sup>۱</sup> دریافت که با واکنش بین ایزوپرن و اسید کلریدریک می توان به ماده‌ای شبه لاستیکی دست یافت. گزارش کار وی به سرعت، پایه و اساس یک سری فعالیتهای تحقیقاتی به منظور دست یافتن به سیستمی که توسط آن بتوان ایزوپرن را به کائوچو یا ماده‌ای با خواص کشسان بدل ساخت، گردید در ابتدا پیشرفت در این زمینه کند و ناموفق بود. اولین کاتالیزورهای مصرفی جهت پلیمریزه نمودن ایزوپرن، فلزات قلیایی بودند. پلی بوتادین نخستین بار در سال ۱۹۱۰ به همین روش توسط یک دانشمند روسی به نام لبدف<sup>۲</sup>، با استفاده از فلزات قلیایی، به عنوان کاتالیزور، تهیه گشت، نتایج تحقیقات این شخص سرانجام منجر به تولید صنعتی اولین کائوچوی سنتزی گردید.

در طی جنگ جهانی اول، کشور آلمان شدیداً در پی جایگزینی کائوچوی طبیعی با کائوچوی پلی بوتادین مصنوعی، که از طریق کاتالیزور، فلز قلیایی تهیه می شد، بود. علت عمده این تلاش عدم دسترسی آلمان به منابع غنی کائوچوی طبیعی در کشورهای خاور دور بود. در شوروی، پلیمریزاسیون بوتادین با استفاده از سدیم، در مقیاس صنعتی توسعه یافت و تا سال ۱۹۴۰ به عنوان اهرم صنعتی تولید کائوچو در آن کشور به شمار می آمد [۵-۲].

در سال ۱۹۲۰، استفاده از روش پلیمریزاسیون امولسیون، به منظور تولید الاستومرهای با وزن مولکولی بالا، در مقیاسهای تولیدی زیاد عملی گشت. در سال ۱۹۳۰ کشور آلمان نیروی زیادی را روی تولید این گونه کائوچوهای امولسیونی متمرکز

<sup>1</sup> Bouchardat

<sup>2</sup> Lebedev

ساخت. دامنه تحقیقات در این زمینه تا جنگ جهانی دوم ادامه یافت و هر دو کشور آلمان و آمریکا به منظور رفع نیازهای دوران جنگ خویش، توجه خود را به سمت تولید کائوچوهای امولسیونی که با استفاده از رادیکال آزد تهیه می‌شد، معطوف ساختند.

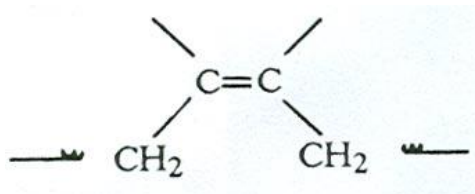
در سال ۱۹۵۰، کاتالیزورهای زیگلر ناتا که قادر به پلیمریزاسیون اتیلن و تولید پلیمری با وزن مولکولی بالا بودند، کشف شدند، کاتالیزور مورد استفاده برای پلیمریزاسیون اتیلن، تری اتیلن آلومینیوم/تیتانیوم تتراکلراید (Al-Ti) در یک حلال هیدروکربوری بود که اتیلن را بدون نیاز به فشار و درجه حرارت بسیار بالا، پلیمریزه می‌نمود. از آن پس، به سرعت انواع مختلف الاستومرهای مصنوعی تولید و عرضه گشتند. به دنبال این کشفیات هورن<sup>۳</sup> و همکاران توانستند ایزوپرن را با استفاده از همین کاتالیزور به نوعی پلیمریزه نمایند که درصد بسیار بالایی از ساختار پلیمر به صورت سیس ۴و۱ باشد و بعد از این موفقیت پلیمریزاسیون بوتادین با درصد سیس ۴و۱ بالا عملی گردید.

## ۲-۲- ساخت و طبقه‌بندی

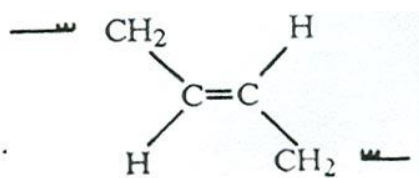
۳و۱- بوتادین یا به اختصار بوتادین دارای فرمول مقابل است:



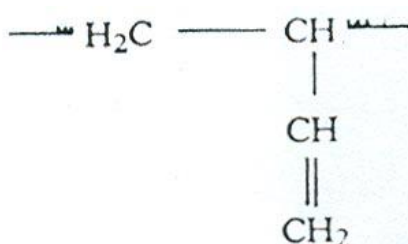
پلی بوتادین که در حقیقت هموپلیمر ماده فوق است می‌تواند دارای سه نوع ساختمان شیمیایی باشد، که در زیر نمایش داده می‌شوند:



۴و۱ سیس پلی بوتادین



۴و۱ ترانس پلی بوتادین



۲و۱ وینیل پلی بوتادین

<sup>3</sup> Horne

پلی بوتادین واقعی که در عمل و در صنعت به دست می آید. مخلوطی از سه ساختار مذکور بوده و براساس همین نسبت درصد ساختارهای مذکور است که کائوچوی پلی بوتادین دسته بندی می شود. این دسته بندی به شرح زیر می باشد:

(الف) پلی بوتادین با درصد سیس بالا (~ ۹۷٪)

(ب) پلی بوتادین با درصد سیس متوسط تا بالا (۹۲٪)

(ج) پلی بوتادین با درصد سیس پایین (۴۰٪)

تغییر نسبت درصد ساختارهای متفاوت فیزیکی بر فرآیندپذیری کائوچو آثار زیادی دارد، که در جای خود مورد بحث قرار خواهد گرفت. وجود این تغییرات در نسبتهای ساختاری ناشی از روشهای گوناگون در ساخت این پلیمر می باشد. اساساً دو روش برای ساخت پلی بوتادین به ترتیب زیر وجود دارد:

(الف) پلیمریزاسیون امولسیون

(ب) پلیمریزاسیون محلولی

در پلیمریزاسیون امولسیون، سیستم شامل: آب، منومر، آغاز کننده ها و امولسیفایر بوده و زمانی که منومر و رادیکال آزاد در تماس با ذرات صابون موجود در محلول قرار می گیرند واکنش شروع می شود. پلیمریزاسیون رادیکالی پلی بوتادین، تابعی از درجه حرارت واکنش بوده و با کاهش دما، درصد سیس پلی بوتادین کاهش می یابد. پلی بوتادین نوع امولسیون نسبت به نوع محلولی، دارای توزیع جرم مولکولی پهن تر و درصد شاخه های جانبی بیشتر بوده، و از این رو فرآیندپذیری آن نسبت به نوع محلولی با سهولت بیشتری صورت می پذیرد. لازم به تذکر است که امروزه غالباً از سیستم پلیمریزاسیون محلولی به علت قابلیت تولید محصولات با کیفیت بالاتر و نیز کنترل بهتر خواص کائوچوی تولیدی استفاده می گردد.

در سیستم پلیمریزاسیون محلولی، عمل پلیمریزاسیون در مجاورت یک حلال و با استفاده از کاتالیزورهایی که بر پایه ترکیبات آلی فلزی هستند، صورت می گیرد. تفاوت در نوع کاتالیزور مصرفی، موجب تولید کائوچوهایی با ساختارهای مولکولی گوناگون و طبعاً خواص فیزیکی و مکانیکی متفاوت می گردد. غالباً کاتالیزورهای مصرفی در پایه فلزی نظیر: نیکل، کبالت، تیتانیم ولتیم می باشند. جدول (۶) گونه های مختلف کائوچوی پلی بوتادین محلولی را که براساس نوع کاتالیزور دسته بندی شده اند، نشان می دهد.

مشاهده گردیده است: پلیمرهایی که به کمک کاتالیزورهای نیکل و کبالت تهیه می‌شوند، جزو دسته پلیمرهای با درصد سیس بالا بوده و پلیمرهایی که به کمک کاتالیزور تیتانیم تهیه می‌شوند، جزو دسته پلیمرهای با درصد سیس متوسط تا بالا و بالاخره پلیمرهایی که به کمک کاتالیزور لیتیم تهیه می‌گردند، در گروه پلیمرهای با درصد سیس پایین قرار می‌گیرند.

پلیمرهایی که براساس سیستم پلیمریزاسیون امولسیون تهیه می‌گردند، عموماً دارای درصد سیس پایین می‌باشند، به عنوان مثال، پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین در حضور پراکسید، پلیمری با درصد سیس ۱۵ و درصد سیس صفر و درصد ترانس بسیار بالا (۹۹/۵٪) تولید می‌نماید.

اصولاً با بهتر شدن توزیع جرم مولکولی و افزایش درصد شاخه‌های جانبی، فرآیندپذیری آمیزه افزایش می‌یابد، ولی محصول نهایی از خواص مکانیکی پایین‌تری برخوردار خواهد بود و بالعکس، لذا به منظور حصول به خواص فیزیکی بهتر، باید از پلیمرهایی با درصد شاخه‌های جانبی کمتر و توزیع وزن مولکولی باریک‌تر استفاده گردد.

جدول (۶) گونه‌های مختلف کائوچوی پلی بوتادین محلولی

Li	Ti	Co	Ni	نوع فلز پایه کاتالیزور نوع ساختار مولکولی
۳۶	۹۲	۹۷	۹۸	درصد ۴۱ و سیس
۵۴	۴	۲	۱	درصد ۱ و ۴ ترانس
۱۱	۴	۱	۱	درصد ۱ و ۲ وینیل
بسیار باریک	باریک	نسبتاً پهن	پهن	توزیع وزن مولکولی
خیلی پایین	پایین	متوسط	متوسط	میزان شاخه‌ای بودن

## ۲-۳- ولکانیزاسیون

پخت کائوچوی پلی بوتادین عمدتاً براساس ولکانیزاسیون گوگردی صورت می‌گیرد. این کائوچو به علت پدیده‌ای که شبکه‌بندی خود به خود حین فرآیند پخت نام دارد، نسبت به سایر کائوچوهای دارای پیوندهای غیر اشباع، نیاز کمتری به گوگرد برای رسیدن به پخت بهینه دارد، به عنوان مثال: در مقایسه با کائوچوهای طبیعی، برای کائوچوی پلی بوتادین مقدار گوگرد کمتر به همراه شتاب دهنده بیشتری مورد نیاز است، میزان فعال کننده مصرفی نیز تقریباً برابر با همان مقدار لازم برای کائوچوی طبیعی می‌باشد. از سایر سیستم‌های پخت نظیر پخت پراکسیدی نیز می‌توان برای کائوچو استفاده نمود. اما باید توجه داشت که برخی از گونه‌های کائوچوی پلی بوتادین نمی‌توانند از طریق پراکسیدی به صورت مناسبی پخت شوند، زیرا تجزیه پراکسید، باعث شروع واکنش رادیکالی پلیمریزاسیون در پلیمر از طریق دو پیوند کربن-کربن می‌شود. این حالت، در صورت بالا بودن درصد ساختار ۱ و ۲ وینیل در زنجیره پلیمر، بیشتر مشاهده می‌گردد. در جدول (۷) مقایسه‌ای در مقادیر خواص فیزیکی سه کائوچوی، سیس پلی بوتادین، SBR-1500 و طبیعی که از نظر میزان شبکه‌بندی در حالت بهینه‌ای قرار دارند، به عمل آمده است [۲].

جدول (۷) مقایسه خواص فیزیکی کائوچوی پلی بوتادین با کائوچوهای طبیعی و SBR-1500

طبیعی	SBR-1500	سیس - پلی بوتادین	نوع کائوچو خواص فیزیکی
$1/5 \times 10^{-4}$	$1/5 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	میزان شبکه‌بندی (moles/cc)
۱۸۰۰	۱۴۰۰	۱۲۰۰	مدولوس ۳۰۰٪ (Psi)
۴۰۰۰	۳۴۰۰	۲۵۰۰	قدرت کششی (Psi)
۵۲۰	۵۸۰	۵۰۰	ازدیاد طولی در نقطه پارگی (%)
۲۸۰۰	۱۵۰۰	۱۴۰۰	قدرت کششی در دمای ۲۰۰°F (Psi)
۴۰	۶۷	۴۰	حرارت زایی (°F)
۷۲	۶۲	۷۵	برجهندگی (%)
۹	۹	۱۲۰	زمان ترکیدگی (blow out)(دقیقه)
۶۲	۶۰	۶۳	سختی (Shore A)

فرمول آمیزه: کائوچو ۱۰۰ قسمت، دوده N-۳۳۰، ۵۰ قسمت

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

همانگونه که در جدول قبل ملاحظه می‌گردد، کائوچوی پلی‌بوتادین در قیاس با کائوچوی SBR و طبیعی، حتی در صورت داشتن میزان بیشتر اتصالات عرضی، دارای مدولوس و قدرت کششی کمتری می‌باشد، ولی قابلیت حفظ قدرت کششی در دماهای بالا و زمان ترکیدگی آن بیشتر از دو کائوچوی دیگر بوده و نیز خواص پسماند حرارتی آن کاملاً معادل با کائوچوی طبیعی می‌باشد.

جدول (۸) چند آمیزه مختلف از کائوچوی پلی‌بوتادین همراه با کائوچوی طبیعی و SBR را نشان می‌دهد، که در آن مقادیر مختلفی از گوگرد همراه با شتاب دهنده گوناگون به کار گرفته شده است.

جدول (۸): آمیزه‌های مختلف کائوچوی پلی‌بوتادین با کائوچوهای طبیعی و همراه با سیستم‌های پخت گوناگون

آمیزه (۴)	آمیزه (۳)	آمیزه (۲)	آمیزه (۱)	میزان مواد مصرفی	اجزای آمیزه و خواص فیزیکی آمیزه‌ها
۵۰ (%/۴۲)	۵۰ (%/۴۲)	۵۰ (%/۸۷/۴)	۵۰ (%/۸۷/۴)		سیس پلی‌بوتادین
۵۰	۵۰	-	۵۰		کائوچوی طبیعی
-	-	۶۸/۷۵	-		SBR-1712
-	-	۶۰	۵۰		دوده N-۲۲۰
۶۵	۵۲	-	-		دوده N-۳۳۰
۳۱	۱۵	-	۱۰		نرم کننده
۲/۶	۲/۶	۲	۲		اسید استئاریک
-	-	۲	-		واکس

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

۲/۶	۲/۶	۲	۱	ضد تخریب اکسیژنی
۳	۳	۳	۳	اکسید روی
۲/۴	۲/۴	۱/۷۵	۲	گوگرد
-	-	-	۰/۵	NOBS
-	-	۰/۷	-	MBTS
-	-	۰/۷	-	DPG
۰/۸	۰/۵	-	-	NBBS
۰/۵	۰/۵	-	-	DPA-N ایزومر
۲۸۰/۶۰	۲۸۰/۶۰	۲۸۰/۶۵	۲۸۰/۹۰	زمان/درجه حرارت پخت (دقیقه *F)
۱۱۰۰	۱۴۰۰	۱۲۸۰	۹۳۰	مدولوس ۳۰۰٪ (Psi)
۲۷۰۰	۳۰۰۰	۲۶۶۰	۳۴۸۰	قدرت کششی (Psi)
۵۸۰	۵۲۰	۵۰۰	۶۶۰	درصد ازدیاد طولی در نقطه پارگی (٪)

کائوچوی پلی بوتادین عموماً به صورت ممزوج با دو کائوچوی طبیعی و SBR به کار می‌رود. علت عمده این امر نیز در فرآیندپذیری بسیار ضعیف این کائوچو می‌باشد، به ویژه گونه‌هایی از این کائوچو که دارای توزیع جرم مولکولی باریک هستند. از این رو بررسی پخت گوگردی آن باید به صورت توأم با دو کائوچوی دیگر صورت پذیرد.

مقدار گوگرد مورد نیاز برای ولکانیزاسیون کائوچوی پلی بوتادین برحسب مقدار درصد ساختار سیس در پلیمر تغییر می‌نماید. در جدول (۸) مقایسه بین آمیزه‌های ۱ و ۳ نشان می‌دهد که آمیزه ۱ برای مدولوس کمتری طراحی شده است که در آن مقدار گوگرد و شتاب دهنده در محدوده آمیزه‌هایی رویه حاصل از کائوچوی طبیعی است. آمیزه ۲ که ممزوج کائوچوهای پلی بوتادین و SBR گسترش یافته با روغن می‌باشد، نیز دارای میزان گوگرد و شتاب دهنده‌ای در حد آمیزه‌های رویه حاصل از SBR می‌باشد.

به منظور بررسی بهتر تأثیر مقدار گوگرد و شتاب دهنده در آمیزه‌های کائوچوی طبیعی و پلی بوتادین، آزمایشهایی صورت گرفته که نتایج آنها در جدول (۹) نشان داده شده است. در بخش (الف) جدول مذکور مقدار گوگرد در حد یک قسمت ثابت بوده و مقدار شتاب دهنده تغییر داده شده است. در بخش (ب) همین آزمایش، مقدار شتاب دهنده برابر با ۱/۲ قسمت و ثابت بوده و مقدار گوگرد تغییر داده شده است و در نهایت در بخش (ج)، مقدار گوگرد و شتاب دهنده توأم تغییر داده شده، ولی مجموع مقادیر آن دو، در حد ۲ تا ۲/۲ قسمت ثابت نگه داشته شده است.

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

با توجه به بخش (ج) جدول (۹) ملاحظه می‌گردد: هنگامی که مجموع مقدار شتاب دهنده و گوگرد ثابت و برابر ۲ قسمت نگهداشته می‌شود (یعنی آمیزه‌های ۱ و ۲) هر دو آمیزه در یک مدت زمان مساوی به یک حالت از پخت می‌رسند. نظیر همین حالت برای آمیزه‌های ۳ و ۴ وجود دارد، ولی با این تفاوت که چون مقدار شتاب دهنده بیشتری مصرف شده است، در یک مدت زمان مساوی پخت (نسبت به آمیزه‌های ۱ و ۲) به حالت پخت بالاتر (ولی مساوی) رسیده‌اند.

جدول (۹) بررسی تأثیر تغییرات مقادیر شتاب دهنده و گوگرد در آمیزه کائوچوی طبیعی و پلی‌بوتادین

شماره آمیزه	(۱)	(۲)	(۳)	(۴)
خواص فیزیکی آمیزه				
بخش (الف) مقدار گوگرد ثابت و برابر ۱ قسمت، مقدار شتاب دهنده تغییر				
NOBS (قسمت)	۰/۶	۰/۸	۱	۱/۲
زمان/درجه حرارت پخت بهینه (دقیقه/*F)	۳۰۷/۶۰	۳۰۷/۳۰	۳۰۷/۲۰	۳۰۷/۲۰
مدولوس ۳۰۰ (Psi)	۴۷۵	۴۷۵	۶۵۰	۷۷۵
برجهدگی (%)	۵۵/۳	۵۵/۳	۵۸	۵۹/۹
حرارت زایی ( $\Delta T_{\square F}$ )	۱۷۴	۱۷۴	۷۵	۶۷
بخش (ب): مقدار شتاب دهنده (NOBS) ثابت و برابر ۱/۲ قسمت، مقدار گوگرد متغیر				
گوگرد (قسمت)	۱	۱/۴	۱/۸	۲/۲
زمان/درجه حرارت پخت بهینه (دقیقه/*F)	۳۰۷/۶۰	۳۰۷/۳۰	۳۰۷/۲۰	۳۰۷/۲۰
مدولوس ۳۰۰ (Psi)	۷۷۵	۱۰۱۰	۱۳۲۵	۱۴۵۰
برجهدگی (%)	۵۹/۹	-	۶۲/۴	۶۵
حرارت زایی ( $\Delta T_{\square F}$ )	۶۷	-	۶۲	۵۲
بخش (ج): مجموع مقادیر گوگرد و شتاب دهنده ثابت برابر ۲ تا ۲/۲:				
گوگرد (قسمت)	۱	۱/۴	۱	۱/۶
NOBS (قسمت)	۱	۰/۶	۱/۲	۰/۶
زمان/درجه حرارت پخت بهینه (دقیقه/*F)	۳۰۷/۲۰	۳۰۷/۲۰	۳۰۷/۲۰	۳۰۷/۲۰
مدولوس ۳۰۰ (Psi)	۶۵۰	۶۴۰	۷۷۵	۷۹۰
قدرت کششی (Psi)	۲۵۷۵	۲۶۴۰	۲۷۸۰	۲۸۱۰
ازدیاد طولی در نقطه پارگی (%)	۷۷۰	۷۶۵	۷۲۰	۷۳۵
برجهدگی (%)	۵۸	۵۹/۴	-	-
حرارت زایی ( $\Delta T_{\square F}$ )	۷۵	۷۶	-	-



فرمول آمیزه عبارتست از: پلی بوتادین ۶۰، کائوچوی طبیعی ۴۰، دوده HAF ۶۰، اسید استئاریک ۱۲، ضد تخریب اکسیداسیونی ۳/۵، نرم کننده ۱۵، اکسید روی ۱۳، سیستم پخت، (مطابق جدول (۸)).

## ۲-۴- فرایندپذیری

### ۲-۴-۱- اختلاط

بیشتر کائوچوهای پلی بوتادین، که دارای ویسکوزیته مونی برابر کائوچوی SBR باشند، از خود مقاومت بالایی در برابر خرد شدن مولکولی و تشکیل باند روی غلتک نشان می دهند. معهذاً با استفاده از سیستمهای پلیمریزاسیون مختلف، مزیت اصلاح توزیع وزن مولکولی، درصد شاخه‌ای شدن و توزیع نسبت انواع ساختار به منظور رسیدن به یک وضعیت مناسب وجود دارد.

از مطالعات اولیه بر رفتار کائوچوی سیس پلی بوتادین مشخص گردیده که رفتار این الاستومر به هنگام غلتک کاری در دماهای متفاوت، متغیر می باشد، بدین معنی که در دماهای زیر ۱۰۰ تا ۱۱۰ درجه فارنهایت، کائوچو روی رلهای غلتک به صورت پیوسته قرار داشته و سطح آن صاف و براق است و کاملاً تشکیل باند می دهد. اما با افزایش دما، کائوچو زبر و سخت شده و حالت چسبندگی خود را روی غلتک از دست داده و به صورت یک توده درآمده و غلتک‌پذیری آن کاهش می یابد [۵-۱].

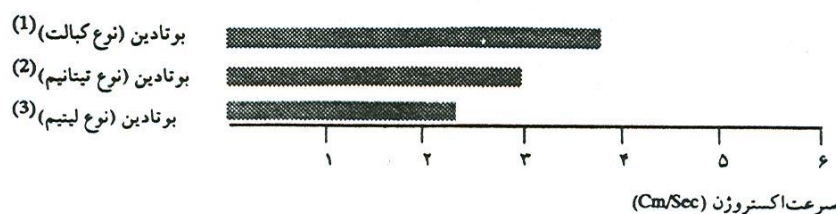
با وجود مقاومت کائوچوی پلی بوتادین در برابر چینش ملکولی، می توان با استفاده از برخی عوامل خرد شدن ملکولی عمل چینش را انجام داده، و بدین ترتیب فرایندپذیری آن را بهبود بخشید. مهم ترین خرد کننده‌های مورد مصرف برای کائوچوی پلی بوتادین عبارتند از:

الف) اسید سولفوریک محلول در روغن همراه با روغن پارافین

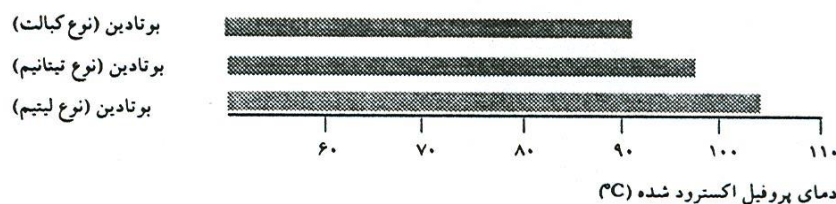
ب) دی ارتوبنزامید و فنیل دی سولفاید

ج) نمک روی اصلاح شده با پنتاکلروتیوفنل

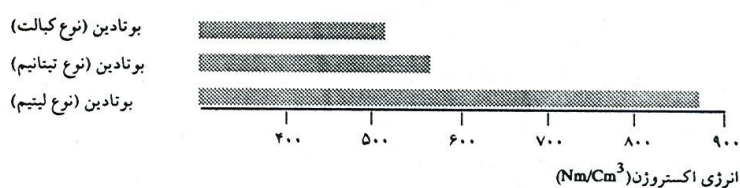
مطالعات نشان داده است که استفاده از یک مخلوط کن درونی، موجب پراکنش یکنواخت تر و فرآیندپذیری بهتر آمیزه خواهد شد و برخلاف روشهای معمول اختلاط، به نظر می رسد که افزایش مقداری روغن در ابتدای سیکل اختلاط، باعث تسهیل پراکنش دوده با کائوچو می گردد، در غیر این صورت زمان اختلاط بسیار طولانی خواهد شد. کاهش ویسکوزیته مونی پلیمر خام، باعث بهبود فرآیندپذیری می شود، اما این امر باعث ایجاد مشکلاتی از قبیل: نیاز بیشتر به مواد پخت، میزان زیاد خرش سرد و تمایل به حرارتزایی بیشتر می گردد. از این رو برای بهبود خواص فرآیندپذیری، غالباً از پهن تر نمودن توزیع وزن مولکولی و افزایش درصد شاخه های جانبی استفاده می گردد.



شکل (۴) مقایسه سرعت اکستروژن برای انواع کائوچوهای بوتادین



شکل (۵) مقایسه درجه حرارت نوار خروجی از اکستروژر



شکل (۶) انرژی مورد نیاز به ازای واحد حجم نوار اکستروژن شده

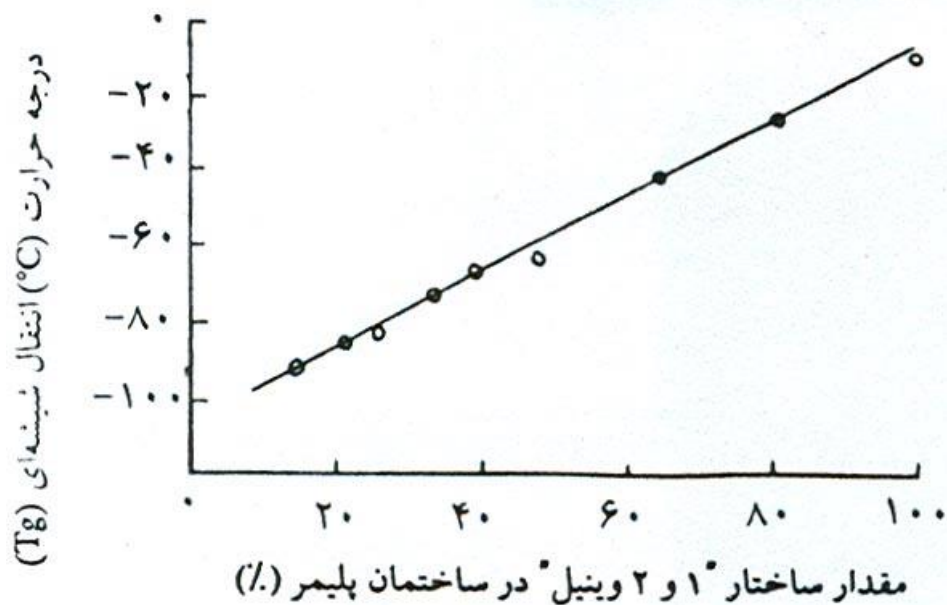
همان گونه که قبلاً نیز بدان اشاره شد افزایش درصد شاخه های جانبی در ساختمان زنجیره پلیمری و افزایش ساختار ۲و۱ وینیل و پهن تر شدن توزیع جرم مولکولی و طبعاً افزایش زنجیره های کوچکتر و عمل نمودن آنها به صورت نرم سازها، سبب افزایش فرآیندپذیری ولی کاهش خواص فیزیکی محصول نهایی خواهد شد.

اکستروژن یکی از فرآیندهای مهم در صنعت لاستیک، بالاخص صنعت تایر می‌باشد. بخشهای دیواره، رویه و طوقه تایرها از طریق فرآیند اکستروژن تولید می‌گردند و همانگونه که در مورد اختلاط نیز بیان شد، افزایش توزیع جرم مولکولی و افزایش درصد شاخه‌های جانبی در ساختمان پلیمر، باعث بهبود خواص اکستروژن پذیری می‌گردد. شکل‌های (۱) الی (۳) به ترتیب سرعت اکستروژن، درجه حرارت محصول خروجی از اکسترودر و میزان انرژی مورد نیاز برای فرآیند اکستروژن را برای سه نوع از کائوچوی پلی‌بوتادین محلولی، انواع کبالت، تیتانیوم و لیتیم، نشان می‌دهند.

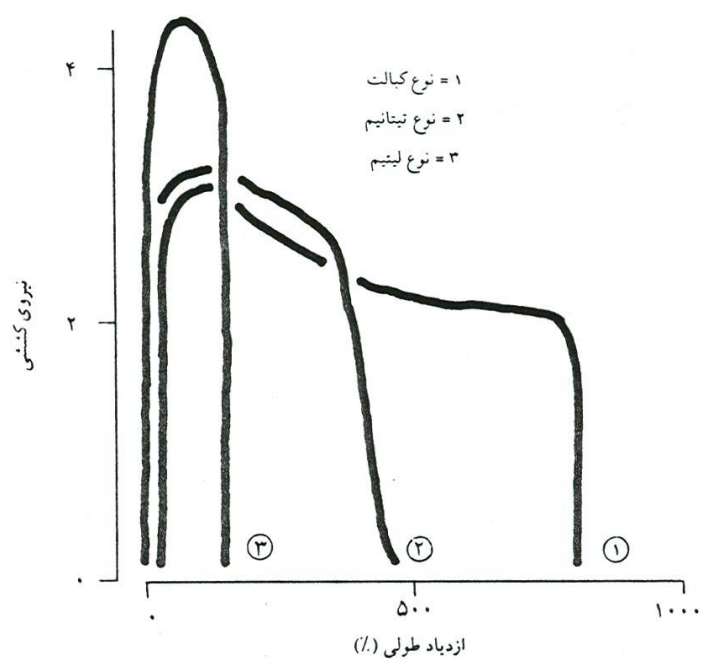
همان گونه که در اشکال اخیر ملاحظه می‌گردد، نوع کبالت این کائوچو که دارای توزیع جرم مولکولی نسبتاً پهن و میزان شاخه‌ای بودن متوسط است، در قیاس با دو نوع دیگر (تیتانیوم و لیتیم، که دارای توزیع مولکولی باریک‌تر و میزان شاخه‌ای بودن کمتر هستند). دارای سرعت اکستروژن بالاتر، افزایش کمتر درجه حرارت آمیزه و مصرف کمتر انرژی در فرآیند می‌باشد، یا به عبارت دیگر، این نوع کائوچوی بوتادین دارای اکستروژن پذیری بهتر نسبت به انواع دیگر این کائوچوست.

## ۲-۵- درجه حرارت انتقال شیشه‌ای

همان طور که در شکل (۷) نشان داده شده است، درجه حرارت انتقال شیشه‌ای (Tg) کائوچوی بوتادین تقریباً به صورت خطی با افزایش نسبت واحدهای بوتادین با ساختار ۱ و ۲ وینیل افزوده می‌گردد. این نکته به ویژه در ارتباط با کاربرد این کائوچو در آمیزه رویه تایر مهم می‌باشد. زیرا افزایش درجه حرارت انتقال شیشه‌ای، در کائوچوی آمیزه رویه از طرفی سبب بهبود مقاومت لغزشی (سرشی) شده، ولی از طرف دیگر موجب افت مقاومت سایشی خواهد گردید. به همین دلیل، بایستی به مقدار بهینه برای درصد ۱ و ۲ وینیل در ساختمان پلیمر دست یافت.



شکل (۷) اثر نسبت ساختار ۱ و ۲ وینیل بر درجه حرارت انتقال شیشه‌ای



شکل (۸) مقایسه قدرت کششی در حالت خام انواع مختلف کائوچوی بوتادین

## ۲-۶- آمیزه کاری

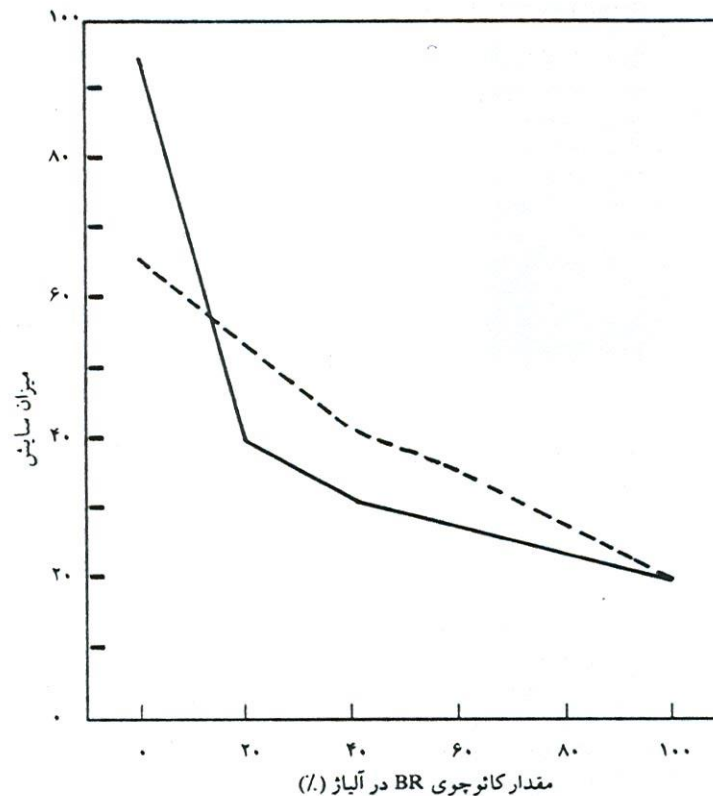
انعطاف پذیری زیادی زنجیره‌های کائوچوی بوتادین، امکان اختلاط آن را با مقادیر زیادی از روغن و دوده میسر ساخته، و این خاصیت یکی از ویژگیهای مثبت این کائوچو به شمار می‌آید. انواع گونه‌های دوده، به ویژه انواع تقویت کننده با پلی‌بوتادین جهت حصول به خواص فیزیکی و مکانیکی مختلف به کار برده می‌شوند. پرکننده‌های غیر سیاه نیز نظیر، سیلیس و آلومینا با پلی‌بوتادین به کار می‌روند. مناسب‌ترین نرم کننده برای کائوچوی پلی‌بوتادین، روغنهای آروماتیک و یا نفتنیک با پایه هیدروکربورهای زنجیره‌ای یا حلقوی هستند. روغنهای پارافینیک سازش پذیری کم با این کائوچو دارند. همان گونه که قبلاً نیز اشاره شد، کائوچوی پلی‌بوتادین عملاً به صورت ممزوج با سایر کائوچوها به کار می‌رود. این عمل، عمدتاً به دلیل بهبود فرآیندپذیری این کائوچو می‌باشد، مضافاً این که از امتزاج این کائوچو با سایر کائوچوها، خواص مکانیکی بهتری حاصل می‌گردد، کائوچوی بوتادین را غالباً با کائوچوی طبیعی و SBR آلیاژ می‌نمایند.

## ۲-۷- خواص فیزیکی

مهمترین فراسنجی که بر خواص فیزیکی کائوچوی پلی‌بوتادین مؤثر است. نسبت انواع آرایشهای فضایی ممکن در ساختمان پلیمر، یا در واقع ریزساختار<sup>۴</sup> آن می‌باشد. نسبت ساختار ۴و۱ سیس به ۴و۱ ترانس در محدوده نسبت ۲۵الی ۸۰ درصد از ساختار ۱ و ۴ سیس اثر کمی روی خواص فیزیکی کائوچو دارد. کائوچوی پخت شده با مقدار ۴و۱ سیس بسیار بالا، دارای برجهندگی زیاد و پسماند حرارتی کم بوده و کائوچوهای با درصد ۴و۱ سیس، بسیار بالا (۹۶٪) هنگام قرارگیری تحت تنش کششی، کریستاله شده و نظیر کائوچوی طبیعی، دارای قدرت کششی زیادی (در حالت خام می‌باشند. همان گونه که انتظار می‌رود، تغییر در این نسبت درصدها، بر تمایل کائوچو به کریستاله شدن و بالطبع بر خواص مکانیکی مؤثر است. کائوچوهای حاوی نسبت درصدهای ۴و۱ سیس، ۴و۱ ترانس و یا ۲و۱ وینیل بالا دارای قابلیت کریستاله شدن زیادی می‌باشند. نقطه ذوب پلی بوتادین دارای ۱۰۰٪ ساختار ۴و۱ سیس برابر ۴°C بوده و یا کاهش نسبت درصد ساختار مزبور، تقلیل می‌یابد. بنابراین اکثر کائوچوهای بوتادین دارای نسبت درصدهای زیاد از ساختار ۴و۱ سیس، هنگامی که در دمای معمولی تحت تنش کششی قرار می‌گیرند، کریستاله نشده و طبعاً در میان انواع کائوچوهای بوتادین، نوع کبالت بالاترین و نوع لیتیم پایین‌ترین میزان قدرت کششی در حالت خام را دارا می‌باشند. مقایسه‌ای بین

<sup>4</sup> Micro-Structure

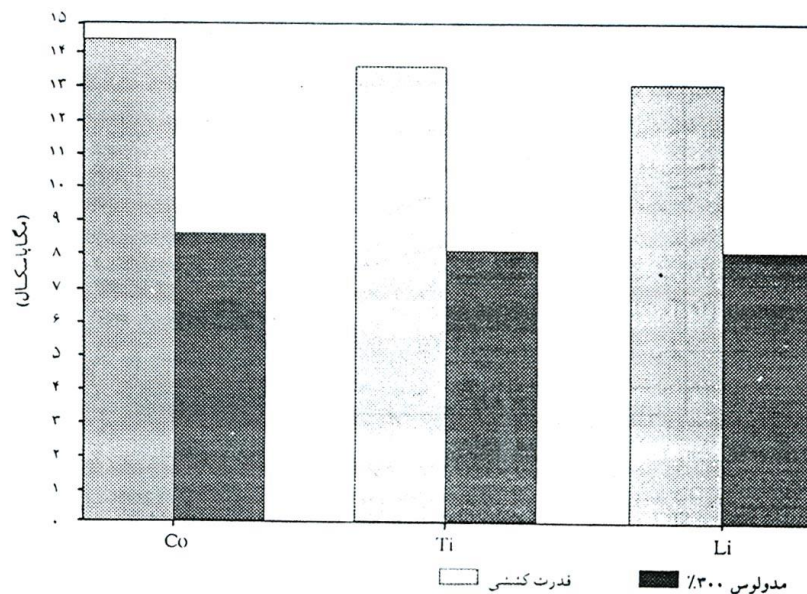
قدرت کششی در حالت خام انواع گوناگون کائوچوهای بوتادین در شکل (۸) نشان داده شده و همان گونه که ملاحظه می‌گردد، نوع کبالت به علت داشتن بالاترین میزان درصد ساختار ۴۱ سیس بیشترین مقدار قدرت کششی در حالت خام را دارا می‌باشد.



شکل (۹) میزان سایش آلیاژ کائوچوی بوتادین با کائوچوهای طبیعی و SBR

## ۲-۷-۱ مقاومت سایشی

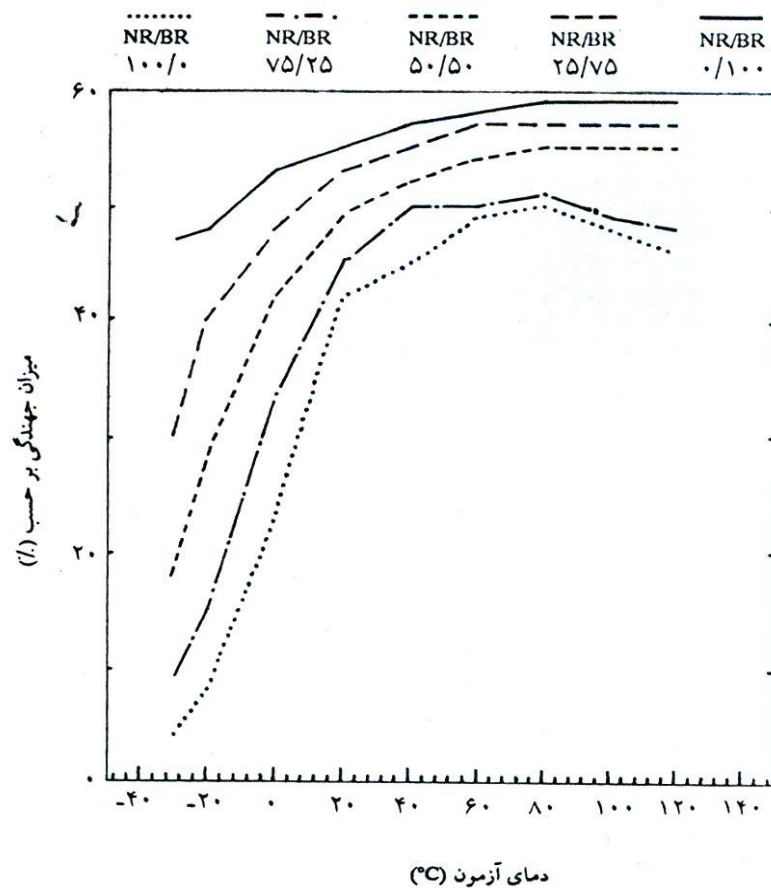
مقاومت سایشی کائوچوی بوتادین بسیار عالی بوده و به همین دلیل در اکثر کاربردهایی که نیاز به مقاومت سایشی بالا وجود دارد، غالباً از این کائوچو استفاده می‌شود. در اغلب آمیزه‌های رویه‌تایر، از آلیاژی از کائوچوی بوتادین و کائوچوی طبیعی و یا SBR استفاده می‌گردد در شکل (۹) میزان سایش آلیاژ کائوچوی بوتادین با کائوچوهای طبیعی و SBR نشان داده شده و ملاحظه می‌گردد که با افزایش درصد کائوچوی بوتادین در آلیاژ، میزان سایش به طور چشمگیری کاهش می‌یابد. باید اشاره شود که تقلیل میزان سایش (یا افزایش مقاومت سایشی) در مورد آلیاژ این کائوچو با کائوچوی طبیعی بارزتر می‌باشد. در میان انواع مختلف کائوچوی بوتادین، نوع کبالت کمترین میزان سایش و بالاترین مقدار مقاومت سایشی را دارا بوده و پس از آن به ترتیب انواع تیتانیم و لیتیم قرار می‌گیرند.



شکل (۱۰) مقایسه بین قدرت کششی و مدولوس انواع مختلف کاتوچوی بوتادین

### ۲-۷-۲- قدرت کششی و مدولوس

در میان انواع مختلف کاتوچوی بوتادین، نوع کبالت دارای بالاتری مقدار قدرت کششی و مدولوس بوده و پس از آن به ترتیب، انواع تیتانیوم و لیتیم قرار می‌گیرند. شکل (۱۰) مقادیر قدرت کششی و مدولوس ۳۰۰ درصد را برای سه نوع کاتوچوی بوتادین نشان می‌دهد.



شکل (۱۱) برجهدگی آلیاژ کائوچوی بوتادین با کائوچوی طبیعی

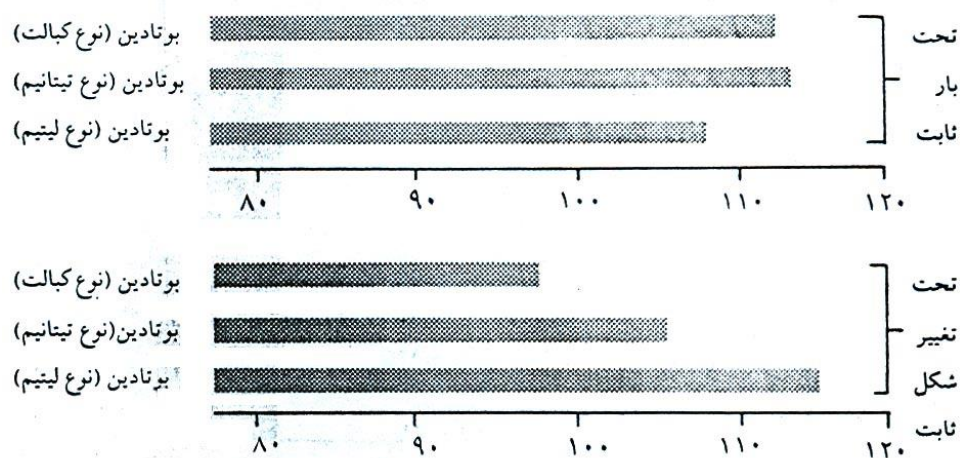
### ۲-۷-۳ جهندگی (Resilience)

کائوچوی بوتادین یکی از کائوچوهایی است که دارای بیشترین مقدار جهندگی می‌باشد. به منظور مقایسه بین جهندگی این کائوچو با کائوچوی طبیعی، میزان جهندگی این دو کائوچو در درصدهای مختلف و درجه حرارت‌های متفاوت اندازه‌گیری شده و نتایج در شکل (۱۱) نشان داده شده است. ملاحظه می‌گردد که در یک درجه حرارت ثابت، افزایش درصد کائوچوی بوتادین سبب افزایش میزان جهندگی آلیاژ می‌شود در میان انواع مختلف کائوچوهای بوتادین، نوع تیتانیم کمترین مقدار جهندگی را دارا می‌باشد.



## ۴-۷-۲ حرارت زایی

یکی از مزایای عمده کائوچوی بوتادین، میزان حرارت زایی ناچیز آن به هنگام قرارگیری تحت تنشهای ثابت و دینامیکی است. آزمونهای انجام شده روی انواع مختلف کائوچوی بوتادین، خواص متفاوتی از حرارت زایی را برای این الاستومر پیشگویی می نماید. آزمون حرارت زایی تحت بار ثابت، نوع لیتیم را بهترین نوع و پس از آن به ترتیب انواع کبالت و تیتانیم را معرفی نموده و آزمون تحت تغییر شکل ثابت، نوع کبالت را بهترین و پس از آن به ترتیب، انواع تیتانیم و لیتیم را معرفی می نماید. نتایج این آزمونها در شکل (۱۲) نشان داده شده اند.

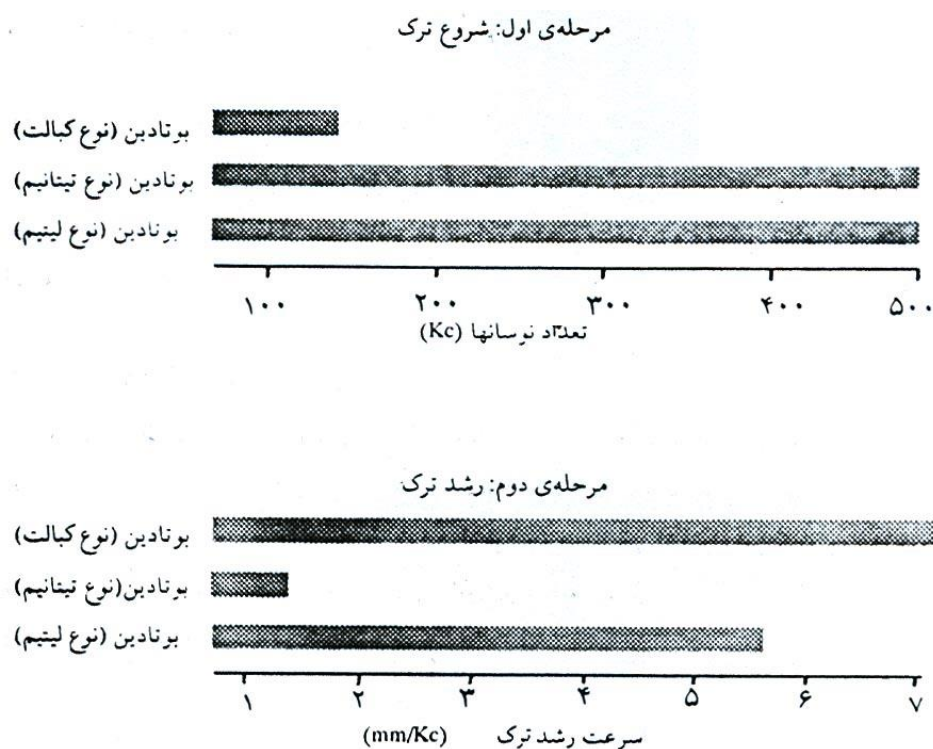


حرارت زایی (°C)

شکل (۱۲) حرارت زایی انواع مختلف کائوچوی بوتادین تحت شرایط تغییر شکل ثابت و بار ثابت

## ۲-۷-۵ مقاومت تکانشی (Flex Life)

مقاومت تکانشی کائوچوی بوتادین بالا بوده و به منظور بهبود مقاومت تکانشی کائوچوهای طبیعی و SBR، با آنها آلیاژ می‌گردد. در مقام مقایسه بین انواع مختلف کائوچوی بوتادین، نوع کبالت، دارای پایین‌ترین مقاومت در برابر شروع ترک بوده و پس از آن، انواع تیتانیم و لیتیم قرار دارند که دارای مقاومت یکسانی می‌باشند. از طرف دیگر، نوع کبالت دارای بالاترین مقاومت در برابر رشد ترک بوده و پس از آن به ترتیب انواع لیتیم و تیتانیم قرار دارند شکل (۱۳) نتایج آزمونهای انجام شده با دستگاه دی ماتیا را روی انواع مختلف کائوچوهای بوتادین نشان می‌دهد.



شکل (۱۳) مقایسه مقاومت تکانشی دی ماتیا برای انواع مختلف کائوچوی بوتادین

## ۲-۷-۶ مقاومت در برابر مواد شیمیایی و عوامل جوی

به طور کلی کائوچوی پلی بوتادین دارای مقاومت کمی نسبت به روغن‌ها، بنزین، حلالهای هیدروکربوری (آلیفاتیک و آروماتیک) می‌باشد. اما در مقابل اسیدها، بازها، الکلها و حلالهای اکسیژنه و نیز روغنهای گیاهی و حیوانی نسبتاً خوب عمل نموده و همچنین در مقابل تورم در برابر آب بسیار مقاوم می‌باشد.

کائوچوی بوتادین به دلیل دارا بودن مقادیر زیاد پیوندهای غیر اشباعی در ساختمان پلیمری، از مقاومت پایینی در برابر عوامل جوی برخوردار بوده و در برابر اوزن و اکسیژن هوا به ویژه در مجاورت نور خورشید به سرعت تخریب می‌شود. مقاومت این کائوچو در برابر شعله نیز کم بوده و در حد کائوچوهای طبیعی و استایرن-بوتادین می‌باشد. در مقایسه با کائوچوی بیوتیل و در دمای  $25^{\circ}\text{C}$ ، نفوذپذیری کائوچوی بوتادین پانزده برابر بیشتر می‌باشد، لذا از این کائوچو برای ساخت مخازن و وسایل نگهداری هوا و گاز استفاده نمی‌شود.

### ۷-۷-۲ خزش و آسودگی تنش

میزان خزش و آسودگی تنش این کائوچو در حالت خام نسبتاً زیاد بوده و معمولاً پدیده خزش سرد در آن رخ می‌دهد. پدیده مزبور غالباً به هنگام انبار نمودن عدلهای کائوچو روی هم، رخ داده و مشکلات متعددی را ایجاد می‌نماید. از این رو در برخی از انواع این کائوچو زنجیره‌های کائوچو را پیش شبکه‌بندی می‌نمایند. میزان این گونه اتصالات عرضی کم بوده و در حین فرآیند پردازش کائوچو شکسته می‌شوند.

### ۸-۷-۲ خواص الکتریکی

کائوچوی بوتادین عایق خوبی برای جریان الکتریکی (البته کمتر از کائوچوی EPDM) بوده، ولی به علت پایین بودن مقاومت آن در برابر عوامل جوی به ویژه در برابر اوزن، کاربرد آن در ساخت کابلها و عایقهای الکتریکی بسیار محدود می‌باشد. خواص الکتریکی کائوچوی پلی‌بوتادین در حد کائوچوی طبیعی و SBR است.

### ۸-۲-۸ کاربرد

بالا بودن مقاومت سایشی و مقاومت ترک‌زایی تکنانشی کائوچوی بوتادین سبب شده است که در اغلب آمیزه‌های رویه تاپر از آن استفاده شود. از این رو، بیشترین مقدار مصرف این کائوچو در تهیه آمیزه رویه تاپر می‌باشد. همانگونه که قبلاً نیز اشاره شده است، کائوچوی بوتادین به صورت آلیاژ با کائوچوهای طبیعی و استایرن-بوتادین به کار برده می‌شود. نقش کائوچوی طبیعی در آلیاژ مزبور، افزایش مقاومت لغزشی (سرشی) در حالت تر رویه (ترد) تاپر می‌باشد. از پلی بوتادین در آمیزه‌های تسمه برای افزایش مقاومت سایشی و همچنین دوام محصول استفاده می‌شود. آمیزه حاصل از آلیاژ کائوچوهای طبیعی در تسمه، دارای مقاومت سایشی بسیار خوبی می‌باشد.

همچنین به علت بالا بودن مقاومت سایشی کائوچوی بوتادین، از آن (غالباً به صورت آلیاژسازی) در تهیه تخت و پاشنه کفش استفاده می‌گردد.

البته همانگونه که قبلاً نیز اشاره شد، به علت کم بودن قدرت فرآیندپذیری این کائوچو، اغلب آن را به صورت مخلوط با سایر الاستومرها به کار می‌برند. اما در برخی کاربردهای محدود و برای رسیدن به میزان بالای خواص کشسانی و بر جهندگی و سایش، از این کائوچو به تنهایی استفاده می‌شود. به عنوان نمونه‌ای از چنین کاربردهایی، می‌توان توپ گلف را نام برد. هنگامی که آمیزه این کائوچو با سیلیکا تقویت شده و سپس به دقت پخت گردد، محصول دارای حساسیت کشسانی بسیار زیادی خواهد بود.

یکی از مصارف این کائوچو، آلیاژ نمودن آن با پلاستیکهای شکننده مانند، پلی‌استایرن به منظور بهبود مقاومت این پلاستیکها در برابر ضربه می‌باشد. عمل آلیاژسازی به دو صورت انجام می‌پذیرد: مکانیکی و شیمیایی.

در روش مکانیکی، از کائوچوی بوتادین و پلی‌استایرن صرفاً یک آلیاژ فیزیکی تهیه می‌شود. در این حالت میزان کائوچوی مورد نیاز برای رسیدن به خواص مطلوب، حدود ۳۰٪ می‌باشد. ولی در روش شیمیایی، عمل آلیاژسازی به وسیله واکنش کوپلیمریزاسیون پیوندی صورت می‌گیرد. در این حالت محصول نهایی خواص بهتری داشته و میزان بوتادین لازم برای رسیدن به خواص مطلوب و مورد نیاز فقط ۵٪ وزنی کوپلیمر می‌باشد.