

# به نام آفریدگار پاک



دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر

مهندسی صنایع پلیمر

## گزارش کار درس کارگاه الاستومر

گردآورنده: امید باد نوروز

شماره دانشجویی: ۸۷۰۳۰۴۳۳۱

سال تحصیلی: ۱۳۹۱-۱۳۹۲

استاد: سرکار خانم دکتر آذین پیدایش

## گزارش کار آزمایش اول (تئوری آزمایش):

الاستومرها دارای سه خاصیت مهم هستند:

- ۱- Tg خیلی پایین (خیلی کمتر از دمای محیط)
- ۲- درصد بلورینگی خیلی کم (معمولا فاقد بلورینگی)
- ۳- کرنش زیاد در اثر مدول کم

دسته بندی الاستومرها:

✓ طبیعی مثل NR که از شیر درخت Hevea تهیه می شود.

✓ مصنوعی (سنتزی) مثل SBR

برای این که بتوانیم الاستومر را سنتز کنیم باید روی آن عمل پخت انجام دهیم. ولی نمی توان پلیمر را به صورت خالص پخت کرد. باید ابتدا پلیمر را آمیزه سازی کنیم.

آمیزه سازی:

الاستومر + تقویت کننده + پایدارکننده + کمک فرایند + سیستم پخت (عامل پخت و شتاب دهنده)

اهداف آمیزه سازی:

✓ بهبود خواص نهایی

✓ فرایند پذیری

✓ کاهش قیمت

اگر تنش بر روی الاستومر را قبل از این که به نقطه پارگی برسد قطع کنیم ، نمودار (تنش-کرنش) رفت و برگشت روی هم منطبق نمی شوند. علت این پدیده ویسکو الاستیک بودن الاستومرها و در نتیجه ی آن اتلاف انرژی تنش است. این مقدار اتلاف را SET می گویند.

به اختلاف سطح بین دو نمودار رفت و برگشت هیستریز می گویند. هیستریز باعث انباشتنی حرارتی (Heat Build Up) می شود. این پدیده برای ما مطلوب نیست زیرا اگر HBU بالا رود باعث تخریب حرارتی یا شمیایی می شود. پس باید کنترل شود.

مراحل فرایند:

- Mastication ✓
- Master Batch ✓
- اختلاط با مواد پخت ✓
- شکل دهی و ولکانیزاسیون ✓

تمامی این مراحل باید انجام گردد تا اتصالات عرضی بین زنجیرها ایجاد شود. وجود اتصالات عرضی موجب سر نخوردن زنجیرها روی هم می شود.

برای ولکانش معمولا از گوگرد استفاده می شود.

پارامترهای مهم در پخت:

- ✓ طول اتصالات عرضی
- ✓ پراکندگی اتصالات عرضی
- ✓ متوسط جرم ملکولی بین اتصالات عرضی  $Mc$
- ✓ دانسیته اتصالات عرضی CLD

بهترین پارامتر مکانیکی برای ارزیابی CLD مدول الاستیک است. که در این جا برای به دست آوردن آن از تست Tensile استفاده می کنیم. سپس توسط تئوری رابر الایسیته CLD را بدست می آوریم.

$$F = G\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)$$

$$E_{\text{Rubber}} = 3nRT$$

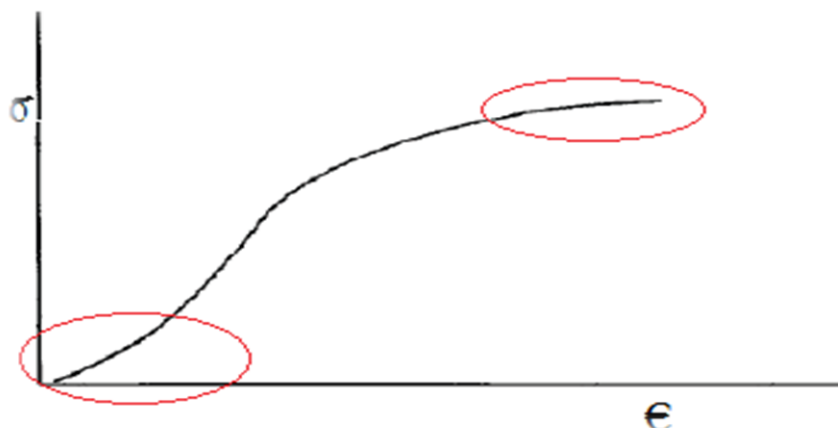
$$F = \rho RT Mc^{-1} (1 - \lambda)$$

$$Mc^{-1} = \text{CLD}$$

با توجه به فرمول های فوق اگر از نمودار نیرو Force بر حسب Extension ( $\lambda$ ) رگلاسیون بگیریم ، شیب حاصل از رگلاسیون برابر با مقدار  $\rho RT Mc^{-1} (1 - \lambda)$  خواهد بود. که به راحتی با جای گذاری مقادیر  $\rho, \lambda, R, T$  مقدار CLD به دست می آید.

## گزارش کار آزمایش اول (پاسخ به سوالات)

✓ چرا ابتدا و انتهای نمودار تنش- کرنش الاستیک ها خطی است؟



در ابتدا مقدار تنش به مقداری است که فقط می تواند صرف تغییر کانفورماسیون زنجیرها شود لذا نمودار خطی است ، یعنی رفتار الاستیک.

در انتهای نمودار به علت لغزش زنجیرها به صورت خطی درآمده اند و آراسته تر شدند ؛ لذا مدول بالا رفته و رفتار الاستیک می شود.

✓ علت خواص ترموفیزیکی ویژه الاستومرها؟

الف) افزایش مدول با افزایش دما: با افزایش دما انرژی حرارتی زنجیرها افزایش یافته و این امر یعنی افزایش تعداد تغییر کانفورماسیون ها و در پی آن افزایش انترپی، لذا در درصد های کرنش بالا افزایش دما باعث افزایش مدول میشود.

ب) Thermal Shrinkage: اگر نمونه الاستومری تحت تنش باشد ، با افزایش دما زنجیر های منظم دچار بی نظمی شده و لذا نمونه دچار انقباض می شوند.

پ) Thermal Expansion: اگر نمونه الاستومری تحت تنش نباشد ، با حرارت دادن بین زنجیر های آن فاصله افتاده و حجم آزاد بین زنجیرها زیاد می شود ، لذا انبساط حرارتی صورت می گیرد.

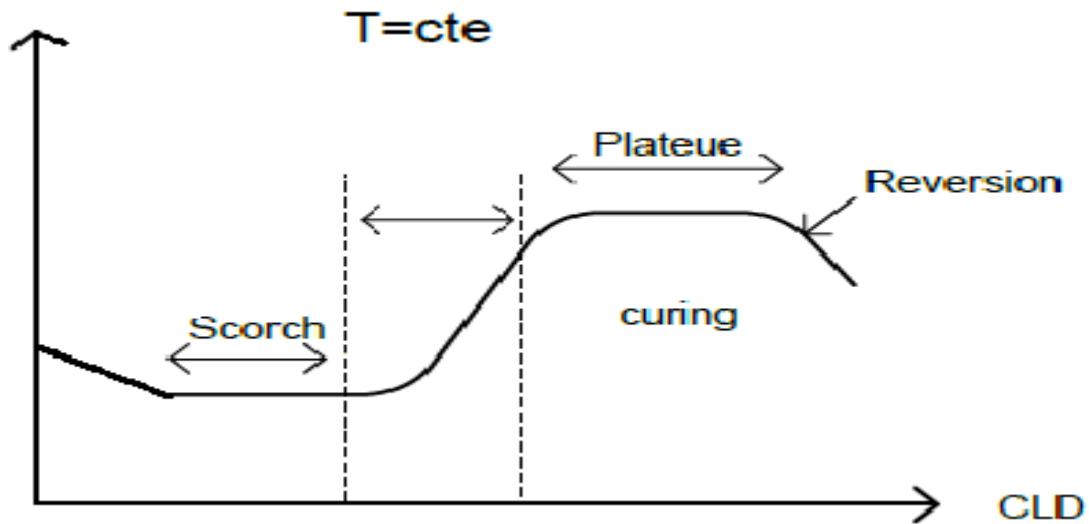
## ✓ جنس لاستیک پنچری؟

بوتیل رابر

### گزارش کار آزمایش دوم (تئوری آزمایش):

ولکانیزاسیون:

عملیاتی است که الاستومر شکل پذیری خود را از دست داده و شکل دائمی پیدا می کند.



تفسیر منحنی:

افت اول به خاطر گرما دادن و کم شدن ویسکوزیته است.

**Scorch:** زمانی که نمونه گرمای لازم را برای پخت به دست می آورد و می توان مستریچ را نگه داشت ، چرا که هنوز هیچ اتصال عرضی رخ نداده است.

**Curing:** در این مرحله اتصالات عرضی در حال شکل گیری هستند. شیب این ناحیه بیان گر سرعت ولکانیزاسیون است.

چه اطلاعاتی را می توان از نمودار بدست آورد؟

۱. Scorch Time
۲. Optimum Cure
۳. Technical Cure
۴. سرعت پخت

## گزارش کار آزمایش دوم (پاسخ به سوالات)

### ✓ تفاوت بین رئومتر و ویسکومتر؟

رئومتر برای سیالات غیر نیوتنی استفاده می گردد که با جریان یافتن ، ویسکوزیته آن ها تغییر می کند. هم چنین مجموعه ای از پارامترهایی را که برای توصیف مایعات بار رفتار پیچیده تر از یک ویسکوزیته ی ساده را مشخص می کند. رئومترها حرکات ساده و چرخشی دارند.

اما ویسکومتر برای سیالات نیوتنی با ویسکوزیته ثابت به کار می رود. ویسکومترها دارای حرکات چرخشی - دورانی هستند.

### ✓ انواع رئومتر؟

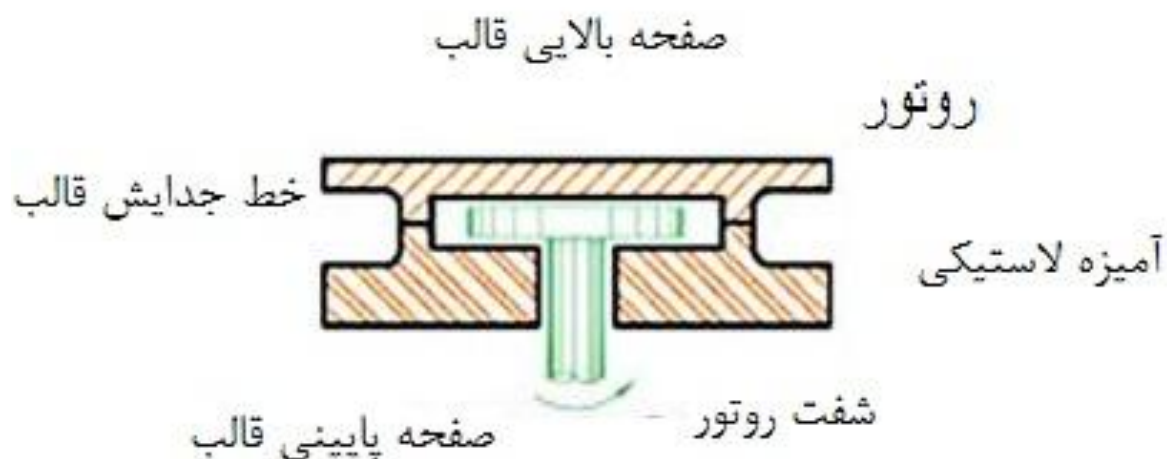
ODR-MDR

### ✓ تفاوت بین ODR و MDR ؟ کدامیک بهتر است ؟

امروزه برای اندازه گیری میزان سفتی الاستومر خام از وسیله بنام ویسکومتر مونی استفاده می شود. استاندارد های مناسب برای این دستگاه به شرح زیر است:

ISO 289 , STEM D<sub>1646</sub> -BS<sub>903</sub> ,Part A<sub>58</sub> , DIN<sub>53523-3</sub>

واحد اندازه گیری در هر یک از استانداردهای بالا ویسکومتر مونی می باشد.



یک نیروی برشی میان روتور و آمیزه ایجاد می گردد ، در نتیجه گشتاور به صورت پارامتر قراردادی ویسکوزیته مونی اندازه گیری می شود که مستقیماً متناسب است با گشتاور ، عدد بزرگتر نشان گر ویسکوزیته بیشتر است. یک زبان اختصاری جهت بیان ویسکوزیته به کار گرفته می شود که به صورت زیر است:

$$40(ML1+4)(100^{\circ}C)$$

در این جا ۴۰ ویسکوزیته در واحد مولی است.

M: نشانگر مونی

L: اندازه روتور

۱ به مدت زمان یک دقیقه جهت پیش گرم کردن قالب ویسکومتر قبل از عملکرد روتور بر می گردد.

۴ زمان بر حسب دقیقه ، بعد از شروع به حرکت کردن روتور و زمان خواندن گشتاور است.

۱۰۰ دمای آزمون بر حسب سلسیوس

مونی اسکورچ:

فاصله میان زمان حرارت دهی و شروع ولکانیزاسیون (زمان اسکورچ) در فرایند قالب گیری از اهمیت خاصی برخوردار است. ویسکومتر مونی هم چنین جهت اندازه گیری زمانی که آمیزه در ابتدا در معرض حرارت قرار می گیرد. تا وقتی که شروع به پخت می کند به کار می رود. اطلاع داشتن از زمان اسکورچ برای جلوگیری از پخت زودرس برای آمیزه کاران از اهمیت خاصی برخوردار است. این مدت زمانی از تعداد دقایقی که اندازه

۳ واحد مونی درگشتاور در روتور کوچک و ۵ واحد مونی در روتور بزرگ افزایش حاصل می شود ، به دست می آید. دمای استاندارد برای این تست را می توان از ASTM D<sub>1346</sub> به دست آورد. دمای نرمال در این آزمون ۱۲۵ درجه سلسیوس می باشد.

پخت دیسک نوسانی:

ODR در واقع برای اندازه گیری خواص رئولوژیکی بعد از زمان اسکورچ ، با تغییر حالت روتور از حالت چرخشی به نوسانی استفاده می شود. با توجه به این که لاستیک پخت شده می تواند بدون شکست تا حدی کشیده شود. نوسانات در همین حد محدود می شوند.

درجه انحراف یا نوسان از یک تا سه درجه می باشد و فرکانس انتخابی جهت نوسان ۱.۷ Hz می باشد. رئومتر یکی از ارکان حیاتی در میان تجهیزات به کار گرفته شده در کارگاه الاستومر است.

رئومتر های بدون روتور:

اگرچه ODR به صورت گسترده در صنعت به کار گرفته می شود. یک مثال عمومی و رایج از این رئومتر با دای متحرک (MDR) می باشد. MDR نسبت به ODR دارای چندین مزیت است. دیسک نوسانی در ODR با یک دای نوسانی جایگزین شده است و به علاوه دای تشکیل یک حفره می دهد که شکل نمونه لاستیکی می باشد. دو دای به این دستگاه اسن امکان را می دهد که اجزای ویسکوز و الاستیک آمیزه را به طور جداگانه اندازه بگیرد و به صورت جداگانه اندازه بگیرند و به صورت منحنی جداگانه ثبت کند.

پس MDR نسبت به ODR دقیق تر و بهتر است.

✓ برای رفع مشکل Lag Time چه روش هایی وجود دارد؟

۱- کم کردن نرخ حرارت دهی

۲- افزودن نانو لوله کربنی (بدلیل ضریب انتقال حرارتی زیاد این ذرات)

۳- عدم تخریب با ازبین بردن اکسیژن محیط



## گزارش کار آزمایش سوم (تئوری آزمایش):

- سیستم های پخت:

- ۱- گوگردی
- ۲- پروکسیدی
- ۳- رزینی
- ۴- تشعشی

اجزای سیستم پخت گوگردی:

- ۱- گوگرد
- ۲- فعال کننده
- ۳- شتاب دهنده

تقسیم بندی بر اساس طول اتصالات عرضی:

- ۱- مونو سولفیدی (طول هر اتصال ۱ گوگرد)
- ۲- دی سولفیدی (طول هر اتصال ۲ گوگرد)
- ۳- پلی سولفیدی (طول هر اتصال از ۳ گوگرد به بالا)

Efficiency: تعداد اتصالات عرضی در واحد حجم به ازای واحد وزن گوگرد.

عوامل کاهشدهنده Efficiency:

- ۱- واکنش های جانبی
- ۲- تشکیل اتصالات پلی سولفیدی

تقسیم بندی شبکه های ولکانیزه شده بر اساس طول اتصالات

- ۱- Efficient: کمتر از ۲۰٪ اتصالات پلی سولفیدی هستند.
- ۲- Semi-Efficient: تقریباً ۴۰-۵۰٪ پلی سولفیدی هستند.
- ۳- Cohorentional: بیش از ۷۰٪ اتصالات پلی سولفیدی هستند.

## عوامل تعیین کننده Efficiency:

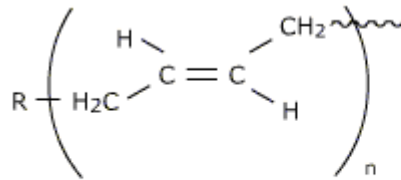
- ۱- نوع و میزان شتاب دهنده
- ۲- نسبت شتاب دهنده با گوگرد
- ۳- دما و زمان

معیار های انتخاب شتاب دهنده:

- ۱- سرعت شتاب دهنده (نباید آنقدر کند باشد که زمان ولکانش را طولانی تر کند)
- ۲- نباید آنقدر سریع باشد که زمان Scorch را کم کند.
- ۳- اقتصادی باشد

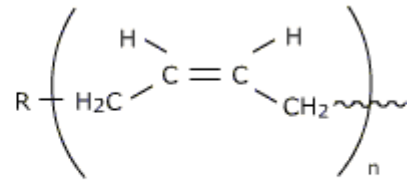
## پروژه (بوتادی ان رابر):

نکته: در این پروژه به دلیل کاربرد فراوان نوع سیس (Cis) ، فقط این ساختار بررسی می شود.



trans 1, 4 - structure

and



cis 1, 4 - structure

لاستیک بوتادی ان (Butadiene Rubber) یا پلی بوتادی ان (Polybutadiene) PB به عنوان لاستیک (Rubber) الاستومر ((Elastomer)) ، تایر (Tire) استفاده می شود.

نام های دیگر:

سیس ۱،۴ - پلی بوتادی ان (Cis-1,4-Polybutadiene Rubber) ، دی ان (Diene) ، آمریپل (Ameripol) ، تاکتین (Taktene) ، یوروپرن سیس (Europrene Cis) ، بونا سی بی (Buna CB)

مشخصات:

مونومر: بوتادی ان (Butadiene)

حلال:

تولوئن (Toluene) ، تترا هیدرو فوران (THF (Tetrahydrofuran) ، ارتو دی کلرو بنزن (ODCB) (Ortho Dichlorobenzen) ، تری کلرو بنزن (TCB) (Trichlorobenzene)

دانشیه: 0.908 تا ۱.۰۱ g/cm<sup>3</sup>

دمای ذوب (Tm): برابر ۲ تا ۱۲ درجه سلسیوس

دمای انتقال شیشه ای (Tg): برابر ۹۵- تا ۱۰۶- درجه سلسیوس

سختی: (Shore A) برابر ۵۰ تا ۹۵

وضعیت قطبی یا غیر قطبی بودن: غیر قطبی

ویژگی های اشتعال (روش شناسایی آسان):

\*در شعله می سوزد و بعد از حذف شعله همچنان به سوختن ادامه می دهد.

\*شعله زرد متمایل به نارنجی دارد و کمی ترق توروق می کند.

\*دود سیاه توأم با ذرات کربن دارد.

\*در شعله چکه نمی کند.

\*بوی لاستیک سوخته و نامطبوع می دهد.

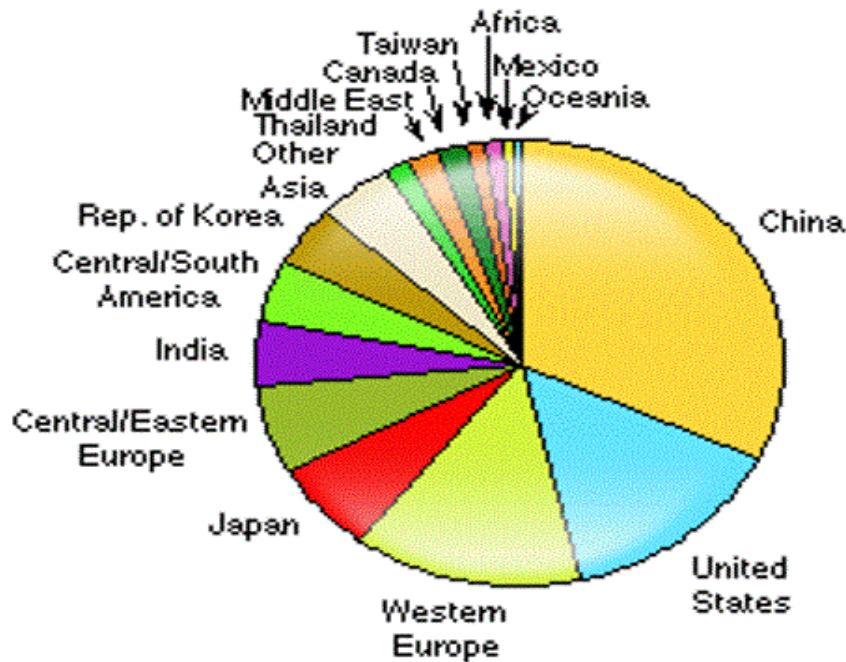
تاریخچه و چگونگی تولید:

پلی بوتادین از جزو اولین الاستومرها یا لاستیک هایی بود که اختراع شد. ۷۰٪ از پلی بوتادین آن تولیدی ، برای ساخت لاستیک و تایر استفاده می شود و ۲۵٪ تا ۳۰٪ از آن به عنوان افزودنی به لاستیک های دیگر اضافه می شود تا استحکام مکانیکی آن ها را بهبود بخشد.

پلی بوتادین آن با سه روش مختلف پلیمریزه می شود که در این صورت سه ایزومر سیس (Cis) ، ترانس (Trans) و وینیل (Vinyl) به دست می آید. خواص پلی بوتادین آن بسته به درصد این سه ایزومر متفاوت خواهد بود. به عنوان مثال: پلی بوتادینی که دارای درصد سیس بالا است High Cis Polybutadiene نامیده می شود و دارای خاصیت ارتجاعی بالا و بسیار متداول است در حالی که پلی بوتادینی که دارای درصد بالای ترانس است High Trans Polybutadiene نامیده می شود و پلاستیک کریستالی و بدون هیچ کاربرد مفیدی است.

تولید سالیانه این پلیمر در سال ۱۳۸۰ بیش از ۲.۱ میلیون تن بود که از لحاظ تناژ مصرف در بین لاستیک ها ، بعد از لاستیک استایرن بوتادین SBR یا (Styrene Butadiene Rubber) در رتبه دوم قرار دارد.

## World Consumption of Polybutadiene Elastomers—2009



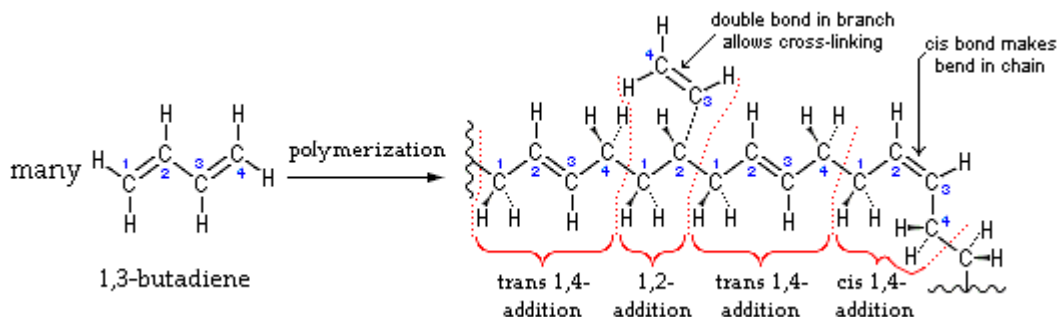
پلی بوتادی ان برای اولین بار در سال 1910 توسط یک دانشمند روسی به نام سرگئی واسیلیویچ لیدو (Sergei Vasilyevich Lebedev) پلیمریزه (بسپارش) شد. او در سال ۱۹۲۶ فرآیندی را برای تولید بوتادی ان از اتانول اختراع کرد و در سال ۱۹۲۸ توانست برای توسعه تولید پلی بوتادی ان از سدیم به عنوان یک کاتالیزور استفاده کند. با توجه به این کشف، کشور اتحادیه جماهیر شوروی اولین کشوری بود که در اواخر سال ۱۹۳۰ موفق به تولید صنعتی این پلیمر گردید. از جمله کشورهایی که به تحقیق و توسعه تولید پلی بوتادی ان کمک بسیاری کردند آلمان و آمریکا بودند. پس از جنگ جهانی دوم در اواسط دهه ۱۹۵۰ پیشرفت های عمده ای که در زمینه کاتالیزور (به خصوص کاتالیزور زیگلر-ناتا) صورت گرفت منجر به تولید انواع جدید و بهبود یافته اغلب پلیمرها از جمله پلی بوتادی ان شد.

پلیمریزاسیون:

1. پلیمریزاسیون محلولی (توده ای):

۳۱ - بوتادی ان (۱,۳-Butadiene) ترکیب آلی است که یک هیدروکربن دین (Diene Hydrocarbon) نسبتاً ساده و مزدوج است. بوتادی ان یک ترکیب آلی است. بخش عمده بوتادی ان به عنوان محصول جانبی از کراکینگ نفت (با بخار) در تولید اتیلن به دست می آید. هیدروژن زدایی از بوتان یا بوتن روش دیگری است که در صورت کمی تولید به صورت عملیات یک مرحله ای یا دو مرحله ای انجام می گیرد. تولید سالانه بوتادی ان حدود ۱۰۸ میلیون تن است. این مولکول دارای پیوند دوگانه کربن-کربن است. پلی بوتادی ان می تواند با استفاده از مونومر ۳۱ - بوتادی ان تولید شود. از روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد برای ساخت پلی بوتادینی با زنجیره های بسیار طولانی استفاده می شود. در

مرحله انتشار در این واکنش شیمیایی زنجیره در حال رشد شامل یک رادیکال آزاد در انتهای خود است که سبب یک پیوند کووالانسی با کربن موجود در ۳و۱ - بوتادی ان می شود که در نتیجه یک زنجیره پلیمری شکل می گیرد.

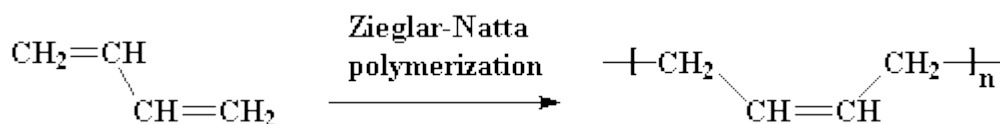


2. پلیمریزاسیون امولسیون:

پلی بوتادی ان امولسیونی نسبت به محلولی، دارای توزیع جرم مولکولی پهن تر، درصد شاخه های جانبی بیشتر، فرآیند پذیری بهتر و دارای درصد ایزومر سیس (Cis) پایین تر است.

3. پلیمریزاسیون محلولی (توده ای) به کمک کاتالیزور زیگلر ناتا:

گونه های مختلف پلی بوتادی ان محلولی و مقدار ایزومر سیس آن ها در جدول زیر آمده است.



پایه کاتالیزور	درصد سیس (Cis)	درصد ترانس (Trans)	درصد ۱,۲ وینیل Vinyl	جرم توزیع مولکولی (MW)	میزان شاخه ای بودن
Ni	98	1	1	پهن	متوسط
Co	97	2	1	نسبتاً پهن	متوسط
Ti	92	4	4	باریک	پایین
Li	10 تا ۳۰	20 تا ۶۰	10 تا ۷۰	بسیار باریک	خیلی پایین

برای به دست آوردن خواص مطلوب ، لاستیک پلی بوتادی ان به صورت آلیاژ با لاستیک طبیعی و استایرن برای تولید SBR و (HIPS) و اکریلو نیتریل برای تولید (ABS) مصرف می شود و در این صورت از مقاومت سایشی و جهندگی بالایی برخوردار می شود.

پرکار برد ترین افزونی که به پلی بوتادین افزوده می شود آنتی اکسیدان (Anti-Oxidant) است.

بسته بندی لاستیک بوتادین خام



روش های پخت :

عمدتاً به روش ولکانیزاسیون گوگردی انجام می شود.

مزایا:

مقاومت در برابر آب ، مقاومت در برابر نور خورشید ، قیمت نسبتاً مناسب.

معایب:

مقاومت کم در برابر روغن ها ، بنزین و حلال های هیدرو کربنی (آلیفاتیک و آروماتیک) ، مقاومت ضعیف در برابر عوامل جوی و آزون ، مقاومت کم در برابر نفوذ گازها ، مقاومت گرمایی کم ، مقاومت کم در برابر شعله و اشتعال ، فرآیند پذیری بسیار مشکل.

خواص:

لاستیک پلی بوتادیان در برابر سائیدگی و ترک خوردگی بسیار مقاوم و بسیار بادوام است. مقاومت در برابر سایش، حرارت زایی کم و داغ نکردن تحت تنش های دینامیکی و ثابت، ترک نخوردن، انعطاف پذیری در دمای پایین، مقاومت خوب در برابر اسیدها، بازها، الکل ها و حلال های اکسیژنه و...

کاربرد:

بیشترین کاربرد آن در ساخت لاستیک های اتومبیل های سواری، کامیون و اتومبیل های مسابقه است همچنین آج تایر نیز از کopolymerهای پلی بوتادیان می باشد، ساخت کفش، تسمه و نوار نقاله، اسفنج های لاستیکی، شیلنگ و واشر، توپ گلف.

نمونه ای از محصولات تولید شده با لاستیک بوتادیان BR







منبع :

[www.polypedia.ir](http://www.polypedia.ir)

[www.polymer87.blogfa.com](http://www.polymer87.blogfa.com)