

بررسی همگرایی رفتار رئولوژیکی آمیزه‌های لاستیکی بر پایه SBR/NR نتیجه‌های به دست آمده از ATR - FTIR

سعید تقوایی، حامد اقبال زاده فرد* و احمدرضا زمانی فریزه‌ندی

دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد واحد تهران شمال

دریافت: اسفند 1389 : پذیرش: فروردین 1390

چکیده: در این پژوهش، آنالیز آمیزه‌های لاستیکی بر پایه NR/SBR با استفاده از تکنیک طیف سنجی ATR-FTIR (Attenuated Total Internal Reflection Fourier Transform Infrared) انجام گرفته است. با استفاده از شدت پیک‌های شاخص برگرفته از نمونه‌های لاستیکی پیرولیز شده در طیف ATR-FTIR مدلی بر اساس تغییر در شدت پیک‌های مذکور با تغییر در نسبت NR/SBR در آمیزه استخراج شد. صحت و دقت مدل ارایه شده بر اساس آمیزه‌های مرجع مورد آزمون قرار گرفت که نتایج مناسبی را در بر داشت. همچنین بر اساس ویژگی‌ها رئولوژیکی، مدل تعاملی سه گانه، بین ترکیب درصد الاستومر در آمیزه‌ها، شاخص‌های برگرفته از طیف ATR - FTIR و ویژگی‌ها رئولوژیکی و کششی استخراج گردید. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که ارتباط معنی داری بین ویژگی‌ها رئولوژیکی و شاخص‌های برگرفته از طیف ATR-FTIR آمیزه‌ها وجود دارد.

کلمات کلیدی: ویژگی‌ها رئولوژی، ATR-FTIR NR/SBR، آمیزه‌های لاستیکی.

با استفاده از طیف سنجی IR افزایش یافته است. [1]
در اکثر مصنوعات لاستیکی به کار گرفته شده در خودرو و سایر وسایل از کائوچوی طبیعی (NR)، استایرن - (SBR) (BR)
پایه اصلی الاستومری استفاده می‌شود [2] آنالیز کمی آمیزه‌های لاستیکی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. برخی از انواع روش‌هایی که برای شناسایی آمیزه‌های پلیمری مورد استفاده قرار

طیف سنجی IR از جمله روش‌هایی است که از ده‌ها سال پیش به عنوان یک ابزار ساده و کم‌هزینه و همچنین بسیار مهم برای شناسایی ساختار و فرایندهای شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گرفته و هم‌اکنون نیز استفاده می‌شود. نحوه طیف‌گیری از آمیزه‌های لاستیکی در IR بر پایه تئوری انعکاس نور تابانیده شده از سطح مواد استوار است. امروزه شناسایی پلیمرهای تجاری

مواد و تجهیزات

NR پایه 20 ساخت شرکت Thaihua کشور تایلند، SBR شرکت پتروشیمی بندر امام کشور ایران، گوگرد معمولی به عنوان عامل ایجاد اتصالات عرضی از شرکت تسداک ایران، اکسید روی ساخت شرکت شکوهیه ایران، آنتی اکسیدانت HB ساخت کشور چین، اسید استتاریک به عنوان فعال کننده پخت از شرکت Acid Lanxess Chem CBS OBTS از شرکت Lanxess بلژیک، دوده گرید N-375 ساخت شرکت دوده پارس ایران، ضد IPPD ساخت شرکت Nacil هند، روغن آروماتیک از شرکت بهران ایران، Riowax از شرکت رز پلیمر ایران (1 میل دو غلظتی نیم صنعتی مدل 6-SYM ساخت کشور تایوان (2 Moving Die Rheometer) 600 MDR) شرکت HIWA ساخت شرکت HIWA کشور ایران (3 دستگاه پرس هیدرولیکی آزمایشگاهی مدل PTP60 (4 دستگاه کشش یونیورسال 5KN-M350 ساخت شرکت Testometric کشور انگلستان

روش ساخت آمیزه های لاستیکی

آمیزه های لاستیکی مورد استفاده با کد های S_{13} S_1 ترکیب درصد و فرمولاسیون مشخص شده طبق جدول 1 زیر ساخته شده اند.

SBR NR 100 - 0 phr در آمیزه ها متغیر می باشند. نمونه ها در آزمایشگاه و به وسیله ی یک دستگاه مخلوط کن داخلی میل دو غلظتی با کنترل دقیق دما، زمان اختلاط و تعداد پرش های یکسان مخلوط شدند. گستره دمایی برای فرایند اختلاط 70 - 75 درجه سانتیگراد بود. کنترل زمان برای مراحل متفاوت به صورت زیر می باشد.

- 1- SBR NR - 10 دقیقه
- 2- افزودن پرکننده (دوده) - 10 دقیقه
- 3- () - 10 دقیقه
- 4- افزودن روغن آروماتیک - 15 دقیقه
- 5- () - 15 دقیقه

آمیزه به ضخامت 1 سانتی متر با افزودن فاصله بین دو میل از روی میل جدا شده و برای کامل شدن فرایند اختلاط آمیزه های

می گیرند شامل، طیف سنجی زیر قرمز (FTIR)، آنالیز حرارتی (TGA)، شناسایی به روش های گرماسنجی (DSC) و پیرولیز کروماتوگرافی گازی / طیف سنجی جرمی (PY/GC/MS) می باشند [3]. مجموعه کاملی از انواع روش های شناسایی به وسیله ی C. G. Smith و همکارانش در سال 1991 رسیده است. [4]

طیف سنجی FT-IR اغلب برای شناسایی کیفی آمیزه های پلیمری مورد استفاده قرار می گیرد [5-8] Shield Ghebremeskel [9 10] از این روش برای شناسایی ترکیب پلیمری استایرن بوتادی ان (SBR)، نیتریل - (NBR) پلی (وینیل کلراید) (PVC) استفاده کردند. همچنین S. R. Shield 2002 آنالیز آمیزه لاستیکی بر پایه SBR/NBR استفاده در آج تایر را به وسیله ی طیف سنجی زیر قرمز نزدیک (>2000 cm⁻¹) (<4000 cm⁻¹) [11].

2004 آنالیز آمیزه بر پایه NR/SBR با فرمولاسیون مشخص به وسیله ی روش FTIR DTG [13] 2005 نحوه آنالیز پلیمرها به وسیله روش طیف سنجی ATR-FTIR ارائه گردید [14] یک سال بعد شناسایی آمیزه لاستیکی NR/SBR Pyrolysis-FTIR TGA [15].

2007 FTIR به عنوان روشی برای شناسایی لاستیک آکریلونیتریل بوتادی ان مورد استفاده قرار گرفت [16] همچنین ATR-FTIR و آزمون های مکانیکی برای شناسایی برخی از آمیزه های پلیمری میکروساختار استفاده شد [17]

ای از روشهای شناسایی برای آمیزه لاستیکی NR/BR/SBR در همین سال مورد استفاده قرار گرفت [18].

آمیزه های لاستیکی با فرمولاسیون مشخص به وسیله ی تکنیک ATR-FTIR مورد شناسایی قرار گرفته است و همگرایی بین نتیجه ها به دست آمده از شاخص های به دست آمده از این طیف ها با ویژگی ها رئولوژیکی و کششی آمیزه ها مورد ارزیابی قرار گرفته است. این همگرایی با ویژگی های رئولوژیکی آمیزه های لاستیکی بسیار مناسب و معنی دار هستند. اما با ویژگی های کششی آمیزه ها بدون تعریف هستند.

Phr S_{13} S_1 فرمولاسیون آمیزه های لاستیکی برای آمیزه های S_1 S_{13}

sample	NR	SBR	CN375	Aromatic oil	ZnO	Stearic Acid	HB	IPPD	Riowax	S	CBS	OTBs
S1	0	100	50	10	4	2	1	1/5	2	1/5	0/375	0/375
S2	10	90	50	10	4	2	1	1/5	2	1/5	0/375	0/375
S3	20	80	50	10	4	2	1	1/5	2	1/5	0/375	0/375
S4	30	70	50	10	4	2	1	1/5	2	1/5	0/375	0/375
S5	40	60	50	10	4	2	1	1/5	2	1/5	0/375	0/375
S6	50	50	50	10	4	2	1	1/5	2	1/5	0/375	0/375
S7	60	40	50	10	4	2	1	1/5	2	1/5	0/375	0/375
S8	70	30	50	10	4	2	1	1/5	2	1/5	0/375	0/375
S9	80	20	50	10	4	2	1	1/5	2	1/5	0/375	0/375
S10	90	10	50	10	4	2	1	1/5	2	1/5	0/375	0/375
S11	100	0	50	10	4	2	1	1/5	2	1/5	0/375	0/375
S12	55	45	50	10	4	2	1	1/5	2	1/5	0/375	0/375
S13	75	25	50	10	4	2	1	1/5	2	1/5	0/375	0/375

که عبارت است از نسبت جذب NR 1376 cm^{-1} SBR 697 cm^{-1} بر حسب ترکیب درصد NR/SBR بهترین نتیجه ها را بر مبنای مقدار R^2 و میزان همگرایی نشان می دهد. (1)

1 همگرایی بین شاخص تعریف شده و ترکیب درصد الاستومر از معادله نمایی $y = 0.4597e^{0.1708x}$ که در آن X NR/SBR Y شاخص جذبی نرمال شده می باشد، پیروی می کند.

$$1 \text{ مقادیر } A'_{\text{SBR } 697} \text{ و } A'_{\text{NR } 1376}$$

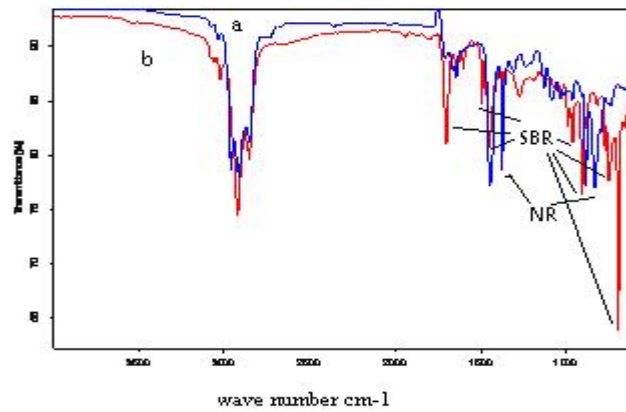
$$A'_{697} = A_{\text{SBR}697} (S_2 \dots S_{10}) / A_{\text{SBR}697} (S_1)$$

$$A'_{1376} = A_{\text{NR}1376} (S_2 \dots S_{10}) / A_{\text{NR}1376} (S_{11})$$

نتیجه های به دست آمده از طیف های *ATR-FTIR* طیف گیری از آمیزه های لاستیکی پیرولیز شده مطابق با ASTM D 3677 انجام پذیرفت. شکل 1 طیف *ATR-FTIR*

آمیزه لاستیکی پیرولیز شده را بر پایه NR SBR (100%) که به عنوان پایه پلیمری مورد استفاده قرار گرفته اند را نشان می دهد. با مقایسه این دو طیف همان طور که در جدول 2 نشان داده شده است می توان پیک های شاخص و محل جذب هر یک از الاستومرها و همچنین گروه های عاملی مربوط به هر

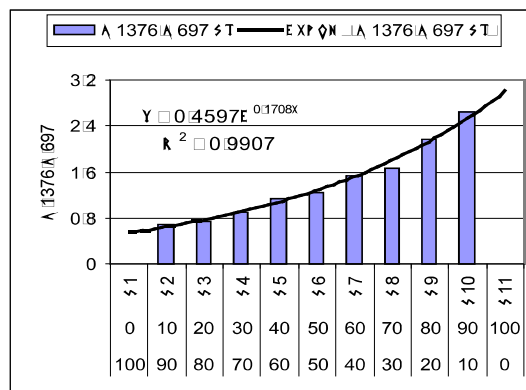
در اعداد موجی متفاوت در مقابل NR/SBR آمیزه های لاستیکی، مدل های متعددی با ضرایب همگرایی (R^2) به دست آمد. از میان تمامی مدل های $A'_{\text{NR}1376} / A'_{\text{SBR}697}$



شکل 1 طیف ATR-FTIR برای نمونه های لاستیکی پیرولیز شده (a) NR (b) SBR

2 پیک های شاخص و گروه های عاملی NR SBR در طیف ATR – FTIR

SBR	697, 753, 777 cm^{-1}	Aromatic – H
	992, 907, 965 cm^{-1}	Ph – CH
	1496, 1604 cm^{-1}	Aromatic C=C
NR>>SBR	887 cm^{-1}	C=C-H Alkens
	1376 cm^{-1}	C – CH ₃ Alkans



1 ATR – FTIR بر حسب درصد ترکیب NR/SBR

ویژگی ها کششی و رئولوژیکی آمیزه های ساخته شده به ترتیب با توجه به استاندارد 412 ASTM D 5289 ASTM D 4 و ویژگی های به دست آمده از نمودارهای 5 ویژگی ها کششی این آمیزه ها را نشان

به منظور بررسی میزان صحت مدل به دست آمده دو آمیزه S_{12} و S_{13} به عنوان آمیزه های مرجع و با شرایط یکسان تهیه و پس از پیرولیز مورد سنجش مدل به دست آمده قرار گرفت که نتیجه 3

بررسی همگرایی بین ویژگی ها رئولوژیکی و مکانیکی آمیزه ها با شاخص های جذبی به دست آمده از طیف *ATR-FTIR* می دهد.

3 مقادیر محاسبه شده برای بررسی صحت مدل به دست آمده

sample	واقعی NR/SBR	A1376/A697 st	NR/SBR
S_{12}	55/45	1/3955	55/10 / 44/90
S_{13}	75/25	2/0721	78/15 / 21/85

4 نتیجه های به دست آمده از ویژگی های رئولوژیکی آمیزه های لاستیکی S1-S13

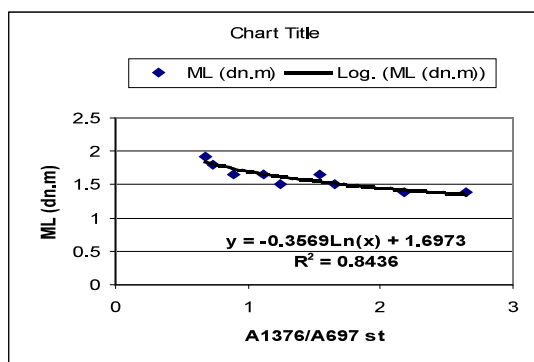
sample	ML (dn.m)	T°C 10 (Min)	T°C 50 (Min)	T°C 90 (min)	T"S2 (min)	CRI (90,2)
S1	1/793	3/28	7/12	14.59	5/48	10/877
S2	1/931	3/54	8/05	15/24	6/57	11/829
S3	1/793	3/49	7/40	15/01	6/00	11/087
S4	1/655	3/31	7/03	14/10	6/04	12/337
S5	1/655	3/19	6/35	12/55	5/28	13/427
S6	1/517	3/07	6/12	12/17	5/10	14/042
S7	1/655	2/53	5/10	10/15	4/15	16/688
S8	1/517	2/45	5/15	11/02	4/20	14/894
S9	1/379	2/40	4/27	8/14	3/49	22/640
S10	1/379	2/21	4/03	7/24	3/22	24/751
S11	1/242	2/01	3/26	6/14	2/53	29/865
S12	2/06	2/35	5/18	10/53	3/52	14/240
S13	2/07	2/51	5/16	10/26	4/12	16/160

5 نتایج به دست آمده از ویژگی های کششی آمیزه های لاستیکی S1-S13

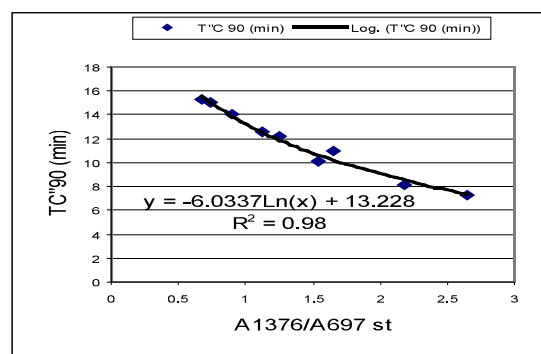
sample	Stress (n/mm ²)	Strain (%)	Elongation (mm)	stress 100 (n/mm ²)	stress 300 (n/mm ²)
S1	12/558	586/951	391/496	1/667	5/297
S2	11/096	602/504	401/87	1/218	4/496
S3	10/616	532/496	335/175	1/670	5/148
S4	13/667	712/436	475/195	1/420	4/353
S5	11/672	546/117	364/260	1/680	5/317
S6	10/089	584/871	390/109	0/988	3/836
S7	8/861	488/445	325/793	1/416	4/582
S8	10/615	532/878	355/430	1/378	4/685
S9	9/211	518/106	345/577	1/246	4/208
S10	9/66	524/169	349/621	1/299	4/239
S11	10/425	505/996	377/500	1/416	4/963
S12	13/078	486/338	324/388	2/074	6/793
S13	12/572	603/189	402/327	1/428	4/65

مشابه رفتار پخت آمیزه با افزایش میزان NR کاهش محسوس را نشان می‌دهد. با بررسی های انجام گرفته مشخص گردید که ویژگی ها کششی آمیزه های لاستیکی میزان همگرایی مناسبی با شاخص جذبی نرمال شده به دست آمده از طیف های ATR- FTIR (6).

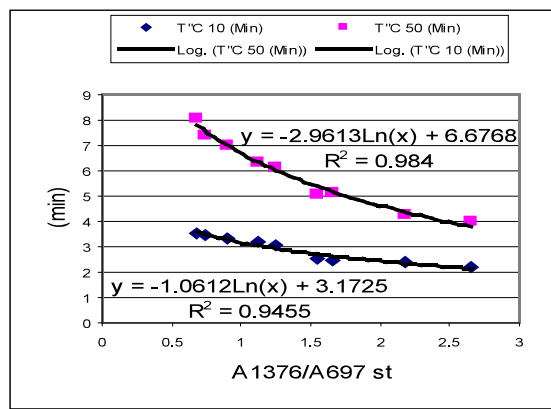
6 2 ML, T_C90, T_C50, T_C10 را با شاخص های جذبی نرمال شده به دست آمده از طیف ATR-FTIR آمیزه ها را نشان می‌دهد. نتیجه ها نشان می دهند که زمان پخت آمیزه با افزایش میزان NR در آمیزه کاهش می‌یابد. زمان برستگی (T_{S2}) ML نیز



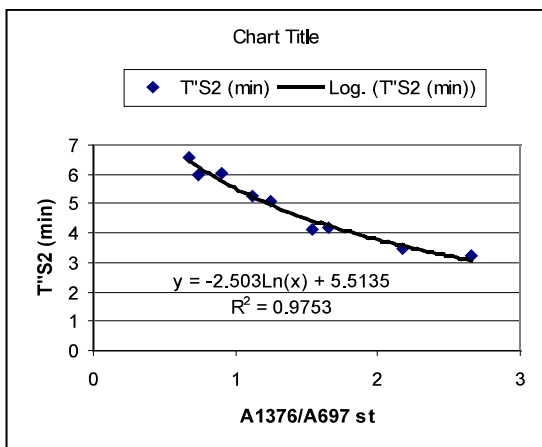
نمودار 3 همگرایی بین ML با شاخص جذبی نرمال شده



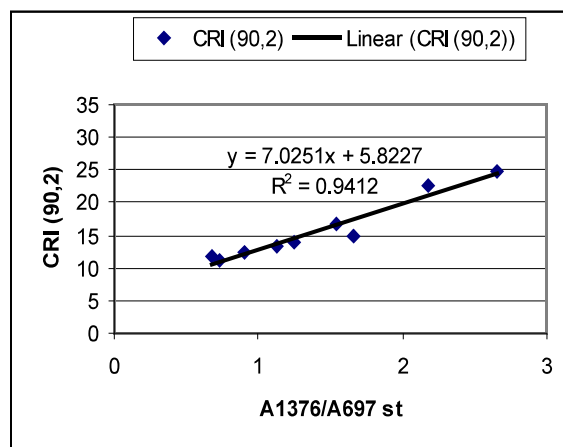
2 همگرایی بین T_C90 با شاخص جذبی نرمال شده



4 همگرایی بین T_{C50} با شاخص جذبی نرمال



نمودار 6 همگرایی بین $T''S2$ با شاخص جذبی نرمال شده



5 همگرایی بین CRI و شاخص جذبی نرمال شده

6 نتایج همگرایی ویژگی های کششی در مقابل شاخص جذبی به دست آمده از

طیف های ATR-FTIR

ویژگی های مکانیکی	R^2
Stress (n/mm ²)	0/360
Stress 100 (n/mm ²)	0/074
Stress 300 (n/mm ²)	0/153
Strain (%)	0/284
Elongation (mm)	0/203

7 نتیجه های به دست آمده برای بررسی صحت مدل های همگرایی رئولوژیکی با شاخص جذبی به دست آمده از

طیف های ATR-FTIR

sample	ML (dn.m)	T°C 10 (Min)	T°C 50 (Min)	T°C 90 (min)	T"S2 (min)	CRI
نتیجه های واقعی						
S12	2/06	2/35	5/18	10/53	3/52	14/24
S13	2/07	2/51	5/16	10/26	4/12	16/16
نتیجه های به دست آمده از مدل ها						
S12	1/58	2/82	5/69	11/22	4/68	15/06
S13	1/44	2/40	4/52	8/83	3/69	19/90

Polym. Sci. vol 88, 1653, 2003.

[11] Shield, S. R., Ghebremeskel, G. N; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 88, 1653–1658, 2003.

[12] Smith C. G., Nyquist, R. A., Smith P. B., Pasztor A. J., Martin Jr., Martin, S. J; Analytical Chemistry, Vol. 63, No. 12, 1991.

[13] Dutra R. C. L., Diniz M. F., Ribeiro A. P., Lourenço V. L., Cassu S. N., M. F. P. Azevedo; Ciência e Tecnologia, vol 14, n° 5, p. 334-338, 2004.

[14] Application Note – 0603, MIRacle ATR, Product Data Sheet, PIKE Technologies, 2005.

[15] Fernandez-Berridi, M.J., Gonz´alez, N., Mugica, A., Bernicot. C; Thermochemica Acta vol 444, 65–70, 2006.

[16] Chakraborty, S., bandyopadhyay, S., Ameta, R., Mukhopadhyay, R., Deuri, A. S; Polymer Testing Vol. 26, 38 – 41, 2007.

[17] Moldovan, Z., Ionescu, F., Vasilescu, I., Litescu, S., Rado, G. L; Analele Universit tii din Bucuresti-Chimie, Anul XVI (serie nou), vol. I, 49-57, 2007.

[18] Lee, Y. S., Lee, W., Cho, S., Kim, I., Ha, C; J. Anal. Appl. Pyrolysis Vol.78, 85–94, 2007.

[1] Lee, Y.S., Lee, W.-K., Cho, S.-G., Kim, I., Ha, C.-S. J; Anal. Appl. Pyrolysis; vol 78, 85–94, 2007

[2] MacKillop, D.A; Anal. Chem, vol 40, 607–9, 1968.

[3] Zhengchun, Y., Guoliang, F., Yu, M., Cairong G., Haihong X; American Laboratory, vol 40, num 11, 2008 .

[4] Ghilarducci, A; Cerveny, S; Salva, H; Matteo, C. L; Marzocca, A. J; elastomer and plastics KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe vol 54, 382-386, 2001.

[5] Shivakumar, E., Das, C.K., Pandey, K.N., Alam, S., Mathur, G.N; Macromol. Res, vol 1, 81, 2005.

[6] Coleman, M.M., Painter, P.C; Journal of Applied Polymer Science, vol. 8, 69–101, 1986.

[7] Painter, P.C., Coleman, M.M., Koenig, J.L; John Wiley & Son Inc., New York, 1982.

[8] Coleman M.M., Painter P.C; Appl. Spect. 255, 1984.

[9] Ghebremeskel, G.N., Shield, S.R; Rubber World, vol 26, 227, 2003.

[10] Shield, S.R; Ghebremeskel, G.N; J. Appl.

Correlation study of rheological behaviour in rubber compound based on NR/SBR with ATR-FTIR data

S. Taghvaei*, H. Eghbal Zadeh and A. R. Zamani

Department of chemistry, Islamic Azad University North Tehran Branch, Tehran, Iran

Received: March 2011, Revised: March 2011, Accepted: April 2011

Abstract: In this research work the analysis of rubber compound based on NR/SBR was performed by FTIR-ATR technique. Using some special peaks appearing in ATR-FTIR spectrum of pyrolysed rubber compound a model was concluded using NR/SBR ratio. The accuracy and precision of models were tested in presence of blank compounds. A triple correlation between rheological properties, NR/SBR ratio and selected absorption from ATR-FTIR spectrum was defined. The data showed that there was a suitable correlation between rheological properties and selected absorption of ATR-FTIR spectrum in rubber compounds.

Keywords: Rheological properties, NR/SBR, ATR-FTIR, Rubber compounds.