

واژه‌های کلیدی:

لاستیک سبز
لاستیک استایرن-بوتادین
روش محلولی
پلیمری شدن زنده

لاستیک سبز؛ استایرن-بوتادین محلولی

محمد رضا جوزق کار، فرشید ضیائی*، مهرداد جلیلیان
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه علوم، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

چکیده ...

در دهه‌های اخیر، لاستیک سبز به دلیل خواص برتر به مرور جایگزین لاستیک‌های مرسوم شده است. مهم‌ترین دلیل برای تغییر رویکرد صنعت لاستیک، ذخیره انرژی، کاهش مصرف سوخت و صدا، کاهش رهایش CO_2 و افزایش طول عمر لاستیک است. در میان لاستیک‌های سنتزی، لاستیک استایرن-بوتادین بیشترین مصرف را به خود اختصاص داده است. تاکنون اصلاحات فراوانی بر روی الاستومر SBR به منظور بهبود خواص و سنتز لاستیک سبز انجام گرفته است. از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به جایگزینی روش محلولی به جای امولسیون اشاره کرد. سنتز لاستیک استایرن-بوتادین به روش محلولی توسط پلیمری شدن زنده، عمدتاً در حلال‌های هیدروکربنی و با استفاده از آغازگرهای آلی-فلزی انجام می‌شود. در این سامانه‌ها علاوه بر امکان کنترل ساختار پلیمر، وزن مولکولی و توزیع آن، می‌توان لاستیک‌هایی با خواص ویژه همراه با گروه‌های عاملی مشخص، سنتز کرد. هدف از این مقاله، مروری بر لاستیک استایرن-بوتادین با تمرکز بر روش محلولی آن (لاستیک سبز) است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

f.ziaee@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

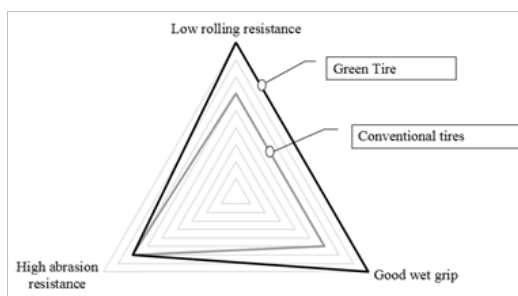
یکی از پرمصرف‌ترین لاستیک‌های سنتزی، لاستیک استایرن-بوتادین (SBR) است که از کوپلیمرکردن منومرهای بوتادین و استایرن با نسبت تقریبی ۳ به ۱ به دست می‌آید [۱]. سهولت دستیابی به این لاستیک و برتری برخی خواص آن نسبت به لاستیک طبیعی، موجب افزایش تمایل صنایع لاستیک به آن شده است. امروزه SBR به میزان ۳۷٪ بخش اعظمی از ظرفیت لاستیک‌های سنتزی را به خود اختصاص داده است که بیش‌ترین ظرفیت تولید آن مربوط به SBR امولسیون (ESBR) است. با این وجود فقدان برخی از خواص در SBR سنتز شده به این روش، موجب رشد چشمگیر SBR سنتز شده به روش محلولی (SSBR) در دهه اخیر شده است. طبق گزارش‌ها، سهم تولید SSBR در سال ۲۰۱۸، ۳۷٪ نسبت به سال ۲۰۱۴ رشد داشته است. آسیا با ۵۵٪، بیش‌ترین سهم را در این زمینه نسبت به قاره‌های دیگر داشته است. مهم‌ترین تولیدکنندگان SSBR در آسیا، چین، ژاپن، کره جنوبی و هند هستند [۲ و ۳].

الاستومرهای SBR کاربردهای مختلفی از جمله چسب‌های پایه حلالی، چسب‌های تحت فشار، عایق‌ها، اصلاح‌کننده آسفالت، کفش‌ها، پوشش کف فرش و صنایع لاستیک دارد. با این وجود، عمده مصرف‌الاستومرهای SBR در صنعت لاستیک (۷۰٪) است. بنابراین، خواص این الاستومر به شدت وابسته به رویکرد این صنعت است [۴]. تمایل این صنعت برای

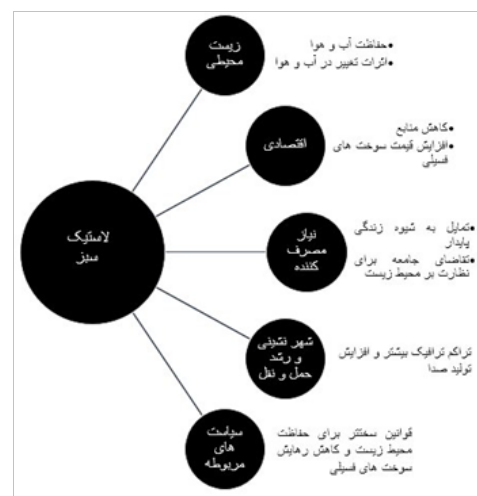
ساخت لاستیک‌های سبز که دارای خواص زیست‌محیطی، اقتصادی، طول عمر بالا، کاهش سوخت و رهایش CO_2 و ... باشد، موجب سنتز الاستومرهای SSBR شده است (شکل ۱). این ویژگی‌ها به دلیل مقاومت غلتکی پایین‌تر و چنگ‌زنی بهتر به سطح خیس در لاستیک‌های سبز نسبت به لاستیک‌های مرسوم است (شکل ۲). لذا با توجه به اهمیت روز افزون لاستیک سبز، هدف از این مقاله مروری کوتاه بر لاستیک SBR با تاکید بر روش محلولی آن (لاستیک سبز) است. بنابراین پس از ارائه روش‌های تولید موجود و مقایسه آن، به بررسی ساختار و کامپوزیت‌های لاستیک سبز پرداخته می‌شود.

۲ انواع روش‌های تولید SBR

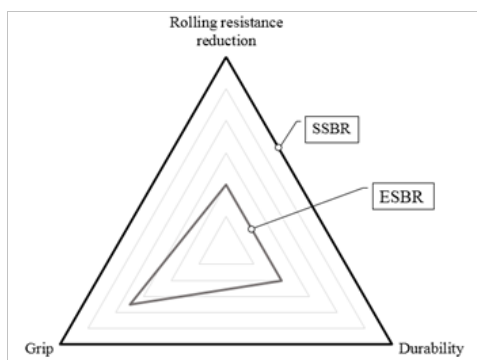
از دیدگاه صنعتی، لاستیک SBR به دو روش امولسیون و محلولی تهیه می‌شود. فرایند امولسیون که پلیمرشدن در آن به روش رادیکال آزاد انجام می‌شود، به دو صورت سرد و گرم است. پلیمرشدن در دمای ۵ تا ۱۰°C، فرایند سرد نامیده می‌شود. فرایند امولسیون گرم در دمای حدود ۵۰°C انجام می‌شود. در فرایند امولسیون گرم از آغازگرهای پتاسیم دی‌سولفات یا پتاسیم پرسولفات و در فرایند امولسیون سرد از آغازگرهای اکسایش-کاهش مانند پارا-متان هیدروپروکسید/سولفات آهن استفاده می‌شود که فعالیت بیشتری دارد و در دماهای پایین، وزن مولکولی بالاتری را مهیا می‌کند. در فرایند امولسیون گرم درجه تبدیل تا حدود ۷۰٪ می‌رسد که موجب ایجاد شاخه‌های بیش‌تر در زنجیر پلیمری می‌شود. فرایند امولسیون سرد، مقاومت سایشی و خواص دینامیکی بهتری را نتیجه می‌دهد [۶ و ۷]. عدم کنترل بر واکنش‌های انتقال زنجیر و اختتام، موجب ایجاد خواص ضعیف‌تر



شکل ۲ مقایسه برخی خواص لاستیک سبز با لاستیک مرسوم [۵]



شکل ۱ دلایل گرایش به تولید لاستیک سبز در دهه‌های اخیر



شکل ۳ مقایسه برخی از خواص لاستیک SSBR و ESBR [۵]

و همچنین توزیع منومر در ساختار و... را نمی دهد. وزن مولکولی بسیار بالا باعث فرایندپذیری دشوار می شود. با اعمال عامل پیوندزنی می توان بر روی ساختار، شاخه ایجاد کرد و موجب بهبود فرایندپذیری SSBR شد. گزارش های متعددی در زمینه شاخه زنی به این روش انتشار یافته است. برای مثال استفاده از تراکلریدسیلیکون موجب ایجاد ساختار ستاره ای و چهارشانه ای روی SSBR می شود [۱۳ و ۱۴]. عباسیان و همکاران نیز با استفاده از ۲ و ۶ و ۶-تترامتیل-۱-پیریدینیلوکسی (TEMPO)، استایرن را به SSBR پیوند زدند [۱۵]. ویژگی های SSBR و ESBR در جدول ۱ آمده است.

SBR تولیدی به روش محلولی دارای خواص مقاومت فشاری بالاتر، حالت ارتجاعی بیشتر، مقاومت غلتکی بهتر، گرمایی تحت تنش کمتر و پسماند پایین تر نسبت به نوع امولسیون آن، است [۱۶]. افزایش درصد ۲ و ۱ وینیل در ساختار موجب افزایش میزان چنگ زنی به سطح خیس و افزایش دمای انتقال شیشه ای لاستیک خواهد شد. این خواص به ویژه در صنعت خودروسازی اهمیت ویژه ای دارد. علاوه بر این، بر اساس ضابطه شماره ۶۴A-۱۹ تصویب شده توسط اتحادیه اروپا، تنها لاستیک های حاوی برچسب کنترل کیفیت، از تولیدکنندگان خریداری می شود [۵]. این برچسب (شکل ۴) حاوی اطلاعاتی از ویژگی و مولفه های کیفی آن است که کیفیت آن با درجه های A تا G مشخص می شود. مولفه اول مقاومت غلتکی لاستیک است که روی مصرف سوخت اثر می گذارد. در واقع، کاهش ۶ درصد مقاومت غلتکی موجب کاهش ۱ درصدی مصرف سوخت می شود. مولفه دوم چنگ زنی به سطح خیس است که

نسبت به SBR تولیدی به روش محلولی می شود که در بخش های بعدی به آن اشاره خواهد شد.

در فرایند محلولی، استایرن و بوتادین به صورت تک فاز در حلال آلی قرار دارند. در این فرایند، پلیمری شدن به روش آنیونی به پیش می رود و از آغازگرهای آلی-فلزی استفاده می شود. به دلیل ماهیت زنده واکنش، اختتام تنها با افزودن خاتمه دهنده انتخابی (با توجه به خواص نهایی مد نظر) به زنجیرهای زنده پلیمری، انجام می گیرد [۸].

۳ مقایسه SSBR و ESBR

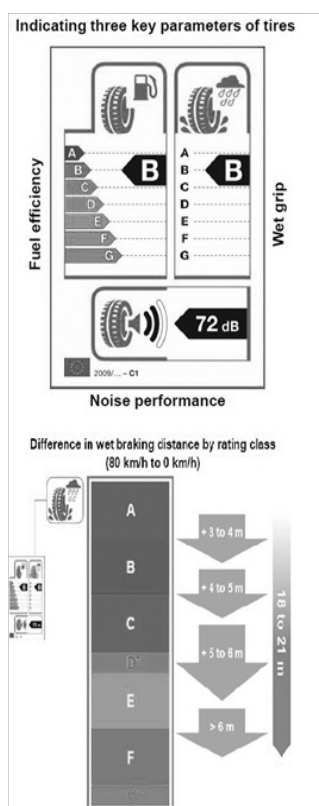
هالاسا و همکاران اثر ساختار لاستیک روی خواص آن را مورد بررسی قرار دارند. طبق گزارش آن ها، وزن مولکولی، توزیع وزن مولکولی، ترکیب درصد منومر، توزیع بخش ها و حضور شاخه در زنجیر، روی خواص نهایی لاستیک تأثیرگذار است [۹].

از ابتدای دهه ۱۹۹۰ تاکنون تولید ESBR کاهش ۵۵ تا ۶۵ درصدی داشته است و این به دلیل کاهش تقاضای صنایع خودرو و افزایش تقاضا برای تولید لاستیک سبز است. محققان در سال های اخیر دریافته اند که تولید SBR به روش محلولی، خواص بهتری را نسبت به روش امولسیونی می دهد (شکل ۳). در واقع کوپلیمر کردن استایرن-بوتادین به روش محلولی موجب کنترل بهتر روی ریزساختار پلیمر و در نتیجه خواص محصول می شود [۱۰]. این روش علاوه بر اصلاح ساختار پلیمر روی سرعت ورود منومر به زنجیر نیز کنترل دارد. برای مثال، درصد وینیل در ساختار، در روش امولسیونی حدود ۱۵ تا ۲۰ درصد است؛ این درحالیست که در روش محلولی امکان ایجاد این ساختار تا ۸۰٪ نیز وجود دارد. علاوه بر این توزیع استایرن در بوتادین نیز قابل کنترل است و از ساختار اتفاقی تا ساختار بلوکی امکان سنتز دارند [۱۱ و ۱۲].

در فرایند محلولی امکان تولید محدوده وسیعی از اوزان مولکولی کنترل شده از الیگومرها تا پلیمرهای با وزن مولکولی بسیار بالا وجود دارد. همچنین می توان پلیمرهای با توزیع پراکندگی بسیار باریک سنتز کرد. این در حالیست که به دلیل سرعت بالاتر فرایند رادیکالی نسبت به آنیونی، ساختار پلیمرهای امولسیونی پیچیده تر است و به شرایط واکنش چندان حساس نیست. این سرعت بالا، امکان کنترل روی وزن مولکولی، توزیع آن

جدول ویژگی‌های SBR تولیدی به روش امولسیون و محلولی [۱۷ و ۱۸]

ESBR	SSBR	
پلیمر شدن امولسیونی	پلیمر شدن محلولی در حلال‌های هیدروکربنی	روش پلیمر شدن
رادیکالی	آنیونی	نوع واکنش پلیمر شدن
سامانهاکسایش-کاهش	کاتالیزورهای آنیونی مختلف/آغازگر، عموماً نرمال بوتیل لیتیوم	کاتالیزور/آغازگر
۶۰-۷۵	۹۵-۹۹	درصد تبدیل (%)
۲۰-۳۰	۳۰-۶۰	ظرفیت خط محفظه واکنش (هزار تن/سال)
میکروساختار پلیمر		
۲۳-۴۰	۱۵-۴۰	میزان استایرن (%)
۱۵-۲۰ (ساختار متداول: ۱۸ درصد سیس، ۶۵ ترانس و ۱۷ درصد او۲ وینیل)	۷-۸۰	مقدار واحد او۲ وینیل (%)
آماری	قطعه ای یا آماری	ساختار پلیمر
≤۶	≤۰.۵	میزان اسید چرب
	کنترل شده	وزن مولکولی
پهن (بیش از ۳)	باریک، کنترل شده (۱ تا ۲.۵)	توزیع وزن مولکولی
استفاده از منومر سه عاملی (اسیدهای کربوکسیلیک غیر اشباع)	امکان‌پذیر در انتهای واکنش به عنوان شاخه یا گروه‌های عاملی انتهایی	اعمال گروه‌های عاملی
طویل	کوتاه	طول شاخه‌های جانبی



شکل ۴ نمونه برچسب مشخصات لاستیک اتحادیه اروپا [۵]

به بخش ایمنی مرتبط می‌شود و در نهایت مولفه سوم که مخصوصاً در اتحادیه اروپا مورد توجه است، میزان صدا است. علاوه بر کشورهای عضو اتحادیه اروپا، کشورهای آسیایی از جمله ژاپن و کره نیز در برچسب‌گذاری، پیشرو هستند. در چنین کشورهایی برچسب‌زنی با تمرکز بر دو مولفه مقاومت غلتکی و چنگ‌زنی به سطح خیس استوار است. شرکت‌های هانکوک، کومهو ونکسن از جمله شرکت‌های کره‌ای هستند که برچسب‌زنی به لاستیک را از الزامات خود برشمرده‌اند. این ویژگی نیز تنها با عاملدار کردن لاستیک به روش محلولی امکان‌پذیر است.

۴ شیمی فرایند SSBR

SSBR به‌طور مرسوم در محلول هیدروکربنی با آغازگرهای بوتیل‌لیتیوم تهیه می‌شود. کنش‌گاه‌ها در این فرایند می‌توانند لوله‌ای، بی‌دررو، گرم‌کن‌دار و ... باشند. فرایند می‌تواند به دو صورت پیوسته و ناپیوسته انجام گیرد. کنش‌گاه‌های ناپیوسته امکان کنترل بهتر روی خواص پلیمر نهایی و توزیع وزن مولکولی را فراهم می‌آورد.

توزیع یکنواخت به شکل کلوخه ایجاد می شود. حضور کلوخه ها فعالیت آغازگر را کاهش می دهند زیرا تعداد زنجیره های پلیمری، وابسته به تعداد آغازگرهای فعال است. علاوه بر این، خواص پلیمری، کم تر قابل پیش بینی است.

۴-۲ رشد

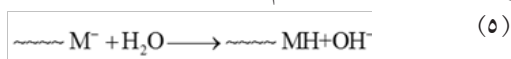
در فرایند آنیونی مرحله رشد بسیار آهسته تر از مرحله شروع است. شایان گفتن است، تعداد زنجیره های در حال رشد از طریق مقدار استوکیومتری آغازگر تعیین می شود. مرحله رشد همراه با آزادسازی حرارت ناشی از افزایش دمای واکنش تحت شرایط بی دررواست. گرچه فرایند رشد آهسته تر از شروع است، اما به اندازه ای سریع است که در دماهای بسیار پایین قادر به انجام باشد. واکنش رشد در زیر آمده است:



همان طور که گفته شد در مرحله رشد پلیمرشدن محلولی SBR، واکنش های اختتام و انتقال به زنجیر وجود ندارد و واکنش تا مصرف تمامی منومرها ادامه خواهد داشت. در این مرحله محلول شامل مخلوطی از کربانیون فعال همراه با یون لیتیوم مثبت است. همچنین زنجیره های پلیمری با افزایش منومرهای بیشتر می توانند رشد کنند، بنابراین پلیمرشدن محلولی آنیونی به عنوان پلیمرشدن زنده شناخته می شود.

۴-۳ اختتام

واکنش اختتام با افزودن عامل خاتمه دهنده به مخلوط واکنش انجام می شود. این خاتمه دهنده ها می توانند شامل اجزای قطبی از جمله آب یا مخلوطی از الکل ها باشند که به سرعت باعث اختتام زنجیره های در حال رشد می شوند. واکنش اختتام در زیر آمده است:



حضور هرگونه مولکول ناخالصی مانند اکسیژن، دی اکسیدکربن و آب می تواند منجر به اختتام یا انتقال زنجیرها به صورت ناخواسته شود، بنابراین مراقبت های ویژه ای در این فرایند باید صورت گیرد. همچنین محیط باید در اتمسفر نیتروژن یا آرگون باشد.

همان طور که بیان شد به دلیل ماهیت زنده واکنش، زنجیره های پلیمری تنها با اعمال غیرفعال کننده های واکنش از فعالیت ساقط می شوند. شایان گفتن است دمای بالای واکنش و حضور ناخالصی در سامانه می تواند موجب انجام واکنش های اختتام، قبل از حصول وزن مولکولی مد نظر شود. وزن مولکولی پلیمر با کنترل نسبت منومر به آغازگر کنترل می شود. محققان با استفاده از ترکیب آغازگرها شامل ترکیبات آلی-لیتوم، دی آمین-آلکیل اتر و سدیم آلکوکسید/فنوکسید، امکان انجام واکنش در دماهای بالاتر را فراهم کرده اند. انجام واکنش دردمای بالا موجب افزایش سرعت واکنش و سهولت در حذف حلال می شود.

مهم ترین مواد مورد استفاده در پلیمرشدن محلولی به روش آنیونی زنده، منومر، حلال، آغازگر، عامل توزیع کننده، گونه عامل دار، خاتمه دهنده و مواد خالص ساز است. منومرهای مورد استفاده در فرایند تولید SSBR، بوتادین و استایرن هستند که به دلیل حضور بازدارنده ها در آن ها (به دلیل عدم واکنش های خودبخودی)، باید قبل از مصرف، خالص شوند. هگزان و سیکلوهگزان متداول ترین حلال های استفاده شده در این فرایند هستند. به منظور توزیع استایرن در بوتادین از عامل توزیع کننده استفاده می شود. گونه عامل دار نیز برای عامل دار کردن زنجیرها برای واکنش با افزودنی ها و همچنین به منظور شاخه دار کردن مورد استفاده قرار می گیرد.

۴-۱ شروع

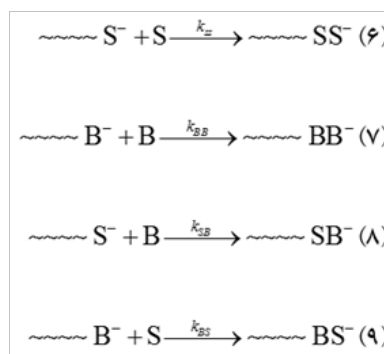
در واکنش شروع، کربانیون بار منفی همراه با یون لیتیوم بار مثبت تشکیل می شوند. فرایند رشد زنجیر پلیمری از طریق افزودن واحدهای منومری به کربانیون به پیش می رود. هنگامی که آغازگر به حلال اضافه می شود به صورت زوج یون باقی می ماند. این زوج یون ها به صورت تعادلی در حلال در طول واکنش قرار می گیرند. واکنش های شروع به صورت زیر است. Bu گروه بوتیل و M منومر (استایرن یا بوتادین) است.



نکته مهم، انحلال پذیری آغازگر در حلال است.

۴-۴ کوپلیمر شدن

واکنش های کوپلیمر شدن توسط معادلات زیر توصیف می شود.



دو واکنش اول به ترتیب جورپلیمر شدن استایرن و بوتادین را با ثوابت سرعت k_{SS} و k_{BB} نشان می دهد. واکنش های سوم و چهارم واکنش های ضربدری پلیمر شدن با ثوابت سینتیکی k_{SB} و k_{BS} است. در طول جورپلیمر شدن، استایرن بسیار سریع تر از بوتادین واکنش می دهد. با این وجود در کوپلیمر شدن، ابتدا در مخلوط پلیمری نمی شود. بخش زیادی از بوتادین در ابتدا به زنجیر کوپلیمر همراه با مقدار کمی از استایرن وارد می شود. تنها پس از مصرف تمامی بوتادین ها، استایرن به صورت قطعه های پلی استایرن حاضر می شود. حلال مورد استفاده برای کوپلیمر شدن اثر چشمگیری روی ثوابت سرعت دارد. برای کوپلیمر شدن استایرن-بوتادین در حلال سیکلو هگزان، نسبت فعالیت k_{BB}/k_{BS} تقریباً ۵۰ برابر k_{SS}/k_{SB} است. این امر منجر به کوپلیمر شدن با شرایط ارائه شده در بالا، می شود.

کوپلیمرهای قطعه ای و دو قطعه ای هنگامی که کوپلیمر شدن در غیاب عامل توزیع کننده انجام می گیرد، تشکیل می شوند. این کوپلیمر شدن ها کاملاً متفاوت با کوپلیمر شدن اتفاقی است. این ساختار شامل قطعه های پلی استایرن شیشه ای همراه با قطعه های پلی بوتادین لاستیکی است. گرچه این قطعه ها اساساً ناسازگار هستند؛ اما به صورت ناهمگون به یکدیگر پیوند زده شده اند. کوپلیمر حاصل دو دمای انتقال شیشه ای، مدول بالا، آبرفتگی کم، سختی بالا، اکستروژن خوب، مقاومت سایش بالا و نقطه شکست پایین دارد که در کاربردهای کفش، عایق های کابل و سیم، تسمه نقاله و شلنگ ها کاربرد داشته، مناسب صنایع لاستیک (عمده مصرف SBR) نیست. کوپلیمر خوب در این حوزه، کوپلیمر با توزیع اتفاقی استایرن و بوتادین است. همان طور که در

متن گفته شد، حلال نقش مهمی در ثوابت سینتیکی و توزیع هر منومر در زنجیر کوپلیمر دارد. در صنعت از حلال های هیدروکربنی در کنار عوامل توزیع کننده برای حصول کوپلیمر شدن اتفاقی استفاده می شود. از جمله عوامل توزیع کننده مورد استفاده در صنایع ترکیبات شامل اکسیژن از جمله اترها است [۱۹ و ۲۰].

۵ خواص و ساختار

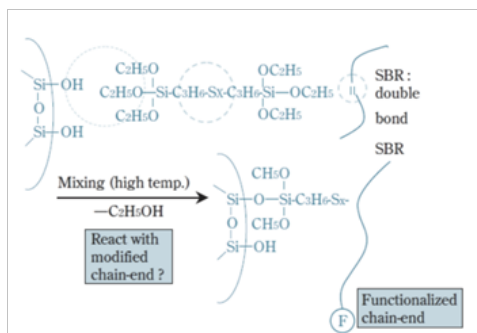
ساختار نهایی کوپلیمر تولیدی روی خواص پلیمر از جمله دمای انتقال شیشه ای تأثیرگذار است. علاوه بر این، ریزساختار پلیمر عمدتاً با مقدار وینیل آن شناسایی می شود که روی خواص مکانیکی لاستیک سبز اثر می گذارد. مقدار بیشتر استایرن منجر به افزایش مقاومت سایشی و فاکتور اتلاف که نشان دهنده بهبود چنگ زنی به سطح خیس است، می شود؛ این در حالی است که میزان بوتادین بیشتر خواص الاستیک را تحت الشعاع قرار می دهد. ویولا و همکاران نشان دادند که استفاده از اصلاح کننده تتراهیدروپیرانیل اتر موجب افزایش میزان ساختار ۱-۲ وینیل در مقایسه با اصلاح کننده های مرسوم ۲- متوکسی متیل تتراهیدروفوران و ۲- اتوکسی متیل-تتراهیدروفوران، می شود. همچنین توزیع استایرن در کوپلیمر شدن در این حالت به خصوص در دماهای بالاتر نسبت به تتراهیدروفوران ها بهتر می شود که از دیدگاه اقتصادی مورد توجه است [۲۱].

طبیعت زنده زنجیرهای پلیمری در پلیمر شدن محلولی آنیونی SBR منجر به ایجاد پیوند زنجیر پلیمری با پرکننده می شود. شکل ۵ حالت مختلف عامل دار شدن زنجیر پلیمری را نشان می دهد. به منظور بهبود پیوندزنی افزودنی ها به پلیمر، علاوه بر انتهای زنجیر، عامل دار کردن باید در سطح آن نیز صورت پذیرد.

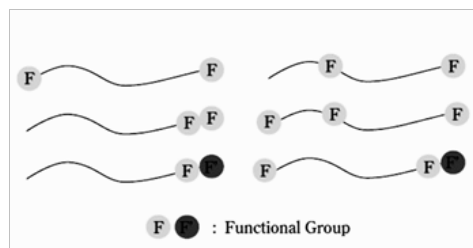
بر اساس گزارش منتشر شده از شرکت سومیتومو، اعمال سیلیکا به شاخه های SSBR موجب بهبود هم زمان دو ویژگی مقاومت غلتکی و چنگ زنی به سطح خیس می شود. طرح واره واکنش عامل دار کردن لاستیک سبز در شکل ۶ آمده است.

به منظور بهبود بازدهی پیوندزنی سیلیکا، محققان استفاده از آغازگر آمینواستایرن ۲- بوتیل لیتیوم را پیشنهاد کردند [۲۳].

هوگان و همکاران [۲۴] عامل دار کردن SSBR را با استفاده از هیدروکسیل های شامل گوگرد مانند ۲-متیل-۲-



شکل ۶ طرح واژه واکنش عامل دار کردن SSBR [۲۲]

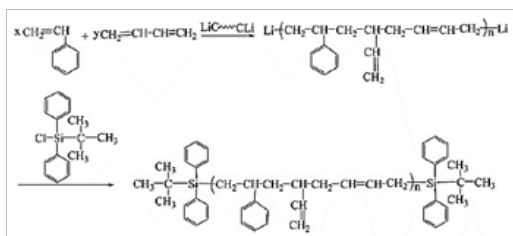


شکل ۵ حالات مختلف عامل دار کردن زنجیر پلیمری [۲۲]

در بخش ترد لاستیک پیشنهاد شد. کین و همکاران [۲۹] روشی نوین برای افزایش خواص لاستیک سبز پیشنهاد کردند. آن‌ها کوپلیمر SSBR با انتهای هیدروکسیل و ایزوسیانات متقارن به همراه پلی‌ال سنتز کردند. نتایج کار آن‌ها نشان داد که در قیاس با دیگر الاستومرهای سبز، این کوپلیمر مقاومت سایشی، مقاومت غلتکی و چنگ زنی به سطح خیس، به ترتیب ۶/۹۴، ۸/۶۹ و ۸/۱۳ درصد بیشتری دارد. حضور گروه عاملی بزرگ‌ترت-بوتیل کلرو دی فنیل سیلان، موجب کاهش اثر پایین و بهبود پراکنش پرکننده در ماتریس پلیمر می‌شود (شکل ۷). همچنین هنگامی که انتهای زنجیر به استایرن-ترت-بوتیل کلرو دی فنیل سیلان ختم شود پراکنش پرکننده بهتر از زمانی است که انتهای زنجیر به بوتادین-ترت-بوتیل کلرو دی فنیل سیلان ختم شود. بنابراین برای ترد لاستیک‌های سبز مناسب است [۳۰].

۶ کامپوزیت‌های SSBR

به منظور حفظ استحکام در لاستیک‌ها، الاستومرهای خام



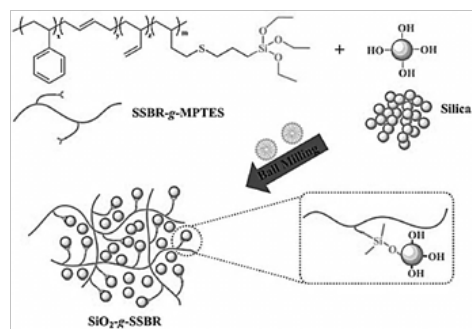
شکل ۷ سازوکار واکنش SSBR با ترت-بوتیل کلرو دی فنیل سیلان [۳۰]

تیازولین، ۲-بنزیل تیو-۲-تیازولین، ۲-دودسیل-۲-تیازولین و ۲-دی‌متیل آمینو-۲-تیازولین گزارش کردند. محصول نهایی اتلاف، پسماند و خستگی کمتر، چسبندگی مرطوب و فرایندپذیری بهتر نشان داد. محققان همچنین عامل دار کردن SSBR با پیرولیدین را روشی جذاب برای بهبود پیوندزنی لاستیک سبز با دوده عنوان کردند [۲۵]. سون و همکاران [۲۶] به منظور بهبود پراکنش سیلیکا در لاستیک سبز، از گروه‌های عاملی آمینی استفاده کردند. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد که نانوکامپوزیت حاصله دارای استحکام کششی، استحکام سایشی بالا و مقاومت غلتکی پایین است. چوی و همکاران [۲۷] نشان دادند که علاوه بر میزان استایرن و واحدهای اوا-۲-وینیل، درصد شبکه‌ای شدن نیز روی خواص چنگ زنی به سطح خیس و مقاومت غلتکی اثرگذار است. طبق پیشنهاد آن‌ها به منظور حصول میزان خوب هر دو ویژگی، مقدار استایرن، واحد اوا-۲-وینیل و درصد شبکه‌ای شدن به ترتیب باید در محدوده ۱۵-۱۸ درصد، ۵۰-۴۵ درصد و بالای $10^{-4} \times 1/5$ مول بر سانتی‌متر مکعب باشد.

اثر ساختار شیمیایی SSBR روی توزیع پرکننده و برهم کنش آن با لاستیک سبز توسط لوو و همکاران [۲۸] بررسی شد. بدین منظور، آن‌ها پیوندزنی سیلیکا به سه لاستیک SSBR اصلاح نشده، ستاره‌ای و اصلاح شده درون زنجیری توسط ۳-مرکاپتوپروپیونیک اسید، همچنین خواص آن‌ها را مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج نشان داد که میزان بهینه اصلاح کننده برای بیشینه پخش سیلیکا ۲/۱۴ درصد وزنی است. همچنین SSBR اصلاح شده به دلیل برهم کنش بهتر با سیلیکا به عنوان لاستیک سبز

اضافه و عملیات شروع شد (شکل ۸). نتایج نشان داد که کامپوزیت SSBR تهیه شده به این روش مقاومت غلتکی پایین تری (به میزان ۳۴/۲٪) نسبت به نمونه اصلاح نشده دارد. کامپوزیت مذکور همچنین دارای چنگ زنی به سطح خیس و استحکام کششی بالاتری نسبت به کامپوزیت SSBR اصلاح نشده بوده که برای کاربردهای لاستیک سبز بسیار مهم است.

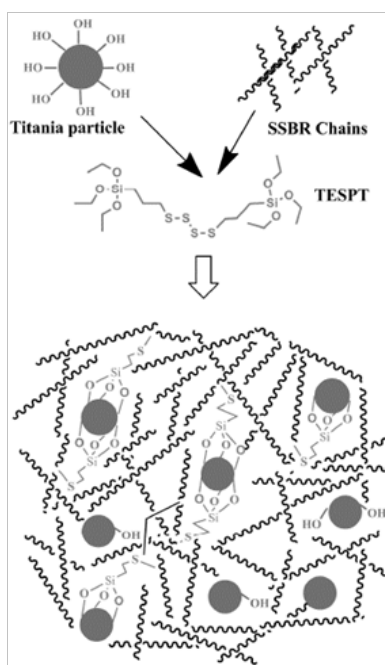
رامان و همکاران [۳۲] به وسیله کنترل غلظت و اندازه ذرات سیلیکای تهیه شده به روش سل-ژل خواص مکانیکی کامپوزیت SSBR-سیلیکا را بهبود دادند. در این کار از تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به عنوان پیش ماده سیلیکا استفاده شد. لاستیک سبز تقویت شده با سیلیکای تهیه شده به روش سل-ژل، نسبت به سیلیکاهای تجاری مرسوم، گرانروی مونی کم تری نسبت به لاستیک تقویت نشده نشان داد. گرانروی مونی کم تر به دلیل خواص رئولوژیکی خوب و سهولت در فرایندپذیری، بسیار مطلوب است (شکل ۹). با استفاده از این روش داس و همکاران [۳۳] نیز از نانوذرات تیتانیا برای تقویت لاستیک سبز SSBR به میزان بالا استفاده کردند (شکل ۱۰). استفاده از روش فوق منجر به افزایش برهم کنش



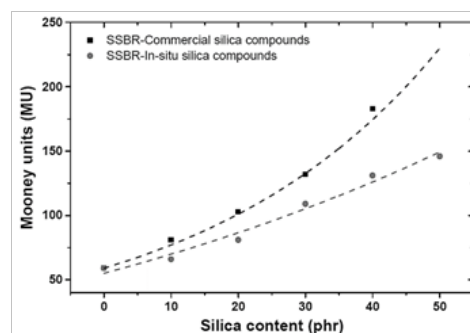
شکل ۸ طرح واژه پیوند زدن SSBR-۳-مرکاپتوپروپیل تری اتوکسی سیلان به سیلیکا به وسیله روش بال میل [۳۱]

باید ابتدا پخت و سپس با پرکننده های تقویت کننده ترکیب شوند. دوده و سیلیکا مرسوم ترین تقویت کننده های این صنعت هستند. به دلیل اینکه سطح سیلیکا با گروه های سیلانول آب دوست پوشش داده شده است، نسبت به دوده تمایل کم تری به پلیمرهای هیدروکربنی دارد. بنابراین به منظور بهبود پیوندزنی سیلیکا به پلیمر، محققین تحقیقات گسترده ای در خصوص عامل دار کردن پلیمر یا اصلاح سطح سیلیکا انجام داده اند.

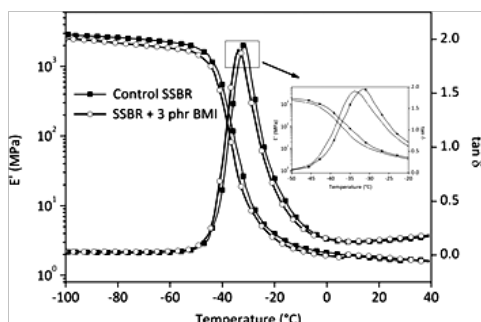
ژائو و همکاران [۳۱]. روشی ساده، سبز و با بازدهی بالا برای افزایش پراکنش سیلیکا درون SSBR پیوندزده شده با ۳-مرکاپتوپروپیل تری اتوکسی سیلان معرفی کردند. در این تحقیق، سیلیکا همراه با SSBR پیوندی به درون محفظه بال میل ریخته شد و پس از آن برای رقیق سازی سیلیکا به ۱۰٪ وزنی، سیکلو هگزان



شکل ۱۰ سازوکار واکنش تقویت SSBR با تیتانیای تهیه شده به روش سل-ژل [۳۳]



شکل ۹ اثر سیلیکاهای مختلف بر گرانروی مونی لاستیک سبز [۳۲]

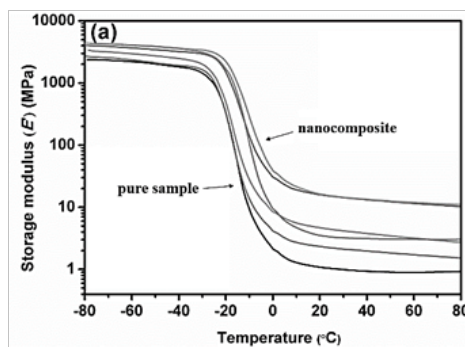


شکل ۱۳ مدول ذخیره و فاکتور اتلاف بر حسب دما برای SSBR و ولکانش نشده و SSBR پیوند زده شده با ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم بیس (تری-فلرومتیل سولفونیل) ایمید [۳۵]

و آب برای افزایش میزان گروه‌های هیدروکسیل نانولوله‌های کربنی چند دیواره استفاده شد. اثر هم‌افزایی سیلیکا و نانولوله‌های کربنی چند دیواره موجب افزایش چنگ زنی به سطح خیس و کاهش مقاومت غلتکی و همچنین کاهش چشمگیر پسماند حرارتی لاستیک شد. سوبرامانیام و همکاران [۳۵] نیز به منظور تقویت SSBR از نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم بیس (تری-فلرومتیل سولفونیل) ایمید (نانولوله‌های اصلاح شده با مایع یونی) بهره گرفتند. به دلیل ماهیت نرم‌نندگی مایع یونی، نانوکامپوزیت SSBR-نانولوله‌های کربنی اصلاح شده، خواص مکانیکی ضعیف نشان دادند (شکل ۱۲ و ۱۳).

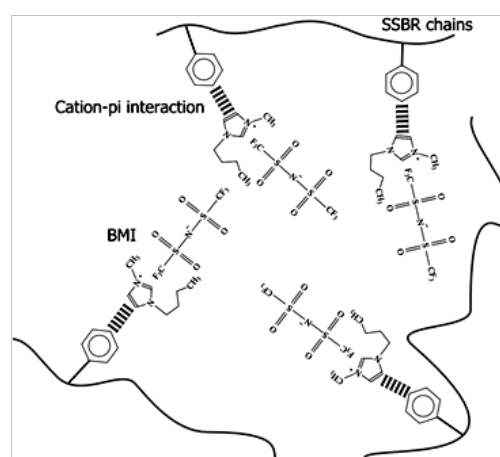
نتیجه‌گیری

امروزه به دلیل شرایط زیست‌محیطی و قوانین وضع شده، نیاز صنایع لاستیک به لاستیک سبز گسترش یافته است. در این میان، سنتز لاستیک استایرن-بوتادین به روش پلیمر شدن زنده در فاز محلولی توجهات را به سمت خود جلب کرده است. اهمیت بهبود خواص لاستیک سبز بر پایه SSBR، محققان را مجاب به انجام تحقیقات چشمگیر در زمینه‌های تغییر ریزساختار، عامل دار کردن و بهبود پراکنش تقویت‌کننده‌ها در ماتریس لاستیک کرده است. با توجه به روند روبه‌رشد این صنعت، پیش‌بینی می‌شود که تحقیقات در این حوزه در سال‌های پیش‌رو به خصوص در قاره آسیا دو چندان شود.



شکل ۱۱ اثر تیتانیای تهیه شده به روش سل-ژل بر مدول ذخیره SSBR [۳۳]

پرکننده-ماتریس و بهبود خواص مکانیکی شد. افزایش مدول ذخیره، جابجایی قله منحنی فاکتور اتلاف-دما به دماهای بالاتر و افزایش دمای انتقال شیشه‌ای نشان‌دهنده اثر تقویت‌کنندگی پرکننده به دلیل برهم‌کنش قوی آن با ماتریس است. شکل ۱۱ بهبود مدول ذخیره کامپوزیت مذکور را نشان می‌دهد. همان‌طور که نشان داده شده است حضور نانوذرات تیتانیا به میزان مختلف منجر به افزایش قابل توجه مدول ذخیره می‌شود. اخیراً از نانولوله‌های کربنی برای تقویت لاستیک سبز استفاده شده است. کونگ و همکارانش [۳۴] ترکیب نانوکامپوزیت‌های سیلیکا/نانولوله‌های کربنی چنددیواره را برای تقویت SSBR معرفی کردند. به منظور پیوند سیلیکا به نانولوله‌های کربنی چنددیواره، از نیترات هیدروژن



شکل ۱۲ طرح‌واره برهم‌کنش ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم بیس (تری-فلرومتیل سولفونیل) ایمید با SSBR [۳۵]

مراجع

1. Morton M., ed. Rubber Technology. Springer Science and Business Media, **2013**.
2. <https://www.grandviewresearch.com>
3. <http://www.rubberstudy.com>
4. Jasna V. C., and Ramesan M. T., Preparation, Characterization, Dielectric Properties and Solvent-Imbibing Behavior of Styrene-Butadiene Rubber/Zinc Sulfide Nanocomposites, *International Journal of Plastics Technology*, *22*, 217-233, **2018**.
5. Process Economics Program Report 64A, Solution Styrene-Butadiene Rubber, **2013**.
6. Zubov A., Pokorny J., and Kosek J., Styrene-Butadiene Rubber (SBR) Production by Emulsion Polymerization: Dynamic Modeling and Intensification of the Process, *Chemical Engineering Journal*, *207*, 414-420, **2012**.
7. Diez J., Bellas R., López J., Santoro G., Marco C., and Ellis G., Study of the Crosslink Density, Dynamomechanical Behavior and Microstructure of Hot and Cold SBR Vulcanizates. *Journal of Polymer Research*, *17*, 99, **2010**.
8. Lee K. Y., and Lee B. J., Process for Preparing Styrene-Butadiene Rubber or Butadiene Rubber by Solution Polymerization, U.S. Pat. 6,133,388, **2000**.
9. Halasa A. F., Preparation and Characterization of Solution SIBR via Anionic Polymerization. *Rubber Chemistry and Technology*, *70*, 295-308, **1997**.
10. Liu X., Zhao S., Zhang X., Li X., and Bai Y., Preparation, Structure, and Properties of Solution-Polymerized Styrene-Butadiene Rubber with Functionalized End-Groups and its Silica-Filled Composites, *Polymer*, *55*, 1964-1976, **2014**.
11. Steinhäuser N., Gross T., and Lucassen A., Functionalized High Vinyl Diene Rubbers, U.S. Pat. 12/676,640, **2011**.
12. Moutinho M., Tadeus M., Remigio Dos Santos M., and Hardy D., Oil Extended Functionalized Styrene-Butadiene Copolymer, U.S. Pat. 9,902,837, **2018**.
13. Viola G. T., Soddu L., Isidori S., Taccioli A. and Masi F., Process for the Preparation of SBR Rubbers with an Improved Processability and a Lower Rolling Resistance, U.S. Pat. 6,858,683, **2005**.
14. Viola G. T., Soddu L., Isidori S., Taccioli A. and Masi F., Process for the Preparation of SBR Rubbers with an Improved Processability and a Lower Rolling Resistance, E.P. Pat. 20010940587, **2003**.
15. Abbasian M., Namazi H. and Entezami A. A., Living Radical Graft Polymerization of Styrene to Styrene Butadiene Rubber (SBR) with 2, 2, 6, 6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO). *Polymers for Advanced Technologies*, *15*, 606-611, **2004**.
16. Tkachev A.V. and Sedykh V.A., Modern Technologies for Anionic Polymerisation of Monomers., 143 **2013**.
17. <http://www.iisrp.com>
18. Werner O., and Sumner A., Rubber Gels and Rubber Compounds Containing Phenolic Resin Adducts, U.S. Pat. 6,737,478, **2004**.
19. Young R. J., and Lovell P. A., *Introduction to Polymers*. CRC Press, **2011**.
20. Akira H. and Hadjichristidis N., Anionic Polymerization: Principles, Practice, *Strength, Consequences and Applications*. Springer, **2015**.
21. Viola G. T., Trombini C., and Musiani L., Anionic Copolymerization of Conjugated Dienes and Vinyl Arenes in the Presence of Alkyl Ethers of Tetrahydropyranyl Methanol, U.S. Pat. 5,914,378, **1999**.
22. Inagaki K., Hayashi M. and Imai A., Development of the Solution SBRs for High-performance Tires, *Sumitomo Kagaku*, 13-23, **2004**.
23. Dickstein W. H. and Lilly C. P., Blocked-Amine Functional Initiator for Anionic Polymerization, *Macromolecules*, *10*, 3882-3885, **1989**.
24. Hogan T. E., Rademacher C., Hergenrother W. and Lawson D. F., Functionalized Polymers and Improved Vulcanizates Therefrom, U.S. Pat. 7,723,440, **2010**.
25. Hsu W. L., Halasa A. F., Christian S. M. and Kerns M. L., Synthesis of Elastomers Having Low Hysteresis, U.S. Pat. 6,515,087, **2003**.
26. Sun C., Wen S., Ma H., Li Y., Chen L., Wang Z., Yuan B., and Liu L., Improvement of Silica Dispersion in Solution Polymerized Styrene-Butadiene Rubber via Introducing Amino Functional Groups, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *58*, 1454-1461, **2018**.
27. Choi S.S., Kwon H.M., Kim Y., Ko E., and Lee K.S., Hybrid Factors Influencing Wet Grip and Rolling Resistance Properties of Solution Styrene-Butadiene Rubber Composites, *Polymer International*, *67*, 340-346, **2018**.
28. Luo Y., Qu L., Su H., Chan T. W., and Wu S., Effect of Chemical Structure of Elastomer on Filler Dispersion and Interactions in Silica/Solution-Polymerized Styrene Butadiene Rubber Composites Through Molecular Dynamics Simulation. *RSC Advances*, *6*,14643-50, **2016**.

29. Qin X., Han B., Lu J., Wang Z., Sun Z., Wang D., Russell T. P., Zhang L., and Liu J., Rational Design of Advanced Elastomer Nanocomposites Towards Extremely Energy-Saving Tires Based on Macromolecular Assembly Strategy. *Nano Energy*, 48, 180-188. **2018**.
30. Wang L., Zhao S., Li A., and Zhang X., Study on The Structure and Properties of SSBR with Large-Volume Functional Groups at the End of Chains. *Polymer*, 51, 2084-2090, **2010**.
31. Gao W., Lu J., Song W., Hu J. and Han B., Solution Mechanochemical Approach for Preparing High-Dispersion SiO₂-g-SSBR and the Performances of Modified Silica/SSBR Composites, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2019**.
32. Raman V. S., Das A., Stöckelhuber K. W., Eshwaran S. B., Chanda J., Malanin M., Reuter U., Leuteritz A., Boldt R., Wießner S., and Heinrich G., Improvement of Mechanical Performance of Solution Styrene Butadiene Rubber by Controlling the Concentration and the Size of In situ Derived Sol-Gel Silica Particles, *RSC Advances*, 6, 33643-33655, **2016**.
33. Das C., Bansod N. D., Kapgate B. P., Rajkumar K., and Das A., Incorporation of Titania Nanoparticles in Elastomer Matrix to Develop Highly Reinforced Multifunctional Solution Styrene Butadiene Rubber Composites, *Polymer*, 162, 1-10, **2019**.
34. Kong L., Li F., Wang F., Miao Y., Huang X., Zhu H., and Lu Y., High-Performing Multi-Walled Carbon Nanotubes/Silica Nanocomposites for Elastomer Application. *Composites Science and Technology*, 162, 23-32, **2018**.
35. Subramaniam K., Das A., Simon F. and Heinrich G., Networking of Ionic Liquid Modified CNTs in SSBR, *European Polymer Journal*, 49, 345-352, **2013**.

