

# شناسایی الاستومرها به وسیله گرماسنجی پویشی دیفرانسیلی

## Identification of Elastomers by Differential Scanning Calorimetry

غلامرضا پخشنده، محمد خراسانی  
مرکز تحقیقات و توسعه علوم و تکنولوژی مواد پلیمری

واژه‌های کلیدی:

الاستومر، آنالیز حرارتی، تخریب، گرماگیر، گرماده

### چکیده

از آنجا که با استفاده از روشهای تجزیه مستقیم می‌توان علاوه بر صرفه‌جویی در زمان و کاهش کارهای آزمایشگاهی و هزینه، نتایج کمی بهتری با استفاده از تکنیکهای نموداری به دست آورد، روش گرماسنجی پویشی دیفرانسیلی (DSC) برای تجزیه نمونه‌ها استفاده شد. مواد مورد استفاده الاستومرهای NR، SBR، CR، EPDM، BR، IIR، M.S. از نوع تجاری بودند. هیچ گونه خالص‌سازی روی نمونه‌ها انجام نگرفت. لاستیکهای ولکانیده و خام در اتمسفر نیتروژن و اکسیژن مورد آزمایش قرار گرفتند. از نمودارهای گرمایی حاصل بین دمای اتاق تا ۶۰۰°C برای شناسایی استفاده شد. همچنین نمودارهای DSC لاستیکهای NR و SBR با فرمولبندیهای متنوع و نمونه‌های ناشناخته به دست آمدند.

معلوم شد که ماهیت گرماگیر یا گرماده و شکل نمودارهای گرمایی و دمای واکنشها به ساختار، شکل فضایی و ترکیب شیمیایی لاستیک بستگی دارد.

### مقدمه

بنا به تعریف کلی تجزیه به شناسایی کیفی و کمی اجزای تشکیل دهنده یک نمونه گفته می‌شود که به روشهای گوناگون شناخته شده اعم از دستگاهی و غیر دستگاهی انجام می‌گیرد.

آنچه در این مقاله مورد تاکید قرار می‌گیرد، تنها تجزیه شاخه‌ای از محصولات پلیمری به نام لاستیکهاست که به شکل یک طرح پژوهشی با استفاده از روش گرماسنجی پویشی دیفرانسیلی انجام شده است. هدف از انجام این طرح شناسایی نمونه‌های ناشناخته برای مشابه‌سازی یا بهینه سازی خواص آنهاست. جدول ۱ روشهای معمول شناسایی مواد تشکیل دهنده لاستیکها را نشان می‌دهد [1,2].

### تجزیه مستقیم لاستیکها

۱ - تجزیه لاستیکها در حداقل زمان ممکن

۲ - کاهش کارهای آزمایشگاهی

- ۳ - کاهش هزینه تجزیه
  - ۴ - به دست آوردن نتایج کمی بهتر
  - ۵ - استفاده از تکنیکهای نموداری
- جدول ۱ - روشهای معمول شناسایی لاستیکها و مواد شیمیایی مربوط.

نوع شناسایی	روشهای شناسایی	اجزاء
کیفی - کمی	IR, NMR, Py-MS, DSC, DTG	پلیمر
کیفی - کمی	IR, XRF, DTG	برگرفته (وده و مواد معدنی)
کیفی - کمی	IR, M.S, NMR, TLC, LC, GPC	روشهای فراوری
کیفی - کمی	IR, M.S, NMR, TLC, LC, GPC	نرم کننده‌ها
کیفی	IR, M.S, NMR, TLC, LC, GPC	تقویت کننده‌ها
کیفی	TLE, LC, GPC, DSC	مواد پخت
کیفی	IR, M.S, NMR	تاکسی فایبر
کیفی	IR, M.S, NMR, TLC, LC, GPC	

روشهایی که در این زمینه به کار برده می‌شوند عبارت اند از:

۱ - طیف نورسنج انعکاسی زیر قرمز

۲ - NMR حالت جامد

۳ - طیف بینی پیرولیز جرمی (Py-MS)

۴ - میکروسکوپی پویشی الکترون (SEM)

۵ - گرماسنجی پویشی دیفرانسیلی

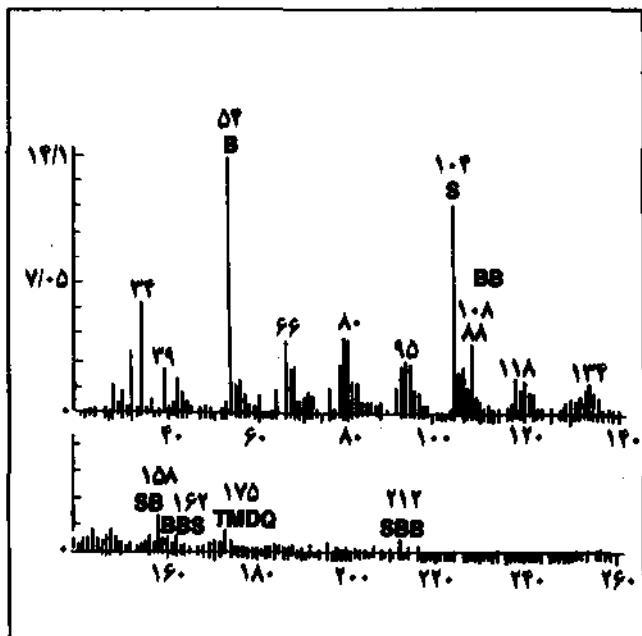
۶ - تجزیه گرماوزنی دیفرانسیلی (DTG)

در روش زیر قرمز تکنیکهای بازتابش - نسفودی (diffuse-reflectance) و طیف بینی نور صوتی بازتابش تضعیف شده کل

(photo acoustic spectroscopy, attenuated total reflectance IR)

Key Words: elastomers, thermal analysis, degradation, endothermic, exothermic

است که می‌توان این خاصیت را به علامت الکتریکی تبدیل و سپس اندازه‌گیری کرد. خواص اصلی نمونه و تکنیکهای مورد استفاده در جدول ۲ خلاصه شده است.



شکل ۲ - طیف پیرولیز - جرمی آمیزه لاستیک SBR [1].

وقتی به یک جسم جامد خالص (A) در شرایط گاز خنثی ( $N_2$ ) گرماده می‌شود، در اثر جنبشهای مولکولی، یونی یا اتمی، تغییراتی در ساختار بلوری آن به وجود می‌آید و بدین ترتیب ماده ذوب و سپس تبخیر می‌شود [8, 9]. اگر نیروهای درون مولکولی از نیروهای بین مولکولی ضعیفتر باشد، امکان تخریب ماده و تبدیل آن به مولکولهای جدید وجود دارد. رخدادهای اصلی گرمایی شامل DTA و DSC می‌باشد. در DTA، اختلاف دما ( $\Delta T$ ) بین نمونه و ماده شاهد ثبت می‌شود [10, 11].

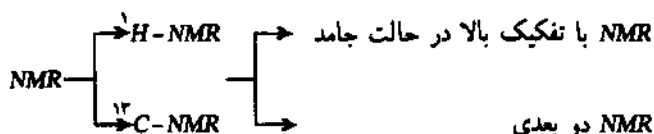
جدول ۲ - خواص نمونه‌ها و تکنیکهای مورد استفاده.

علامت اختصاری	تکنیک	خاصیت
TG	گرمایوزن سنجی	جرم
DTG	گرما وزن سنجی دیفرانسیلی	جرم
DTA	تجزیه گرمایی دیفرانسیلی	دما
DSC	گرماسنجی پوششی دیفرانسیلی	انتالپی
TMA	تجزیه مکانیکی گرمایی	مکانیکی
DMA	تجزیه مکانیکی دینامیک	مکانیکی
TM	گرمافناطیسی	مفناطیسی

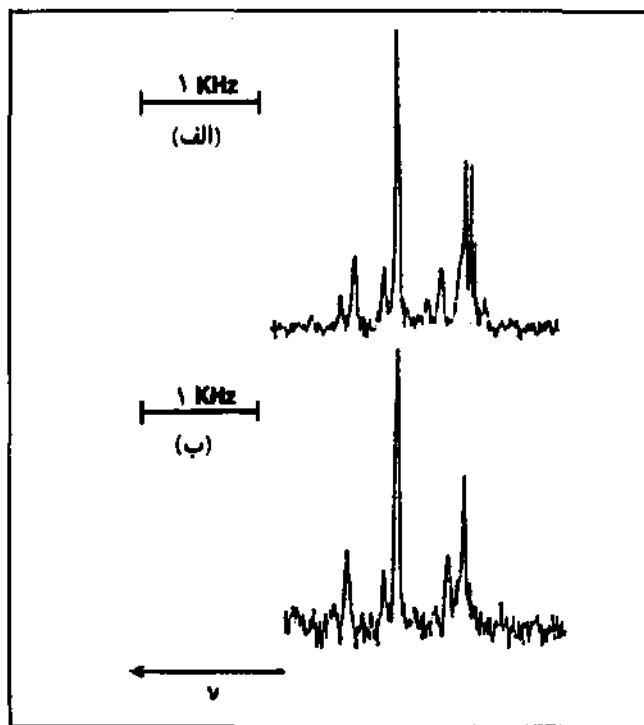
در تکنیک DSC [13, 14]، رویدادهای گرمایی که به صورت انحراف از خط مبنا ظاهر می‌شوند، در مسیر گرماگیر و گرماده، هر دو

برای تجزیه لاستیکها به کار می‌روند. مزیت مهم IR، تشخیص و شناسایی مواد آلی و معدنی موجود در لاستیکهاست. با وجود این، همپوشانی طیفها، حساسیت کم از محدودیتهای مهم روش IR در تجزیه لاستیکهاست.

روش NMR شامل تکنیکهای زیر است:



NMR حالت جامد، یک تکنیک عمومی و رایج برای شناسایی است (شکل ۱). نقطه ضعف این تکنیک در شناسایی افزودنیهای لاستیک می‌باشد [3].



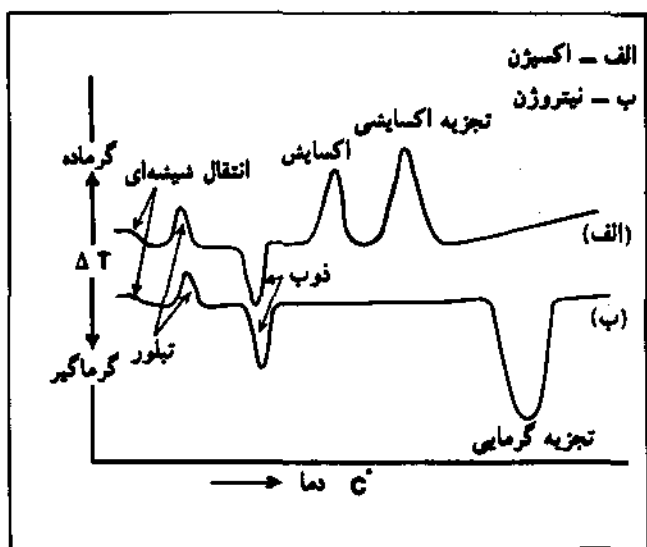
شکل ۱ - طیف  $^{13}C$ -NMR کوپلر دستمای جامد SBR در ۲۰۰K (الف) و در ۲۰۰K (ب) [3].

روش پیرولیز-گاز کروماتوگرافی- این روش که همراه با تعیین کمی به وسیله طیف بینی جرمی انجام می‌گیرد، بهترین روش برای شناسایی مواد پیرولیز شده با جرم مولکولی پایین است. با استفاده از تکنیکهای شناسایی نموداری، طیفهای جرمی خیلی پیچیده از آمیزه‌های مختلف را می‌توان شناسایی کرد (شکل ۲).

نقطه ضعف روشهای پیرولیز در تکرار ناپذیری و ناتوانی در تجزیه کمی می‌باشد [4, 6].

روش گرماسنجی پوششی دیفرانسیلی - اکثر دستگاههای تجزیه گرمایی، طرح کلی یکسانی دارند. تنوع تکنیکها ناشی از تنوع خواص فیزیکی ماده

و زنجیر پلیمر شکسته شده از محیط عمل خارج می‌شود. واکنشهای شیمیایی ناشی از ساختارهای خاص لانتیکها نیز قابل بررسی می‌باشند. از جمله این واکنشها می‌توان از حلقه‌ای شدن گروههای وینیلی، حلقه‌ای شدن اکریلو نیتریل در NBR یا به دست آمدن سولفونیل کلرید از پلی اتیلن کلرو سولفونات نام برد.



شکل ۲ - منحنی اجزالی DSC [20].

در اتمسفر اکسیژن، فرایند تخریب اکسایشی رخ می‌دهد که دماهای آن معمولاً پایینتر از تخریب گرمایی است. این واکنشها در کل گرماده می‌باشند. آنتالپی تخریب اکسایشی همانند تخریب گرمایی، بیکهای اثر انگشت را به وجود می‌آورد که در شناسایی لاستیکها مفید است. دماهای بالاتر از دمای پخت ( $150 - 220^{\circ}\text{C}$ )، ممکن است فرایندهای گرماده و گرماگیر در لاستیک پخت شده مشاهده گردد. لاستیکهای مختلف به علت داشتن ساختارهای شیمیایی خاص زنجیر پلیمری، در این گستره دمایی واکنش خاصی نشان می‌دهند. برای مثال حلقه‌ای شدن لاستیکهای BR و SBR و NBR به‌طور کیفی در DSC ثبت می‌شود. از آنتالپی این فرایندها برای اهداف تجزیه استفاده می‌شود. در دماهای بالاتر، تخریب پلیمر شروع می‌گردد. نمودارهای پیچیده حاصل از تخریب گرمایی در گاز خنثی بستگی به نوع لاستیک مورد آزمایش دارد. تخریب اکسایشی نیز نمودار پیچیده‌تری ارائه می‌دهد که به صورت اثر انگشت در شناسایی مورد استفاده قرار می‌گیرد [20,21,22].

#### شرایط آزمایش

در این طرح از دستگاه DSC نوع Stanton STA 625 استفاده شد. مقدار ۹ تا ۱۲ میلی‌گرم نمونه لاستیک خام یا پخت شده در هر آزمایش مصرف

بستگی به افزایش یا کاهش انرژی برای ثابت نگه داشتن دمای نمونه نسبت به شاهد دارد. گستره دمای مورد عمل در دستگاه DSC نسبت به DTA محدودتر است.

معمولاً تثبیت خط مبنا ساده نیست. تغییرات ناگهانی شیب یا انتقال شیشه‌ای در پلیمرها و انتقال نقطه کوری (Curie) در مواد فرو مغناطیس روی می‌دهد. تغییرات آنتالپی برای این انتقالها صفر است. اما تغییرات ظرفیت گرمایی وجود دارد [12, 15, 16]. نتایج حاصل از DSC و DTA به‌طور کیفی شبیه هم می‌باشند، ولی اطلاعات کمی حاصل از DSC معتبرتر می‌باشند. اغلب پلیمرهای جامد با سرد شدن سریع در دمای پایین از فاز مذاب به مرحله ابتدایی حالت شیشه‌ای می‌رسند. انتقال از فاز شیشه‌ای به لاستیک (Tg) یک انتقال نوع دوم است و روی منحنی DSC به صورت یک انحراف از خط مبنا در دمای انتقال شیشه‌ای ظاهر می‌شود [17, 18].

مزایای DSC نسبت به سایر روشهای دستگاهی عبارتند از:  
۱ - هیچ روش خاصی برای نمونه‌سازی لاستیکهای خام یا پخت شده ضروری نیست.

۲ - واکنش تشکیل یا شکست پیوند از ماهیت نمودارهای گرمایی مشخص می‌شود.

۳ - ترکیبات کم مقدار و اجزای پخت شده، به ندرت پسبکهای مجزا نشان می‌دهند و شناسایی پلیمر را آسان می‌کنند [19,20].

#### ماهیت داده‌های DSC

رخدادهایی که در دماهای پایین مشاهده می‌شوند (پایینتر از دمای محیط)، انتقال شیشه‌ای و ذوب بلوری آمیزه لاستیکی (گاهی نرم کننده‌ها) می‌باشند.

ذوب بلوری پلاستیکها یا لاستیکهای گرماترم در دماهای بالاتر صورت می‌گیرد. ممکن است منحنیهای گرماگیر کوچک از ذوب انواع مختلف مواد افزودنی (گوگرد، شتاب دهنده و غیره) در نمودار گرمایی ظاهر گردند. اگر رطوبت قابل توجهی در آمیزه وجود داشته باشد، منحنی گرماگیر تبخیر آن در  $100^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شود. منحنی گرماگیر تبخیر روغنها و نرم کننده‌ها پایینتر از دمای پخت مشاهده می‌شود. شکل ۳ نمودار گرمایی حاصل را در اتمسفر اکسیژن (الف) و نیتروژن (ب) ارائه می‌دهد. در این شکل مشخصات گرمایی متنوع موجود در منحنی DSC مقایسه شده است. با وجود این، در عمل همه این رویدادهای گرمایی در پلیمرها به این صورت نیست. پخت لاستیک در دمای  $150$  تا  $220^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شود. واکنشهای عمده برای پخت گوگردی و پروکسیدی، گرماده می‌باشند. صرف نظر از اهمیت آنتالپی واکنش گرماده، موقعیت پیک روی محور دما نیز اهمیت دارد، زیرا با استفاده از این موقعیت می‌توان نوع شتاب دهنده را تعیین کرد. در دمای بالاتر از  $300^{\circ}\text{C}$ ، واکنشهای گرمایی لاستیکها مشاهده می‌شود. ماهیت این واکنشها با نوع و ساختار لاستیک ارتباط دارد. در دماهای بالاتر، لاستیکها تخریب می‌شوند

گردید. گاز نیتروژن به عنوان یک گاز خنثی، اتمسفر محیط آزمایش را تشکیل می‌داد. نمودارهای گرمایی در گستره دمایی ۲۵ تا ۶۰۰°C تهیه شدند. سرعت ورود گاز خنثی دقیقه/°C ۲ و سرعت گرمادهی دقیقه/°C ۱۰ بود و در طول آزمایش ثابت نگه داشته شد.

### نتایج و بحث

دمای انتقال شیشه‌ای، دمای تبلور و دمای ذوب اغلب الاستومرها خیلی پایین (پایینتر از ۱۰°C) است. در گستره دمایی انتخاب شده در این آزمایش (۵۰۰-۰°C)، نمودار گرمایی این انتقالها ظاهر نشد. در ضمن به علت اینکه انتقالهای فیزیکی نسبت به عوامل متنوع شکل شناختی حساس‌اند، در نتیجه بیشتر روی انتقالهای شیمیایی در دماهای بالا تأکید می‌شود. تخریب گرمایی پلیمرها (در گاز N<sub>2</sub>)، شامل گسستن پیوندهای شیمیایی است. این واکنش در غیاب واکنشهای اکسایش به انرژی زیادی نیاز دارد. بنابراین، فرایندهای پیرولیز گرماگیرند. با وجود این، فرایندهای گرماده در طول تخریب گرمایی در بعضی پلیمرها یافت می‌شوند که دلالت بر تشکیل پیوند دارند. شبکه‌ای شدن و حلقه‌ای شدن، نمونه‌هایی در این زمینه‌اند.

دمای آغاز تخریب، دمای پیکها و شکل پیک عوامل اصلی شناسایی می‌باشند. پایدار گرمایی نسبی پلیمرهای مختلف را می‌توان از موقعیت پیکها بدست آورد. نمودارهای گرمایی حاصل از تجزیه در اتمسفر اکسیژن، همواره گرماده‌اند. همچنین به علت غیر قابل کنترل بودن واکنشهای اکسایش، نتایج تکرارپذیر خوب، مانند تخریب در اتمسفر نیتروژن، حاصل نمی‌شود. بسته به ماهیت نمودارهای گرمایی الاستومرهای خام در اتمسفر نیتروژن، می‌توان آنها را به سه طبقه اصلی تقسیم بندی کرد:

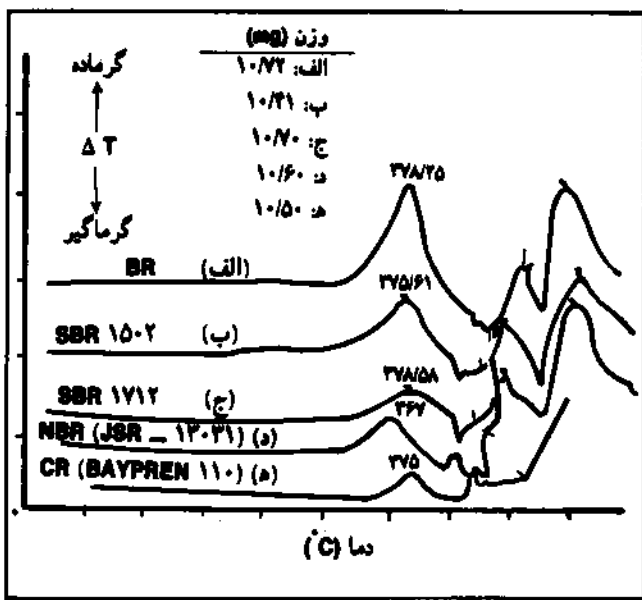
- ۱- الاستومرهایی که با واکنشهای گرماده تخریب می‌شوند.
- ۲- الاستومرهایی که با واکنشهای گرماگیر تخریب می‌شوند.
- ۳- الاستومرهایی که هم با واکنشهای گرماده و هم گرماگیر تخریب می‌شوند.

در بخشهای بعد این سه طبقه به ترتیب مورد بحث قرار می‌گیرند.

### الاستومرهای دارای واکنشهای گرماده

الاستومرهای خام - پلی بوتادی آن، استیرن - بوتادی آن، اکویلونیتریل بوتادی آن و پلی کلروپرن در این گروه قرار دارند. مشخصات نمودارها در شکل ۴ نشان داده شده است. دمای پیک گرماده الاستومر بوتادی آن ۳۷۸/۲۵°C، استیرن - بوتادی آن (SBR - ۱۵۰۲) ۳۷۵/۶۱°C، ۱۷۱۲ و - (SBR - ۳۷۸/۵۸°C، اکریلونیتریل بوتادی آن (NBR) دمای ۳۶۷°C و پلی کلروپرن (CR) ۳۷۵°C است.

مشخصه عمومی این الاستومرها، وجود واحد بوتادی آن در آنهاست، به استثنای پلی کلروپرن که کلر جایگزین هیدروژن در ساختار

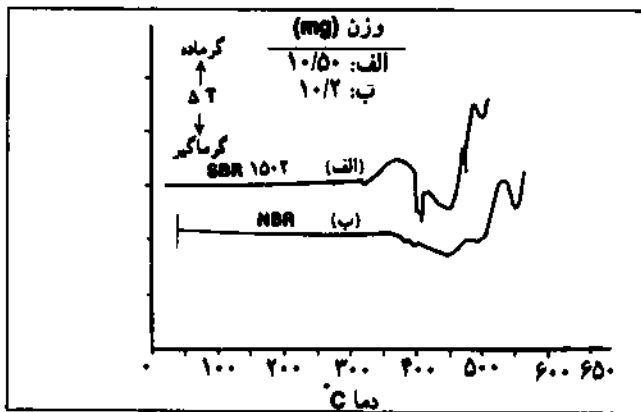


شکل ۴- نمودار گرمایی الاستومرهای BR، SBR، NBR و CR در اتمسفر نیتروژن.

بوتادی آن شده است. سطح زیر منحنی گرماده به طور کمی به مقدار بوتادی آن در BR، SBR و NBR بستگی دارد. در مورد CR، سطح زیر منحنی به وزن نمونه بستگی دارد.

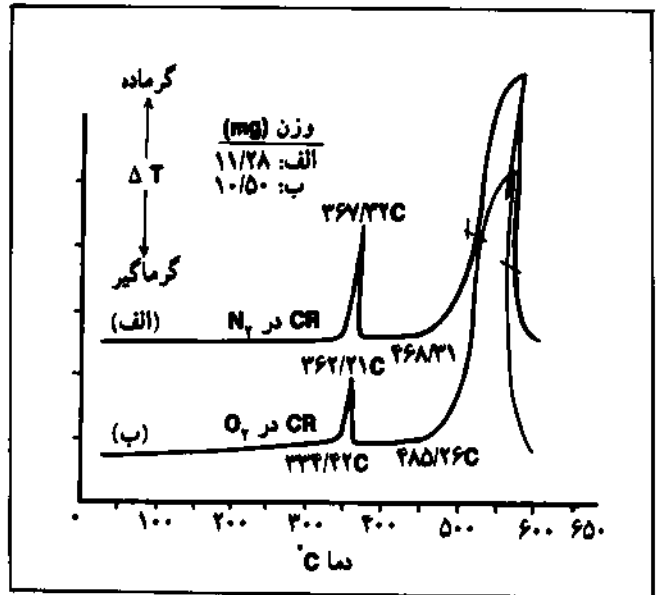
NBR به وسیله نمودارهای گرمایی همراه با تجزیه عنصری برای نیتروژن شناسایی می‌شود. تشخیص بین الاستومر SBR و BR با این روش مشکل است و تنها به وسیله سطح زیر منحنی گرماده کوچک SBR، این امر ممکن می‌شود. البته می‌توان همراه با نمودار DTG این دو الاستومر را به سهولت از هم تشخیص داد. صرف نظر از سطح زیر پیک، SBR - ۱۵۰۲ و ۱۷۱۲ هر دو اثر انگشت مشابه دارند.

الاستومرهای وولکانیزه - نمودارهای گرمایی الاستومرهای وولکانیزه SBR، NBR و BR همان طرح الاستومرهای خام را ارائه می‌دهند. سطح زیر منحنی گرماده، به طور کمی به مقدار بوتادی آن بستگی دارد (شکل ۵).



شکل ۵- نمودارهای گرمایی لاستیکهای SBR و NBR و ولکانیزه در اتمسفر نیتروژن.

پلی کلروپرن (CR) وولکانیده یک پیک گرماده تیز در اتمسفر نیتروژن در  $367^{\circ}\text{C}$  و یک پیک تیز در اتمسفر اکسیژن در  $362^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. این پیک مشخصه الاستومر یاد شده است و با استفاده از آن به راحتی می‌توان این ترکیب را از بقیه الاستومرها تشخیص داد (شکل ۶).

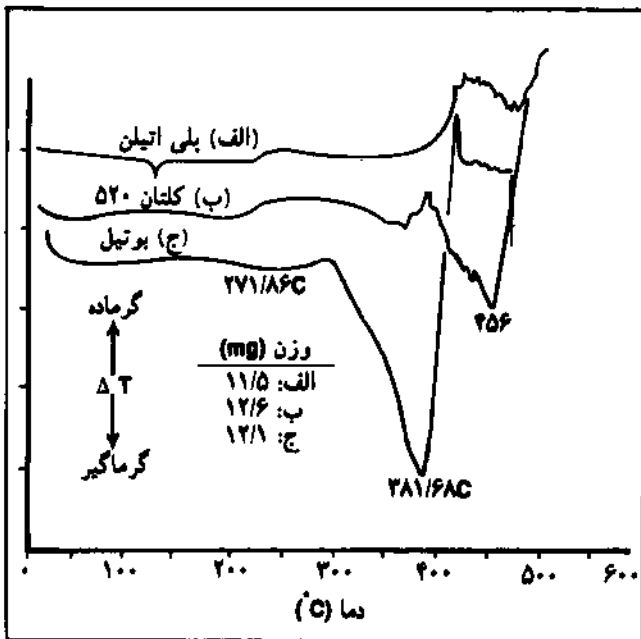


شکل ۶- نمودار گرمایی الاستومر پلی کلروپرن (CR) در اتمسفر نیتروژن و اکسیژن.

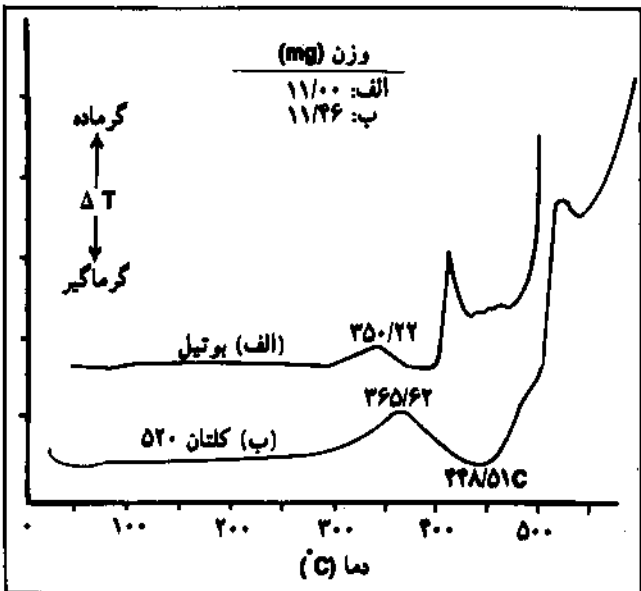
الاستومرهای دارای واکنشهای گرماگیر در اتمسفر نیتروژن این گروه شامل پلیمرهای وینیلی و اولفینی است. شکل ۷ نمودارهای گرمایی EPDM، بوتیل و پلی اتیلن را در اتمسفر نیتروژن نشان می‌دهد. اندازه و شکل پیکهای گرماگیر حاصل از پلیمرهای اولفینی بستگی به روش تخریب دارد، در حالی که موقعیت پیکها به پایداری گرمایی وابسته است. بوتیل به علت پایداری گرمایی کم، در اثر گرماسونومر زیاد تولید می‌کند و پیک گرماگیر آن در دمای پایینتری ظاهر می‌شود.

الاستومرهای وولکانیده - شکل ۸ نمودارهای گرمایی لاستیکهای بوتیل و EPDM وولکانیده را نشان می‌دهد. مقایسه این نتایج با شکل ۷ نشان می‌دهد که پایداری گرمایی لاستیک وولکانیده زیاد می‌شود و تعداد پیوندهای شکسته شده در واحد جرم با شبکه‌ای شدن افزایش می‌یابد. برای تمام پلیمرهای یاد شده یک پیک گرماده کوچک ولی تیز قبل از پیک گرماگیر حاصل از تخریب به وجود می‌آید. در صورتی که این پیک در نمودارهای گرمایی الاستومرهای خام وجود ندارد. این پیک ناشی از بر هم کنش اجزای ترکیب می‌باشد.

الاستومرهای دارای واکنشهای گرماده و گرماگیر الاستومرهای خام - شکل ۹ نمودار گرمایی لاستیک طبیعی (NR) در



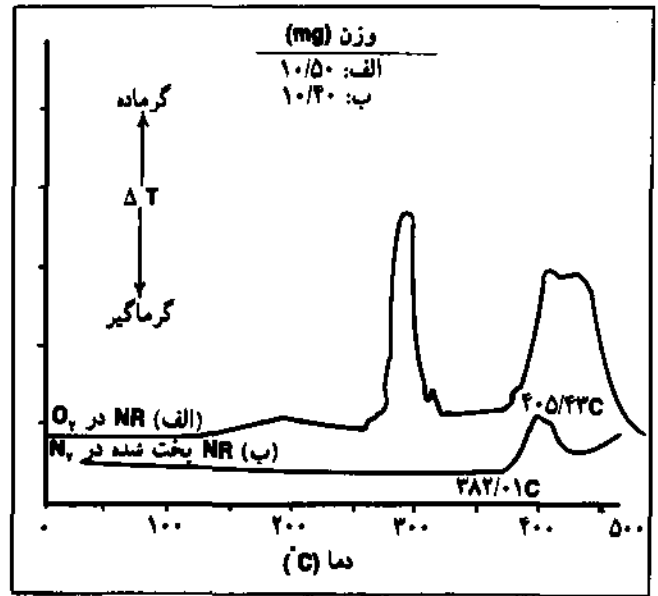
شکل ۷- نمودار گرمایی الاستومرهای EPDM و بوتیل خام در اتمسفر نیتروژن.



شکل ۸- نمودار گرمایی EPDM و بوتیل وولکانیده در اتمسفر نیتروژن.

اتمسفر نیتروژن و اکسیژن را نشان می‌دهد. نمودار گرمایی این الاستومر، صعود تدریجی یک پیک گرماده را تا دمای  $300^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد که در امتداد آن یک پیک گرماگیر و یک پیک گرماده و سرانجام یک پیک گرماگیر حاصل از تخریب بین دمای  $400^{\circ}\text{C}$  و  $450^{\circ}\text{C}$  قرار دارد. نمودار گرمایی NR در اتمسفر اکسیژن شامل یک رشته پیکهای گرماده است که در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  شروع می‌شود. نمودارهای گرمایی حاصل در اتمسفر

اکسیژن نسبت به اتمسفر نیتروژن به علت غیر قابل کنترل بودن واکنشهای تخریب، کمتر تکرار پذیرند. از این رو بسته به اندازه نمونه متنوع هستند.



شکل ۹ - الف - نمودار گرمایی لاستیک طبیعی (NR) خام (الف)، وولکانیزه (ب) در اتمسفر نیتروژن و اکسیژن.

الاستومرهای وولکانیزه - نمودار گرمایی NR وولکانیزه مطابق فرمولبندی جدول ۱ در شکل ۱۰ نشان داده شده است. نمودار گرمایی الاستومر خام بعد از وولکانیز به طور قابل توجهی تغییر می کند. در این نمودار تنها یک پیک گرماده نامتقارن در حدود دمای ۴۰۵°C مشاهده می شود که خاص الاستومر NR می باشد.

جدول ۱ - فرمولبندی لاستیک طبیعی.

اجزاء	درصد
NR	۱۰۰
دوده N - ۵۵۰	۷۰
روغن آروماتیک	۲۰
بارافین واکس	۴
روی اکسید	۵
استتاریک اسید	۲
خند اکسنده	۲/۵
فتاب دهنده سولفون آمید	۲
فتاب دهنده گوانیدین	۱
گوگرد	۱

لاستیک طبیعی وولکانیزه - مطابق جدول ۲ نقش سه دوده N - ۳۷۵ و N - ۵۵۰ در تخریب گرمایی این الاستومر بررسی شد. نتایج

در شکل ۱۱ گنجانده شده است. با توجه به نمودارهای گرمایی، دمای پیکهای گرماده به ترتیب در ۴۰۸ و ۴۰۷ و ۴۰۶°C به چشم می خوردند. دوده هیچ نقشی در تخریب گرمایی نداشته و با مقایسه این نمودارها با نمودار شکل ۱۰ معلوم می شود که مواد پخت کننده و پرکننده، تغییری در نمودارها به وجود نمی آورند و همه آنها در گستره دمایی یاد شده یکسان هستند که این مسئله می تواند با دقت زیاد در شناسایی لاستیک طبیعی به کار برده شود.

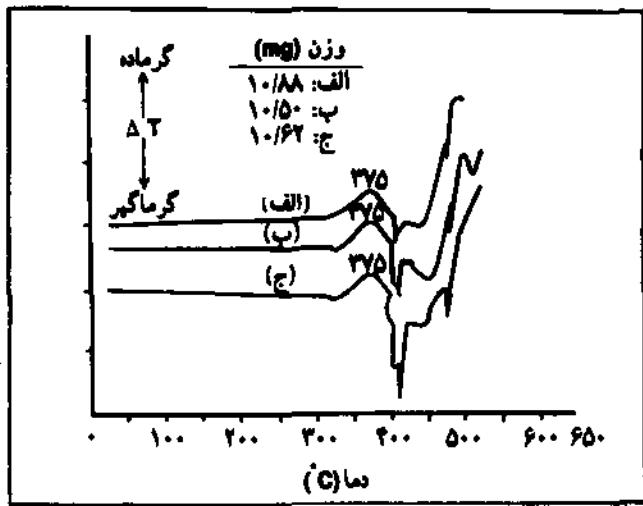
جدول ۲ - فرمولبندیهای لاستیک طبیعی وولکانیزه.

اجزاء	۱	۲	۳
NR (۲۰ - SMR)	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
دوده N - ۳۷۵	۵۰	-	-
دوده N - ۵۵۰	-	۵۰	-
دوده N - ۶۶۰	-	-	۵۰
روی اکسید	۵	۵	۵
استتاریک اسید	۳	۳	۳
روغن آروماتیک	۱۰	۱۰	۱۰
خند اکسنده، سانتوفلکس ۱۳ santoflex ۱۳	۱	۱	۱
N - سیکلو هگزیل ۲ - بنزوتیازول	۰/۱۶	۰/۱۶	۰/۱۶
سولفون آمید MBTS	۰/۱۶	۰/۱۶	۰/۱۶
PVI	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵
گوگرد	۲/۵	۲/۵	۲/۵

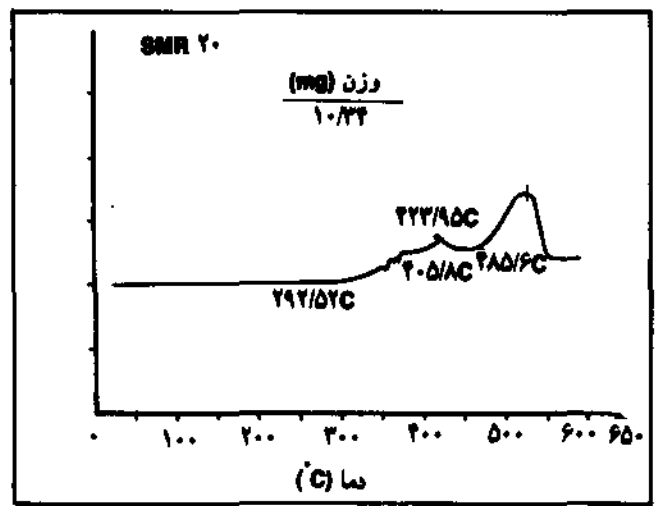
SBR وولکانیزه - نقش دوده نیز مطابق جدول ۳ در تخریب گرمایی این الاستومر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل ۱۲ ارائه شده است. با بررسی نمودار مشخص می شود که هر سه آمیزه، یک پیک گرماده در دمای ۳۷۵°C ارائه می دهند. با مقایسه نمودار پخت شده با نمودار الاستومر خام، نتایج قبلی تقویت می شوند. بنابراین، SBR خام وولکانیزه یک پیک گرماده در دمای معین می دهند که به راحتی می توان این تکنیک را در شناسایی آنها به کار برد.

نمونه های مجهول - نمودار گرمایی DSC یک قطعه لاستیکی مصرف شده به دست آمد که در شکل ۱۳ ارائه شده است. با توجه به نمودار، یک پیک گرماده در دمای ۴۰۲°C مشاهده می شود که مشخصه الاستومر NR است. این مشاهده با نتیجه به دست آمده از طیف نورسنجی IR تأیید شد.

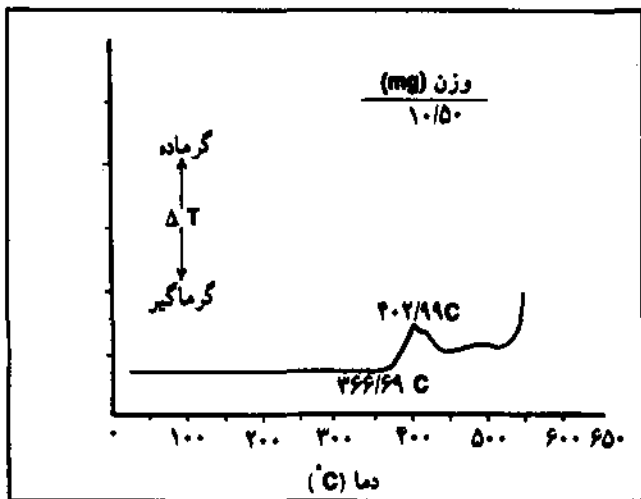
نمودارهای گرمایی ۵ قطعه لاستیک اورینگ با فرمولبندی نامعلوم، توسط DSC به دست آمد که در شکل ۱۴ ارائه شده است. در این نمودارها یک پیک گرماده در دمای ۳۶۷°C برای هر کدام مشاهده می شود. یکسان بودن پیکها که در گستره دمایی الاستومر NBR قرار دارد، همراه با نتایج تجزیه عنصری و طیف نورسنجی IR، مورد تأیید قرار گرفت.



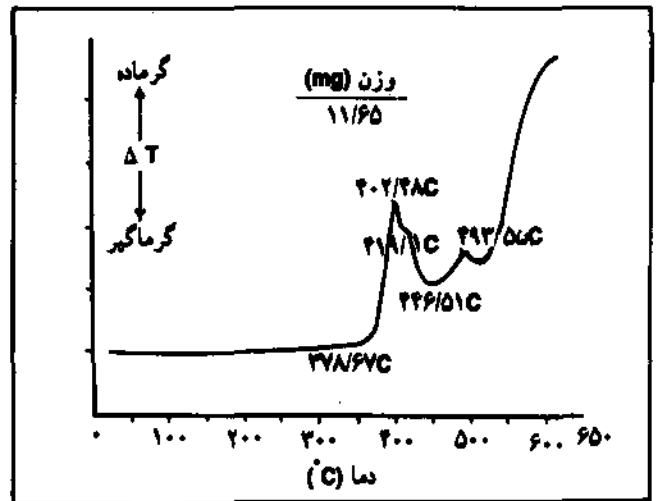
شکل ۱۲ - نمودار گرمایی SBR وولکانیزه با سه فرمولبندی متفاوت در اتمسفر نیتروژن.



شکل ۹ - ب - نمودار گرمایی لاستیک طبیعی خام در اتمسفر نیتروژن.



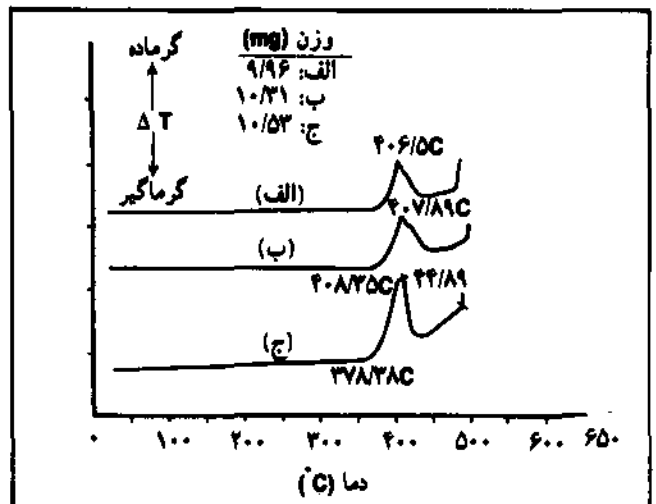
شکل ۱۳ - نمودار گرمایی لاستیک مجهول در اتمسفر نیتروژن.



شکل ۱۰ - نمودار گرمایی لاستیک طبیعی وولکانیزه.

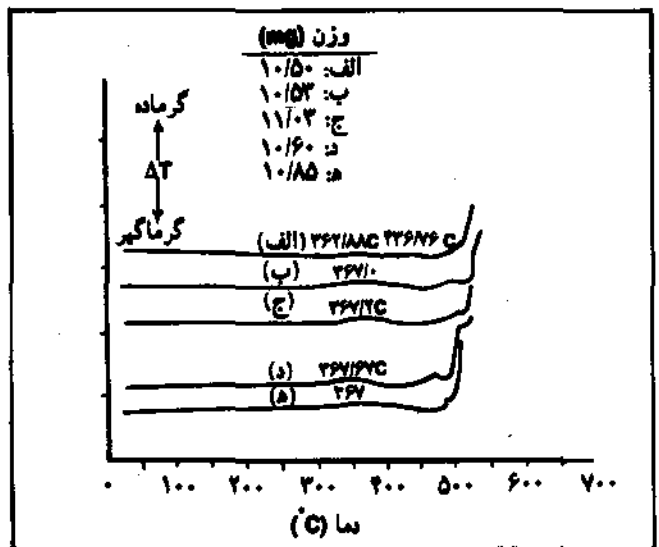
جدول ۳ - فرمولبندیهای لاستیک SBR.

۳	۲	۱	اجزاء
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	SBR ۱۵۰۲
-	-	۶۰	دوده ۱۱۰ - N
-	۶۰	-	دوده ۳۳۰ - N
۶۰	-	-	دوده ۵۵۰ - N
۵	۵	۵	روی اکسید
۱/۵	۱/۵	۱/۵	استتاریک اسید
۷/۵	۷/۵	۷/۵	روغن نفتی
۱	۱	۱	N - سیکلو هگزیل ۲ بنزوتیازول سولفون
۱	۱	۱	فنیل بتانفتیل آمین
۱/۸	۱/۸	۱/۸	گلوگرد



شکل ۱۱ - نمودار گرمایی لاستیک طبیعی وولکانیزه با سه فرمولبندی متفاوت در اتمسفر نیتروژن.

- [12] Sestak. J. Satora N. and. Wendlandt, W (1973), Thermo Chim. Acta. 7. 372.
- [13] Mc. Naughton. J. L and Mortimer. E. T (1975), Differential Scanning Calorimetry.
- [14] Fyans. R. L. Brennan. W. P and Earnest. E. M (1985), Thermo Chem. Acta 92, 385.
- [15] Mraw. S. C. (1982) Rev. Sci inst 53, 222.
- [16] Saito. Y. Saito. K and Atake. T (1986), Thermo. Chemi. Acta, 99, 299.
- [17] Redfern. J. P (1972). Differential Thermal Analysis (ed, R. C. Mackenzie) Academic.
- [18] Danniels. T. (1973) Thermal Analysis. Koyan Paye. London. P. 132.
- [19] Mc. Noughton, J. 2 and Mortimer. E. T (1975), Differential Scanning Calorimetry Perkin - Elmer Order. No, L, 604 Reprinted from I.R.S. Phys Chem, Ser, 2 - Vol, 10. Butterworths, P. 19.
- [20] A. K. Sircar & T. G. Lamond, J. M. Huber, Corporation Research Department. Borger. Texas 79007. Rubber Chemistry and Technology Vol, 15, 32 (1972).
- [21] D. W. Brazier. Dunlop Research Center Sheridan, Park, Research Community. Mississ. AUGA. Ontario, Canada. Rubber Chemistry & Technology 437 (1975).
- [22] D. W. Brazier II Nickel, Dunlop Research Center, Sheridan Park Research Community Mississ. AUGA, Ontario, Canada. Rubber Chemistry and Technology, No. 48, 260 (1975).



شکل ۱۴ - نمودارهای گرمایی لاستیکهای مجهول در اتمسفر نیتروژن.

#### نتیجه گیری

برای تجزیه مستقیم لاستیک، گرماسنجی بسویی دیفرانسیلی روش مناسبی است که در مدت کوتاهی شناسایی الاستومرهای خام و ولکانیده را ممکن می کند. در این روش می توان الاستومرهای خام را بر مبنای پیکهای گرمایر و گرماده در اتمسفر نیتروژن گروه بندی کرد، زیرا هر گروه الاستومر بر مبنای ساختار شیمیایی، پیک خاص خود را در دمای معین می دهد. همچنین بعد از ولکانش پیکهای گرمایر و گرماده در گستره دمایی معین مشاهده می شوند. نتایج مؤید این نکته است که عوامل پخت و پرکننده ها و دوده نقش عمده ای در تخریب گرمایی ( $N_p$ ) و اکسایش ( $O_p$ ) آن ندارد. در ضمن با این روش نتایج در حد قابل قبولی تکرار پذیر است.



#### REFERENCES

- [1] R. P. Lattimer. E. R. Hooser. H. E. Dtem and C. K. Rhee. Rubber. Chem. Technol. 55, 442, 1982.
- [2] J. B. Pau. 3ch. Anal. Chem. 54, 89 A, 1982.
- [3] R. A. Komoroski. Rubber. Chem. Technol, 56, 959, 1983.
- [4] A. Krisher. Anal. Chem, 53, 159 R, 1981.
- [5] C. W. Wadelin and M. C. Morris. Anal. Chem, 51, 303R, 1979.
- [6] H. R. Schulten and R. P. Lattimer. Mass Spectrometry, 1988.
- [7] James. N. T (1977), Analytical and Quantitative Methods in Microscopy. Meek. B. A and Elder H. J. Eds. Cambridge University Press London.
- [8] Rao. C. N. P, and Rao. K. J (1973), Phase Transitions in Solid, McGraw Hill. New York.
- [9] West. A. R (1984), Solid State Chemistry, Wiley Chihester. Ch. 12.
- [10] Mackenzie. R. C. (ed) (1969) Differential Thermal Analysis. Vol 1 and 2 Academic Press. London.
- [11] Pope. M. I and Yudd. M. D (1977) Differential Thermal Analysis.