

1. مقدمه

در طول یک قرن گذشته اهمیت لاستیک ها برای انسان به طور مداوم در حال گسترش بوده است. طبق گزارش ANRPC (انجمن تولید لاستیک طبیعی) مصرف جهانی لاستیک در سال 2019 (طبیعی و سنتزی) 29.2 میلیون تن بوده است که از این مقدار، 13.2 میلیون تن شامل لاستیک طبیعی می باشد.

لاستیک طبیعی خواصی از جمله استحکام بالا، چقرمگی عالی و فرایند شکل دهی آسان دارد اما از آن جهت که برخی از گروه های خاص میکروارگانیزم می توانند به خودی خود لاستیک طبیعی را تجزیه کنند، محصولات لاستیکی نیاز به تقویت هایی خاصی دارند.

یکی از روش های مهم تقویت لاستیک ها، استفاده از فیلرهای تقویت کننده است و مهندسان صنایع وابسته به لاستیک ها همواره در تلاشند که محصولات لاستیکی را توسط فیلرها به حد مطلوب تقویت کنندگی برسانند. 64 این اثر تقویت کنندگی فیلرها منجر به افزایش استحکام مکانیکی (مانند استحکام کششی و مقاومت در برابر پارگی) در طی ولکانیزاسیون و افزایش سختی خواهد شد. 33

فیلرهای از قبیل دوده، رس و سیلیکا به فرمولاسیون لاستیک ها افزوده می شوند تا به اهداف خاصی در لاستیک ها از جمله استحکام کششی مطلوب و مقاومت سایشی دست یافت. 15

از زمان جنگ جهانی اول، دوده متداول ترین فیلر تقویت کننده بوده است. بیش از 92٪ تولیدات در سرتاسر جهان از دوده برای ساخت محصولات لاستیکی از جمله تولید تایرها، کمک فنرهای بادی، تسمه ها، چرخ های نقاله و ... استفاده می کنند. در حال حاضر تقریباً 8.1 میلیون تن دوده در جهان تولید می شود که جز مهم تقریباً 50 وسیله برتر صنعتی در عرصه جهانی می باشد. 64

سیلیکا آمورف در اوایل دهه 1940 سنتز شد. پیشرفت سیلیکا به عنوان یک فیلر ساده سبب شد که از آن در تولید لاستیک های رنگی استفاده شود. حدوداً 20 سال طول کشید از آن به عنوان فیلری با خواص مکانیکی مهم در صنایع مختلف از جمله لاستیک سازی استفاده شود. در سال 1972 پلی سولفید سیلان (Si 69®) در دسترس تجاری توسط Degussa معرفی شد که خواص تقویت کنندگی منحصر به فردی در لاستیک ها داشتند و تا به اکنون یکی از فیلرهای رایج مورد استفاده در صنایع می باشند. 57

از دیگر فیلرهای پرمصرف دیگر می توان به کائولین، میکا، تالک، آهک اشاره کرد که علاوه بر خواص مکانیکی نسبتاً خوبی که در لاستیک ها فراهم می کنند، فیلرهای ارزان قیمت و دسترس می باشند. 28

با وجود اینکه امروزه استفاده از فیلرهای مانند دوده و سیلیکا در لاستیک ها متداول است اما این فیلرها مشکلات زیست محیطی نامطلوبی ایجاد می کنند و منابع تولیدشان تجدیدنپذیر می باشد. از این رو توجه به فیلرهای زیست محور افزایش یافته است تا از طرفی وابستگی به سوخت های فسیلی کاهش یافته و از طرفی دیگر آلودگی های محیطی را به حداقل برسانند. یکی از این فیبرها، الیاف سلولزی می باشد که در دهه های گذشته مطالعات فراوانی روی آن انجام شده است و خواصی مانند تجدیدنپذیر بودن، تجزیه پذیر بودن، فراوانی و تنوع منابع دارند و در عین حال خواص مکانیکی خوبی دارد که با دوده قابل مقایسه است. 63

2. اصول کلی

تقویت الاستومرها توسط فیلرها در گذشته مورد مطالعه زیادی قرار گرفته است. استفاده از فیلرها در ترکیبات لاستیکی به صورت چشم گیری سبب تقویت خواص مکانیکی لاستیک ها می شود و از طرفی دیگر دامنه وسیعی از لاستیک ها بدون فیلر، خواص غیرمعمول و غیرقابل پیش بینی دارند.

احتمالا معمایی در مکانیسم تقویت کنندگی فیلرها وجود دارد که بسیاری از دانشمندان را مجذوب خود کرده است و علی رغم تلاش های فراوان هنوز مکانیسم آن به خوبی درک نشده است.

در همین راستا در نظر داریم ابتدا یک سری اصول کلی در رابطه با فیلرها و روش های شناسایی آن ها بپردازیم تا روند کلی نوع کارکردشان در لاستیک ها را درک نموده و پیش بینی نماییم که در ادامه به آن ها می پردازیم:

2.1. مورفولوژی و خصوصیات فیزیکوشیمیایی فیلرها

مورفولوژی و خصوصیات فیزیکوشیمیایی فیلرها امری مهم است زیرا این ویژگی ها تاثیر مستقیمی بر اثر آن ها در لاستیک ها خواهد گذشت.

2.1.1. خصوصیات مورفولوژی فیلرها

2.1.1.1. مورفولوژی فیلرها

با اینکه فیلرها زمان زیادی در صنایع لاستیکی مورد استفاده قرار گرفته اند اما همچنان مورفولوژی برخی از فیلرها از جمله دوده ها به علت ساین بسیار کوچکشان ($>0.1\mu$) ناشناخته باقی مانده است و معمولا توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) قابل مشاهده هستند.

2.1.1.2. مساحت سطح

احتمالا مساحت سطح مهم ترین مشخصه مورفولوژیکی فیلرهاست زیرا با گستردگی سطح مشترک مرتبط است که به عبارتی نشان دهنده برهمکنش ها بین لاستیک و الاستومر است.

TEM رابطه مستقیمی بین مساحت سطح و اندازه ذرات اولیه نشان می دهد که ASTM از این فاکتور برای نام گذاری دوده استفاده کرده است. به طور دقیق تر، نامگذاری ASTM شامل چهار رقم است که اولین مورد آن مربوط به سرعت ولکانیزاسیون (N به عنوان نرمال و S به عنوان آهسته) و سه شماره بعدی با قطر ذرات اولیه مطابقت دارد.

اندازه مساحت سطح ذرات را می توان توسط TEM بررسی کرد اما سخت و پرهزینه است. بنابراین، مساحت سطح فیلرها را معمولا با روش های جذبی مختلف بدست می آوریم:

جذب سطحی نیتروژن/BET: پرکاربردترین روش توصیف مساحت سطح فیلرها، جذب سطحی نیتروژن می باشد. این روش حساس و قابل اعتماد است و از آنجا که متاثر از شیمی سطح فیلر نیست، می تواند در انواع فیلرها آنرا اعمال کرد.

مشکل اصلی این روش این است که مساخت سطح بدست آمده شامل میکروپورهایی است که زنجیره های بسیار حجیم لاستیکی نمی تواند آنها را پر کند. به همین جهت روش هایی مانند BET/t-plot وجود دارد که امکان تعیین سطح به استثنا منافذ ریز را فراهم می کند.

جذب سطحی CTAB: جذب سطحی تری اتیل آمونیوم برمید (CTAB) به طور گسترده ای در صنعت کربن سیاه استفاده می شود. این روش شامل تهیه تعلیقی از مقدار مشخصی دوده درون محلول CTAB آبی با غلظت مشخص بوده و سپس دوده فیلتر شده و میزان CTAB جذب شده توسط دوده، با تیتراسیون CTAB باقی مانده در صافی، تعیین می شود و در نهایت با استفاده از کالیبراسیون دوده مرجع، مساحت سطح دوده محاسبه می شود.

روش CTAB به علت اندازه بزرگی که دارد، متاثر از منافذ بسیار ریز نیست اما میتواند تحت تاثیر شیمی سطح فیلر و ناخالصی ها قرار بگیرد.

جذب سطحی ید: عملکرد تعیین مساحت سطح توسط جذب ید، دقیقاً مشابه با روش CTAB است جز اینکه اجزای جذب شده به جای CTAB، I_2 می باشد. این روش تنها جهت شناسایی دوده می باشد.

از آنجایی که در هنگام جذب ید روی سطح فیلر مقداری از آن با پیوندهای دوگانه سطح واکنش می دهد، این روش به شدت به هرگونه گروه های عاملی سطحی، اصلاحات و آلودگی ها حساس است.

2.2.1.3. ساختار

تعیین ساختار فیلر از اهمیت اساسی برخوردار است زیرا ساختار، حجم واقعی فیلر و به دنبال آن سطح تقویت کرنش فاز تغییر پذیر را تعیین خواهد کرد.

اندازه گیری TEM: تلاش هایی جهت استفاده از تصاویر TEM جهت تعیین ساختار فیلرها شده است، اما به رغم مطالعات فراوان، صلاحیت تصاویر دوبعدی TEM به پای یک تصویر سه بعدی نمی رسد.

جذب سطحی DBP: با استفاده از جذب دی بوتیل فتالات (DBP) تعیین ساختار فیلرها بسیار ساده خواهد بود. روش کار به این صورت است که سیستم به یک جفت مانیتور که فیلر در آن قرار داده شده است متصل می شود سپس DBP ویسکوز، قطره قطره به فیلر افزوده می شود و حفره های داخلی و بین انبوهه ها را پر می کند و زمانیکه گشتاور چرخشی به یک میزان مشخصی رسید، نوع ساختار برآورد می شود.

روش DBP آسان، سریع و قابل اعتماد است اما به شیمی سطح فیلر حساس بوده و مقادیر بدست آمده از فیلرها با ماهیت های مختلف به طور مستقیم قابل مقایسه نیست. همچنین مقادیر DBP به گرانوله شدن فیلرها نیز بستگی دارد که این سبب می شود DBP میزان کل حفره ها را اندازه گیری نماید.

برای سیلیکاها می توان به جای DBP از دی اکسید فتالات استفاده کرد.

2.1.2. پراکندگی

عمدتا پراکندگی دوده ها به صورت رضایت بخشی است زیرا عمدتاً دستگاه های اختلاط برای پراکنش دوده ها طراحی شده است.

استفاده از سیلیکا به عنوان فیلر مسیر جدیدی به این دامنه داده است زیرا برعکس دوده، پراکنش یکی از ویژگی های مهم جهت دست یابی به مخلوط های سیلیکا تقویت کننده است.

پراکنش فیلرها تحت تاثیر برهمکنش بین اگلومرها و انبوهه ها است؛ به عبارت دیگر انرژی/نیرو مورد نیاز جهت جداسازی دو جز.

در مورد دوده، عمدتاً این برهمکنش ها به علت تیروهای ضعیف وان در والس در مقایسه با پیوندهای قوی هیدروژنی بین سیلیکاها، مقدار ناچیزی است. علاوه بر این، فرایندهای گلوله ای شدن تاثیر شدیدی بر میزان پراکندگی فیلرها می گذارد و هر فعالیتی که منجر به تراکم بالاتر فیلرها شود منجر به افزایش برهمکنش بین اجزا فیلر شده و پراکندگی را کاهش می دهد.

2.1.2.1. بازتاب پذیری

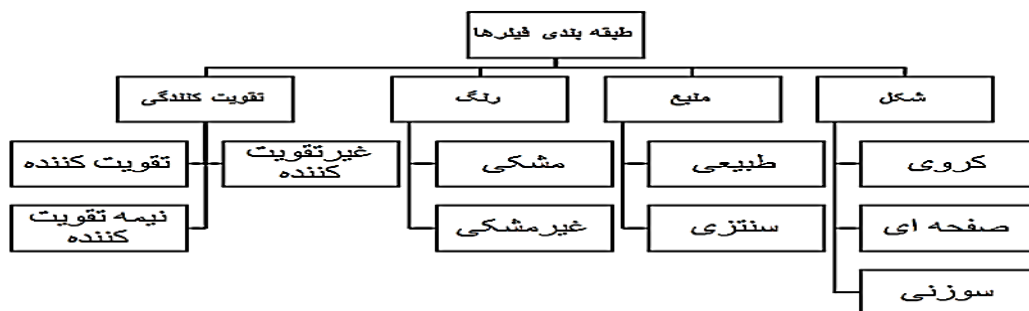
متداول ترین روش تعیین پراکندگی فیلرها، مطالعه بازتاب نور مخلوط های مشخص (clean-cut) است.

دستگاه های مختلفی جهت ارزیابی پراکندگی فیلر با کمک مخلوط های رفرنس کالیبره شده، توسعه یافته اند. با این حال چنین مشخصه ای عمدتاً پراکندگی را تا 10 میکرون می تواند تشخیص دهد و مقایسه مستقیم دوده و مخلوط های سیلیکا باید با احتیاط انجام شود و نتیجه را نمی توان به عنوان یک اندازه گیری پراکندگی اصلی در نظر گرفت اما پراکندگی فیلر درون مخلوط با مجموعه ای از شرایط اختلاط را بازتاب می کند.

2.1.2.2. گرانولومتری لیزری

این روش شامل اندازه گیری پیوسته اندازه فیلرها توسط گرانولومتری لیزری در طی رسوب زدایی فراصوتی است. این روش شناسایی می تواند در هر فیلری قابل اجرا باشد اما استفاده از آب به جهت تامین محیط رسوب زدا ممکن مشکل باشد زیرا آب نسبت به الاستومرها قطبیت بالایی دارد.

2.2. طبقه بندی و مشخصات فیلرها 59



طبقه بندی فیلرها برای لاستیک ها بر اساس ماهیت تولید آن ها، متفاوت است. فیلرها می توانند به صورت تقویت کننده، نیمه تقویت کننده و غیرتقویت کننده طبقه بندی شوند.

همه فیلرها (تقویت کننده-غیر تقویت کننده) می توانند سختی، مدول و stiffness لاستیک ها را افزایش دهند. مشخصه اصلی فیلرها که روی خواص تقویت کنندگی اثر گزار است شامل اندازه ذرات، مساحت سطح ذرات، شکل ذرات و فعالیت سطح آنهاست. اثر تقویت کنندگی فیلر در لاستیک ها در صورتیکه دامنه اندازه ذرات، کوچک باشد، افزایش خواهد یافت.

2.2.1. اندازه ذرات

اندازه ذرات فیلر می تواند در چهار دسته طبقه بندی شود:

> 10000nm (10 μm)	- تخریب کننده
1000-10000nm (1-10 μm)	- رقیق کننده
100-1000nm (0.1-1 μm)	- نیمه تقویت کننده
10-100nm(0.01-0.1 μm)	- تقویت کننده

اندازه ذرات فیلر بر میزان تقویت کنندگی لاستیک اثر مهمی می گذارد. در صورتیکه اندازه ذرات فیلر کوچک تر از 1 μ باشد، بیشترین اثر تقویت کنندگی را خواهیم داشت و اگر دامنه اندازه ذرات از این حد بیشتر باشد، یا تقویت کنندگی را نداریم یا میزان آن حداقل است.

مهم ترین فاکتور تعیین کننده میزان تقویت کنندگی، رشد سطح مشترک فیلر-پلیمر است که تنها توسط ذرات با ابعاد کلونیدی حاصل می شود. ذرات کروی با قطر 1 μ مساحت سطح ویژه $6m^2/cm^3$ دارند که تقریباً حد پایین تقویت کنندگی است.

احتمالاً، اگر اندازه ذرات کوچک تر باشد، مساحت سطح ذرات فیلر بیشتر شده و برهمکنش بین لاستیک و ذرات فیلر افزایش خواهد یافت. مساحت سطح فیلر ها توسط رابطه

$$As = \frac{6}{d\rho}$$

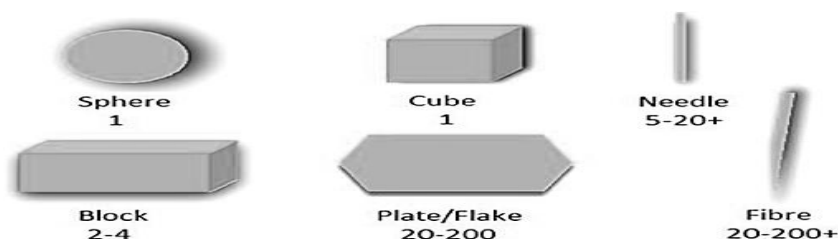
تعیین می شود که d قطر ذرات فیلر و ρ دانسیته فیلرهاست.

جدول زیر تاثیر اندازه فیلرها بر خواص لاستیک ولکانیزه شده را نشان می دهد:

خواص لاستیک	سرعت پخت	مقاومت کششی	مدول	سختی	ازدیاد در طول	مقاومت سایشی	مقاومت در برابر پارگی	مقاومت در برابر خم شدگی	جهندگی	گرما اندوزی	هدایت الکتریسیته
کاهش اندازه فیلر	کاهش	افزایش	افزایش تا max و سپس کاهش	افزایش	کاهش تا min و سپس افزایش	افزایش	افزایش	افزایش	کاهش	افزایش	افزایش

2.2.2. شکل ذرات

شکل ذرات فیلر می تواند نقش قابل توجهی در انتقال تنش به الاستومر داشته باشد. شکل اصلی فیلرهای معدنی در زیر نمایش داده شده است:



در فیلرهای فیبری شکل و سوزنی شکل، نسبت ابعادی در واقع نسبت طول به قطر است درحالیکه در فیلرهای صفحه ای نسبت ابعادی، نسبت قطر دایره (به صورت فرضی) به ضخامت صفحه است. به طور کلی ذرات ناهمجور (anisometric) تقویت کنندگی بسیار بالاتری نسبت به ذرات همجور (isometric) دارند. هم چنین، ذراتی که شکل صفحه ای دارند، سطوح قابل دسترس تری جهت ارتباط با ماتریکس لاستیکی دارند.

یک فیلر می تواند نسبت ابعادی بالا، مساحت سطح بالا و اندازه ذره کوچکی داشته باشد اما اگر فعالیت سطح ویژه کمی داشته باشد، فعالیت سطحی، در واقع توانایی اتصال سطح فیلر به ماتریکس لاستیکی را نشان می دهد.

فیلرهای غیرقطبی گزینه مناسبی برای لاستیک های غیرقطبی هستند درحالیکه فیلرهای قطبی برای لاستیک های قطبی مناسب اند. 60/59

3. انواع فیلرهای مورد استفاده در صنایع لاستیک سازی

3.1. کربن سیاه (دوده)

دوده توسط احتراق ناقص مواد آلی تولید میشود و احتمالاً اولین بار در زمان های قدیم با مشاهده رسوبات سیاه رنگ برای اجسام سوخته شده چوبی شناسایی شد.

کاربردهای اولیه آن به عنوان رنگ دانه سیاه بوده است که توسط چینی ها و هندی ها در جوهرهای رنگ افزا استفاده میشد. در اوایل قرن بیستم برای اولین بار دوده به مخلوط های لاستیکی افزوده شد و سودمندی احتمالی آن در این زمینه مورد بررسی قرار گرفت. امروزه، این واقعیت که دوده توانایی قابل ملاحظه ای در بهبود خواص مکانیکی لاستیک دارد، آنرا به بزرگ ترین مارکت مورد استفاده در صنایع تایرسازی تبدیل کرده است. یک تایر معمولی حاوی حدوداً 30-35٪ دوده است و معمولاً از چندین نوع دوده در آن وجود دارد.

در حال حاضر حدود 5 میلیون تن دوده در صنایع لاستیک سازی استفاده می شود و اهمیت دوده نسبت به سایر فیلرها در لاستیک ها بیشتر است. 39

دوده حرارتی، دوده کوره ای و دوده کانالی، سه دسته اصلی از دوده های صنایع لاستیک سازی هستند که بسته به روش تولید نام گذاری شده اند. (09)

مشخصات	دوده کانالی	دوده کوره ای	دوده حرارتی
میانگین اندازه ذرات (nm)	20-30	14-90	120-480
مساحت سطح (N_2) ($\frac{m^2}{g}$)	100-1125	27-145	7-11
جذب روغن ($\frac{ml}{g}$)	1.0-6.0	0.67-1.55	0.32-0.47
ماده فرار (%)	3.5-16.0	0.3-2.8	0.1-1.0
خاکستر (%)	0-0.1	0.1-1.0	0.2-0.5
سولفور (ppm)	0-0.1	0.5-1.5	10
PH	3-6	5.0-9.5	7-9

در حال حاضر، دوده های کوره ای بیشترین استفاده را از میان دوده ها دارند (95٪) و از آن بیشتر برای ساخت تایرها و محصولات لاستیکی مرتبط با خودرو استفاده می شود.

دوده حرارتی و دوده کانالی تنها به انواع محدودی از ترکیبات لاستیکی افزوده می شوند و انواع کمی از آنها در استاندارد ASTM معرفی شده است مانند N880 و N990

دو نوع مخصوصی از دوده ها در صنایع وجود دارد: دوده چراغی (lampblacks) و دوده استیلن

دوده چراغی توسط چینی ها در فرمولاسیون جوهرها استفاده شده است در حالیکه دوده استیلنی رسانا است و در تولید محصولات لاستیکی استفاده می شود. 65

3.1.1.1. خصوصیات فیزیکوشیمیایی کربن سیاه

از دهه 1970، تقویت کنندگی به طور گسترده به عنوان برهمکنش فیزیکی بین فیلر و الاستومر در نظر گرفته شد و به همین جهت، روش های معدودی جهت شناسایی شیمی سطح دوده معرفی شده است.

3.1.1.1.1. انرژی سطح کربن سیاه

تقویت الاستومر توسط دوده عموماً در نتیجه جذب سطحی زنجیره های پلیمری روی سطح دوده در نظر گرفته می شود. بنابراین دانش انرژی سطح دوده در شناسایی آن از اهمیت اساسی برخوردار است. با این حال، روش های اندازه گیری انرژی دوده بسیار کمی منتشر شده است؛ به راحتی می توان فهمید که چنین اندازه گیری هایی روی سطح زبر و خشن دوده دشوار است.

با کالری متری می توان انرژی سطح دوده را تعیین نمود اما اشکال این روش این است که در زمانیکه جذب سطحی زنجیره های پلیمری بر روی فیلر به بالاترین حد خود برسد، مقادیر انرژی سطحی متوسطی ($50-70 \frac{mJ}{m^2}$) خواهیم داشت این امر، استفاده از کروماتوگرافی گازی معکوس (IGC) را جهت شناسایی انرژی سطح فیلر توجیه می کند. این روش در دو حالت رقت متناهی و رقت نامتناهی قابل اجراست.

رقت نامتناهی در این روش مقدار بسیار کمی از آلکان های در حال رشد روی سطح دوده جذب می شود. از روی زمان بازداری آنها، اندازه گیری انرژی سطح دوده امکان پذیر است. طبق این تکنیک، با افزایش مساحت سطح دوده، انرژی سطح افزایش می یابد و به علت مساحت بالای سطح دوده، انرژی سطح نیز بالاست اما مقادیر انرژی سطح دوده می تواند تا $300-500 \frac{mJ}{m^2}$ برسد که برای دوده مقدار واقع بینانه ای نیست.

رقت نامتناهی تکنیکی قدرت مندتر جهت دستیابی به توزیع کامل انرژی سطح دوده است. در این تکنیک سطح کاملاً با ردياب پوشیده می شود و توزیع انرژی توسط سیگنال های واجدبی پس از اصلاحات خاص محاسبه می شود. توزیع انرژی سطح، دامنه ای از سطوح با انرژی بالا ($100 \frac{mJ}{m^2}$) تا سطوح با انرژی پایین ($10 \frac{mJ}{m^2}$) را در برمی گیرد.

3.1.1.1.2. شیمی سطح کربن سیاه

بسته به نوع ساخت، شیمی اصلی دوده ممکن است تا حدی تغییر کند اما تقریباً در همه انواع دوده ها گروه های عاملی مشابهی دارند.

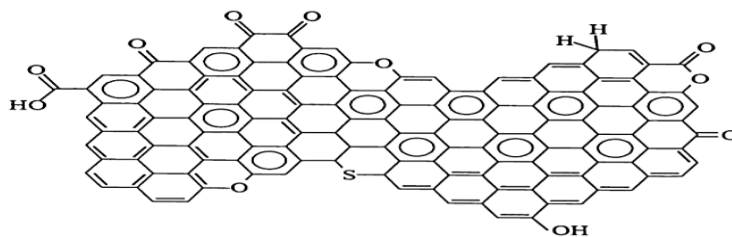
اکثر دوده های کوره ای مقدار 98% کربن عنصری، 0.2-0.5% اکسیژن، 1-2% سولفور و 0.2-0.4% هیدروژن دارند اما مشخص نیست که این عناصر محدود به سطح است یا در کل انبوهه¹ توزیع شده است.

مقادیر نسبی محصولات تجزیه ای دوده (کربن مونوکسید، کربن دی اکسید، گاز هیدروژن و هیدروژن دی سولفید و ...) بسته به نوع دوده متفاوت است. به عنوان مثال دوده کانالی که اکسیژن بیشتری دارد محصول تجزیه ای کربن دی اکسید بیشتری خواهد داشت. 48

¹جرم کلئیدی ذرات دوده در کوچک ترین واحد متفرق شدنی آنها

گروه های عاملی اکسیژن دار روی سطح دوده برای اولین بار در دهه 1950 مشاهده شد.

برهمکنش بین دوده و لاستیک طبیعی نتیجه واکنش شیمیایی بین گروه های اسیدی سطح دوده و قسمت های اصلی در ساختار لاستیک طبیعی است.



گروه های عاملی شیمیایی روی سطح دوده

شناسایی گروه های عاملی روی سطح دوده از طریق تعلیق مقدار مشخصی از دوده در محلول هایی با نرمالیتته مشخص از قبیل $NaOH$ ، Na_2CO_3 ، $NaHCO_3$ محلول در آب و $EtONa$ محلول در اتانول است. سپس دوده صاف شده و تعداد گروه های اسیدی توسط تیتراسیون محاسبه می شود.

در دهه 1960، دوده عمدتاً از طریق فرایندهای کانالی تهیه میشد و گروه های عاملی اسیدی در حدود $10^{-3} \frac{eq}{g}$ بود که تعیین آنها نسبتاً آسان میشد. اما امروزه با جایگزین شدن دوده های کوره ای با دوده های کانالی که معمولاً حدود $10^{-5} \frac{eq}{g}$ گروه اسیدی روی سطح خود دارند، نیاز به تکنیک های خاص یا شرایط پیچیده تری جهت شناسایی چنین گروه هایی روی سطح دوده است.

بدیهی است که چنین تعیین های حساسی باید قبلاً روی دوده های استخراج شده اعمال گردد تا هر گونه آلودگی معدنی روی سطح دوده حذف شود تا در شناسایی گروه های اسیدی روی سطح دوده مشکلی پیش نیاید. 14

این مشاهدات به ما امکان می دهد که مطمئن شویم گروه های اسیدی روی سطح دوده عمدتاً از طریق اکسیداسیون در طی pelletization-Drying حاصل شده اند.

انواع مختلفی از گروه های عاملی روی سطح دوده وجود دارد. به نظر می رسد کربن دی اکسید، از گروه های عاملی حاوی دو اکسیژن مثل لاکتون و کربوکسیلیک اسید حاصل می شود. از طرفی دیگر، گروه هایی مثل کینون ها و فنول ها پس از تجزیه، مونوکسید کربن تولید می کنند. به همین ترتیب گاز هیدروژن به احتمال زیاد از کاهش گروه های سطحی $-OH$ و $-CH$ حاصل می شود. S ، H_2 نیز از اتصال سولفورهای آزاد یا پیوندی و رادیکال های H^{\cdot} حاصل می شود. 48

3.1.2. طبقه بندی انواع کربن سیاه

کمیته D-24 انجمن مواد و آزمون آمریکا (ASTM) متعلق به کربن سیاه است.

یک سیستم طبقه بندی استاندارد در مورد استفاده از دوده توسعه یافته است که طبق آن هر نوع دوده توسط 4 مشخصه شناسایی می شود.

جدول صفحه بعد انواع مختلف دوده را طبق استاندارد ASTM نشان می دهد

ASTM Designation	Iodine Number	DBP	Compressed DBP	NSA Multipoint	STSA	Tint Strength
N 110	145	113	97	127	115	123
N 115	160	113	97	137	124	123
N 120	122	114	99	126	113	129
N 121	121	132	111	122	114	119
N 125	117	104	89	122	121	125
N 134	142	127	103	143	137	131
N 219	118	78	75			123
N 220	121	114	98	114	106	116
N 231	121	92	86	111	107	120
N 234	120	125	102	119	112	123
N 299	108	124	104	104	97	113
N 326	82	72	68	78	76	111
N 330	82	102	88	78	75	104
N 339	90	120	99	91	88	111
N 343	92	130	104	96	92	112
N 347	90	124	99	85	83	105
N 351	68	120	95	71	70	100
N 358	84	150	108	80	78	98
N 375	90	114	96	93	91	114
N 472	250	178	114	270	145	
N 550	43	121	85	40	39	
N 630	36	78	62	32	32	
N 650	36	122	84	36	35	
N 660	36	90	74	35	34	
N 762	27	65	59	29	28	
N 772	30	65	59	32	30	
N 990		43	37	8	8	
N 991		35	37	8	8	

- عدد ید (Iodine Number): اندازه گیری مساحت سطح دوده. هر چه عدد یدی بالاتر باشد، اندازه ذرات کوچک تر است.
- DBP: اندازه گیری ساختار یا اندازه انبوهه دوده. هر چه عدد DBP بیشتر باشد، ساختار پیچیده تر است.
- Tint: هر چه ذرات دوده کوچک تر باشد، مقدار جذب نور افزایش می یابد.
- CTAB: اندازه گیری مساحت سطح ویژه فیلر برای اصلاح اثر منافذ ریز 16

3.1.3. کنترل کیفیت کربن سیاه

جهت کنترل کیفیت دوده در طول آمیزه کاری باید خصوصیات خاصی که مربوط به عملکرد دوده در لاستیک است آزمایش شود.

3.1.3.1. مساحت سطح ویژه 40

مساحت سطح ویژه عبارت است از مساحت سطح موجود به m^2 هر واحد جرمی کربن سیاه به گرم.

این پارامتر توسط اندازه گیری های جرمی ارزیابی می شود. در غیاب قابل توجه میکروتخلخل ها، که تقریباً شامل همه انواع دوده می شود، میزان مساحت سطح ویژه با اندازه ذرات دوده رابطه معکوس دارد. در تئوری محاسبه ویزان سطح ویژه به صورت

$$s(m^2) = \frac{w_m NA}{M}$$

محاسبه می شود که w_m وزن یک لایه جاذب (g) ، N عدد آووگادرو ($6.023 \times 10^{23} mol^{-1}$) ، A مساحت سطح مقطع جذب شونده (m^2) و M وزن مولکولی جذب شونده ($\frac{g}{mol}$) است.

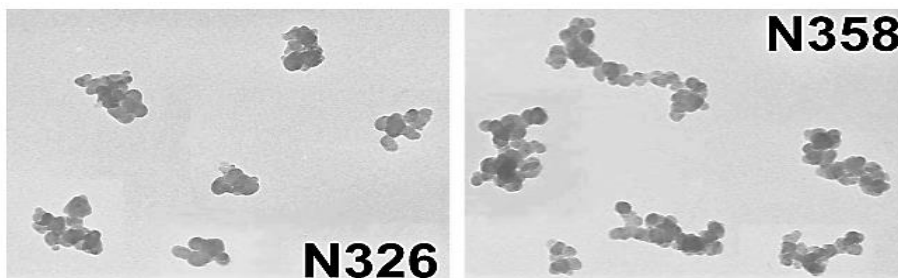
با این وجود، به علت سطح ناهمگن دوده، همه مولکول ها در یک لایه جذب نمی شوند و حتی تئوری هایی که شامل جذب چندلایه ای هستند، به صورت فرضی یک سطح همگن فرض می شوند.

تنها با افزایش سطح ویژه دوده مورد استفاده در ترکیب لاستیکی، به طور معمول خواصی مانند سیاهی، سختی، هیستریزس و مقاومت در برابر پارگی افزایش می یابد.

3.1.3.2. ساختار 42

ساختار میزان انحراف انبوهه کربن سیاه از فرم کروی را نشان می دهد. 17 ساختار اصطلاحی است که سال ها به منظور توصیف کیفیت دوده استفاده می شود. اساساً با این روش، پیچیدگی های اشکال دوده در یک نمونه اندازه گیری می شود. انبوهه های کربن سیاه در مورفولوژی (اندازه و نوع شکل) بسیار متفاوت هستند که شامل کره های بزرگ و منفرد در برخی از دوده های حرارتی تا انبوهه های شاخه ای و در هم تنیده در ساختار های خوب و دوده هایی یا مساحت سطح بالا. از مفهوم ساختار برای ارزیابی پارامتر شکل انبوهه استفاده می شود.

شکل زیر تفاوت ساختار خوب دوده و ساختار ضعیف دوده را نشان می دهد



پیچیدگی و اشکال مختلف انبوه های کربن سیاه منجر به ایجاد حفره هایی در بین انبوهه ها در هر نمونه ای از دوده که بزرگ تر از حفره ها باشد، می شود. از این تکنیک برای اندازه گیری حجم حفره های داخلی جهت ارزیابی غیرمستقیم شکل یا ساختار انبوهه درون نمونه از دوده استفاده می شد. افزایش ساختار دوده مورد استفاده در ترکیب لاستیکی، به طور معمول سختی، ویسکوزیته، تنش در کرنش بالا و مقاومت در برابر ساییش را افزایش می دهد.

3.1.3.3. مقاومت رنگ 43

برای تست مقاومت رنگ، یک نمونه از کربن سیاه درون خمیری از پودر سفید رنگ زینک اکسید و نرم کننده افزوده می شود. لایه نازکی از خمیر روی سطح صافی پهن شده و بازتاب خمیر اندازه گیری می شود. در هر بار تست از یک نمونه مرجع N330 استفاده شده و مقاومت رنگ در واقع نسبت بازتاب نمونه استاندارد به نمونه مورد نظر است.

در این روش، هر نمونه از کربن سیاه که در خمیر سبب رنگ تیره تری نسبت به استاندارد شود، بازتاب کمتری نسبت به استاندارد داشته و استحکام رنگی آن بالاتر از (100 >) نمونه استاندارد خواهد بود.

مقاومت رنگ رابطه مستقیمی با سایر خواص دوده دارد. برای مثال استحکام رنگ با مساحت سطح ویژه دوده رابطه مستقیم دارد. در واقع هر چه ذرات دوده کوچک تر باشند، بیشتر در خمیر پراکنده می شوند و استحکام رنگ بالاتر خواهد رفت.

هم چنین مقاومت رنگ با ساختار دوده رابطه معکوس دارد. زیرا هر چه انشعابات دوده بالاتر باشد حفره ها بیشتر شده و پوشش دهی سفید رنگ زینک اکسید کاهش می یابد که به معنای استحکام رنگی کمتر است.

در نهایت، استحکام رنگ میزان پراکندگی دوده در خمیر زینک اکسید را تعیین می کند و مقاومت رنگی بالاتر منجر به توانایی بالاتر پراکنش دوده خواهد شد.

3.1.3.4. خصوصیات دانه 44

دوده عموماً باید به فرم دانه ای باشد تا جابجایی و حمل و نقل آن آسان باشد. دانه باید به اندازه ای مستحکم باشد که در هنگام جابجایی آسیب نبیند و از طرفی دیگر باید به اندازه ای نرم باشد تا در شکستن آن ها و افزودنشان به مخلوط پلیمری مشکلی پیش نیاید.

یکی از تست های ارزیابی کیفیت دانه ها به این صورت است که محتوی نرمه^۲ دانه های کربن سیاه به میزان 25 گرم تهیه نموده و آنرا روی یک صفحه 125 آمپری قرار می دهند و صفحه به مدت 5 دقیقه تکان می خورد. در واقع در این حالت موادی از روی صفحه عبور می کنند به عنوان "نرمه" در نظر گرفته می شود. میزان نرمه بیش از حد مجاز منجر به مشکلات تخلیه، خاک آلودگی و جریان پذیری می شود.

چگالی توده ای^۳، تست ساده ایست که در آن یک نمونه در ظرفی با حجم مشخص ریخته می شود تا چگالی محاسبه شود. چگالی توده ای اختلاف محسوسی بین انواع مختلف دوده دارد.

^۲ مقدار گرد و غبار موجود در دانه های کربن سیاه؛ باید در حداقل میزان ممکن باشد
^۳ Pour density

چگالی توده ای می تواند رابطه معکوسی با میزان جذب روغن داشته باشد زیرا جذب روغن بالا منجر به کاهش دانسیته انبوهه ها و آگلومرها شده و به همان اندازه این ذرات به خوبی در درون دانه ها قرار نخواهند گرفت و بنابراین دانه چگالی کمتری خواهد داشت.

3.1.3.5. ناخالصی ها 44

سطح دوده عمدتاً حاوی ناخالصی های آلی و معدنی است. ناخالصی های آلی عمدتاً شامل هیدروکربن های چند آروماتیکه (PAHS) است. PAHS در مقادیر کمی حضور دارد اما به علت جذب محکم آن ها روی سطح دوده، استخراج باید در دستگاه سوکسله و با یک حلال قوی (تولوئن) و در دمای بالا (80°C) صورت بگیرد. با این حال نشان داده شده است که ناخالصی های آلی اثر قابل توجهی بر خواص دوده ندارند. 13

ناخالصی های معدنی از مراحل سرد کردن ناگهانی⁴ و گلوله ای شدن⁵ در فرایندهای تولید کربن سیاه حاصل می شوند. کاهش دمای دوده و گازهای خروجی عمدتاً از طریق تزریق حجم زیادی از آب صورت می گیرد. آب اضافی نیز در طی گلوله ای شدن به دوده افزوده می شود. حتی اگر این آب تصفیه شود باز هم نمک های معدنی باقی مانده روی سطح دوده رسوب کرده و به علت وجود دمای بالا به نمک های بازی کاهش می یابند. ناخالصی های معدنی روی سطح دوده به راحتی از طریق انحلال در آب استخراج می شوند. به نظر نمی رسد که ناخالصی های معدنی روی خواص تقویت کنندگی دوده ها اثر چندانی بگذارد اما آن ها اثر قابل توجهی بر روی سرعت ولکانیزاسیون، که با افزایش PH دوده افزایش می یابد، دارند. 13

همان طور که قبلاً ذکر شد، روی سطح دوده مقادیر زیادی از عناصر غیر کربنی از قبیل H، O و S است. مشخص نشده است که این هترواتم ها تاثیری بر کیفیت محصول نهایی داشته باشند و بنابراین اقدامات کنترل کیفیت در این زمینه توسعه داده نشده است.

اکسیژن در مقادیر زیادی در دوده های کانال و دوده های اصلاح شده وجود دارد که سبب می شود در یک سیستم ولکانیزاسیون سولفور بر پایه آمین، سرعت پخت کم شود زیرا انقدر اکسیژن اسیدی در سطح کمپلکس ها وجود دارد (مانند گردهای کربوکسیلیک اسید) که به طور قابل ملاحظه ای با شتاب دهنده های بر پایه آمینی واکنش می دهد و موجب می شود که پخت به خوبی صورت نگیرد. هم چنین، به علت اینکه سولفور به محکم روی سطح دوده اتصال یافته است و به صورت آزاد وجود ندارد سولفور در سیستم های پخت بر پایه سولفور اثر نخواهد گذاشت.

3.1.4. اثر کربن سیاه بر خواص مکانیکی لاستیک ها

به طور کلی خواص فیزیکی که دوده در ترکیبات لاستیکی ایجاد می کند، بر سه عامل استوار است: 45

- میزان بارگذاری دوده
- مساحت سطح ویژه دوده
- ساختار دوده

⁴ quech

⁵ pelletization

جدول زیر، کلیت تاثیر این عوامل بر خواص لاستیکی را نشان می دهد. البته هنوز استثنائات زیادی از جمله نوع پلیمر، وجود روغن، نوع سیستم پخت و ... در این زمینه وجود دارد.

خصوصیات لاستیک پخت نشده	اثر افزایش در خواص دوده		
	مساحت سطح	ساختار	بارگذاری
دما مخلوط	افزایش	افزایش	افزایش
تورم پس از Die	کاهش	کاهش	کاهش
ویسکوزیته	افزایش	افزایش	افزایش
پراکنش	کاهش	افزایش	کاهش
گنجایش بارگیری	کاهش	کاهش	-

خصوصیات لاستیک پخت شده	اثر افزایش در خواص دوده		
	مساحت سطح	ساختار	بارگذاری
مدول 300٪	ناچیز	افزایش	افزایش
مقاومت کششی	افزایش	ناچیز	افزایش ^a
ازدیاد طول	ناچیز	کاهش	کاهش
سختی	افزایش	افزایش	افزایش
مقاومت در برابر پارگی	"	کاهش	افزایش ^a
هیستریزس	"	ناچیز	افزایش
مقاومت سایشی	"	"	افزایش ^a
مدول دینامیکی در کرنش کم	"	"	افزایش
مدول دینامیکی در کرنش زیاد	ناچیز	افزایش	افزایش

a:افزایش تا یک نقطه اپتیموم و سپس کاهش