

به کارگیری ماکروسیکل کالیکس [۴]آرن به عنوان عامل افزایش دهنده استحکام خام در آمیزه‌های لاستیکی

فرشته مطیعی^{۱*}، سعید تقوایی گنجعلی^۲ و هنریک مارقاریان پکاچکی^۳

۱. استادیار شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۲. استاد شیمی آلی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۳. دانشجوی دکترای شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

دریافت: آبان ۹۸ بازنگری: مرداد ۹۹ پذیرش: مهر ۹۹

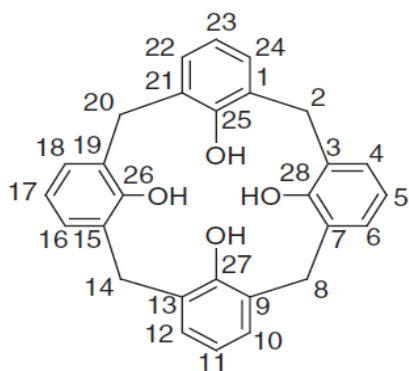
چکیده: در این پژوهش، برای نخستین بار اثر تقویت‌کنندگی ماکروسیکل کالیکس [۴]آرن در بستر لاستیک و بر مقدار بهبود قوام آمیزه‌های لاستیکی (مورد استفاده در تایر) پیش از فرایند ولکانش و به وجود آمدن هر گونه پیوندهای عرضی بررسی شد. آمیزه‌های ویژه بید و لایه مورد استفاده در تایر موتورسیکلت، برای بررسی اثر مشتق ماکروسیکل کالیکسارن بر استحکام خام (با توجه به اهمیت بالا) انتخاب شده‌اند. با توجه به خام‌بودن آمیزه‌ها و عدم وجود هرگونه پیوند عرضی، مقادیر درصد ازدیاد طول در نقطه پارگی به عنوان شاخص برای بررسی درصد استحکام خام آمیزه‌ها در نظر گرفته شد. کلونی‌های دوتایی کالیکس‌آرن نقش ویژه‌ای در آمیزه لاستیکی ایفا می‌کنند. مولکول‌های کالیکسی که دوبه‌دو جفت شده‌اند، به عنوان پلی بین زنجیره‌های لاستیکی عمل می‌کنند. بنابراین، موجب تقویت آمیزه‌ها شده و رفتاری شبیه به چندسازه‌ها از خود نشان می‌دهند و منجر به افزایش استحکام خام آمیزه می‌شوند.

واژه‌های کلیدی: کالیکس [۴]آرن، لاستیک، استحکام خام، بید، لایه

مقدمه

آج، دیواره، منجید شامل لایه، بید و آستر داخلی را نام برد. ناحیه بید در تایرها محل قرارگیری تایر بر رینگ است که باید سطح تماس مطلوبی میان تایر و رینگ ایجاد کند و در واقع، تکیه‌گاه مناسبی برای جلوگیری از خروج هوا (در تایرهای تیوبلس) باشد [۱].

تولید تایر قدمتی بالغ بر یک قرن دارد. در ۱۰۰ سال گذشته صنعتگران کوشیده‌اند تا با تکامل ساختار تایر به سهم خود، امکان توسعه هر چه بیشتر صنایع وسایل نقلیه را فراهم کنند. برای اشاره به بخش‌های اصلی هر تایر، می‌توان نواحی



شکل ۱ ترتیب و چگونگی شماره گذاری کالیکس [۴] آرن
calix[4]arene-25,26,2,28-tetrol

همان گونه که در شکل ۱ مشاهده می شود، در این مولکول ها، به منظور مشخص ساختن استخلاف بر مولکول، نامگذاری با نام استخلاف و موقعیت آن انجام می شود [۲]. همان گونه که در شکل ۲ نشان داده شده، ساختار کالیکس آرن ها همانند فنجان با لبه های بالایی و پایینی و حفره میانی است. سمت راست شکل، نوع هم ارز مولکول کالیکس [۴] آرن است که به طور عمومی به صورت فنجان شکل^۴ نمایش داده می شود [۴].

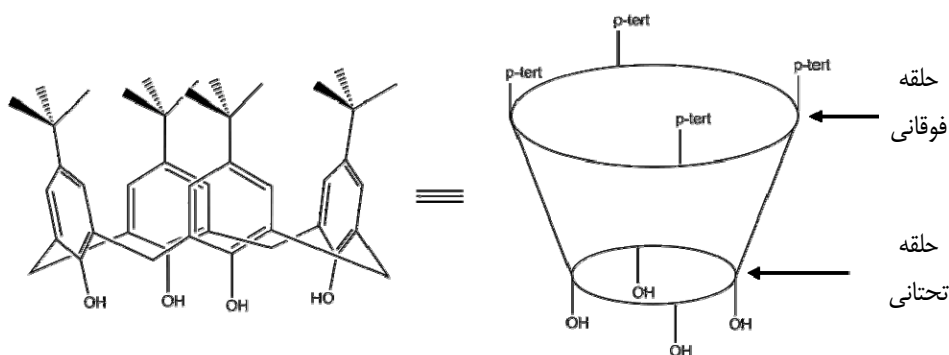
لایه های تشکیل دهنده منجید متحمل فشار باد داخلی تایر و تعیین کننده مقدار استحکام آن هستند. لایه ها به طور معمول از جنس نخ های نایلون، پلی استر و از سیم های فولادی نازک تولید می شوند که به صورت تار کنار یکدیگر قرار گرفته و از رشته های بسیار نازکی نیز به عنوان پود یا عامل نگهدارنده آن ها استفاده می شود. استفاده از این رشته ها تنها برای حفظ یکنواختی بوده و در کارایی فرآورده نهایی اثر چندانی ندارد. تعداد لایه های منجید نیز به نوع و کاربرد تایر بستگی دارد. همانگونه که چسبندگی لاستیک به عوامل تقویت کننده (سیم و نخ) در آمیزه های بید و لایه بسیار مهم است، استحکام خام^۱ آمیزه نیز در فرایند تولید از اهمیت بسزایی برخوردار است.

کالیکس آرن نام خانواده ای از درشت حلقه های ستزی است. این مولکول ها از حلقه هایی تشکیل شده اند که از موقعیت اُرتو نسبت به گروه هیدروکسیل با پل های متیلنی با یکدیگر پیوند یافته اند [۲]. نام کالیکس آرن در اصل به شکل تترامر حلقوی (مشتق شده از فنل) اشاره دارد که در پیکربندی آن هر چهار گروه آریل در جهت یکسانی قرار دارند [۳]. در شیوه متداول نامگذاری کالیکس آرن ها، عدد درج شده درون گروه بین دو بخش کالیکس و آرن، نشان دهنده تعداد واحدهای فنلی در ساختار مولکول است [۲].

کالیکس آرن های مشتق شده از فنل و رزورسینول^۲ را می توان با موقعیت قرارگیری گروه های OH تشخیص داد. به گونه ای که، کالیکس آرن های تشکیل شده از فنل، گروه های OH در موقعیت اِندو^۳ و در جهت حلقه میانی قرار دارند [۳] (شکل ۱).

1. Green-strength
3. Endo

2. Resorcinol
4. Cup-shape



Calix[4]arene

Cup-shaped Calix[4]arene Macrocycle

شکل ۲ دو حالت هم ارز برای مولکول کالیکس[۴]آرن

بخش تجربی

مشخصات کائوچوهای به کار گرفته شده در این پژوهش در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ مشخصات کائوچوهای مورد استفاده

کشور	شرکت سازنده	ویژگی‌ها	کائوچو
مالزی	Teh Ah Yau Rubber Factory	SMR-20 Dirt (max)= 0.16 %wt PRI index (min)= 40	NR
ایران	پتروشیمی تخت جمشید	Cold emulsion copolymerization Bonded Styrene= 22.5-24.5% Cobalt catalyst	SBR-1502
ایران	پتروشیمی تخت جمشید	Cold emulsion copolymerization Bonded Styrene= 22.5-24.5% Cobalt catalyst Oil content= 37.5 phr	SBR-1712

مواد تشکیل دهنده آمیزه‌ها

مواد استفاده شده برای تهیه آمیزه‌های لاستیکی در جدول ۲ گزارش شده است. همه از نوع تجاری بودند و بدون هیچ گونه فرایندی به کار گرفته شده‌اند.

از آنجایی که گلدان‌ها به صورت قائم بر پایه خود می‌ایستند و این امر که کالیکس‌آرن نام خود را از گلدان (یا جام) یونانی گرفته است، ساختار کالیکس‌آرن‌ها می‌بایست ترجیحاً بدین صورت ترسیم شود که گروه‌های OH به سمت پایین و استخلاف‌های پارا متصل به آن به سوی بالا (اگزو) باشد. هدف از این پژوهش، بررسی اثر کالیکس[۴]آرن بر افزایش چسبندگی خام آمیزه بید و لایه بود و برای نخستین بار اثر تقویت‌کنندگی این ماکروسیکل در بستر لاستیک و بر مقدار بهبود قوام آمیزه‌های لاستیکی پیش از فرایند ولکانش^۱ بررسی شد. به تازگی، بررسی اثر ماکرومولکول‌های کالیکس‌آرن در آمیزه‌های لاستیکی مورد توجه قرار گرفته است، زیرا پژوهش‌ها حاکی از چندمنظوره بودن این ساختار در آمیزه‌های لاستیکی است [۵ تا ۹].

جدول ۲ مواد مورد استفاده در آمیزه‌های لاستیکی

نام ماده	شرکت سازنده	کشور
استتاریک اسید	PT. DUA KUDA	اندونزی
دوده (N-330)	کربن ایران	ایران
دوده (N-660)	کربن ایران	ایران
سیلیکا	(ULTRASIL Precipitated Silica) Evonik Industries AG	آلمان
رناسیت ۷-	(Peptizol-7) Acmechem Limited	هند
روی اکسید	اکسید روی شکوهیه	ایران
روغن آروماتیک	ایرانول	ایران
کائولین	نرم کوبان	ایران
TMQ	Rongcheng CO., LTD.	چین
CBS	Taizhou Huangyan Donghai Chemical CO., LTD	چین
گوگرد نامحلول (OT-20)		
6PPD		
SP-1068		
MBTS		
PVI		

سنتز پارا-ترشویوتیل کالیکس [۴] آرن (۵، ۱۱، ۱۷، ۲۳-
تتراترشویوتیل-کالیکس [۴] آرن) پارا-ترشویوتیل کالیکس [۴] آرن
مورد استفاده در این پژوهش بر پایه روند زیر و در سه مرحله اصلی
فروشاندن^۱ (الف)، گازدایی^۲ / شکست گرمایی^۳ (ب) و رسوبدهی^۴
(ج) در آزمایشگاه تهیه شده است.

(الف) مرحله فروشاندن

مخلوط ۱۰۰ گرم پارا-ترشویوتیل فنل (۰/۶۶۶ مول)، ۶۲
میلی لیتر محلول ۳۷٪ فرمالدهید (۰/۸۳ مول HCHO) و
۱/۲ گرم (۰/۰۳ مول) سدیم هیدروکسید (متناظر با ۰/۰۴۵
هم‌ارز به نسبت فنل) در ۳ میلی لیتر آب، در یک بالن سه
دهانه سه لیتری به مدت ۱۵ دقیقه در دمای اتاق با یک
همزن مکانیکی هم‌زده شد. سپس، ۲ ساعت در دمای ۱۰۰ تا
۱۲۰ °C در یک منتل گرمایی قرار گرفت. در این مدت
مخلوط واکنش به توده‌ای گران‌رو (زرد تیره رنگ) تبدیل شد.

(ب) مرحله گازدایی / شکست گرمایی

پس از رساندن دمای ظرف واکنش به دمای اتاق،
محتویات بالن در ۱۰۰۰ میلی لیتر دی فنیل اتر حل و در مدت
۱ ساعت در دمای اتاق با همزن مکانیکی مخلوط شد.
سپس، درحالی که جریان گاز نیتروژن با شدت زیاد به مدت
حدود ۲/۵ ساعت از سطح محلول می‌گذشت، ظرف واکنش
تا دمای ۱۲۰ °C گرم و در این دما ثابت نگه داشته شد. در
طول این مدت که گازدایی و شکست گرمایی گفته می‌شود،
رنگ زرد محلول به خاکستری تغییر یافت. زمانی که تبخیر
آب متوقف شد، محتویات بالن با یک منتل گرمایی به مدت ۴
ساعت بازروانی شد. بدین منظور، همزن مکانیکی به دهانه
فوقانی بالن و به دو دهانه دیگر یک چگالنده^۵ (مبرد) و
دماسنج متصل شد. پس از رسیدن دمای سامانه به ۲۴۸ °C،

مواد شیمیایی برای تهیه پارا-ترشویوتیل کالیکس [۴] آرن

در جدول ۳ مواد شیمیایی مورد استفاده برای تهیه
ماکروسیکل پارا-ترشویوتیل کالیکس [۴] آرن ارایه شده‌اند.

جدول ۳ مواد مورد نیاز برای سنتز کالیکس [۴] آرن با

خلوص آزمایشگاهی

نام ماده	شرکت سازنده
پارا-ترشویوتیل فنول	Merck
سدیم هیدروکسید	Sigma-Aldrich
محلول فرمالدهید (۳۷٪)	-
دی فنیل اتر	Tetrachem
اتیل استات	Merck
استیک اسید	Merck
استون	Merck
آب مقطر	-

1. Settle down

2. Degassing

3. Thermal cracking

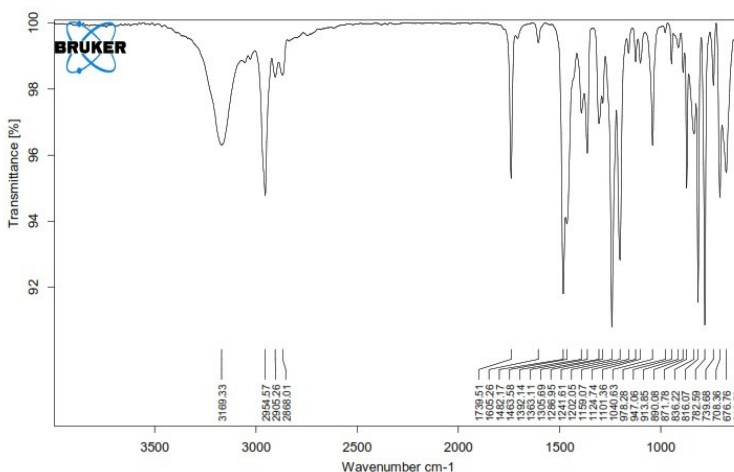
4. Work-up

5. Condenser

شسته شد. تحت شرایط یادشده، ۶۶ گرم پارا-ترشیوبوتیل کالیکس[۴]آرن با دمای ذوب ۳۴۲ تا ۳۴۴ °C به دست آمد.

شناسایی پارا-ترشیوبوتیل کالیکس[۴]آرن

برای شناسایی این ماده از (ATR Cell, Bruker, FTIR (Tensor 27, Germany در گستره ۶۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ استفاده شد. طیف FTIR پارا-ترشیوبوتیل کالیکس[۴]آرن سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است. این طیف بیانگر سنتز موفق پارا-ترشیوبوتیل کالیکس[۴]آرن است.



شکل ۳ طیف FTIR مولکول پارا-ترشیوبوتیل کالیکس[۴]آرن

دوم، مواد پخت همراه با پارا-بوتیل کالیکس[۴]آرن (و یا رزین SP-1068 در آمیزه بید) (فاینال) بر غلتک آزمایشگاهی به آمیزه‌ها افزوده شدند. مواد ریزش یافته به روی سینی زیر غلتک‌ها، جمع‌آوری و دوباره بر آمیزه‌ها (در میان دو غلتک) افزوده شدند. برای اختلاط کامل، از سمت راست و چپ برش‌هایی بر آمیزه به مقدار دو سوم طول غلتک داده شد و آمیزه برش داده شده به سمت مخالف تا زده شد. فرایند چاقوزنی از هر طرف ۴ بار تکرار شد. در طول زمان اختلاط، فاصله میان غلتک‌ها به‌طور دستی تنظیم شدند. در نهایت،

تهیه آمیزه‌های لاستیکی

فرمولاسیون آمیزه‌های لاستیکی تهیه شده ویژه آمیزه بید و لایه به ترتیب در جدول‌های ۴ و ۵ نشان داده شده‌اند. آمیزه‌های لاستیکی برپایه استاندارد ASTM D3182 و با دستگاه‌هایی با مقیاس آزمایشگاهی تهیه شدند. مرحله نخست، اختلاط آمیزه‌های لاستیکی (آمیزه مستر) با مخلوط‌کن داخلی آزمایشگاهی با دور چرخش ۷۰ rpm انجام شد. سپس، آمیزه به دست آمده بر غلتک آزمایشگاهی چرخانده شد تا آمیزه به‌صورت یکنواخت در آید. در مرحله

آمیزه بر صفحه‌ای فلزی نگهداری شدند. در جدول ۶ مشخصات تجهیزات و دستگاه‌های به کار رفته ارائه شده است.

آمیزه نواری رول شده در چندین مرحله از جهت‌های معکوس تا زده شدند و با عبور از میان غلتک‌ها به صورت آمیزه نهایی در آمدند. هر یک از آمیزه‌ها پس از مرحله نخست و دوم اختلاط، به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق برای استراحت

جدول ۴ فرمولاسیون آمیزه بید

نمونه									اجزاء، phr
B-9	B-8	B-7	B-6	B-5	B-4	B-3	B-2	B-1	
۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	SMR-20
۶۸/۰	۶۸/۰	۶۸/۰	۶۸/۰	۶۸/۰	۶۸/۰	۶۸/۰	۶۸/۰	۶۸/۰	روغن + دوده
۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	نسبت شتاب‌دهنده/ گوگرد
-	-	-	-	۷/۵	۵/۰	۲/۵	۱/۰	-	رزین فنولی
۷/۵	۵/۰	۲/۵	۱/۰	-	-	-	-	-	کالیکس [۴] آرن
۱۷/۶	۱۷/۶	۱۷/۶	۱۷/۶	۱۷/۶	۱۷/۶	۱۷/۶	۱۷/۶	۱۷/۶	افزودنی‌های دیگر

نتیجه‌ها و بحث

فرضیه پیوند مولکول‌های کالیکس آرن

در پیش، عملکرد ماکروسیکل کالیکس [۴] آرن در آمیزه‌های لاستیکی بید و لایه بر ویژگی رئولوژیکی و فیزیکی- مکانیکی توسط نگارندگان این مقاله بررسی شده است [۱۰]. در پژوهش حاضر، با در نظر داشتن این نکته که دمای ذوب کالیکس حدود 343°C است و این ماده در دمای پخت اعمال شده (155°C) به حالت مذاب در نمی‌آید تا واکنش شیمیایی رخ دهد، آزمون استحکام خام از آمیزه برای اثبات آن انجام شد. با توجه به این که واکنش شیمیایی می‌تواند رخ دهد، مولکول‌های کالیکس قادر هستند تا به یکدیگر متصل شوند. همان‌گونه که در شکل ۴ نمایش داده شده است، مولکول‌های کالیکس آرن از جهت حلقه پایینی خود با برقراری پیوندهای هیدروژنی به یکدیگر می‌پیوندند و کلونی‌های دوتایی به وجود می‌آورند. لازم به ذکر است، پیوندهای هیدروژنی یادشده بین مولکولی و درون مولکولی هستند.

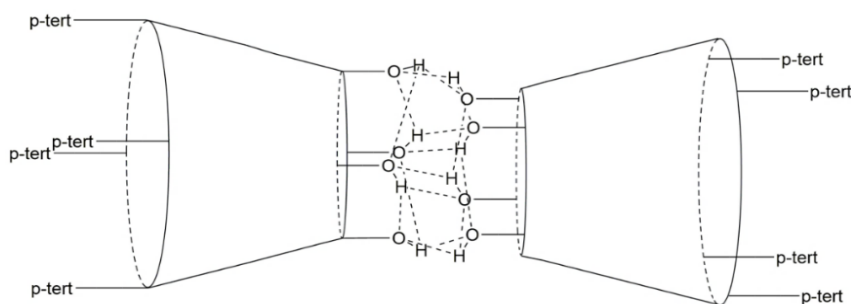
جدول ۵ فرمولاسیون آمیزه لایه

نمونه						اجزاء، phr
P-6	P-5	P-4	P-3	P-2	P-1	
۵۴/۶	۵۴/۶	۵۴/۶	۵۴/۶	۵۴/۶	۵۴/۶	SMR-20
۳۳/۵	۳۳/۵	۳۳/۵	۳۳/۵	۳۳/۵	۳۳/۵	SBR-1712
۲۱/۱	۲۱/۱	۲۱/۱	۲۱/۱	۲۱/۱	۲۱/۱	SBR-1502
۶۹/۰	۶۹/۰	۶۹/۰	۶۹/۰	۶۹/۰	۶۹/۰	روغن + دوده
۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	نسبت شتاب‌دهنده/ گوگرد
۷/۵	۵/۰	۳/۷	۲/۵	۱/۰	۰/۰	کالیکس [۴] آرن
۱۶/۵	۱۶/۵	۱۶/۵	۱۶/۵	۱۶/۵	۱۶/۵	افزودنی‌های دیگر

جدول ۶ دستگاه‌های آزمایشگاهی مورد استفاده در تهیه آمیزه

لاستیکی و انجام آزمون

کشور	مدل	شرکت سازنده	دستگاه‌ها
بریتانیا	1026	Instron	دستگاه اندازه‌گیری کشش (Tensile Machine)
بریتانیا	-	Farrel	مخلوط کن داخلی آزمایشگاهی (Banbury)
ژاپن	8x20 (Inch)	Inoue Rubber CO., LTD.	میل (غلتک) آزمایشگاهی (Open-mill)



شکل ۴ یک کلونی کالیکس [۴]آرن دوتایی، تشکیل شده با پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی از جهت حلقه‌های پایینی

پارگی با پنج تکرار برای هر نمونه به عنوان مقدار استحکام خام در جدول‌های ۸ و ۹ آورده شده است. اثر غلظتی مولکول‌های کالیکس نیز بر استحکام خام آمیزه‌های لاستیکی در شکل ۵ نشان داده شده است. شکل‌های ۵ و ۶ نشان می‌دهند که با افزایش مقدار کالیکس در آمیزه‌ها بیش از ۱/۰ phr، ازدیاد طول در نقطه پارگی دچار افت می‌شود. این نتیجه نشان‌دهنده افزایش استحکام خام آمیزه‌ها است. عاملی که منجر به افزایش استحکام خام می‌شود، افزایش غلظت کالیکس است. در بخش فرضیه پیوند مولکول‌های کالیکس آرن، قابلیت مولکول‌های کالیکس در تشکیل کلونی‌های دوتایی مطرح شد. این کلونی‌ها نقش ویژه‌ای در آمیزه‌ها ایفا می‌کنند. همان‌طور که در شکل ۷ نمایش داده شده است، مولکول جفت‌شده کالیکس همانند یک پل میان زنجیره‌های بسیاری لاستیک رفتار می‌کند و به نوعی زنجیره‌های لاستیک را به هم پیوند می‌دهد. این پیوند به کمک گروه‌های آلکیلی در دو سوی کلونی‌ها به وقوع می‌پیوندد. در این میان، با افزایش غلظت کالیکس و به دنبال افزایش مقدار پیوندهای هیدروژنی در پل‌های تشکیل شده، استحکام خام آمیزه افزایش می‌یابد [۱۲]. از این رو، کلونی‌های کالیکس موجب افزایش استحکام آمیزه شده و با تقویت آن، رفتاری مشابه با چندسازه از خود نشان می‌دهد. در نتیجه، زمانی که جفت‌های کالیکس آرن زنجیره‌های بسیاری را از دو طرف نگه می‌دارند، استحکام خام آمیزه‌ها

برپایه نتایج به دست آمده، با افزودن کالیکس با غلظت بیش از ۱/۰ phr در آمیزه لاستیکی، این مولکول‌ها با یکدیگر اتصالات دوتایی برقرار کرده و پس از جفت‌شدن تشکیل کلونی‌های دوتایی می‌دهند و در سرتاسر آمیزه لاستیکی پخش می‌شوند.

استحکام خام آمیزه لاستیکی

برپایه تعریف ارائه شده در استاندارد ISO 9026[11]، به مقاومت آمیزه لاستیکی خام یا واولکانش^۱ یافته در برابر تغییر شکل کششی یا شکست، استحکام خام گفته می‌شود. با توجه به خام‌بودن آمیزه‌ها و عدم وجود هرگونه عرضی^۲، آزمون ازدیاد طول در نقطه پارگی به عنوان شاخص برای بررسی درصد استحکام خام آمیزه‌ها در نظر گرفته شد. برای اندازه‌گیری مقدار استحکام خام، برپایه استاندارد مذکور، ورق‌هایی به ضخامت ۲ تا ۴ میلی‌متر از آمیزه‌های لاستیکی (فاینال) حاوی مقادیر متفاوتی از کالیکس آماده شد. تعداد ۵ دمبل (Type 1^۳) برپایه استاندارد ISO 37 از ورق هر آمیزه خارج شدند. آزمون ازدیاد طول در نقطه پارگی با دستگاه کشش انجام شد. نتایج این آزمون در جدول ۷ گزارش شده است. شایان ذکر است، میانه درصد ازدیاد طول در نقطه

1. Devulcanisation

2. Crosslink

3. Die C in ASTM D412

ادامه جدول ۷ ازدیاد طول در نقطه پارگی نمونه آمیزه‌های خام

آمیزه لایه	ازدیاد طول در نقطه پارگی (%)	آمیزه بید	ازدیاد طول در نقطه پارگی (%)
P-5	۲۹۰	B-9	۴۱۰
	۱۹۰		۴۲۷
	۲۴۲		۴۶۵
	۲۹۰		۳۵۰
	۲۵۸		۳۸۳
P-6	۲۷۰		
	۱۸۰		
	۲۵۰		
	۲۴۲		
	۱۸۰		

به‌طور یقین افزایش می‌یابد. همبستگی همه نتایج به‌دست آمده از آمیزه‌های خام را می‌توان با نتایج به‌دست آمده از مقاله پیشین تصدیق کرد [۱۰].

جدول ۷ ازدیاد طول در نقطه پارگی نمونه آمیزه‌های خام

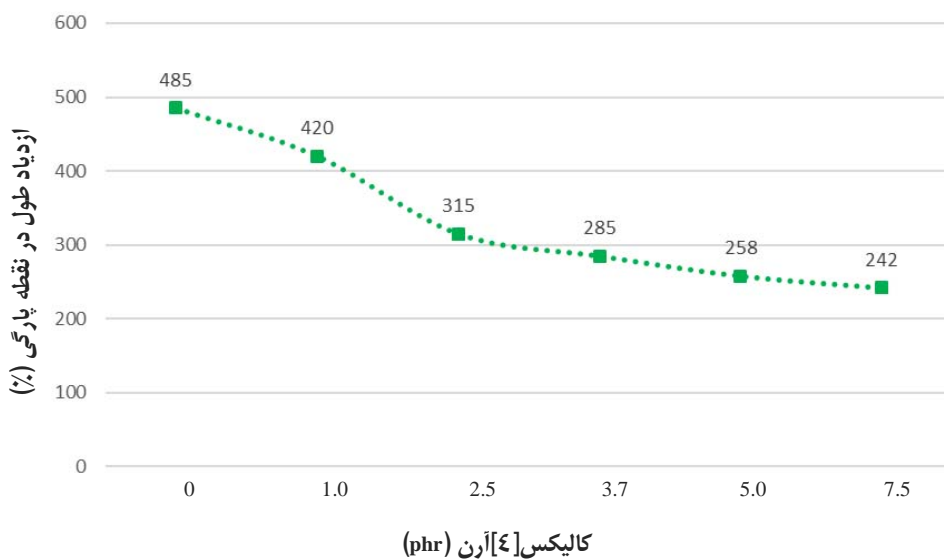
آمیزه لایه	ازدیاد طول در نقطه پارگی (%)	آمیزه بید	ازدیاد طول در نقطه پارگی (%)
P-1	۸۸۰	B-1	۵۰۵
	۴۴۰		۴۴۰
	۴۱۰		۴۳۰
	۷۲۰		۴۸۵
	۴۸۵		۵۳۰
P-2	۴۴۰	B-6	۵۷۰
	۳۴۰		۵۲۰
	۴۶۵		۴۶۵
	۳۸۵		۵۰۵
	۴۲۰		۵۷۰
P-3	۳۸۰	B-7	۳۴۰
	۲۵۰		۴۲۵
	۳۱۵		۴۷۷
	۲۷۰		۴۹۵
	۳۳۰		۴۷۷
P-4	۲۴۸	B-8	۴۵۵
	۲۸۵		۴۲۷
	۳۱۰		۴۰۵
	۲۸۵		۴۱۵
	۲۶۸		۴۲۵

جدول ۸ میانه مقادیر ازدیاد طول در نقطه پارگی (%) نمونه آمیزه‌های خام لایه

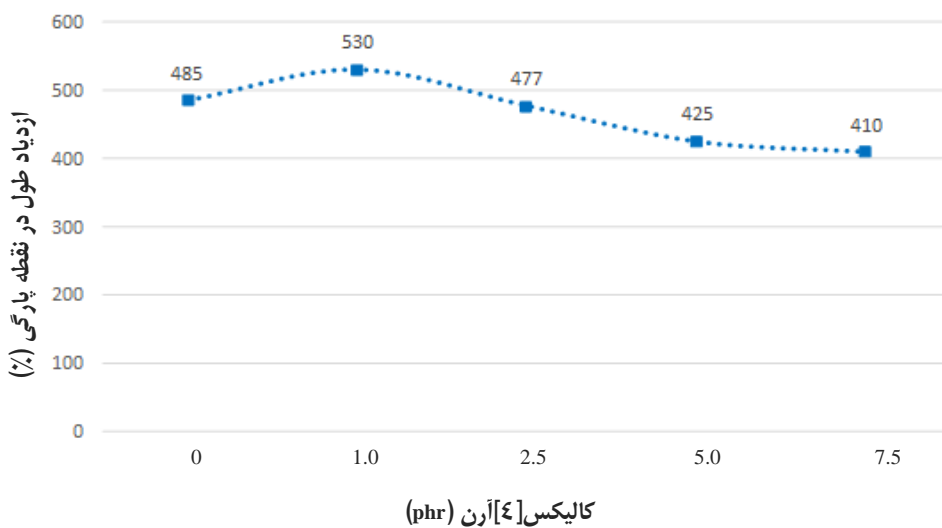
آمیزه لایه	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
کالیکس [۴] آرن، phr	۰٫۰	۱٫۰	۲٫۵	۳٫۷	۵٫۰	۷٫۵
ازدیاد طول در نقطه پارگی (%)	۴۸۵	۴۲۰	۳۱۵	۲۸۵	۲۵۸	۲۴۲

جدول ۹ میانه مقادیر ازدیاد طول در نقطه پارگی (%) نمونه آمیزه‌های خام بید

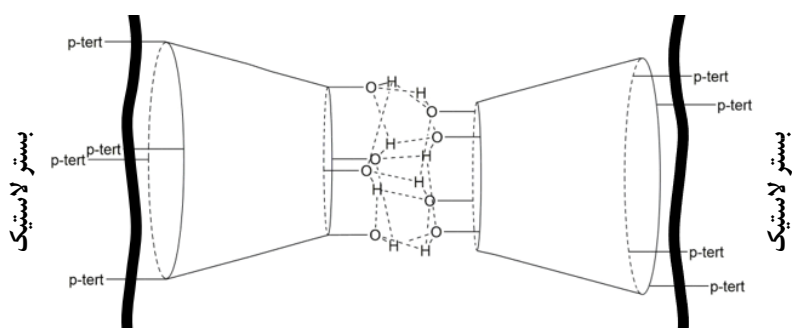
آمیزه بید	B-1	B-6	B-7	B-8	B-9
کالیکس [۴] آرن، phr	۰٫۰	۱٫۰	۲٫۵	۵٫۰	۷٫۵
ازدیاد طول در نقطه پارگی (%)	۴۸۵	۵۳۰	۴۷۷	۴۲۵	۴۱۰



شکل ۵ ارتباط میان مقدار کالیکس و مقادیر میانه ازدیاد طول در نقطه پارگی (%، نمونه آمیزه‌های خام لایه



شکل ۶ ارتباط میان مقدار کالیکس و مقادیر میانه ازدیاد طول در نقطه پارگی (%، نمونه آمیزه‌های خام بید



شکل ۷ افزایش استحکام خام آمیزه توسط مولکول‌های کالیکس

کالیکس جفت‌شده، به‌عنوان پلی بین زنجیره‌های لاستیکی موجب تقویت آمیزه‌ها می‌شوند و رفتاری شبیه به چندسازه‌ها از خود نشان می‌دهند. در نتیجه، زمانی که زنجیره‌ها را از دو طرف نگه می‌دارند، استحکام خام آمیزه‌ها باید افزایش یابد. در نتیجه، در آمیزه‌های حاوی بیش از ۱۰ phr کالیکس، اثر غلظت کالیکس [۴] آرن بر استحکام خام همانند یک واکنش استوکیومتری از درجه صفر است که مستقل از غلظت است.

نتیجه‌گیری

در آمیزه‌های خام لاستیکی بید و لایه که عاری از هرگونه پیوند عرضی هستند، مقادیر درصد ازدیاد طول در نقطه پارگی به‌عنوان شاخص برای بررسی مقدار (درصد) استحکام (قوام) خام آمیزه‌ها در نظر گرفته شد. نقش ویژه‌ای که جفت‌های دوتایی کالیکس آرن در کامپاند لاستیکی ایفا می‌کنند، پس از انجام آزمون‌ها تعیین شد. مولکول‌های

مراجع

- [1] Erman, B.; Mark, E.; Roland, M.C.; The Science and Technology of Rubber 12, 14-25, 2013.
- [2] Sameni, S.; M.Sc. Dissertation, Tehran North Branch, Islamic Azad University, 1382.
- [3] Gutsche, C.D., "Calixarenes: An Introduction (2)", The Royal Society of Chemistry, Germany. 2008.
- [4] Gutsche, C.D.; Chemistry 12, 114-120, 2008.
- [5] Li, H.; Journal of Applied Polymer Science 134(31), 45144-45152, 2017.
- [6] Li, H.; Plastics, Rubber and Composites 46(6), 251-257, 2017.
- [7] Mohamadi, H.; Russian Journal of Applied Chemistry 92(6), 809-816, 2019.
- [8] Servati, Z; Journal of Porous Materials 25(5), 1463-1474, 2018.
- [9] Subramaniam, K.; Heinrich, G.; Carbon Nanotubes Rubber Composites 12, 310-315, 2015.
- [10] Pekachaki, H.M.; Rubber Chemistry and Technology 10, 118-125, 2017.
- [11] ISO 9026, Raw rubber or unvulcanized compounds determination of green strength, 2007.
- [12] Durairaj, R.B.; Rubber Science 26, 148-157, 2013.

Application of calix[4]arene macrocycle to improve green strength in rubber compounds

Fereshteh Motiee^{1,*}, Saeed Taghvaei-Ganjali², Henrik Margharian Pekachaki³

1. Assistant Prof. of Applied Chemistry, Chemistry Department, Islamic Azad University – Tehran North Branch, Tehran, Iran.
2. Professor of Organic Chemistry, Chemistry Department, Islamic Azad University – Tehran North Branch, Tehran, Iran.
3. Ph.D student in Chemistry Department, Islamic Azad University – Tehran North Branch, Tehran, Iran.

Abstract: In this research, the reinforcing effect of calix[4]arene macrocycle on the green strength in the rubber matrix is investigated for the first time. The calixarene derivative is mixed into raw rubber compounds before the vulcanization process. The bead and ply rubber compounds used in the motorcycle tire are selected for the tests. Due to the rawness of the rubber compounds and the absence of crosslinks to measure the green strength, elongation at break values of the raw compounds were considered as the indicator. Calixarene molecules can connect; this connection is through H-bonding between two calixarene moiety. These molecules pair each other two by two and make colonies. Paired calix molecules act as a bridge between rubber chains. Therefore, they reinforce the compounds and behavior similar to composites could be seen. Consequently, when they hold the chains, the green strength of the compounds increases.

Keywords: Calix[4]arene, Rubber, Green-strength, Bead, Ply