

# بررسی تجربی سینتیک پخت ناهمدمای آمیزه لاستیک SBR با اندازه گیری مستقیم دما و دستگاه تحلیل فرایند لاستیک

## Experimental Study of Non-isothermal Curing Kinetics of SBR Compound by Direct Temperature Determination and RPA Machine

میرحمید رضا قریشی\*، غلامحسین اصغری

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه لاستیک، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۴/۹/۲۹، پذیرش: ۸۵/۶/۱۴

### چکیده

در این پژوهش، سینتیک پخت آمیزه لاستیک SBR با استفاده از آزمونهای رئومتر (همدما) و اندازه گیری مستقیم دما به کمک دستگاه چندثباتی (ناهمدما) و دستگاه تحلیل فرایند لاستیک بررسی شد. پس از تهیه آمیزه درینبوری و آسیاب دوغلتکی با استفاده از آزمونهای رئومتر در دماهای متفاوت، مقادیر مختلف پیشرفت پخت و مشتق آن برحسب زمان محاسبه و با استفاده از برازش غیرخطی داده ها به وسیله نرم افزار، پارامترهای سینتیکی مدل های مختلف محاسبه و مقدار متوسط خطا برای هر مدل معین شد. با استفاده از عوامل محاسبه شده برای مدلها در دما و زمانهایی که به طور مستقیم به وسیله دستگاه چندثباتی از آمیزه در مرکز قالب، اندازه گیری شده و اعمال پروبیل دما-زمان به دستگاه تحلیل فرایند لاستیک (RPA)، مقادیر درجه پیشرفت پخت (ناهمدما) محاسبه شد، سپس به کمک روشهای مشتق گیری و انتگرال گیری عددی با استفاده از شرایط اولیه مشخص، این نتیجه بدست آمد که مدل خود کاتالیزوری با نتایج دستگاه RPA توافق بسیار خوبی را نشان می دهد. بدین ترتیب به کمک مدل خود کاتالیزوری می توان تفسیر مناسبی از رفتار پخت آمیزه در شرایط همدما و ناهمدما بدست آورد.

### واژه های کلیدی

سینتیک پخت، مدل سینتیکی،  
شرایط همدما، شرایط ناهمدما،  
برازش غیرخطی

### مقدمه

در سالهای اخیر، مدل های سینتیکی مختلفی که رفتار پخت لاستیکها را به خوبی توجیه می کنند، گزارش شده اند که می توان به مدل های خودکاتالیزوری، کمال-رایان، درجه n-ام و کمال-سرور اشاره کرد [۱]. با استفاده از این مدلها که بر مبنای نتایج آزمایشگاهی بدست می آیند، می توان تغییرات

مطالعه سینتیک پخت لاستیکها برای تعیین درجه پیشرفت پخت و پارامترهای مؤثر بر آن، بسیار با اهمیت است. چند روش آزمایشگاهی برای بررسی سینتیک واکنش پخت لاستیکها وجود دارد که به کمک آنها می توان تغییرات درجه پخت بر حسب زمان و دما را مطالعه کرد.

### Key Words

curing kinetics, kinetic model,  
isothermal conditions, non-isothermal conditions,  
non-linear fitting

\* مؤلف مسئول مکاتبات، پیامنگار: h.r.gshoreishy@ippi.ac.ir

شکل که با سامانه‌های کنترل کننده توزیع زمان-دما به طور عددی به دستگاه داده شده و رتومتر مقدار پیشرفت واکنش پخت را به طور مستقیم معین می‌کند.

### اساس نظری

معادله سینتیکی، رابطه‌ای است که به کمک آن می‌توان مقدار پیشرفت واکنش (یا سرعت آن) را برحسب زمان بیان کرد. تاکنون، مدل‌های سینتیکی متفاوتی برای بیان فعل و انفعال شیمیایی پخت لاستیک ارائه شده‌اند که در جدول ۱ برخی از مهمترین آنها آورده شده است. در این معادلات دو فرض اساسی وجود دارد که عبارتند از [۲]:

۱- با توجه به این که پخت لاستیک واکنشی گرمازا است، بنابراین مقدار پیشرفت واکنش پخت که با نماد  $\alpha = \alpha(t)$  نشان داده می‌شود، معادل با نسبت مقدار گرمای ایجاد شده تا لحظه  $t$  به گرمای کل ایجاد شده است:

$$\alpha(t) = \frac{Q(t)}{Q_{\infty}} \quad (1)$$

که در این معادله  $Q_{\infty}$  کل گرمای ایجاد شده به ازای واحد حجم (یا وزن) آمیزه لاستیکی است.

۲- در تمام معادلات ثابت سرعت واکنش که تابعیت آرنیوسی با دما دارد، به شکل زیر وجود دارد:

$$k(T) = k_0 \exp(-E_a / RT) \quad (2)$$

درجه پخت و سرعت واکنش آن بر حسب زمان را به شکل ریاضی بیان کرد. از سوی دیگر، لاستیکها موادی هستند که ضریب نفوذ گرمایی بسیار کمی در مقایسه با سایر مواد دارند. این مسئله سبب می‌شود تا هنگام فرایند پخت که گرما از محیط جانبی (مثلا دیواره‌های قالب) به آمیزه اعمال می‌شود، توزیع ناهمگنی از دما در آن بوجود آید. بنابراین، هر نقطه در قطعه لاستیکی به هنگام فرایند پخت، پروفیل دما-زمان ویژه‌ای دارد که باعث ایجاد تغییرات ناهمگن از مقدار پیشرفت واکنش پخت در آن می‌شود. به عبارت دیگر، کم بودن ضریب نفوذ گرمایی لاستیکها عاملی برای ایجاد ناهمگنی در مقدار واکنش پخت است. از آنجا که مقدار پیشرفت واکنش پخت اثر مستقیمی بر خواص فیزیکی و مکانیکی محصول دارد، بنابراین شناخت سینتیک پخت و مطالعه آن به ویژه در حالت ناهمدما اهمیت زیادی دارد. معادله سینتیک پخت لاستیکها در شرایط همدما به راحتی به کمک روشهای رتومتری (استفاده از دستگاه رتومتر) یا گرماسنجی پویشی تفاضلی میسر است، اما به دلایل یاد شده معادلات سینتیکی حاصل از این روش باید در شرایط ناهمدما بکار گرفته شوند. به جز روشهای تمام عددی که بحث آنها از مقوله این کار خارج است، به طور عمده دو روش برای تعیین مقدار پیشرفت واکنش پخت بکار گرفته می‌شود. روش اول براساس انتگرال‌گیری عددی از معادله سینتیکی استوار است که به شکل انتگرال‌گیری عددی مستقیم یا حل معادله دیفرانسیل معمولی انجام می‌شود [۲]. روش دوم که فنی نسبتاً جدید است، بر رتومتری دستگاهی در شرایط ناهمدما استوار است. بدین

جدول ۱ انواع مختلف مدل‌های سینتیکی [۴-۱].

نام مدل	علامت اختصاری	مدل سینتیکی
درجه اول	A	$k(T)(1-\alpha)$
درجه n-ام (n-order)	B	$k(T)(1-\alpha)^n$
پیلویان (خودکاتالیزوری) [Piloyan (autocatalytic)]	C	$k(T)\alpha^m(1-\alpha)^n$
کمال-رایان (Kamal- Ryan)	D	$(k_0 + k_1\alpha^m)(1-\alpha)^n$
کمال-سرور (Kamal- Sourour)	E	$\frac{nk(T)t^{n-1}}{(1+k(T)t^n)^2} = \frac{n}{k}t^{-1-n}\alpha^2$

با استفاده از شرایط اولیه در شرایط ناهمدما و داشتن  $(\frac{d\alpha}{dt})_T$  و  $(\frac{d\alpha}{dT})_t$  می توان مقادیر مختلف درجه پیشرفت پخت را محاسبه کرد. هدف از آزار پژوهشی حاضر، مقایسه قابلیت های دو روش یاد شده است که برای آمیزه لاستیک SBR انجام شده است. ابتدا با آزمون های رئومتر (همدمای) در دماهای ۱۵۰، ۱۶۰، ۱۷۰، ۱۸۰، ۱۹۰ و ۲۰۰°C نمونه ها پخت و سپس پیشرفت واکنش پخت در دماهای مختلف بررسی شد. مقادیر مشتق درجه پیشرفت پخت نسبت به زمان در دماهای مختلف محاسبه و با استفاده از نرم افزار Mathematica با برازش غیرخطی در هر دما پارامترهای سینتیکی مدل های مختلف مورد استفاده در شرایط همدمای محاسبه شد. با محاسبه مقدار متوسط خطا برای هر مدل و مقایسه آنها، مدل با کمترین خطا نسبت به داده های تجربی حاصل از رئومتر انتخاب شد. در مرحله بعد، به وسیله دستگاه چندثباتی (multi-recorder) به طور مستقیم دمای آمیزه در مرکز قالب استوانه ای اندازه گیری شد. با استفاده از پارامترهای هر مدل در دما و زمانهای اندازه گیری شده، با روش های عددی مقدار پیشرفت واکنش پخت برای هر مدل محاسبه شد. با اعمال تغییرات دما بر حسب زمان اندازه گیری شده به دستگاه RPA، تغییرات درجه پیشرفت پخت آمیزه در شرایط ناهمدما حاصل شد. با مقایسه درجه پیشرفت پخت حاصل از مدلها در شرایط ناهمدما که با استفاده از دو روش عددی بدست آمد و نتایج درجه پیشرفت پخت دستگاه RPA، مشخص شد که مدل خود کاتالیزوری در شرایط ناهمدما نیز به خوبی رفتار پخت آمیزه را بیان می کند. مقادیر ظرفیت گرمایی ویژه ( $C_p$ ) و ضریب رسانایی گرمایی ( $K$ ) در دماهای مختلف اندازه گیری و با استفاده از این مقادیر تغییرات ضریب نفوذ گرمایی نمونه بررسی شد.

## تجربی

### مواد

در این آمیزه، الاستومر SBR ۱۵۰۰ ساخت پتروشیمی بندرامام و دوده N ۳۳۰ ساخت شرکت کرین بلاک اهواز، گوگرد ساخت ایران، شتاب دهنده سولفون آمیدی ساخت شرکت Bayer آلمان، فعال کننده روی اکسید و استتاریک اسید ساخت ایران، مواد ضد اکسند و ضد اوزون مانند TMQ و Vulkanox ۴۰۱۰ ساخت شرکت Bayer آلمان، نرم کننده پارافین و روغن آروماتیک ساخت شرکت نفت بهران و

که در این معادله  $k(T)$  ثابت سرعت واکنش پخت و وابسته به دما،  $k_0$  عددی ثابت،  $E_a$  انرژی فعال سازی،  $T$  دما و  $R$  ثابت عمومی گازهاست. معادله (۲) مبین آن است که با افزایش دما سرعت واکنش پخت افزایش می یابد (پدیده ای که در اغلب واکنش های شیمیایی مشاهده می شود). تعیین مقدار پیشرفت واکنش پخت ( $\alpha$ ) بر حسب زمان در حالت ثابت بودن دما کاری نسبتاً ساده است، اما در شرایطی که دما ثابت نیست و در طول زمان تغییر می کند، تعیین  $\alpha$  چندان آسان نخواهد بود.

در شرایط پخت همدمای، تانر (Tanner) و مک کالوم (Mac Callum) معادله زیر را پیشنهاد کرده اند [۳]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3)$$

آنها فرایند پخت ناهمدما را به شکل تابعی از دما و زمان بیان کرده اند:

$$\alpha = f(t, T) \quad (4)$$

بنابراین:

$$d\alpha = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t}\right)_T dt + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_t dT \quad (5)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t}\right)_T + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_t \frac{dT}{dt} \quad (6)$$

که  $(\frac{\partial \alpha}{\partial t})_T$  مربوط به بخش همدمای و  $(\frac{\partial \alpha}{\partial T})_t \frac{dT}{dt}$  مربوط به بخش ناهمدماست.

سه روش حل عددی با استفاده از معادله سینتیکی به شکل زیر تعریف می شود [۳]:

روش انتگرال گیری معین (روش I):

$$\int_0^{\alpha_i} \frac{1}{k(T)f(\alpha)} d\alpha = \int_0^{t_i} dt \quad (7)$$

روش مشتق گیری عددی (روش II):

$$\alpha_i = \alpha_{i-1} + k(T_{i-1})f(\alpha_{i-1})\Delta t \quad (8)$$

با انتگرال گیری عددی از معادله (۶) می توان نوشت (روش III):

$$\alpha_i = \alpha_{i-1} + \int_{t_{i-1}}^{t_i} \frac{d\alpha}{dt} dt + \int_{T_{i-1}}^{T_i} \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_t dT \quad (9)$$

جدول ۲ فرمولبندی آمیزه لاستیک SBR.

مقدار (phr)	اجزا
۱۰۰	SBR۱۵۰۰
۳	روی اکسید
۶۰	N۳۳۰
۳	روغن آروماتیک
۴	Rosin
۲	استئاریک اسید
۱	نرم‌کننده پارافین
۱/۵	Vulkanox ۴۰۱۰
۱	TMQ
۱/۴	CBS
۱/۹	گوگرد
۰/۱	PVI

تاخیرانداز PVI شرکت راین شیمی آلمان استفاده شده است (جدول ۲).

### دستگاهها

در این پژوهش، بنوری آزمایشگاهی Farrel ساخت کشور انگلستان، آسیاب دوغلتکی آزمایشگاهی Schwabenthan ساخت آلمان مدل Polymix ۲۰۰L، رئومتر ۴۳۰۸ Zwick ساخت کشور آلمان، پرس ۲۵ تنی Davenport ساخت کشور انگلستان، دستگاه چندثباتی شرکت Yokogawa مدل DR-۱۳۰ ساخت ژاپن، دستگاه RPA Alpha technology ساخت آلمان، دستگاه DSC از Polymer Laboratory ساخت انگلستان و دستگاه اندازه‌گیری ضریب رسانایی گرمایی Taurus مدل TCA-۲۰۰ ساخت آلمان بکار گرفته شده است.

### روشها

#### تهیه آمیزه

برای تهیه آمیزه تمام اجزای آن به جز سامانه پخت به درون محفظه دستگاه بنوری منتقل و اختلاط در محدوده دمایی ۲۵ تا ۱۰۰°C و با سرعت تیغه چرخنده ۴۰ rpm به مدت ۷ min انجام شد، سپس به مدت ۵ min با استفاده از آسیاب دوغلتکی در محدوده ۲۵ تا ۶۰ سامانه پخت به آمیزه افزوده و اختلاط به طور کامل انجام شد.

### آزمون رئومتري

آزمون، طبق استاندارد ASTM D۲۰۸۴ در دماهای ۱۵۰، ۱۶۰، ۱۷۰، ۱۸۰، ۱۹۰ و ۲۰۰°C انجام و تغییرات گشتاور آمیزه در دماهای مختلف نسبت به زمان اندازه‌گیری شد. حجم نمونه برای هر آزمون ۹ cm<sup>۳</sup> بوده و حرکات نوسانی - چرخشی صفحه با بسامد ۱/۷ Hz در یک زاویه رفت و برگشت ±۱ درجه با رواداری (telorance) ۰/۰۳ انجام شده است.

### اندازه گیری مستقیم دما

با دستگاه چندثباتی تغییرات دمای قالب تا ۱۹۰°C اندازه‌گیری و در مرحله بعد دمای آمیزه در مرکز قالب استوانه‌ای با قطر ۵۰ mm و ضخامت ۱۵ mm که در فشار ۱۵۰ kg/cm<sup>۳</sup> در حال گرمادهی است، به وسیله دستگاه چند ثباتی تا دمای ۱۹۰°C هر دو ثانیه یک بار اندازه‌گیری و در حافظه دستگاه ذخیره شد.

### دستگاه RPA

تغییرات دما - زمان به عنوان ورودی به برنامه دستگاه RPA داده شد. تغییرات گشتاور آمیزه بر حسب زمان و دما اندازه‌گیری شد و تنشهای چرخه‌ای - نوسانی، در بسامد ۱/۶۷ Hz و کرنش ۷ درصد به نمونه اعمال شد.

### آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی

آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) برای اندازه‌گیری ظرفیت گرمایی ویژه برای نمونه خام به وزن ۹ mg با سرعت گرمادهی ۲۰°C cm تا دمای ۲۵۰°C در گاز نیتروژن انجام شد.

### آزمون اندازه گیری چگالی و ضریب رسانندگی گرمایی

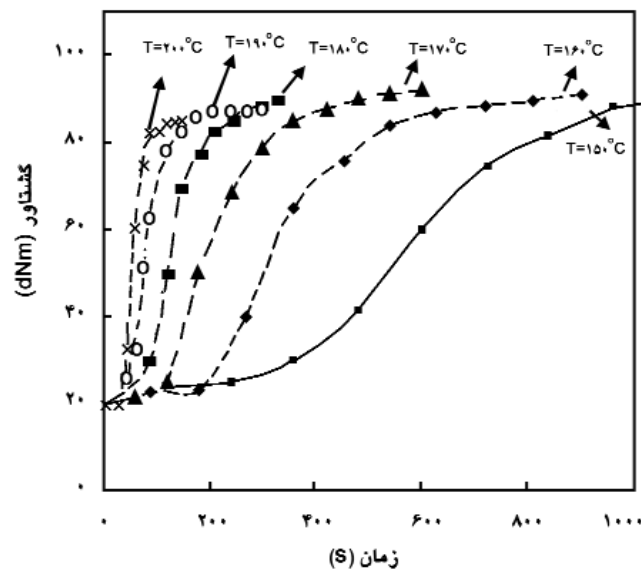
چگالی، طبق استاندارد ASTM D ۱۵۵۰ اندازه‌گیری شد. ضریب رسانندگی گرمایی (K) طبق استاندارد ASTM C۱۷۷-۸۵ با استفاده از ورقه لاستیکی پخت شده با ابعاد استاندارد ۲۰ × ۲۰ cm و ضخامت ۱ cm در دماهای ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰°C در فشار ۴۸ N/m<sup>۲</sup> انجام شد.

### نتایج و بحث

آزمون رئومتري یکی از معمولترین روشهای بررسی سینتیک پخت الاستومرها و محاسبه درجه پیشرفت پخت ( $\alpha$ ) است. درجه پیشرفت پخت به شکل زیر تعریف می‌شود [۱]:

جدول ۳ مشخصه‌های پخت آمیزه در دماهای مختلف از منحنیهای رئومتر.

زمان نهفتگی (s)	زمان پخت (s)	گشتاور کمینه (Nm)	گشتاور بیشینه (Nm)	دمای آزمون (°C)
۳۰۶	۱۲۰۰	۰/۰۸۴	۰/۳۲۵	۱۵۰
۱۷۷	۹۰۰	۰/۰۷۹	۰/۳۱۶	۱۶۰
۱۰۳	۷۶۷/۵۸	۰/۰۷۵	۰/۳۲۳	۱۷۰
۶۶	۴۰۴/۴۶	۰/۰۷۲	۰/۳۱۷	۱۸۰
۴۲/۶۶	۲۴۷/۹۲	۰/۰۷۱۴	۰/۳۰۷	۱۹۰
۳۰	۱۳۴/۲۸	۰/۰۶۸۸	۰/۲۹۹	۲۰۰



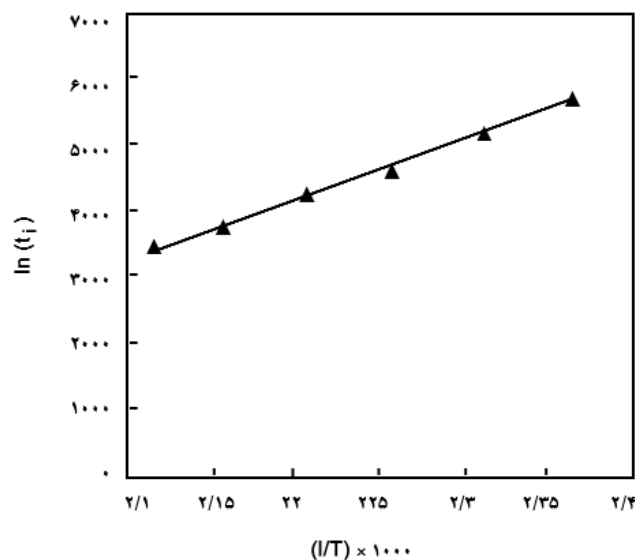
شکل ۱ نمودار گشتاور نسبت به زمان با استفاده از منحنیهای رئومتر در دماهای مختلف.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\alpha_{i+1} - \alpha_i}{\Delta t} \quad (11)$$

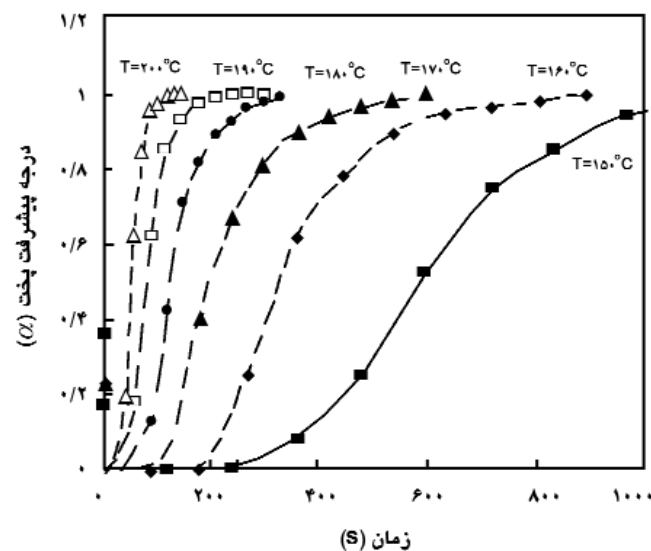
شکل ۱ منحنیهای رئومتر را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. در شکل ۱ مشاهده می‌شود که با شروع گرمادهی، گشتاور به دلیل کاهش گرانیوی آمیزه به مقداری کمینه کاهش یافته است. به عبارت دیگر، گرانیوی آمیزه در دمای محیط بیشتر از دمای پخت است. گشتاور بیشینه

$$\alpha(t) = \frac{F_t - F_0}{F_\infty - F_0} \quad (10)$$

در این معادله،  $F_t$  گشتاور لحظه‌ای،  $F_\infty$  گشتاور بیشینه و  $F_0$  گشتاور کمینه است. برای تعیین سرعت واکنش پخت، می‌توان با استفاده از تعریف مشتق نوشت:



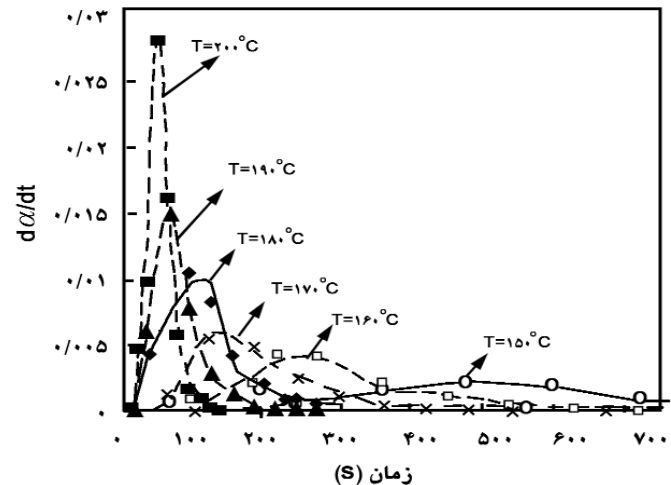
شکل ۳ نمودار تغییرات  $\ln(t_i)$  نسبت به  $1/T$  از منحنیهای رئومتر.



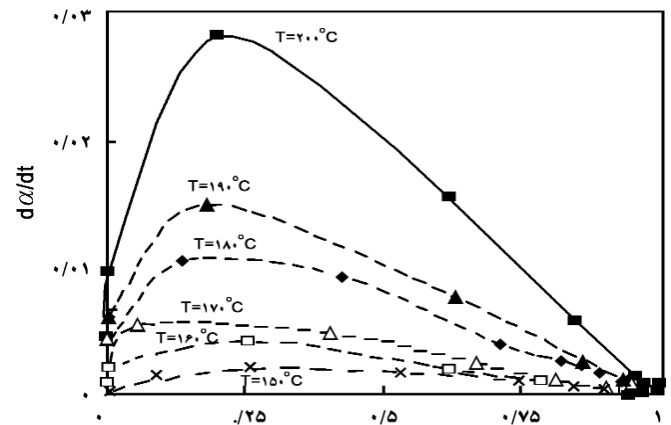
شکل ۲ نمودار درجه پیشرفت پخت بر حسب زمان پخت با استفاده از منحنیهای رئومتر در دماهای مختلف.

جدول ۴ پارامترهای سینتیکی رفتار پخت همدمای آمیزه با استفاده از مدل خودکاتالیزوری.

$k(T) \times 10^{-3}$	n	m	دمای آزمون ( $^{\circ}\text{C}$ )
۷	۱/۲۳	۰/۵۶	۱۵۰
۹	۱/۴۰۵	۰/۲۶	۱۶۰
۱۲	۱/۴۱	۰/۲۵	۱۷۰
۱۷	۱/۴۸	۰/۲۷۴	۱۸۰
۲۵	۱/۳۷	۰/۱۷۵	۱۹۰
۳۰	۱/۴	۰/۲۵	۲۰۰



(الف)



درجه پخت ( $\alpha$ )

(ب)

شکل ۴ نمودار  $\frac{d\alpha}{dt}$  مدل خودکاتالیزوری در دماهای مختلف: (الف) زمان و (ب) درجه پیشرفت پخت.

با ازدیاد دمای پخت کاهش و به دلیل افزایش سرعت پخت با ازدیاد دما، زمان نهفتگی و زمان پخت آمیزه کاهش می‌یابد.

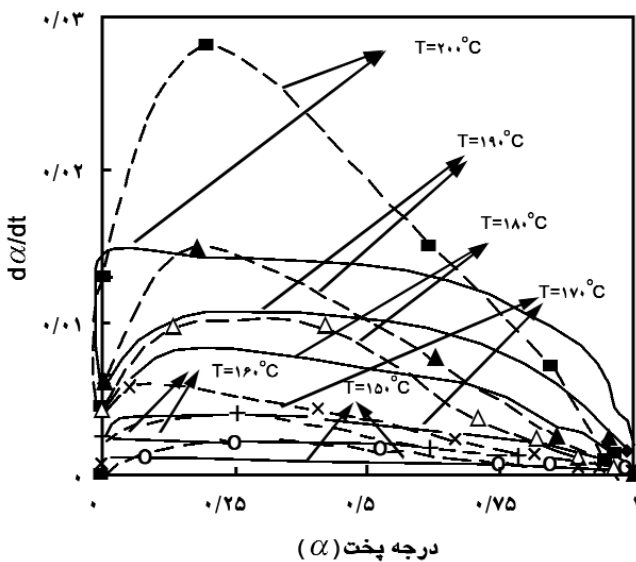
شکل ۲ تغییرات درجه پیشرفت پخت را برحسب زمان نشان می‌دهد که با ازدیاد دما، زمان تکمیل واکنش پخت آمیزه و زمان نهفتگی کاهش یافته و سرعت واکنش پخت افزایش می‌یابد. در جدول ۳ مشخصه‌های پخت آمیزه در دماهای مختلف نشان داده شده است.

زمان نهفتگی در شرایط همدما در معادله (۱۲) و شکل لگاریتمی آن در معادله (۱۳) بیان شده است [۳]:

$$t_i = t_o \exp\left(\frac{T_o}{T}\right) \quad (12)$$

$$\ln(t_i) = \ln t_o + \frac{T_o}{T} \quad (13)$$

در این معادله  $t_o$  و  $T_o$  ثوابتی هستند که مقدار آنها برای هر آمیزه از طریق انجام آزمون رنومتري در دماهای مختلف معین می‌شوند. با استفاده از مقادیر مختلف زمان نهفتگی در هر دما و ترسیم مقادیر  $\ln(t_i)$  و با استفاده از شیب خط  $T_o = 9318$  و عرض از مبدأ  $t_o = 7/93 \times 10^{-8}$  محاسبه شد. در



درجه پخت ( $\alpha$ )

شکل ۵ نمودار  $\frac{d\alpha}{dt}$  نسبت به درجه پخت مدل واکنش درجه n-ام: (-) مدل و (- -) داده‌های رنومتري.

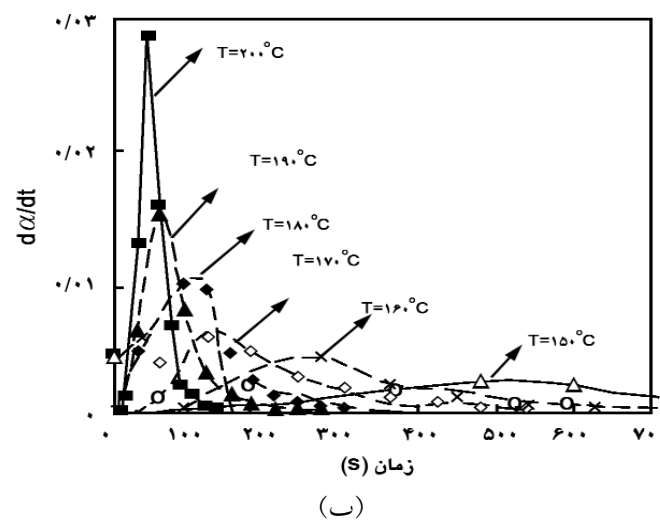
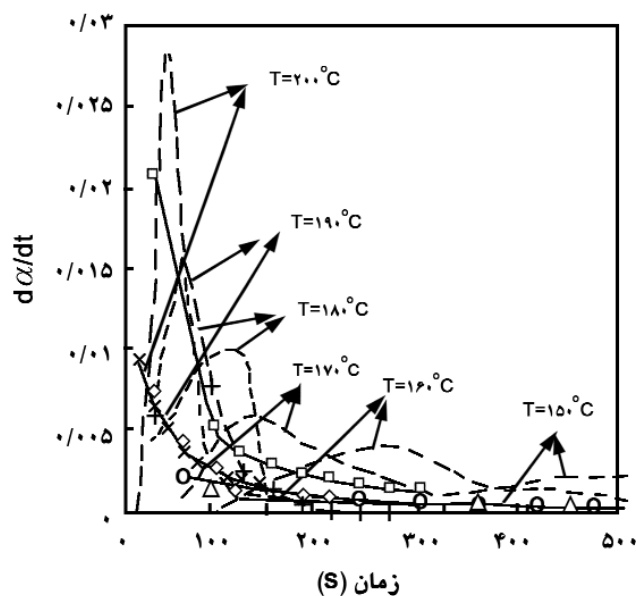
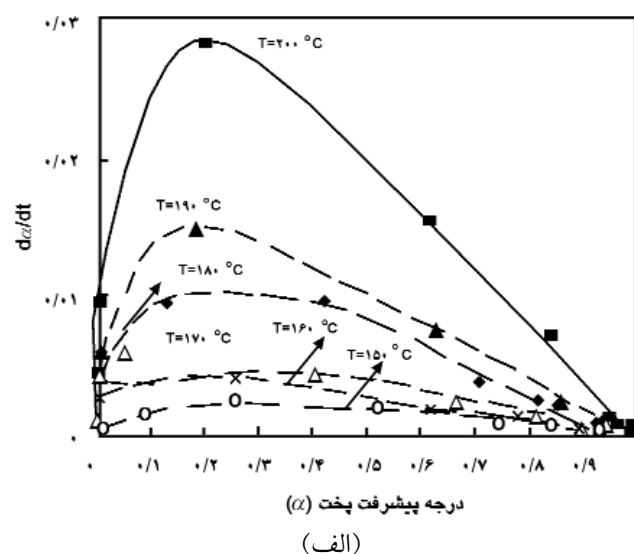
جدول ۵ پارامترهای سینتیکی پخت همدمای آمیزه با استفاده از مدل واکنش درجه n-ام.

دمای آزمون (°C)	n	$k(T) \times 10^{-3}$
۱۵۰	۰/۲۵۳	۱
۱۶۰	۰/۴۶	۲
۱۷۰	۰/۵۳	۳/۸
۱۸۰	۰/۶۰	۸
۱۹۰	۰/۵۸	۱۰
۲۰۰	۰/۵۲	۱۲/۳

جدول ۶ پارامترهای سینتیکی رفتار پخت همدمای با استفاده از مدل کمال-رایان.

دمای آزمون (°C)	m	n	$k_1(T) \times 10^{-3}$	$k_0 \times 10^{-7}$
۱۵۰	۰/۶	۱/۲۶	۶	۱
۱۶۰	۰/۶۳	۱/۳۰	۱	۱/۵
۱۷۰	۰/۷۱	۱/۱۳	۷	۲/۲۸
۱۸۰	۰/۷۰	۱/۵	۳۲	۳/۵۵
۱۹۰	۰/۳۸۶۷	۱/۱۰	۳۶	۵/۶۹
۲۰۰	۰/۴۱۲	۱/۲	۳۷/۲	۷/۸

این معادله دما بر حسب کلونین است. شکل ۳ تغییرات  $\ln(t_i)$  را نسبت به  $1/T$  نشان می‌دهد. با استفاده از منحنیهای رئومتر و مقادیر تجربی درصد پخت ( $\alpha$ ) و مقادیر  $\frac{d\alpha}{dt}$  محاسبه شده در هر دما و با برازش غیرخطی به وسیله نرم افزار Mathematica، پارامترهای سینتیکی مدل خودکاتالیزوری بدست آمد. تغییرات  $\frac{d\alpha}{dt}$  نسبت به پیشرفت پخت و زمان برای مدل خودکاتالیزوری به طور همزمان با نتایج تجربی حاصل از رئومتر در شکل ۴ ترسیم و میانگین خط  $7/5 \times 10^{-7}$  محاسبه شده است [۱].

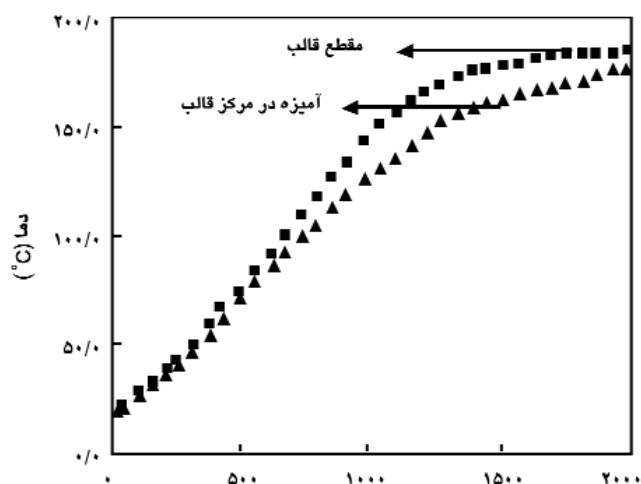


شکل ۷ نمودار  $\frac{d\alpha}{dt}$  نسبت به زمان برای مدل تجربی کمال-سرور: (---) داده‌های تجربی و (—) حاصل از مدل.

شکل ۶ نمودار تغییرات  $\frac{d\alpha}{dt}$  برای مدل کمال-رایان در دماهای مختلف نسبت به: (الف) درجه پیشرفت پخت و (ب) زمان.

جدول ۷ مقادیر پارامترهای  $n$  و  $k$  در دماهای مختلف برای مدل کمال-سرور.

دمای آزمون ( $^{\circ}\text{C}$ )	$n$	$k(T) \times 10^{-3}$
۱۵۰	۰/۲۵	۱
۱۶۰	۰/۴۶	۲
۱۷۰	۰/۵۳	۳
۱۸۰	۰/۶۰	۸
۱۹۰	۰/۵۷	۱۰
۲۰۰	۰/۵۵	۱۲/۴

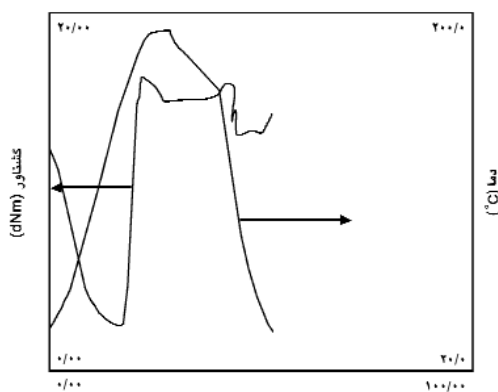


شکل ۹ نمودار دما نسبت به زمان سطح قالب و آمیزه در مرکز قالب.

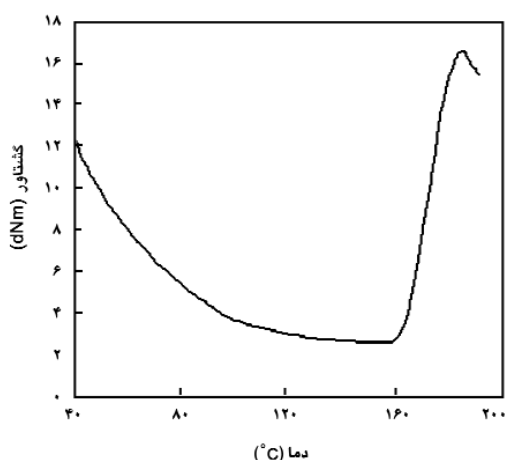
شکل ۹ نمودار دما نسبت به زمان سطح قالب و آمیزه در مرکز قالب.

از منحنیهای شکل ۴ (الف) و (ب) نتیجه می شود که مدل خودکاتالیزوری با تقریب خوبی از داده های تجربی عبور می کند. بیشترین سرعت پخت زمانی است که تغییرات  $\frac{d\alpha}{dt}$  برابر صفر شود که به آن  $CR_{max}$  گفته می شود. با ازدیاد دما افزایش می یابد [۵]. مقادیر  $n$  و  $k$  در دماهای مختلف برای مدل خودکاتالیزوری در جدول ۴ درج شده است. از جدول ۴ نتیجه می شود که مقادیر ثابت سرعت واکنش پخت با ازدیاد دما افزایش می یابد که به دلیل وابستگی آرنیوسی آن به دما است. مدل درجه  $n$ -ام، بیان کننده رفتار سینتیک پخت برخی از آمیزه های لاستیکی است [۷].

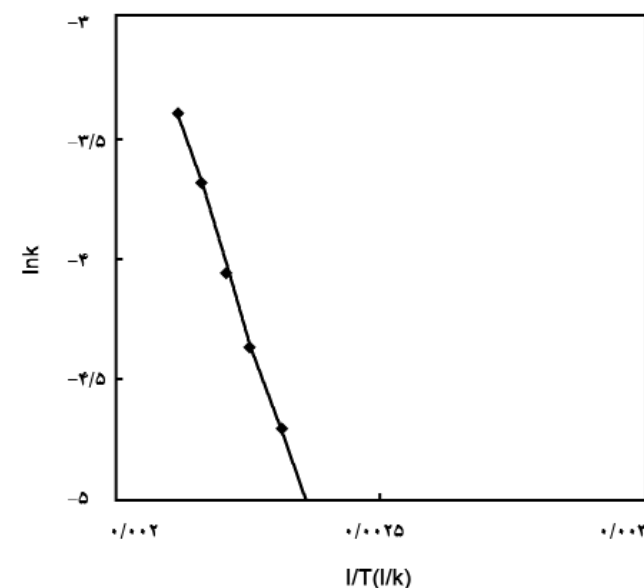
شکل ۵ مقایسه داده های حاصل از رنومتر و مدل درجه  $n$ -ام را نشان



شکل ۱۰ نمودار گشتاور حاصل از دستگاه RPA نسبت به: (الف) زمان و (ب) دما.



شکل ۸ نمودار  $\ln k(T)$  نسبت به  $1/T$  از نتایج مدل خودکاتالیزوری.



شکل ۸ نمودار  $\ln k(T)$  نسبت به  $1/T$  از نتایج مدل خودکاتالیزوری.

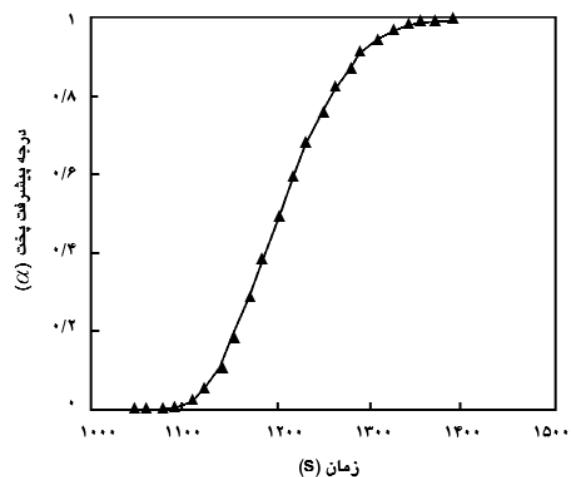


می دهد. همان طور که در شکل ۵ دیده می شود، مدل درجه n-ام نتوانسته رفتار پخت آمیزه را بیان کند و میانگین خطا  $10^{-3} \times 1/15$  است که نسبت به میانگین خطای محاسبه شده به روش خود کاتالیزوری بزرگتر است. مقادیر پارامترهای n و k در دماهای مختلف برای این مدل در جدول ۵ درج شده است. مدل درجه n-ام از نقاط تجربی حاصل از رثومتری عبور نکرده و نمی تواند رفتار پخت همدمای آمیزه را بررسی کند. ثابت سرعت واکنش پخت با ازدیاد دما افزایش یافته است. مدل کمال-رایان در سال ۱۹۷۳ ارائه شد. شکل ۶ تغییرات  $\frac{d\alpha}{dt}$  نسبت به درجه پیشرفت پخت و زمان را برای این مدل نشان می دهد. همان طور که ملاحظه می شود میانگین خطا  $10^{-7} \times 8$  است. مقادیر پارامترهای m، n و مدل کمال-رایان در جدول ۶ درج شده است.

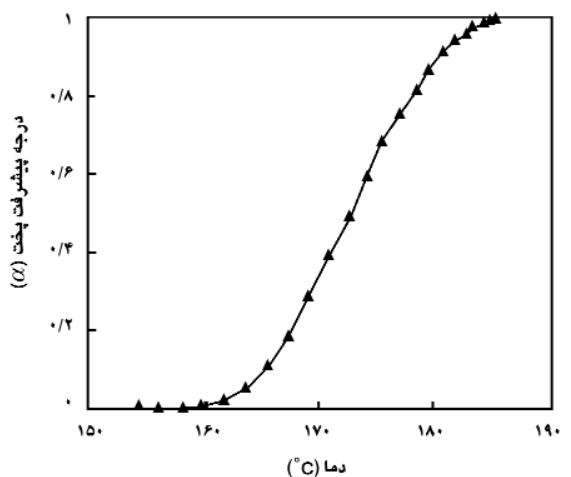
مقادیر n،  $k_0 \times 10^{-3}$  و  $k_1(T)$  با ازدیاد دما افزایش و مقدار پارامتر m ثابت است. در مدل کمال-سرور پارامترهای n و k در دماهای مختلف در جدول ۷ درج شده است. شکل ۷ تغییرات  $\frac{d\alpha}{dt}$  نسبت به زمان را برای این مدل نشان می دهد.

با استفاده از جدول ۷ نتیجه می شود، مقادیر n و ثابت سرعت پخت با ازدیاد دما افزایش می یابد که نشانگر افزایش سرعت پخت با افزایش دماست. میانگین خطا  $10^{-2} \times 2/5$  محاسبه شده است. از شکل ۶ مشاهده می شود، مدل کمال-سرور از نقاط تجربی حاصل از رثومتری عبور نکرده و نمی تواند رفتار پخت همدمای آمیزه را بیان کند [۳]. انرژی فعال سازی آمیزه با استفاده از معادله (۲) با ترسیم  $\ln k(T)$  نسبت به  $1/T$ ، شیب خط معادل انرژی فعال سازی  $70 \text{ kJ/g.K}$  و عرض از مبدا خط  $1/98 \times 10^6$  محاسبه شد. شکل ۸ تغییرات  $\ln k(T)$  نسبت به  $1/T$  را با استفاده از نتایج مدل خودکاتالیزوری در دماهای مختلف نشان می دهد.

منحنی تغییرات دما نسبت به زمان سطح قالب و آمیزه در مرکز قالب با استفاده از دستگاه چندثباتی در شکل ۹ نشان داده شده است.



(الف)

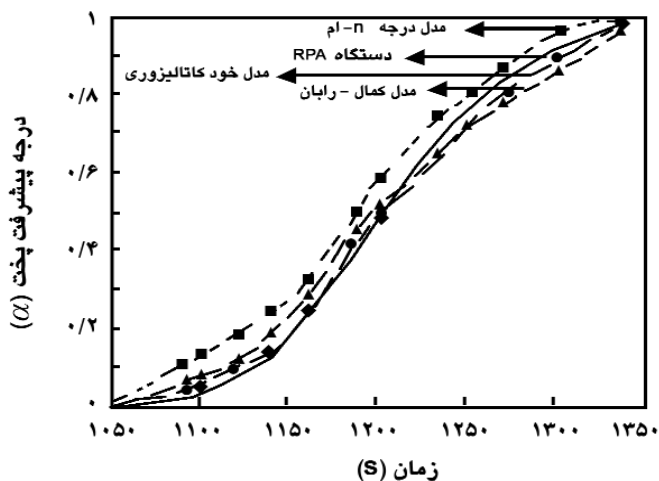


(ب)

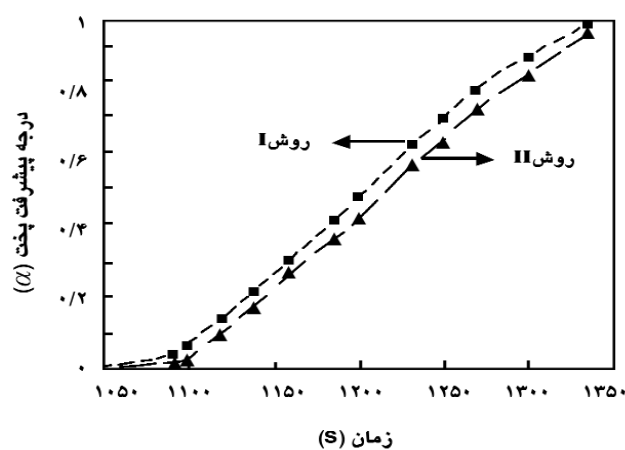
شکل ۱۱ نمودار درجه پیشرفت پخت با استفاده از داده های RPA نسبت به: (الف) زمان و (ب) دما.

جدول ۸ شکل روابط عددی مدل های خودکاتالیزوری، کمال-رایان و درجه n-ام.

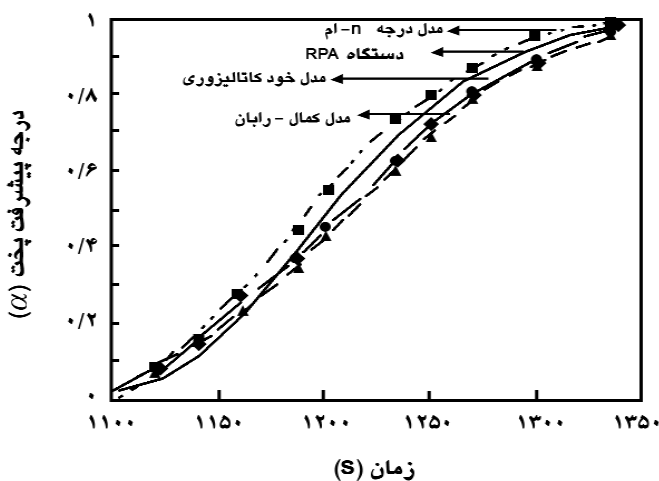
III	II	I	روش / مدل
$\alpha_i = \alpha_{i-1} + \int_{t_{i-1}}^{t_i} k \alpha_{i-1}^m (1 - \alpha_{i-1})^n dt + \int_{T_{i-1}}^{T_i} \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i dT$	$\alpha_i = \alpha_{i-1} + k(T_{i-1}) \alpha_{i-1}^m (1 - \alpha_{i-1})^n \Delta t$	$\int_0^{\alpha_i} 1/(\alpha^m (1 - \alpha)^n) d\alpha = \int_0^{t_i} k dt = kt_i$	خودکاتالیزوری
$\alpha_{i-1} = \alpha_i + \int_{t_{i-1}}^{t_i} (k_0 + k_1 \alpha_{i-1}^m) (1 - \alpha_{i-1})^n dt + \int_{T_{i-1}}^{T_i} \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i dT$	$\alpha_i = \alpha_{i-1} + (k_0 + k_1 \alpha_{i-1}^m) (1 - \alpha_{i-1})^n \Delta t$	$\int_0^{\alpha_i} 1/(k_0 + k_1 \alpha^m) (1 - \alpha)^n d\alpha = \int_0^{t_i} dt = t_i$	کمال-رایان
$\alpha_i = \alpha_{i-1} + \int_{t_{i-1}}^{t_i} k (1 - \alpha_{i-1})^n dt + \int_{T_{i-1}}^{T_i} \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i dT$	$\alpha_i = \alpha_{i-1} + k (1 - \alpha_{i-1})^n \Delta t$	$\int_0^{\alpha_i} 1/(1 - \alpha)^n d\alpha = \int_0^{t_i} k dt = kt_i$	درجه n-ام



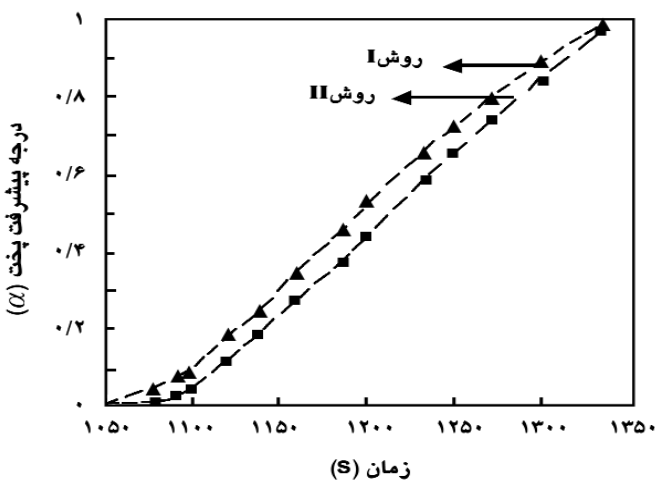
(الف)



(الف)



(ب)

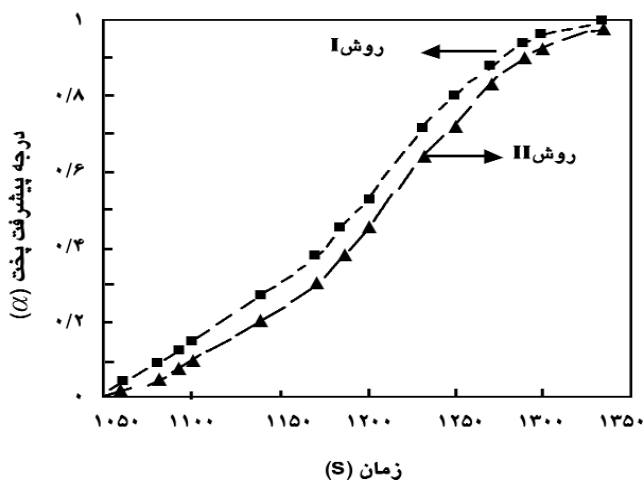


(ب)

شکل ۱۳ تغییرات درجه پیشرفت پخت برحسب زمان برای سه مدل خود کاتالیزوری، کمال- رایان و درجه n-ام به همراه منحنی حاصل از نتایج دستگاه RPA با روش: (الف) I و (ب) II.

با توجه به شکل ۹ پروفیل دمای قالب و آمیزه در مرکز قالب کاملاً غیریکنواخت و ناهمدماست [۴]. با اعمال پروفیل دما- زمان اندازه‌گیری شده در مرکز قالب به دستگاه RPA، منحنیهای تغییرات گشتاور نسبت به دما و زمان پخت، شکل ۱۰ حاصل شد و در نتیجه تغییرات درجه پیشرفت پخت نسبت به دما و زمان به صورت نمودارهای شکل ۱۱ بدست آمد.

با استفاده از شکل‌های ۱۰ و ۱۱ نتیجه می‌شود که تا دمای  $154^{\circ}\text{C}$  و زمان  $1045\text{ s}$  کاهش گشتاور در آمیزه رخ می‌دهد که ناشی از کاهش گرانیوی آمیزه است. زمان و دمای نهفتگی  $1045\text{ s}$  و  $154^{\circ}\text{C}$  است که پس از آن آمیزه



(ج)

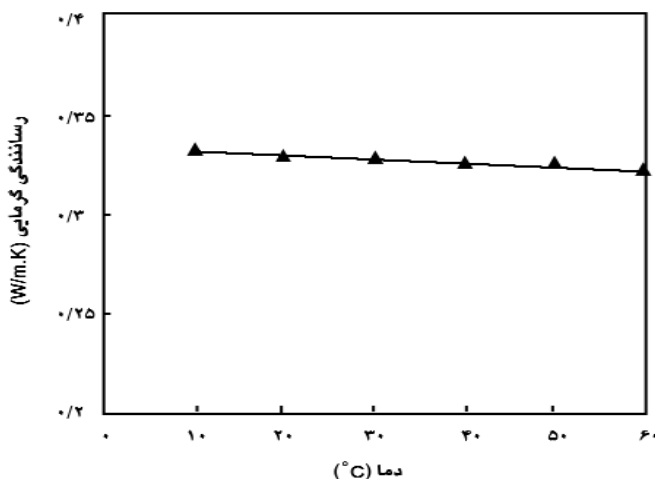
شکل ۱۲ نمودار درجه پخت نسبت به زمان برای مدل‌های: (الف) خود کاتالیزوری، (ب) کمال- رایان و (ج) درجه n-ام.

جدول ۹ مقادیر مختلف ضریب رسانندگی گرمایی در دماهای مختلف.

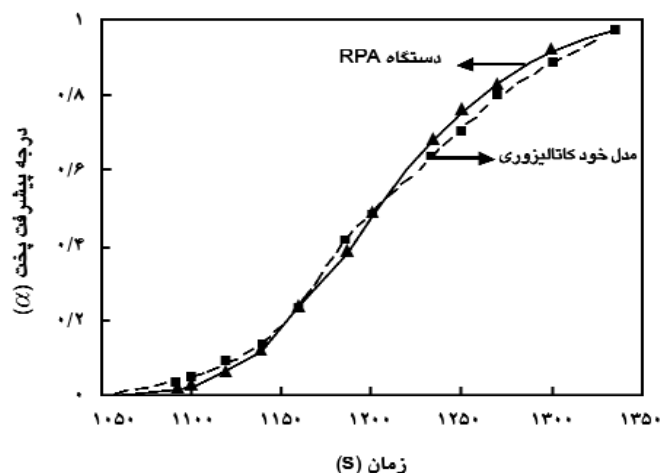
ضریب رسانندگی گرمایی (W/mK)	دما (°C)
۰/۳۳۲۱	۱۰
۰/۳۲۹۵	۲۰
۰/۳۲۸۱	۳۰
۰/۳۲۶۵	۴۰
۰/۳۲۴۶	۵۰
۰/۳۲۲۰	۶۰

مدلهای خودکاتالیزوری، کمال-رایان و درجه n-ام را با استفاده از سه روش یاد شده نشان می‌دهد.

تغییرات درجه پیشرفت پخت نسبت به زمان مدل خودکاتالیزوری، کمال-رایان و درجه n-ام در شکل ۱۲ نشان داده شده که متوسط خطا با دو روش (I) و (II) برای هر مدل به ترتیب برابر  $۵/۵ \times 10^{-2}$ ،  $۶/۵ \times 10^{-2}$  و  $۹/۵ \times 10^{-2}$  است. از معادله مدل درجه n-ام می‌توان به طور مستقل درجه پیشرفت پخت  $(\alpha)$  را برحسب زمان و ثابت سرعت واکنش نوشت و به همین دلیل  $(\frac{d\alpha}{dt})_t$  قابل تعیین است. با توجه به اینکه از مدل خودکاتالیزوری و کمال-رایان نمی‌توان به طور مستقل درجه پیشرفت پخت  $(\alpha)$  را برحسب زمان و ثابت سرعت واکنش نوشت، به همین علت  $(\frac{d\alpha}{dt})_t$  قابل تعیین نیست و از روش III برای اندازه‌گیری درصد پخت نسبت به زمان استفاده نمی‌شود. در شکل ۱۳ (الف) و (ب)

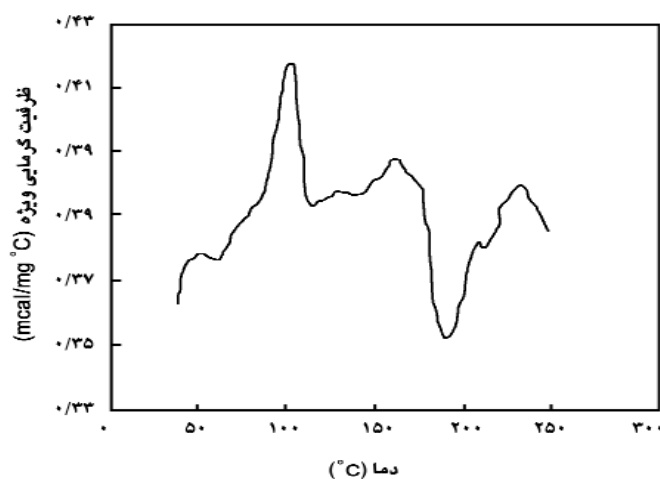


شکل ۱۶ نمودار تغییرات ضریب رسانندگی گرمایی بر حسب دما.



شکل ۱۴ رسم همزمان درجه پخت نسبت به زمان با استفاده از مدل خود کاتالیزوری (روش I) و نتایج حاصل از دستگاه RPA.

شروع به پخت کرده، گشتاور با ازدیاد دما افزایش می‌یابد. در زمان ۱۳۳۵ s و دمای  $۱۸۵^{\circ}\text{C}$  گشتاور بیشترین مقدار می‌شود که نشان‌دهنده تکمیل واکنش پخت است. در دمای بیشتر از  $۱۸۵^{\circ}\text{C}$  کاهش گشتاور به دلیل تخریب زنجیر یا اتصالات گوگردی رخ می‌دهد. برای محاسبه درجه پیشرفت پخت با استفاده از داده‌های دستگاه چندثباتی روشهای مختلفی وجود دارد که عبارتند از [۳]: انتگرال‌گیری معین (روش I)، مشتق‌گیری عددی (روش II) و انتگرال‌گیری معین از معادله (۶) (روش III) و شرایط اولیه  $t_0 = 2s$ ،  $\alpha_0 = 1 \times 10^{-5}$ ،  $\Delta t = t_i - t_{i-1}$ ،  $k_{i-1} = k_0 \exp(-E_0 / RT_{i-1})$  است. جدول ۸ شکل روابط عددی



شکل ۱۵ نمودار تغییرات ظرفیت گرمایی ویژه آمیزه خام  $(C_p)$  در سرعت گرمادهی  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

جدول ۱۰ مقادیر ضریب نفوذ گرمایی، ظرفیت گرمایی ویژه، ضریب رسانندگی گرمایی و دما آمیزه خام.

دما (°C)	ضریب رسانندگی گرمایی (W/m.K)	ظرفیت گرمایی ویژه (mcal/mg.°C)	ضریب نفوذ گرمایی (m <sup>2</sup> /s)×۱۰ <sup>-۷</sup>
۶۰	۰/۳۲۲۱	۰/۳۶۸۶	۱/۷۹
۸۰	۰/۳۱۸۱	۰/۳۸۰۳	۱/۷۲
۱۰۲	۰/۳۱۳۷	۰/۴۱۹	۱/۵۳۸
۱۱۳	۰/۳۱۱۵	۰/۳۸۳۱	۱/۶۷
۱۶۲	۰/۳۰۱۷	۰/۳۹۴۶	۱/۵۷
۱۹۱	۰/۲۹۵۹	۰/۳۴۷۹	۱/۷۴
۲۱۲	۰/۲۹۱۷	۰/۳۷۱۳	۱/۶۱
۲۳۳	۰/۲۸۷۵	۰/۳۸۸۲	۱/۵۲

زمان نهفتگی در شرایط ناهمدما از معادله زیر بدست می آید:

$$\bar{t} = \int_0^{t_1} \frac{dt}{t_i(T)} = 1 \quad (15)$$

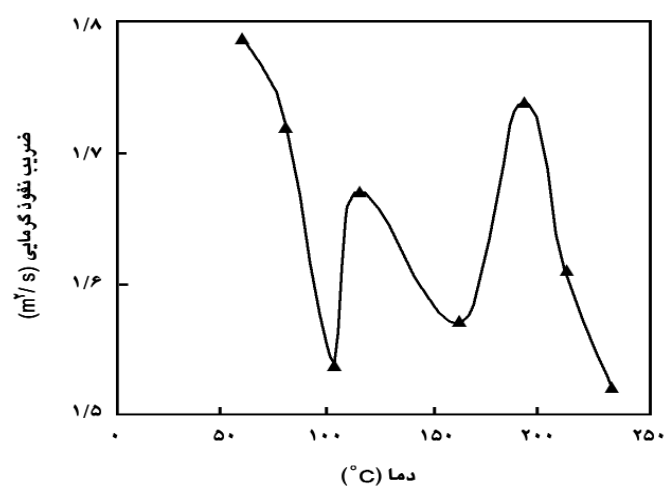
زمان نهفتگی ناهمدما زمان  $t_i$  است که در آن  $\bar{t} = 1$  برابر یک می شود. با جای گذاری معادله (۱۵) در معادله (۱۶) و انتگرال گیری، مقدار  $t = 1065$  s محاسبه شد که برابر زمان نهفتگی در آزمون RPA است. زیرا، برای بدست آوردن معادله (۱۴) ضرایب با استفاده از برازش خطی محاسبه شده اند، خطا در محاسبات وارد شده که با نتایج تجربی ناهمدما حاصل از دستگاه RPA اختلاف اندکی مشاهده می شود. منحنی تغییرات ظرفیت گرمایی ویژه ( $C_p$ ) نسبت به دما با استفاده از آزمون DSC برای نمونه خام در شکل ۱۵ نشان داده شده است. ظرفیت گرمایی ویژه آمیزه با دما به طور غیرخطی تغییر کرده و با ازدیاد دما افزایش یافته و در محدوده دمایی ۵۰ تا ۱۰۰°C واکنش گرماگیر به دلیل تبخیر رطوبت یا ذوب گوگرد رخ داده است و چون جذب گرما بیشتر شده، بنابراین مقدار  $C_p$  افزایش یافته است و در محدوده دمایی ۱۵۰ تا ۲۰۰°C واکنش گرمازا (پخت) رخ می دهد و به دلیل جذب گرمای کمتر، مقدار  $C_p$  کاهش یافته است. ضریب رسانندگی گرمایی آمیزه نیز در دماهای ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰°C محاسبه و در جدول ۹ نشان داده شده است. با استفاده از برازش خطی این نتایج بر حسب دما، معادله خط گذرنده و مقدار مجذور خطا محاسبه شد [۹].

شکل ۱۶ تغییرات ضریب رسانندگی گرمایی را بر حسب دما نشان می دهد. معادله خط و مقدار مجذور خطا به شکل زیر است:

$$k = -2 \times 10^{-4} T + 33 / 41 \times 10^{-2} \quad (16)$$

تغییرات درجه پیشرفت پخت بر حسب زمان برای سه مدل خودکاتالیزوری، کمال-رایان و درجه n-ام به همراه منحنی حاصل از نتایج دستگاه RPA به ترتیب برای دوروش I و II نشان داده شده است. شکل ۱۴ رسم همزمان مدل خودکاتالیزوری و نتایج RPA است که نشان می دهد مدل خودکاتالیزوری به نتایج حاصل از دستگاه RPA نزدیک است و مدل توافق خوبی با نتایج تجربی دارد. زمان نهفتگی همدم، طبق معادله (۱۴) محاسبه شد [۶]:

$$t_i = 7/93 \times 10^{-8} \exp(9318/T) \quad (14)$$



شکل ۱۷ نمودار تغییرات ضریب نفوذپذیری گرمایی آمیزه با دما.

رسانندگی گرمایی و واکنش گرمای پخت (کاهش ظرفیت گرمایی ویژه) مقدار آن افزایش می‌یابد. در دماهای بیشتر از دمای پخت، مقدار ضریب رسانندگی گرمایی کاهش و مقدار ظرفیت گرمایی ویژه به دلیل اتصالات عرضی ایجاد شده در لاستیک، افزایش یافته، در نتیجه مقدار ضریب نفوذپذیری گرمایی کاهش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد. این تغییرات ضریب نفوذپذیری گرمایی نسبت به دما در ضخامت‌های مختلف قالب غیریکنواختی در پیشرفت پخت و در نتیجه در خواص فیزیکی و مکانیکی محصول ایجاد می‌کند.

### نتیجه گیری

مدل خودکاتالیزوری در شرایط همدما و ناهمدما با نتایج آزمایشگاهی حاصل از رنومتري و دستگاه RPA توافق خوبی داشته و به خوبی رفتار پخت آمیزه را بیان می‌کند. تغییرات ظرفیت گرمایی ویژه حین پخت با آزمون DSC بررسی شد و ضریب نفوذپذیری گرمایی در آمیزه خام با استفاده از ضریب رسانندگی گرمایی و مقدار ظرفیت گرمایی ویژه آمیزه در دماهای مختلف بررسی و مشخص شد که مقدار آن در محدوده دمای شروع تا تکمیل پخت با ازدیاد دما، افزایش یافته و سبب افزایش سرعت پخت می‌شود. روش اندازه‌گیری مستقیم دما و دستگاه RPA روش مناسبی برای بررسی سینتیک پخت آمیزه SBR در شرایط ناهمدماست.

### مراجع

- Lopez-Manchado M.A., Arroyo M., Herrero B. and Biagiotti J., Vulcanization Kinetics of Natural Rubber-organoclay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1-15, 2003.
- Henry S. and Hsich Y., Kinetic Model of Cure Reaction and Filler Effect, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3265-3277, 1982.
- Chan T.W., Shyu G.D. and Isayev A.I., Reduced Time Approach to Curing Kinetics, Part 1: Dynamic Rate and Master Curve from Isothermal Data, *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 349-364, 1993.
- Isayev A.I. and Deng J.S., Non-isothermal Vulcanization of Rubber Compounds, *Rubber Chem. Technol.*, **61**, 340-361, 1987.
- Dick J.S. and Pawlowski T.H., Application for the Curemeter Maximum Cure Rate in Rubber Compound Development Process Control and Cure Kinetic Studies, *Polym. Test.*, **15**, 207-243, 1996.
- Jansson K. and Flodin P., Vulcanization of Rubber Kinetic Parameters for SBR and Simulation of Vulcanization in a Mold, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1777-1787, 1991.
- Ding R. and Leonov A.I., A Kinetic Model for Sulfur Accelerated Vulcanization of a Natural Rubber Compound, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 455-463, 1996.
- Toloiee S., Differential Scanning Calorimetry and Application in Polymer Analyze, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, **3**, 258-271, 1991.
- Sung - Hyo Chough, Dong - Ho chang, Kinetic of Sulfur Vulcanization of NR, BR, SBR and Their Blend Using a Rheometer and DSC, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 449-454, 1996.