

# بررسی پدیده انتقال جرم در ورقه های لاستیکی با استفاده از حلالهای آروماتیکی بنزن، دی کلروبنزن و تولوئن

Study of Mass Transfer Phenomena in Rubber Sheets by Using Aromatic Solvents of Benzene, Dichlorobenzene and Toluene

محمدعلی سمسارزاده<sup>\*</sup>، زهرا هاشمی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۱۱۵/۳۳۱

دریافت: ۱۴۰۷/۰۲/۲۹، پذیرش: ۱۴۰۷/۱۲/۲۵

## چکیده

استفاده از غشاهای پلیمری به دلیل خواص برجسته پلیمرها در کاربردهای متفاوت مورد توجه قرار گرفته است. یکارگیری غشاها و ورقه های لایستکی در کاربردهای بسیاری از جمله آبشهای محافظ، جداسازی مخلوطهای مایع و تصفیه فضلهای شیمیایی اهمیت دارد. بنابراین، انتقال جرم در غشاهای پلیمری از نظر جذب، نفوذ و نیز بررسی جداسازی در این غشاها مسئله مهمی است. برای این منظور و با انتخاب لاستومرهای مات، لاستیک طبیعی (NR)، لاستیک آکریلونیتریل بوتادی ان (NBR)، لاستیک استیرن - بوتادی ان (SBR) و ایلن پروپیلن دی ان (EPDM) به دلیل خواص مکانیکی خوب، انتقال جرم و جداسازی مخلوط حلالهای آروماتیکی مانند بنزن، ۱، ۲، دی کلروبنزن و تولوئن بررسی شده است. عوامل انحلال پذیری، نفوذ و تراوانی در مورد حلالها و مخلوط آنها با استفاده از روش اندازه گیری جرمی و نظیر در فشار پایین در دماهای مختلف و با یکارگیری ورقه های نازک الاستومری بررسی و محاسبه شده است. غشای NBR بیشترین یازدهی را در میزان جداسازی حلالهای آروماتیکی نشان می دهد. در حالی که الاستومر EPDM دارای کمترین کارایی است.

واژه های کلیدی: انتقال جرم، الاستومر، حلال آروماتیکی، دی کلروبنزن، بنزن

**Key Words:** mass transfer, elastomer, aromatic solvent, dichloro benzene, benzene

## مقدمه

حداکثر در پلیمرها بستگی به تحرک مولکولی در مایعات، سیروهایی برهم کنش گروههای موجود در الاستومرها و مولکولهای مایع و زمان استراحت با اسط و باز شدن رشته های پلیمری دارد. از طرفی، پدیده نفوذ نیز یک تابع زمانی از تغییرات غلظت مایع در اثر عبور از غشای پلیمری است و دارای ثابت سرعت و درجه بستگی مشخص است [۱]. در حالت کلی، حل معادلات انتقال جرم گوناگون در جامدات بویژه در حالت

نایکو حالت بسیار دشوار است و در پلیمرها نیز انتقال گاز یا بخار مایعات با مشکلات متعددی روبرو است [۲، ۳]. معمولاً در حالت نایکو حالت از روش مشابه حل معادلات تابع زمانی انتقال گرما استفاده می شود و معادلات نفوذ به صورت یک بعدی تابع زمان در این شرایط محاسبه می گردد. در این شرایط تغییرات غلظت در زمان (t) و فاصله (x) به صورت تابع C(x,t) نوشته می شود و با استفاده از روشهای معمول حل معادلات دیفرانسیلی و با توجه به C = X(x) T(t) به صورت زیر حل

\* مسئول مکاتبات، پیام نگار: MA\_Semsar@el.modares.ac.ir

$$C_0 = \sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin\left(\frac{m\pi x}{l}\right) \quad (11)$$

می گردد:

اگر دو طرف این معادله در  $\sin\left(\frac{p\pi x}{l}\right)$  ضرب و سپس از 0 تا l انتگرال گیری شود:

$$\int_0^l \sin\left(\frac{p\pi x}{l}\right) \sin\left(\frac{m\pi x}{l}\right) dx \quad (12)$$

با در نظر گرفتن  $m = p$  هنگامی که این انتگرال برابر  $\frac{1}{2}l$  است یا  $m \neq p$  هنگامی که این انتگرال صفر است، مقدار ثابت  $A_m$  محاسبه می گردد:

$$A_m = \frac{4C_0}{m\pi} \quad m = 1, 3, 5, \dots \quad (13)$$

و معادله نهایی نفوذ به صورت زیر نوشته می شود:

$$C = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp\left[-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{l^2}\right] \sin\left(\frac{(2n+1)\pi x}{l}\right) \quad (14)$$

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

که در این معادله به جای  $m$ ، مقدار  $2n+1$  منظور شده است.

اگر نفوذ بین دو صفحه صاف و موازی در نظر گرفته شود و غلظت در تمام نقاط ورقه ثابت منظور شود، در حالت پایدار، معادله نفوذ در یک بعد مساوی است با:

$$\frac{d^2 C}{dx^2} = 0 \quad (15)$$

و ضریب نفوذ ثابت است، بنابراین انتگرال این معادله نیز با در نظر گرفتن  $x=0$  و  $x=l$  مقداری ثابت است.

$$\frac{dC}{dx} = \text{مقدار ثابت} \quad (16)$$

$$\frac{C}{C_2 - C_1} = \frac{x}{l} \quad (17)$$

در این حالت، سرعت انتقال ماده از یک سو به سوی دیگر ورقه در تمام سطوح مورد نظر یکسان است:

$$J = -D \frac{dc}{dx} = \frac{D(C_1 - C_2)}{l} \quad (18)$$

$$X \frac{dT}{dt} = DT \frac{d^2 X}{dx^2} \quad (1)$$

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = \frac{D}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} \quad (2)$$

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = -\lambda^2 D \quad (3)$$

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\lambda^2 \quad (4)$$

$$T = e^{-\lambda^2 D t} \quad (5)$$

از طرفی می توان X را به صورت زیر نیز بیان کرد:

$$X = A \sin \lambda x + B \cos \lambda x \quad (6)$$

و معادله نهایی را نوشت:

$$C = (A \sin \lambda x + B \cos \lambda x) \exp(-\lambda^2 D t) \quad (7)$$

از این معادله می توان در مورد ورقه های پلیمری یکنواخت استفاده کرد. اگر معادله 7 به صورت کلی زیر نوشته شود:

$$C = \sum_{m=1}^{\infty} (A_m \sin \lambda_m x + B_m \cos \lambda_m x) \exp(-\lambda_m^2 D t) \quad (8)$$

با توجه به ضخامت ورقه ( $l$ )، به شرطی که مایع قابل نفوذ در حالت اولیه در دو سطح به صورت یکنواخت توزیع گردد و غلظت مایع صفر در نظر گرفته شود، به طوریکه:

$$\begin{aligned} C &= C_0 & 0 < x < l & & t = 0 \\ C &= 0 & x = 0 & & x = l & & t = 0 \end{aligned}$$

در شرایط مرزی:

$$B_m = 0 \quad (9)$$

$$\lambda_m = \frac{m\pi}{l} \quad (10)$$

و در شرایطی که  $0 < x < l$  باشد، مقدار  $C_0$  معادل است با:

$$Q_t = D(C_1 - C_2) \frac{t}{l} + \frac{2l}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_1 \cos n\pi - C_2}{n^2} \quad (26)$$

$$\left\{ 1 - \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{l^2}\right) \right\} + \frac{4C_0 l}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-D(2m+1)^2\pi^2 t}{l^2}\right) \right\}$$

در عمل،  $C_0$  و  $C_2$  معادل صفر است، زیرا ورقه از اول با غلظت صفر در نظر گرفته می‌شود و به همین ترتیب در آن سوی ورقه نیز این غلظت معادل صفر تنظیم می‌گردد. بنابراین، معادله نهایی به صورت زیر درمی‌آید:

$$\frac{Q_t}{lC_1} = \frac{Dt}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{l^2}\right) \quad (27)$$

$$C = C_1 + (C_2 - C_1) \frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_2 \cos n\pi - C_1 \sin n\pi x}{n} \quad (28)$$

$$\exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{l^2}\right) + \frac{4C_0}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{2m+1} \sin\left(\frac{(2m+1)\pi x}{l}\right)$$

$$\exp\left\{\frac{-D(2m+1)^2\pi^2 t}{l^2}\right\}$$

اگر در این معادله زمان اینهتایت در نظر گرفته شود، عبارت آخر از این معادله حذف و معادله خطی تغییرات غلظت نسبت به زمان به صورت معادله زیر نوشته می‌شود:

$$M_t = \frac{C_1 D}{l} t - \frac{1 C_1}{6} \quad (M=m, L=l) \quad (29)$$

که در این معادله عبارت  $\frac{C_1 D}{l} t$  غلظت بخار مایع در غشا و عبارت  $\frac{1 C_1}{6}$  حلالیت آن در پلیمر است. تراوایی غشای الاستومر سیلیکونی با استفاده از زایلن در دمای  $K = 303$  و با یکارگیری این معادلات مشخص گردیده است [3]. به همین صورت انتقال مولکولی در الاستومر NR نیز با استفاده از بنزن و تولوئن بررسی شده است و ضریب نفوذ الاستومر وولکانیده NR با ضخامت  $h$  نیز از رابطه مشابهی برخوردار است [4، 5]. ضریب نفوذ این گونه مایعات در الاستومرها با استفاده از معادله 30 و از شیب خطی قسمت اول منحنی جذب ( $Y$ ) محاسبه می‌گردد:

$$D = \pi \left[ \frac{hY}{4M_{\infty}} \right]^2 \quad (30)$$

در این حالت، نیروهای برهمکنش مایع با گروههای پلیمر الاستومر

در شرایط ناپایدار، روابط جدید دیگری را باید در نظر گرفت:

$$C = C_1 \quad x = 0 \quad t \geq 0 \quad (19)$$

$$C = C_2 \quad x = l \quad t \geq 0 \quad (20)$$

$$C = f(x) \quad 0 < x < l \quad t = 0 \quad (21)$$

در حالی که، غلظتهای موجود در سطح ورقه ثابت است، این معادله با در نظر گرفتن توزیع اولیه  $f(x)$  با استفاده از روشهای موجود با دو ثابت  $C_1$  و  $C_2$  و ضخامت ورقه ( $l$ ) نوشته می‌شود:

$$C = C_1 + (C_2 - C_1) \frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_2 \cos n\pi - C_1 \sin n\pi x}{n} \quad (22)$$

$$\exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{l^2}\right) + \frac{2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin n\pi x}{\pi} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{l^2}\right) \int_0^l f(x') \sin \frac{n\pi x'}{l} dx'$$

که در این معادله  $f(x)$  معمولاً ثابت یا صفر است. در صورتی که توزیع اولیه غلظت یکنواخت در سطح مساوی در نظر گرفته شود، بطوری که غلظت اولیه  $C_0$  در  $-l < x < l$  یکنواخت و سطوح در غلظت ثابت  $C_1$  فرار گیرند، معادله زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left\{\frac{-D(2n+1)^2\pi^2 t}{4l^2}\right\} \quad (23)$$

$$\cos \frac{(2n+1)\pi x}{2l}$$

اگر مقدار مواد نفوذ کرده در ورقه در زمان  $t$  معادل  $M_t$  و در زمان اینهتایت معادل  $M_{\infty}$  در نظر گرفته شود:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2\pi^2} \exp\left\{\frac{-D(2n+1)^2\pi^2 t}{4l^2}\right\} \quad (24)$$

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2} \exp\left\{\frac{-D(2n+1)^2\pi^2 t}{l^2}\right\} \quad (25)$$

در این معادله  $M_{\infty} = \left\{ \frac{1}{2}(C_1 + C_2) - C_0 \right\}$  مقدار کل موادی است که به صورت گاز یا مایع از سطح ورقه به صورت  $M_t / l C_1$  در اثر نفوذ به سوی دیگر ورقه در زمانی معادل  $t$  عبور می‌کند ( $Q_t$ ).

اصلی: شرایط تخریب سطحی وجود ندارد، نفوذ از داخل الاستومر بدون مانع صورت می‌گیرد و اثر له یا کتاره ناچیز است مطابق با معادلات نفوذ نوشته شده است. در عمل، نفوذ به درون الاستومرها به وسیله حلالهای آروماتیکی موجب تورم آنها نیز می‌گردد. در این شرایط، روابط ثابت مرزی تغییر می‌یابد، ولی چنانچه الاستومر به سرعت نسبت به این تغییرات عکس‌العمل نشان دهد، حالت فیکتی نفوذ در الاستومرها ثابت خواهد ماند بنابراین، رفتار فیکتی با غیر فیکتی الاستومرها بستگی به سرعت محدودی از تغییرات حاصل در ساختار الاستومر دارد که به صورت عکس‌العمل مولکولی در برابر جذب یا دفع آشکار می‌گردد. اگر این تغییرات ساختار در اثر انحلال پذیری یا تحرک نفوذی در پلیمر پدید آید، زمان استراحت پلیمر که بستگی به حرکتهای ناحیه‌ای پلیمر دارد نیز تغییر می‌یابد. در این حالت ممکن است عکس‌العمل مولکولی پلیمر سرعت صورت نگیرد و حالت غیر فیکتی (II) الاستومر روی می‌دهد. بنابراین، پدیده انتقال جرم در ورقه‌های الاستومری بستگی به نوع الاستومر، درصد وولکانش و پیوندهای عرضی، اندازه مولکولهای مایع یا گاز و پلیمر، تغییرات آنتالپی و آنتروپی (پارامترهای ترمودینامیکی)، انرژی فعالسازی جذب و ضریب نفوذ دارد [4].

در این پژوهش با استفاده از آزمایشهای تورم و تبحیر در شرایط ثابت، سینتیک انتقال جرم در این ورقه‌ها بررسی و با محاسبه ضریب نفوذ حلالهای آروماتیکی حالت فیکتی و غیر فیکتی آنها مشخص گردیده‌است. پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی و آنتروپی و انرژی فعالسازی نفوذ نیز محاسبه و تأثیر اندازه مولکولی حلالهای آروماتیکی در الاستومرهای مختلف بررسی شده است.

در این پژوهش تابع زمانی جذب در الاستومرهای NR، NBR-SBR و EPDM نسبت به حلالهای آروماتیکی بنزن، تولوئن و دی‌کلروبنزن با توجه به معادلات ارائه شده بررسی و محاسبه می‌گردد و ضرایب نفوذ (D) و انحلال پذیری (S) مشخص می‌شوند. سپس با استفاده از مدل‌های نفوذ و با توجه به زمان استراحت پلیمر، نوع نفوذ در الاستومرها به صورتهای فیکتی (I) یا غیر فیکتی (II) مشخص می‌گردد و تأثیر اندازه مولکولی مایعات و گروههای کلر در دی‌کلروبنزن با محاسبه انرژی فعالسازی، آنتالپی و آنتروپی نفوذ در هر یک از الاستومرها بررسی می‌شود.

## تجربی

### مواد

مشخصات مواد مصرف شده در این پژوهش در جدول ۱ خلاصه

تورم ایجاد می‌کند که تا رسیدن مایع به ناحیه مرکزی آن ادامه می‌یابد، بنابراین در این مرحله ضریب نفوذ وابسته به غلظت است و نیاز به معادلات دیگری است تا بتوان مقدار مایع عبور داده شده در زمان  $t$  یا  $M_t$  را نسبت به وزن تعادلی آن در زمان بینهایت  $M_\infty$  مشخص ساخت. این معادلات با استفاده از معادلات قبلی در زمانی کوتاه از رابطه خطی معادله ۳۱ پیروی می‌کند

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 2 \left( \frac{Dt}{\pi l^2} \right)^{1/2} \quad (31)$$

این معادله از قسمت اول معادله ۳۲ که رابطه  $\frac{M_t}{M_\infty}$  را نسبت به  $\frac{t^{1/2}}{l}$  در یک زمان کوتاه نشان می‌دهد محاسبه می‌شود [6].

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 2 \left( \frac{Dt}{l^2} \right)^{1/2} \left[ \pi^{-1/2} - 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \left( \frac{n l}{(Dt)^{1/2}} \right) \right] \quad (32)$$

اگر در این معادله مقدار مایع عبور داده شده در زمانی بینهایت در نظر گرفته شود، رابطه خطی مشابهی برای محاسبه D مانند معادله ۲۹ به صورت زیر بدست می‌آید:

$$M_t = \frac{DC_1}{l} \left( 1 - \frac{l^2}{6Dt} \right) \quad (33)$$

در این معادله  $\frac{l^2}{6Dt}$  از تقاطع منحنی با محور زمان محاسبه می‌شود. به همین ترتیب می‌توان انرژی فعالسازی بخار مایعات در غشاهای پلیمری را از ضریب نفوذ (D) و از معادله زیر با توجه به ضریب نفوذ در دمای  $T$  و  $T_g$  و  $(D_1; D_g)$  محاسبه کرد.

$$\ln \frac{D_g}{D_1} = - \frac{E_d}{R} \left( \frac{1}{T_g} - \frac{1}{T} \right) \quad (34)$$

علاوه بر رابطه آرنیوسی نفوذ که تابع دمایی انتقال گاز یا بخار مایعات را نشان می‌دهد، رابطه زمانی نفوذ، به شرطی که  $T > T_g$  در نظر گرفته شود، اضافه وزن یا مقدار مایع عبور داده شده از غشا یا  $M_t$  را در زمان  $t$  مطابق با معادله ۳۵ نشان می‌دهد [6].

$$M(t) = K A M_\infty t^{1/2} \quad (35)$$

در این معادله  $t$  اثر زمان استراحت پلیمر را نسبت به انتقال بخار مایع نشان می‌دهد و در محاسبه میزان جذب پلیمر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

نفوذ در ورقه‌های الاستومری با در نظر گرفتن سه فرض

جدول ۱- فرمولبندی غشاهای مصرفی.

مقدار (phr)	مواد
۱۰۰	لاستیک
۳	روی اکسید
۲	استارپک اسید
۳۵	دوده N-۶۶
۱	شتاب دهنده <sup>۱</sup> TMTD
۰/۵	شتاب دهنده <sup>۲</sup> MBTS
۱/۵	گلوگرد

۱- تترامیل تیورام دی سولفید، ۲- مرکاپتو بنزوتیازول دی سولفید

یا قالبگیری ریخته‌گری تهیه شده است این نمونه‌ها در شرایط دمایی ۲۵، ۴۵ و ۶۰°C به منظور بررسی نحوه عملکرد غشاهای مختلف در دماهای متفاوت با استفاده از ۲۰ mL دی کلروبنزن، بنزن و مخلوطهای ۳۰، ۵۰ و ۷۰ درصد وزنی بنزن در دی کلروبنزن به صورت جداگانه به مدت ۷۲ ساعت تا رسیدن به تعادل در فشاراتمسفر قرار داده می‌شوند وزن نمونه‌ها در فواصل زمانی معین اندازه‌گیری می‌شود و بلافاصله پس از خارج کردن نمونه‌ها از حلال و خشک کردن با کاغذ خشک‌کن توزین نمونه‌ها انجام می‌شود. نتایج آزمایشهای نفوذ با معیار مول حلال جذب شده به وسیله ۱۰۰ g نمونه پلیمر به صورت درصد مولی یا  $Q_t$  بیان می‌شوند [۶، ۱].

$$(۳۶) \quad \frac{\text{وزن پلیمر متورم} - \text{وزن اولیه پلیمر}}{\text{وزن اولیه پلیمر} \times \text{وزن مولکولی حلال}} = \text{میزان حلال جذب شده}$$

جدول ۲- مشخصات مواد مصرفی.

مواد	خواص	حجم مولی	
		( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	دمای جوش ( $^{\circ}\text{C}$ )
حلال	دی کلروبنزن	۱۱۳/۰۵	۱۸۰/۰۵
	بنزن	۸۸/۷۷	۸۰
	تولون	۱۰۶/۱۲	۱۱۰/۷
کانوچو	گرانروی مونی	NR NBR SBR EPDM	۴۰
			۴۵
			۴۵-۵۰
			۵۰
			۵۰
آمیزه	NR NBR SBR EPDM NR/SBR:۳۰/۷۰ NR/SBR:۵۰/۵۰ NR/SBR:۷۰/۳۰		۴۵
			۶۲
			۴۲
			۵۸
			۶۴
			۶۳
			۶۲

شده است. الاستومر EPDM از شرکت بایر دارای ۵۰ درصد وزنی اتیلن، NBR از شرکت بایر دارای ۳۴ درصد وزنی آکریلونیتریل و SBR ۱۵۰۲ از شرکت پتروشیمی بندرامام است. حلالهای بنزن، دی کلروبنزن و تولون از شرکت مرک است. مشخصات حلالها و الاستومرها در جدول ۲ نشان داده شده است.

#### روشها

اختلاط کانوچو و مواد افزودنی روی غلنک به ابعاد  $۱ \times ۰/۵$  متر انجام شده است. در این عملیات پس از نرم شدن الاستومر، پرکننده اضافه می‌شود و پس از ۱۰ دقیقه اختلاط، سیستم پخت به مواد روی غلنک افزوده می‌گردد. زمان اختلاط حدود ۲۰ تا ۲۵ دقیقه است. قالبگیری غشاها به کمک پرس فشاری با نیروی ۲۵ تن و با قالبی به ابعاد  $۱۰ \times ۳ \text{ cm}$  و ضخامت ۰/۲ mm است. آمیزه EPDM در دمای  $۱۶۰^{\circ}\text{C}$  و زمان ۱۱ دقیقه، SBR در دمای  $۱۶۰^{\circ}\text{C}$  و زمان ۱۰ دقیقه، NR در دمای  $۱۶۰^{\circ}\text{C}$  و زمان ۳ دقیقه و NBR در دمای  $۱۶۰^{\circ}\text{C}$  و زمان ۵ دقیقه قالبگیری شده است. برخی از غشاها با ضخامت ۰/۱ mm به کمک روش ریخته‌گری با حلال ساخته شده است.

در این روش آمیزه خام در تولون به مدت ۳ ساعت به وسیله همزن مغناطیسی مخلوط می‌شود و این مواد به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار می‌گیرد تا حلال موجود بخار شود، سپس، این آمیزه در دمای  $۱۲۰^{\circ}\text{C}$  در کوره الکتریکی پخت می‌شود [۶].

#### آزمایشهای تورم

نمونه‌های غشا به ابعاد  $۱ \times ۱ \text{ cm}$  است که از طریق قالبگیری فشاری

جدول ۳. مقادیر  $n$  و  $K$  نفوذ دی کلروبنزن در لاستیکهای مختلف در دمای  $25^{\circ}\text{C}$ .

لاستیک	k	n
EPDM	۰/۰۰۱۸	۰/۶۴۶۵
SBR	۰/۰۰۰۸	۰/۶۱۳۴۲
NBR	۰/۰۰۰۹	۰/۵۹۶
NR	۰/۰۱۸۶	۰/۸۲

بخیر با استفاده از فشار کم

نفوذپذیری دی کلروبنزن در غشاهای لاستیکی با استفاده از آزمایشهای مربوط به روش تبخیر با استفاده از فشار کم نیز در داخل ظرف شیشه‌ای مخصوص که از دو مخزن تشکیل شده است انجام می‌گیرد. در سمت بالای ظرف ۵۰ ml جلال بنزن، دی کلروبنزن یا مخلوط آنها قرار دارد و در قسمت پایین، فشار کم از جریان مکش آب آزمایشگاه ایجاد می‌شود. زمان این آزمایشها ۲۴ ساعت است و نفوذپذیری الاستومرها مطابق با فرمول زیر محاسبه می‌شود [۲۰]:

$$(37) \quad \frac{\text{ضخامت فیلم} \times \text{مقدار ماده نفوذ کننده}}{\text{زمان} \times \text{سطح غشا}} = \text{ضریب نفوذپذیری}$$

مقدار ماده نفوذ کننده با استفاده از اختلاف وزن نهایی جلال جذب شده به داخل غشا و وزن اولیه جلال و سطح غشایی که در تماس با جلالهاست محاسبه می‌گردد. ضخامت فیلمها ۰/۱۳۳ است و آزمایش در دمای محیط انجام می‌گیرد.

## نتایج و بحث

محاسبات سینتیک و انتقال در غشاها

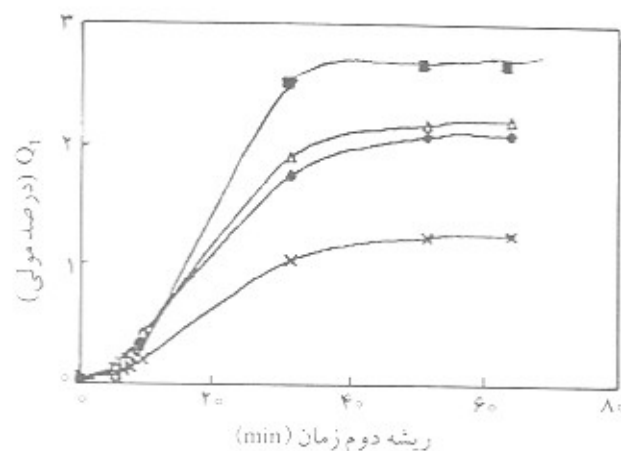
سینتیک و مکانیسم انتقال در لاستیکهای پخت شده با استفاده از معادله ۳۵ نوشته می‌شود:

$$(38) \quad \log(Q/Q_{\infty}) = -\log K + \log t$$

که  $Q_{\infty}$  و  $Q_t$  به ترتیب میزان درصد مولی جلال جذب شده در زمان  $t$  و زمان تعادل است و  $K$  ثابت این معادله است. با رسم منحنی  $\log(Q/Q_{\infty})$  بر حسب  $\log t$  اعداد  $n$  و  $K$  محاسبه می‌شود. جدول ۳

مقادیر  $n$  و  $K$  لاستیکهای آزمایش شده را در برابر نفوذ دی کلروبنزن نشان می‌دهد از آنجا که پارامتر  $n$  بین ۰/۵ و ۱ است، بنابراین نفوذ این جلال در غشاهای لاستیکی را می‌توان مطابق با قوانین انتقال جرم بررسی کرد. یکی از پارامترهای مهم نفوذ در الاستومرها میزان تراکم شبکه پس از پخت و ولکانش لاستیک است. معمولاً با استفاده از رنومتر زمان پخت لاستیک طوری تنظیم می‌شود تا بتوان نمونه‌های لاستیک تهیه شده را با درصد مشابهی از ولکانش آماده کرد. پیوندهای عرضی لاستیک معمولاً از نوع پلی‌سولفید (-C-S<sub>x</sub>-C-) است که از انعطاف‌پذیری مناسبی برخوردار است. پیوندهای عرضی در اثر ولکانش بین زنجیرهای پلیمر قرار می‌گیرند و موجب تقویت لاستیک می‌گردند. در آزمایش رنومتری، نمونه لاستیک تحت چرخش در دمای  $160^{\circ}\text{C}$  قرار می‌گیرد و تغییرات گشتاور (lbf.m) در برابر زمان اندازه‌گیری می‌گردد. معمولاً از این آزمایش به منظور تست نگهداشتن درصد شبکه و پیوندهای عرضی لاستیکهای پخت شده استفاده می‌شود و شرایط زمانی دمای پخت شوری تنظیم می‌گردد تا مقدار گشتاور در حدود ۸۰ (lbf.m) به صورت ثابت بدست آید. بنابراین، زمان پخت نمونه ۴۰ دقیقه معادل ۹۰ درصد ماکسیمم گشتاور حاصل از آزمایش رنومتر است [۲۱].

معادلات ۳۵ و ۳۸ تاثیر زمانی جلالهای بنزن و دی کلروبنزن را در پدیده نفوذ در الاستومرها با توجه به دو پارامتر  $n$  و  $K$  نشان می‌دهد از آنجا که تاثیر ذرات کربن در الاستومر به صورت یکسان است و تمام نمونه‌ها سطح مشابهی دارند، بنابراین تابع زمانی پدیده نفوذ بستگی به میزان تحرک مولکولهای مایع در پلیمر و زمان استراحت زنجیرهای پلیمری دارد. اگر پلیمر به صورت مایع گرانبه عمل کند استراحت مولکولی زنجیرهای



شکل ۱- منحنی جذب (●) NR، (■) SBR و (▲) EPDM در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  و دی کلروبنزن.

است [۴، ۷].

ضرایب نفوذ (D)، انحلال پذیری (S) و تراوایی (P) که معادل  $S \times D$  است. پارامترهای نومودینامیکی در جدول ۴ نشان می‌دهد که ضرایب نفوذ بنزن و تولوئن در الاستومر EPDM تقریباً مشابه است، در حالی که این ضرایب در مورد NR کاملاً متفاوت است. این نتایج نشان می‌دهد که غشای NR در جداسازی حلالهای بنزن و تولوئن موثرتر از بقیه الاستومرها عمل می‌کند و با تجربیات پژوهشگران دیگر از همخوانی مطلوبی برخوردار است [۱، ۶].

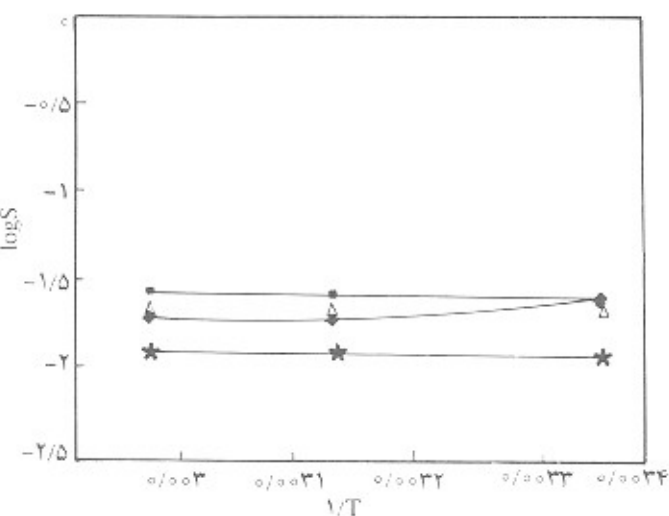
#### انرژی فعالساز و پارامترهای نومودینامیکی نفوذ

انرژی فعالساز نفوذ بخار مایعات در غشاهای پلیمری از تابع دمایی نفوذ (در شرایط  $T > T_g$ ) و از معادله آرنیوس (۳۹) پیروی می‌کند [۶، ۷].

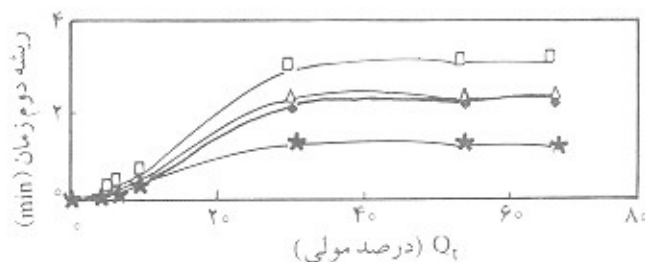
$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (39)$$

از منحنی جذب الاستومرها در دماهای ۲۵، ۴۵ و ۶۰ °C ضرایب نفوذ بنزن و دی‌کلروبنزن را می‌توان محاسبه کرد (جدول ۴). انرژی فعالساز نفوذ ( $E_a$ ) همراه با آنتروپی ( $\Delta S$ ) و آنتالپی ( $\Delta H$ ) از منحنی جذب در شکل ۳ محاسبه می‌گردد.

همان گونه که پژوهشگران دیگر نیز گزارش کرده‌اند، با افزایش اندازه مولکولی مایع، انرژی فعالساز نفوذ در برخی از الاستومرها نیز افزایش می‌یابد و گروه کلر مانند گروه متیل تحرک مولکولی را کمتر می‌کند. آنتالپی جذب بستگی به نیروهای برهم کنش مایع و پلیمر دارد که نه تنها تابع ساختار مولکولی مایع و



شکل ۳- منحنی آرنیوس میزان جذب (•) NR، (♦) NBR، (★) EPDM و (Δ) SBR



شکل ۲- منحنی جذب (♦) NBR، (Δ) SBR، (★) و EPDM در دمای ۲۵ °C و دی‌کلروبنزن.

پلیمری بسیار کمتر از تحرک مولکولی مایع درون پلیمر است و سرعت استراحت قسمتهای مختلف زنجیر پلیمر نسبت به سرعت نفوذ از نوع اول (I) است. در این حالت  $D_c < 0.1$  و  $\eta = 1.2$  است بنابراین مکانیسم نفوذ از نوع فیکتی است. در حالت دوم، پلیمر مانند یک سیستم کشسان عمل می‌کند. در این حالت استراحت زنجیرهای پلیمری بسیار زیادتر از تحرک مولکولهایی است که درون پلیمر نفوذ یافته است. در این حالت  $D_c < 10$  و  $\eta = 1$  است (جدول ۳). با توجه به  $T > T_g$ ، مکانیسم انتقال در الاستومرها از نوع فیکتی یا نوع I است و الاستومر NR نزدیکترین رفتار به نوع فیکتی را نشان می‌دهد.

#### ضریب نفوذ حلالهای آرومانیکی در الاستومرها

ذرات کربن در الاستومرهای پخت شده مانند پیوندهای عرضی عمل می‌کند و هنگامی که زمان استراحت زنجیرهای پلیمری بیش از زمان انتقال بخار مایعات است ( $\eta = 1$ )، حالت دوم (II) برقرار می‌گردد. اما، قسمتی از مایع، محیط خارجی این ذرات را به صورت متحرک و الاستومری در ناحیه خارجی و بانواخی (I) در برمی‌گیرد که با ناحیه درونی کروی شکل غیرمتحرک ذرات دوده و الاستومری یعنی در ناحیه III متفاوت است. تشکیل این گونه پیوندهای بین مایعات و الاستومرها با ذرات کربن، مساحت سطحی این ذرات را در الاستومرها افزایش می‌دهد، ولی چون مقدار و نوع دوده در نمونه‌های تهیه شده یکسان است، بنابراین در این حالت نفوذ یا انحلال پذیری مایع تابعی از سرعت پیشروی مایع از ناحیه درونی (III) به ناحیه خارجی تورم یافته (I) می‌گردد، حال به شرطی که غلظت مایع پس از عبور از پلیمر در سطح غشا به حد ثابت و بکتواخی رسد، نفوذ و انحلال پذیری مایع از قانون هنری پیروی خواهد کرد و می‌توان از معادله ۵ ضریب نفوذ را محاسبه کرد. منحنی جذب الاستومرها در دمای ۲۵ °C با استفاده از حلالهای بنزن و دی‌کلروبنزن در شکلهای ۱ و ۲ نشان داده شده

جدول ۴- انرژی فعالسازی تراوایی و نفوذ و پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی و آنترپنی جلالهای آروماتیکی در الاستومرهای NR، NBR، EPDM و SBR.

$\Delta S$ (J/mol)	$\Delta H$ (J/mol)	$E_D$ (KJ/mol)	$E_T$ (KJ/mol)	حلال	لاستیک
-۳۵/۳۱	-۸۹۷	۱۱/۸۸۸	۱۱/۴۹۹	دی کلروبنزن	NR
-۲۹/۷۷	۵۱۹/۳۵	۵/۹۳۴	۴/۹۶۱	بنزن	
-۳۶/۸۵	۱۵۳۵/۲۸۴	۷/۵۹۴	۶/۹۳۵	تولون	
-۲۹/۳۶	۳۳۴	۶/۴۷۹	۶/۸۵۳	دی کلروبنزن	NBR
-۲۶/۳۱	۲۹۴۰/۴۲	۱۱/۴۸۴	۱۳/۱۵۵	بنزن	
-۲۹/۵۹	۳۱۹۴/۹۶	۱۲/۶۷۶	۱۴/۰۶۹	تولون	
-۳۱/۸۶	-۹/۱۱۳	۹/۶۳۱	۹/۶۰۲	دی کلروبنزن	SBR
-۲۶/۶۷	۶۲۰/۲۲۴	۷/۸۱۸	۸/۷۱۰	بنزن	
-۳۱/۶۰	۶۱۴/۷۶	۸/۰۸۹	۷/۸۲۲	تولون	
-۳۵/۴۴	۳۳۴/۱۸۹	۱۱/۹۰۹	۱۲/۰۴۷	دی کلروبنزن	EPDM
-۲۹/۷۷	۵۱۹/۳۴۹	۶/۲۷۹	۶/۵۶۷	بنزن	
-۲۲/۹۵	۲۷۷۲	۱۱/۰۶۵	۱۲/۲۶۷	تولون	

در صورتی که  $\eta=0/5$  باشد، مکانیسم انتقال از نوع فیکس است و رابطه زمانی جذب از این مکانیسم پیروی می‌کند. بطوری که سرعت نفوذ کوچکتر از سرعت استراحت پلیمر می‌شود. برای انتقال غیر فیکس مقدار  $\eta$  مساوی با یک است و این در حالی است که نفوذ سریعتر از استراحت است. در برخی موارد نیز سرعت نفوذ و سرعت استراحت قابل مقایسه‌اند.

#### نتیجه‌گیری

در این پژوهش نفوذ جلالهای آروماتیکی در الاستومرهای NR، NBR، EPDM و SBR بررسی شده است و با استفاده از اندازه‌گیری جذب، انحلال پذیری و تراوایی پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده‌اند. اثر ساختار الاستومرها و حجم آزاد موجود در آنها نیز بررسی و همراه با مکانیسم انتقال جرم مشخص شده است.

سیستیک و ترمودینامیک جذب جلالهای آروماتیکی مانند

الاستومر است بلکه تا حد زیادی بستگی به نوع پیوندهای عرضی، تورم و جذب موضعی در پلیمر دارد [۸-۴].

جذب جلالهای آروماتیک در ورقه‌های الاستومری بستگی به ساختار پلیمر، حجم آزاد و توزیع آن و میزان تحرک مایعات دارد که با اندازه‌گیری پارامترهای ترمودینامیکی  $E_D$ ،  $E_T$ ،  $\Delta S$  مشخص می‌گردد. افزایش اندازه مولکولهای مایع موجب افزایش انرژی فعالسازی جذب در الاستومرهای NR، SBR و EPDM می‌شود. از طرفی، افزایش تحرک مولکولهای مایع میزان عبور از پیچ و تاب (Tortuosity) را درون پلیمر، در حالی که حجم آزاد فراوانی وجود ندارد، همراه با انرژی فعالسازی بیشتر افزایش می‌دهد. گرما دهی جذب مایعات با توجه به مقدار منفی آنتالپی جذب دی‌کلروبنزن در الاستومرهایی مانند NR و SBR در مقایسه با NBR و EPDM کاملاً مشهود است، در حالی که آنترپنی منفی اکثر جلالهای آروماتیکی در الاستومرها نشان دهنده محفوظ ماندن ساختار مولکولی این مایعات حتی در حالت جذب در این الاستومرهاست [۱].

معمولاً مقدار  $\eta$ ، نوع و مکانیسم انتقال را نشان می‌دهد.



2. Naito Y., Kamiya Y., Terada K., Mizoguchi K. and Wang J.S. "Pressure Dependence of Gas Permeability in a Rubbery Polymer", *J. Appl. Polym. Sci.*; **61**, 945-50, 1996.
3. Osazik M.N.; *Heat Transfer*; McGraw Hill Book, 1965.
4. T. Yoshida; "Fundamental Theory of Rubber Mixing", *Int. Polym. Sci. & Tech.* **20**, T/29, 1993.
5. Mishima S., Kaneoka H. and Nakaga T.; "Characterization and Pervaporation of Chlorinated Hydrocarbon - Water Mixtures with Fluoroalloyl Methacrylate- Grafted PDMS Membrane", *J. Appl. Polym. Sci.*; **71**, 273, 1999.
6. Unnikrishnan G. and Thomas S.; "Molecular Transport of Benzene and Methyl-Substituted Benzenes in to Filled Natural Rubber Sheets", *J. Appl. Polym. Sci.*; **60**, 963-70, 1996.
7. Osada Y. and Nakagawa T.; *Membrane Science and Technology*; Marcel Dekker, 1992.
8. Lim L.T., Britt J.I. and Tung M.A.; "Sorption and Transport of Water Vapor in Nylon 6,6 Film", *J. Appl. Polym. Sci.*; **71**, 197, 1999.

بزن و دی کلروبنزن در برخی از الاستومرهای پخت شده مانند NR، SBR، EPDM و NBR تاکنون گزارش نشده است. در این پژوهش، حالت فیزیکی و غیر فیزیکی الاستومرها در برابر حلالهای آروماتیکی بررسی گردیده است، پرکننده‌ها مانند روی اکسید و دوده در نفوذپذیری لاستیکهای تهیه شده مؤثرند، در حالی که استناریک اسید مانند نرم کننده عمل می کند و حرکت مولکولهای پلیمری را افزایش می دهد که موجب نفوذپذیری آنها می گردد. دوده و روی اکسید به صورت عکس عمل می کند. در لاستیکهای پخت شده پیوندهای عرضی جذب حلالهای آروماتیکی را کاهش می دهد. بدین ترتیب، پدیده انتقال جرم در ورقه‌های الاستومری در برابر حلالهای آروماتیکی یا مخلوطی از آنها با توجه به پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی حاصل میزان جداسازی این مایعات را مشخص می سازد. در حالی که الاستومر NR نزدیکترین رفتار را به نوع فیزیکی نشان می دهد، در جداسازی حلالهای آروماتیکی نیز مؤثرتر از الاستومرهای دیگر عمل می کند.

#### مراجع

1. Aminabhavi T.M. and Hargoppad S.B.; "Kinetic and Thermodynamic Study on the Sorption of Water Vapor by Polymer Films", *J. Chem. Ed.*; **68**, 343, 1991