

# مطالعه خواص رئولوژیکی آمیزه های لاستیک - دوده در مرحله در هم فرو رفتن مواد در مخلوط کنهای داخلی

## Study of Rheological Properties of Rubber/Carbon Black Compounds During Incorporation Stage in Internal Mixers

سپهر رواتی\*، میر حمید رضا قریشی، غلامرضا بخشنده، فرود عباسی سورکی  
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه لاستیک، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵  
دریافت: ۸۳/۸/۸، پذیرش: ۸۴/۲/۲۲

### چکیده

هدف از این پژوهش، بررسی اثر لاستیک محبوس و آزاد شدن آن از شبکه دوده روی خواص رئولوژیکی و دینامیکی آمیزه لاستیک - دوده و تعیین روابط گرانروی و مدول بر اساس متغیرهای موجود است. در این پژوهش، با استفاده از دوده N۲۲۰ و الاستومر SBR، معادلات مربوط به جزء حجمی مؤثر پرکننده شامل شبکه پرکننده و لاستیک محبوس، در مرحله نخست اختلاط بر اساس متغیرهای زمان اختلاط، جزء حجمی دوده اضافه شده به الاستومر، شعاع ذرات و فرکانس رئومتر بدست آمد. این معادلات به کمک نرم افزار Origin ۶/۸ با دقت زیادی برای داده های آزمایشگاهی بکار رفت. در این پژوهش، از مخلوط کن داخلی بنبوری برای اختلاط اجزا و از رئومتر RPA۲۰۰۰ برای تعیین گرانروی، مدول و سایر خواص دینامیکی و مکانیکی استفاده شد.

### واژه های کلیدی

در هم فرو رفتن مواد، کلوخه شدن،  
جزء حجمی مؤثر، لاستیک محبوس،  
اختلاط

### مقدمه

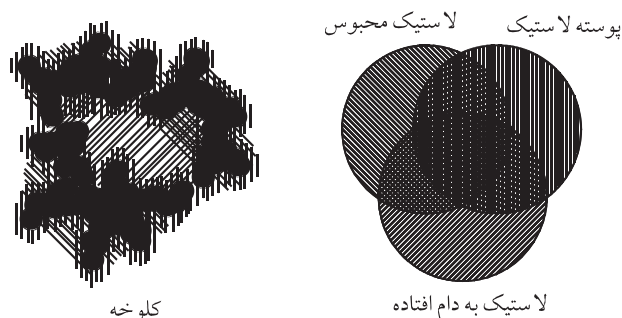
افزایش دوده به لاستیک موجب تقویت لاستیک، بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی و کاهش قیمت می شود همچنین، به خاطر خواص ویژه و منحصر به فرد و داشتن رنگ سیاه، از لاستیک در مقابل اثرات مخرب نور و اوزون محافظت می کند. به طور کلی هنگامی

مواد لاستیکی عموماً بدون آمیزه کاری و افزودن اجزای مختلف غیر قابل استفاده اند. زیرا بدون افزودن اجزای آمیزه کاری خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوب بدست نمی آید. در این میان دوده به عنوان مهمترین پرکننده جایگاه ویژه ای در آمیزه کاری مواد لاستیکی دارد.

### Key Words

incorporation, agglomeration,  
effective volume fraction, occluded rubber,  
mixing

\* مسئول مکاتبات، پیام نگار : sepehrravati@yahoo.com



شکل ۱ نواحی لاستیک به دام افتاده به وسیله دوده [۶].

کلوخه سخت قرار دارد به شدت محدود می شوند.

لاستیک گیر افتاده یا محبوس درون کلوخه های پرکننده به طور قابل ملاحظه ای باعث ازدیاد حجم مؤثر پرکننده و افزایش مدول یانگ، سختی [۶] و گرانیوی آمیزه [۷] می شود. مباحث نظری رفتاری برای شبکه ذرات دوده ای ارائه و پیشنهاد شده که در آن مدول، متناسب با  $\phi$  (جزء حجمی دوده) است. این امر به وسیله آرای و همکارش نیز تأیید شده است [۸].

با فرض کروی بودن ذرات، پراکندگی خوب، ترشدن کامل آنها، تنش برشی کم و این نکته که مدول لاستیک مشابه با گرانیوی مایع است، معادله اینشتین که برای افزایش گرانیوی مایع گرانیوی با افزودن پرکننده ارائه شده بود بکار رفت:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2/5\phi) \quad (1)$$

در معادله (۱)،  $\eta$  گرانیوی مایع پر شده با ذرات پرکننده و  $\eta_0$  گرانیوی مایع و  $\phi$  جزء حجمی ذرات است.

این معادله که برای تصحیح مدول یانگ در کاربردهای ماتریس - پرکننده بکار می رفت، توسط اشخاصی به نام گلد و گات بهبود یافت. در مقادیر زیاد، برهمکنش بین ذرات پرکننده با معرفی جمله  $\phi^2$  به معادله اینشتین در نظر گرفته شد. گلد و گات معادله (۲) را بر این اساس توسعه دادند:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2/5\phi + 14/15\phi^2) \quad (2)$$

آنها در این معادلات عامل شکل را برای انواع پرکننده ها و اثر عدم تقارن ذرات کلوئیدی بکار بردند. بدین منظور ضریب  $f$  که بیانگر ضریب شکل است، در  $\phi$  ضرب شد. با معرفی ضریب شکل  $f$  معادله به شکل معادله (۳) بدست آمد:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2/5f\phi + 14/15f\phi^2) \quad (3)$$

مدالیا [۴] معادله (۳) را با بکار بردن جزء حجمی مؤثر  $\phi_{eff}$  به جای  $f \times \phi$

که پرکننده ای به ماتریس پلیمری افزوده می شود، خواص پلیمر در اثر سازوکارهای مختلف تغییر خواهد کرد که این تغییرات به عوامل متعددی از جمله گرانیوی مواد، اندازه ذرات و چگونگی برهمکنش پرکننده - پلیمر وابسته است. در این میان اختلاط لاستیک با دوده به دلیل اندازه بسیار ریز ذرات دوده، ساختار منحصر به فرد این ذرات و نحوه تجمع آنها با یکدیگر و نیز فعالیت سطحی بسیار زیاد دوده از ویژگی خاصی برخوردار است. در عمل اختلاط لاستیک با اجزای آمیزه کاری در مخلوط کن داخلی را می توان به پنج مرحله خرد کردن لاستیک، در هم فرورفتن مواد، پراکندگی، توزیع و نرم شدن تقسیم بندی کرد.

پس از مرحله خرد شدن لاستیک به ذرات کوچکتر، فرایند در هم فرورفتن مواد نخستین مرحله در فرایند اختلاط لاستیک - دوده است که طی آن ابتدا دوده به کمک لاستیک تر شده، سپس در اثر نیروی اعمال شده به وسیله مخلوط کن کلوخه های بزرگ لاستیک - دوده تشکیل می شود. در مرحله بعد که به نام پراکندگی خوانده می شود، کلوخه های دوده شکسته شده و در انتها اندازه آنها به کمتر از  $1 \mu m$  می رسد. علی رغم آنکه پژوهشهای بسیاری برای شناخت مرحله پراکندگی انجام گرفته ولی در مورد مرحله در هم فرورفتن مواد کمتر کار شده است. بر این اساس در این پژوهش شناخت مرحله نخست اختلاط لاستیک با دوده (در هم فرورفتن مواد) مد نظر بوده، هدف مطالعه رئولوژیکی مخلوط لاستیک با دوده در مرحله در هم فرورفتن مواد و چگونگی تغییرات آن با پیشرفت مرحله اختلاط است. مک کلوی [۱] کلوخه های معلق در مایعی گرانیوی را در معرض برش مطالعه کرد و معادله ای برای توجیه فرضیه خود بکار برد. زلوزور و همکارانش [۲] داده های بدست آمده از شکست کلوخه های بزرگ در مرحله پراکندگی آمیزه های لاستیکی فرایند شده در مخلوط کن داخلی را مدلسازی و فرمولبندی کردند. مدالیا و همکارش [۳] در آزمایشهای میکروسکوپی ترکیبهای مخلوط شده در زمانهای بسیار کوتاه، متوجه شدند که طی مرحله در هم فرورفتن مواد، لاستیک به درون حفره های موجود در انبوهه دوده نفوذ کرده، باقی می ماند. سپس در مرحله دوم اختلاط یا پراکندگی، کلوخه های بزرگ شکسته شده، مقدار لاستیک محبوس با گذشت زمان اختلاط کم می شود بنابراین، حجم پر شده و گرانیوی کاهش می یابد. اثر وجود دوده بر خواص مکانیکی دینامیکی نمونه های مختلف لاستیکهای پر شده با دوده توسط مدالیا [۴] نیز مطالعه شد. وانگ [۵،۶] سه ناحیه لاستیکی (شکل ۱) را برای کلوخه های لاستیک - دوده در مرحله در هم فرورفتن و تشکیل شبکه دوده بیان کرد که شامل پوسته لاستیکی روی سطح، لاستیک محبوس بین کلوخه های بزرگ و لاستیک به دام افتاده است. هنگامی که چند کلوخه کوچک کنار هم قرار گرفته، به هم متصل می شوند، مقداری لاستیک را گیر می اندازند که به آن لاستیک به دام افتاده گویند و مولکولهای لاستیکی که درون پوسته یا

دانست:

- کلوخه های بزرگ دوده به وسیله پلیمر محصور می شوند. در این مرحله هنوز مقداری هوا بین آنها وجود دارد که باعث تشکیل کامپوزیتی شکننده می شود.

- در مرحله بعد لاستیک با فشاری که بر این کلوخه ها وارد می کند، هوا را بیرون می راند.

او همچنین روابطی را برای محاسبه زمان در هم فرورفتن مواد بر اساس مشخصات دوده ها ارائه کرد. آرای و همکارش [۱۲] و ایسونو و همکارش [۱۳] در پژوهشهای خود متوجه شدند که اثر افزودن دوده به لاستیک روی مدول نمونه به مراتب بسیار بیشتر از اثر پخت و شبکه ای شدن لاستیک است. آنها علت افزایش مدول را، شبکه دوده ای ساخته شده درون نمونه ناشی از به هم پیوستن ذرات دوده در ابتدای مرحله در هم فرورفتن مواد دانستند. همچنین، آنها نشان دادند که افزایش مدول بدست آمده از مقداری که به کمک معادله گات - گلد پیش بینی می شود بیشتر است.

از تجزیه مکانیکی - دینامیکی نیز عموماً برای اندازه گیری سنجش مقدار تقویت کنندگی لاستیک با پرکننده استفاده می شود. تعیین خواص مکانیکی - دینامیکی فن پیچیده ای است بطوری که داده های بدست آمده از این آزمایش به تنظیم دستگاه و شرایط آزمایش وابسته است. وانگ [۵] تقویت کنندگی پرکننده را با به کار بردن تجزیه مکانیکی - دینامیکی مطالعه کرد. عوامل عمده برای تقویت کنندگی دینامیکی شامل ساختار پرکننده ها، بارگذاری پرکننده و برهمکنش پرکننده - لاستیک می شود که تمام این عوامل روی لاستیک محبوس یا لاستیک به دام افتاده اثر گذاشته، با تغییر محتوای لاستیک محبوس، خواص دینامیکی - مکانیکی نمونه در طول فرایند اختلاط نیز تغییر خواهد کرد. همچنین، مدول کشسانی آمیزه به طور عمده با افزایش کرنش کاهش می یابد. پژوهشگران دیگر [۱۶-۱۴] دریافتند که در سامانه های پلیمر - دوده، مدول اتلاف با افزایش کرنش، ابتدا کاهش، سپس افزایش یافته، پس از آن دوباره کاهش می یابد.

## تجربی

### مواد

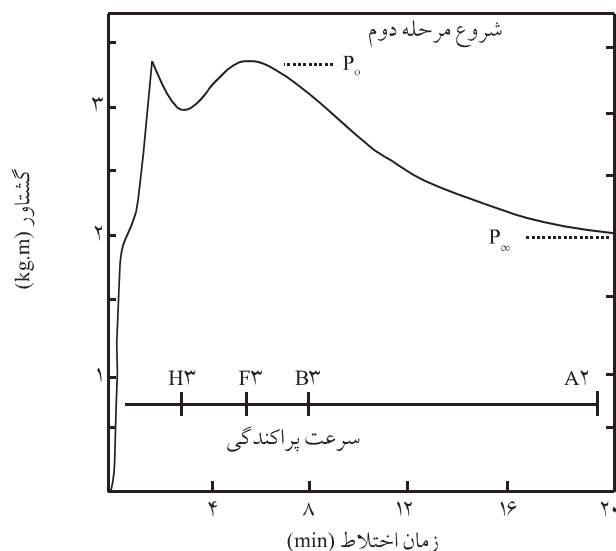
در این پژوهش، از لاستیک SBR ساخت پتروشیمی اراک و دوده N۳۳۰ ساخت شرکت پارس اراک استفاده شد.

### دستگاهها

در این پژوهش، از مخلوط کن داخلی بنوری ساخت شرکت Farrel دارای

اصلاح کرد. ولف و همکارش نیز مقالات فراوانی در زمینه اثر هیدرودینامیکی افزودن پرکننده به لاستیک ارائه دادند [۹]. در تمام این پژوهشها سعی بر آن بوده تا جزء حجمی مؤثر به لاستیک محبوس مربوط شده تا بر پایه آن رابطه نهایی بیان شود. حداکثر مقدار پلیمری که می تواند به درون حجم خالی کلوخه های کوچک نفوذ کند، توسط مدالیا و براساس مقادیر DBPA (Di Butyl Phthalate Absorption) محاسبه و مشخص شد که افزایش گرانیوی طی مرحله در هم فرورفتن مواد مربوط به افزایش جزء حجمی پرکننده است، به طوری که بونسترا و همکارش [۳] حجم پرکننده کل را نه تنها شامل پرکننده خالص بلکه شامل پرکننده و لاستیک به دام افتاده درون کلوخه های بزرگ دانستند. سپس در مرحله دوم اختلاط یا پراکندگی، کلوخه های بزرگ شکسته شده، از مقدار لاستیک محبوس با گذشت زمان اختلاط کاسته می شود بنابراین، حجم پر شده کم و گرانیوی کاهش می یابد. دیزون [۱۰] بکار بردن نمودار توان (مثل نمودار گشتاور بر حسب زمان اختلاط) را به عنوان مقیاسی از برهمکنش لاستیک - پرکننده پیشنهاد کرد. کاتن [۱۱] بر پایه کار دیزون [۱۰] نمودار گشتاور بر حسب زمان در فرایند اختلاط را به سه ناحیه تقسیم کرد (شکل ۲).

همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود در پیک اول مواد بارگذاری شده، وارد محفظه اختلاط می شوند که به این دلیل گشتاور بطور ناگهانی افزایش می یابد. زمان رسیدن به پیک دوم با زمان مورد نیاز برای در هم فرورفتن مواد کاملاً مطابقت دارد. پس از آن گشتاور به تدریج با زمان کاهش می یابد. کاتن [۱۱] مرحله در هم فرورفتن مواد را دو مرحله



شکل ۲ تغییرات گشتاور آمیزه لاستیک - دوده بر اساس زمان اختلاط [۶].

جدول ۱ مشخصات آمیزه های تهیه شده.

شماره آزمایش	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹
(g) SBR	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
دوده (g)	۱۰	۱۰	۱۰	۲۵	۲۵	۲۵	۵۰	۵۰	۵۰
زمان اختلاط (s)	۳۰	۶۰	۹۰	۳۰	۶۰	۹۰	۳۰	۶۰	۹۰

- زمان است (شکل ۲). به دلیل کم بودن زمان اختلاط و تماس اندک لاستیک و دوده، آمیزه ها به شکل گلوله های لاستیک - دوده در آمدند. اگر آمیزه بدست آمده از مرحله قبل که شامل کلوخه های لاستیک - دوده در اندازه های مختلف است، به کمک گرانروی سنج RPA مورد آزمایش قرار گیرد، به علت توزیع وسیع اندازه ذرات، نتایج متفاوتی بدست خواهد آمد. دلیل این امر وجود مقادیر مختلف دوده و لاستیک محبوس در شبکه دوده ای در گلوله های با اندازه متفاوت است.

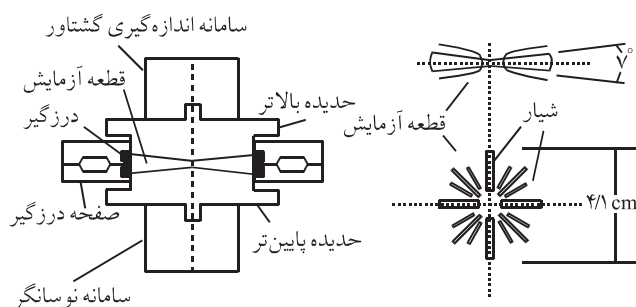
با وجود افزودن مقدار معینی دوده به هر نمونه (۱۰، ۲۵ یا ۵۰ phr)، به دلیل اندازه ذرات گوناگون کلوخه های لاستیک - کربن، مقادیر دوده موجود در هر یک متفاوت است. به منظور دانستن مقدار واقعی دوده موجود در هر مش، مقدار ۲g از هر نمونه وزن شده، درون ۵۰cc تولوئن به مدت ۴ تا ۵ روز حل، سپس این محلول که شامل SBR، دوده و تولوئن است، سانتریفوژ شد. برای انجام این کار، هر نمونه را پس از رقیق شدن مجدد با تولوئن درون دو شیشه سانتریفوژ ریخته، دستگاه با سرعت ۴۵۰۰ rpm به مدت ۲۰min تنظیم شد. پس از خارج کردن دوده ته نشین شده، مجدداً نمونه را با تولوئن رقیق کرده، عمل سانتریفوژ تکرار شد تا مقدار دوده باقیمانده نیز جدا شود. سپس، مقادیر دوده بدست آمده از هر نمونه خشک و توزین شد. با آزمایش سانتریفوژ مشخص شد که مقدار دوده موجود در کلوخه ها با شعاع کلوخه رابطه مستقیم دارد. به طوری که مقدار دوده موجود در کلوخه های بزرگتر کمتر از دوده موجود در همان حجم از کلوخه های با شعاع کمتر است. در نمونه های با شعاع یکسان، مقدار معینی دوده با میزان خطای کمتر از ۵ درصد وجود دارد. به این ترتیب مشخص شد که می توان رابطه ای بین شعاع کلوخه ها و میزان دوده موجود در ذرات بیان کرد. برای جدا کردن کلوخه های با شعاع یکسان از الک با شماره مشهای مختلف استفاده شد. شماره مشهای انتخاب شده برای آزمایش ۱، ۲، ۳، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۶، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ است. کوچکترین محدوده شامل ذرات با قطر کمتر از ۰/۴ mm یا ذرات عبوری از مش شماره ۴۰ است که این ذرات به عنوان دوده مصرف نشده در نظر گرفته شدند. بزرگترین محدوده شامل کلوخه های با اندازه بزرگتر از ۱۲ mm است که این کلوخه ها نیز به علت اینکه کاملاً لاستیکی هستند و دوده کمی آنها را احاطه کرده،

محفظه ای با حجم ۷۵۷ L و برای انجام آزمونهای اندازه گیری خواص رئولوژیکی از دستگاه RPA ۲۰۰۰ (Rubber Process Analyzer)، ساخت شرکت Alpha Technology مدل ۲۰۰۰P استفاده شد. دستگاه RPA ۲۰۰۰ نوعی آزمایش کننده دینامیکی مکانیکی رئولوژیکی (DMRT) جدید برای اندازه گیری خواص دینامیکی آمیزه های لاستیکی خام و پخت شده است که با اعمال کرنشی سینوسی می توان داده هایی مانند گشتاور  $S'$ ،  $S''$  و  $S^*$ ، گرانروی  $\eta'$ ،  $\eta''$  و  $\eta^*$  و مدول  $G'$ ،  $G''$ ،  $G^*$  و  $\tan \delta$  را بدست آورد. RPA ۲۰۰۰ شامل دو حدیده مخروطی شکل است (شکل ۳) که حدیده بالایی پایین آمده، نمونه را فشرده می کند. این دستگاه براساس تغییر سه عامل بسامد، کرنش و دما تنظیم می شود. برای جداسازی دوده از آمیزه لاستیک - دوده از اولتراسانتریفوژ ساخت شرکت Denley (مدل BS۴۰۰) با حداکثر سرعت ۶۰۰۰ rpm استفاده شد. برای مطالعه دقیق تر مقدار پراکندگی و چگونگی برهمکنش دوده و لاستیک در آمیزه از دستگاه میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) ساخت BioRad Cambridge مدل S ۳۶۰ استفاده شد.

## روشها

اختلاط اولیه در بنبوری در زمانهای ۳۰، ۶۰ و ۹۰s بر اساس جدول ۱ انجام گرفت. ابتدا به منظور کاهش نسبی گرانروی لاستیک، هر نمونه به مدت ۳ min درون بنبوری خرد شد. دمای اختلاط  $40^\circ C$  و سرعت چرخنده ۴۰ rpm تنظیم شد. پس از طی مدت زمان یاد شده دوده اضافه شد و اختلاط در مدت زمان ۳۰، ۶۰ و ۹۰s برای آمیزه های مختلف ادامه یافت. دمای بنبوری پس از گذشت زمان به علت افزایش تنشهای برشی در لاستیک بالا رفته، در بعضی نمونه ها تا  $120^\circ C$  نیز رسید.

زمانهای ۳۰، ۶۰ و ۹۰s به این دلیل انتخاب شدند تا زمان اختلاط از ناحیه BIT (Black Incorporation Time) تجاوز نکند. منظور از ناحیه BIT، شروع اختلاط تا زمان رسیدن به پیک دوم در نمودار گشتاور



شکل ۳ نمای حدیده دستگاه RPA ۲۰۰۰ [۱۷].

## نتایج و بحث

از آنجا که کلوخه های بدست آمده کاملاً کروی نبودند، شعاع معادلی برای آنها تعریف شد. سه عامل برای تعیین میزان دوده واقعی موجود در کلوخه ها در نظر گرفته شد که عبارتند از:

- شعاع ذرات (R) : با کاهش شعاع، مقدار تجمع دوده موجود در کلوخه ها افزایش می یابد.

- زمان اختلاط (t) : هرچه زمان اختلاط بیشتر شود، دوده فرصت بیشتری می یابد تا به درون کلوخه ها نفوذ کند. از طرف دیگر با گذشت زمان، اندازه کلوخه ها ریزتر شده، نسبت سطح به حجم آنها نیز افزایش می یابد. پس دوده با سطح بیشتری از لاستیک در تماس بوده، بیشتر به درون آن نفوذ می کند.

- جزء حجمی دوده اولیه ( $\phi$ ) : هر چه دوده بیشتری به نمونه افزوده شود، کلوخه های تشکیل شده دارای دوده بیشتری خواهند بود.

مقادیر جزء حجمی واقعی دوده بدست آمده از آزمایش سانتیفیوژ بر اساس سه متغیر یاد شده برای پنج آمیزه در جدول ۳ آورده شده اند. برای تعیین  $\phi$  یعنی جزء حجمی واقعی دوده در نمونه ها تابعی به شکل معادله (۴) بر مبنای عوامل یاد شده تعریف می شود:

$$\phi' = f(\phi, R, t) \quad (4)$$

برای عبور دادن بهترین نمودار از میان داده ها از نرم افزار Origin ۶/۱ استفاده شد. مشاهده شد که در  $\phi$  و t ثابت، تغییرات  $\phi'$  با R با دقت خوبی به وسیله تابع نمایی در معادله (۵) بیان می شود:

$$\phi' |_{t, \phi} = y_0 + A_1 e^{(-R/t)} \quad (5)$$

که در این معادله سه پارامتر  $y_0$ ،  $A_1$  و  $t_1$  بر اساس دو متغیر  $\phi$  و t تعریف شده، معادله به شکل معادله (۶) در می آید:

$$\phi' = (P_1 \phi^2 + P_2 t^2 + P_3 \phi t + P_4 \phi + P_5 t + P_6) \times e^{(-R/(P_7 \phi^2 + P_8 t^2 + P_9 \phi t + P_{10} \phi + P_{11} t + P_{12}))} + \quad (6)$$

$$(P_{13} \phi^2 + P_{14} t^2 + P_{15} \phi t + P_{16} \phi + P_{17} t + P_{18})$$

با رگرسیون داده ها به کمک نرم افزار Origin ۶/۱ ضرایب به شکل جدول ۴ بدست آمد.

$R^2$  (ضریب رگرسیون) مقدار مناسب ۰/۹۵۹ را نشان می دهد. همچنین، در این معادله می توان با حذف شش ضریب مربوط به

گرانروی تقریباً یکسان و در حدود گرانروی لاستیک خام دارند. این الکها هر کدام ذرات با اندازه خاصی را از خود عبور می دهند که در جدول ۲ قطر ذرات عبوری آمده است. با بدست آوردن میانگین اندازه دو مش، متوسط اندازه ذرات موجود بین آن دو مش بدست می آید.

با دانستن مقدار واقعی دوده برای هر نمونه، آمیزه هایی با مقادیر دقیق دوده و اختلاط کامل با لاستیک تهیه شدند که برای این منظور ۱۰۰g از لاستیک SBR را با مقدار معادل دوده بدست آمده از آزمایش سانتیفیوژ درون بنبوری ریخته، مخلوط اولیه ای تهیه، سپس به وسیله غلتک، عمل اختلاط تکمیل شد تا مخلوطی کاملاً یکنواخت بدست آید. سپس با بدست آوردن خواص رئولوژیکی این نمونه ها مقدار واقعی گرانروی، مدول و سایر خواص نمونه بدست آمد.

برای نشان دادن مراحل اختلاط و کوچکتر شدن کلوخه های لاستیک - دوده با گذشت زمان از میکروسکوپ نوری استفاده شد. سه نمونه پس از گذشت زمانهای ۳۰، ۶۰ و ۹۰s با مقدار درصد دوده یکسان انتخاب شد. برای بررسی مراحل اختلاط در میکروسکوپ نوری، باید نمونه پخت شده باشد. از آنجا که در نمونه های تهیه شده عامل پخت کننده وجود نداشت، نمونه ها به مدت ۲۴h در محلول ۲g دی کومیل پروکسید و ۱۰۰cc اتانول قرار گرفته، سپس درون گرمخانه در دمای ۱۰۰°C و زمان ۱۵ min پخت شدند. در مطالعات میکروسکوپی سطوح جانبی و برش خورده نمونه ها مورد بررسی قرار گرفته، کاهش اندازه ذرات و توزیع دوده در نمونه ها با افزایش زمان اختلاط مشاهده شد.

جدول ۲ مشهای بکار رفته و قطر میانگین ذرات عبوری از آنها.

اندازه مش	قطر میانگین (mm)
> ۱	> ۱۲
۱-۲	۱۰/۷۵
۲-۳	۸
۳-۴	۵/۷۴۵
۴-۶	۴/۰۶
۶-۸	۲/۸۷
۸-۱۰	۲/۱۹
۱۰-۱۶	۱/۶
۱۶-۲۰	۱/۰۱۵
۲۰-۳۰	۰/۷۱۸
۳۰-۴۰	۰/۵
> ۴۰	< ۰/۴

جدول ۳ مقادیر جزء حجمی واقعی دوده بر اساس پارامترهای موجود.

شعاع ذرات (mm)	مقدار پرکننده اولیه (۱۰ phr) زمان اختلاط (۳۰s)	مقدار پرکننده اولیه (۱۰ phr) زمان اختلاط (۹۰s)	مقدار پرکننده اولیه (۲۵ phr) زمان اختلاط (۳۰s)	مقدار پرکننده اولیه (۲۵ phr) زمان اختلاط (۶۰s)	مقدار پرکننده اولیه (۵۰ phr) زمان اختلاط (۳۰s)
۵/۳۷۵	۳/۰۳	—	—	—	—
۴	۳/۳۸	۴/۸	—	—	—
۲/۸۷۲	۳/۸۷	۴/۹۳	۵/۰۹	۶/۹۱	۱۱/۹۶
۲/۰۳	۴/۳۳	۵/۳۹	۵/۴۳	۷/۱۵	۱۲/۲۸
۱/۴۳۵	۵/۳۵	۶/۱۳	۶/۱۳	۷/۷۱	۱۲/۸۲
۱/۰۹۵	۶/۳۴	۶/۹۵	۷/۰۳	۸/۳۴	۱۳/۵۲
۰/۸	۷/۷۹	۸/۲۶	۸/۶۲	۹/۵۸	۱۴/۸۲
۰/۵۰۷۵	۱۰/۰۷	۱۰/۱۱	۱۲/۰۳	۱۲/۹۶	۱۷/۲۳
۰/۳۵۹	۱۱/۲۳	۱۱/۳۴	۱۵/۰۶	۱۶	۲۰/۱۹
۰/۲۵	۱۲/۲۱	۱۲/۲۵	۱۸/۶۱	۱۹/۴۴	۲۳
۰/۱۵۷۵	۱۳/۴۲	۱۳/۴۲	۲۳/۵۵	۲۴/۶۲	—

و  $\tan \delta$  اندازه گیری شدند. دمای آزمایش در  $90^{\circ}\text{C}$  تثبیت و کرنش ثابت  $0/1$  درجه به نمونه اعمال شد. مقدار کرنش بر اساس نظریه کوران [۱۷] انتخاب شد که در مقایسه با سایر مقادیر کرنش، اثر کمتری روی شکست شبکه پرکننده دارد. برای محاسبه لاستیک محبوس باید نمونه هایی تهیه شوند که دارای همان مقدار دوده بدست آمده در مرحله سانتیفریژ بوده ولی کاملاً مخلوط شده باشند تا هیچ گونه شبکه پرکننده و لاستیک محبوس در آن تشکیل نشده باشد. به کمک روش یاد شده می توان مقایسه ای بین جزء حجمی واقعی و جزء حجمی مؤثر دوده موجود در نمونه با شرایط یکسان انجام داد. خواص نمونه های کاملاً مخلوط شده نیز به کمک RPA بدست آمد. پارامترهای RPA مانند آزمایشهای قبل در نظر گرفته شد. اکنون خواص نمونه های دارای پرکننده مشخص در زمانهای اولیه اختلاط و نمونه های دارای همان مقدار پرکننده پس از اختلاط کامل موجود بوده، می توان بر اساس داده های یاد شده مدلسازی را شروع کرد. همچنین، نمونه ای از لاستیک خام که تنها  $3 \text{ min}$  خرد شده بود به وسیله دستگاه RPA مورد آزمایش قرار گرفت تا خواص لاستیک خام نیز بدست آید. با داشتن مقدار جزء حجمی

جمالات درجه دوم  $\phi$  و  $t$ ، تعداد پارامترها و جمله ها را کمتر کرد. بنابراین رابطه نمایی، شامل ۱۲ پارامتر خواهد شد (معادله (۷)) که ضریب رگرسیون دقت خوب ولی کمتر را نشان خواهد داد ( $R^2 = 0/948$ ).

$$\phi' = (P_1 \phi t + P_2 \phi + P_3 t + P_4) \times \left( \frac{-R}{e^{(P_5 \phi t + P_6 \phi + P_7 t + P_8)}} + (P_9 \phi t + P_{10} \phi + P_{11} t + P_{12}) \right) \quad (7)$$

جدول ۵ ضرایب بدست آمده از معادله (۷) را نشان می دهد. داده های حاصل از معادله های (۶) و (۷) در ستونهای ۵ و ۷ و مقدار خطا برای این دو معادله در ستونهای ۶ و ۸ در جدول ۶ نشان داده شده است. در مرحله بعد خواص نمونه های تهیه شده به کمک دستگاه RPA۲۰۰۰ اندازه گیری شد. آزمایش بسامد متغیر برای تمام نمونه ها بکار برده شده، گرانروی و مدول دینامیک بدست آمد. در این نوع آزمایش مقدار کرنش ثابت و میزان بسامد به عنوان متغیر مستقل در نظر گرفته شد و سایر خواص دینامیک ماده مانند گشتاور، گرانروی، مدول

جدول ۴ ضرایب بدست آمده از معادله (۶).

$P_1 = -6/52$	$P_2 = -0/33$	$P_3 = 2/99$	$P_4 = 0/634$	$P_5 = -0/816$	$P_6 = 0/903$
$P_7 = 19/39$	$P_8 = 0/557$	$P_9 = -5/134$	$P_{10} = -5/116$	$P_{11} = -0/008$	$P_{12} = 1/15$
$P_{13} = 4/2$	$P_{14} = 0/244$	$P_{15} = 0/764$	$P_{16} = -0/742$	$P_{17} = -0/676$	$P_{18} = 0/67$

جدول ۵ ضرایب بدست آمده از معادله (۷).

$P_1 = 4/433$	$P_2 = -1/86$	$P_3 = -0/238$	$P_4 = 0/25$	$P_5 = -9/01$	$P_6 = 3/48$
$P_7 = 0/525$	$P_8 = 0/36$	$P_9 = -0/029$	$P_{10} = 0/58$	$P_{11} = 0/017$	$P_{12} = -0/003$

جدول ۶ مقایسه مقادیر جزء حجمی واقعی دوده و مقادیر بدست آمده از معادلات (۶) و (۷) بر اساس پارامترهای مؤثر بر آن.

خطای معادله (۷) (%)	محاسبه $\phi'$ به کمک معادله (۷)	خطای معادله (۶) (%)	محاسبه $\phi'$ به کمک معادله (۶)	جزء حجمی واقعی $(\phi')$	زمان (min)	جزء حجمی $(\phi)$	شعاع ذرات (mm)
۲/۹۷	۳/۱۲	۶/۶	۳/۲۳	۳/۰۳	۰/۵	۰/۰۴۴۶	۵/۴
۶/۲۳	۱۱/۵۱	۰/۱۷	۱۲/۲۶	۱۲/۲۸	۰/۵	۰/۱۸۹۲	۲
۰/۵۲	۶/۱۶۲	۰/۱۷	۶/۱	۶/۱۳	۱/۵	۰/۰۴۴۶	۱/۴
۴/۴۳	۱۲/۹۲	۷/۶۴	۱۳/۳	۱۳/۵۲	۰/۵	۰/۱۸۹۲	۱/۱
۱/۷۷	۹/۴۱	۷/۸۱	۹/۴۱	۹/۵۸	۱	۰/۱۰۴۵	۰/۸
۷/۳۲	۱۲/۹۱	۲/۲۴	۱۲/۳	۱۲/۰۳	۰/۵	۰/۱۰۴۵	۰/۵
۷/۰۳	۱۶/۱۶	۱	۱۵/۸۴	۱۶	۱	۰/۱۰۴۵	۰/۳۶
۰/۸۲	۱۲/۳۵	۰/۰۸	۱۲/۱۵	۱۲/۲۵	۱/۵	۰/۰۴۴۶	۰/۲۵

$$\frac{G_{comp}}{G_0} |_{\omega} = P_1 + P_2 \phi' + P_3 \phi'^2 \quad (9)$$

سه ضریب  $P_1, P_2, P_3$  به شکل توابع نمایی از بسامد تعریف شدند تا بهترین منحنی از نظر پوشش داده ها حاصل شود که بر این اساس معادله (۱۰) با ضریب رگرسیون  $R^2$  برابر ۰/۹۷۷۷ بدست می آید که نشان دهنده دقت نسبتاً خوب معادله است:

$$\left(\frac{G_{comp}}{G_0}\right) = (-10/13e^{(-\omega/5/84)} + 3/55) + (-4/48e^{(-\omega/474/8)} + 42/8)\phi' + (403/5e^{(-\omega/8)} + 215/6)\phi'^2 \quad (10)$$

داده های بدست آمده از معادله (۱۰) و نیز نتایج آزمایش نمونه های واقعی برای چند نمونه در جدول ۷ نشان داده شده است.

با بدست آوردن معادله مدول نمونه بر اساس جزء حجمی لاستیک و دوده می توان همین معادله را برای مدول نمونه مخلوط شده با زمانهای ۶۰، ۳۰ و ۹۰s و جزء حجمی مؤثر بکار برد. بدین ترتیب اگر به جای نسبت  $\left(\frac{G_{comp}}{G_0}\right)$  که مدول نمونه کاملاً مخلوط شده به مدول

لاستیک خام است، از نسبت  $\left(\frac{G_t}{G_0}\right)$  که مدول نمونه در زمانهای

۶۰، ۳۰ و ۹۰s مخلوط شده به مدول لاستیک خام است استفاده شود، در

واقعی هر نمونه و مدول نمونه های کاملاً مخلوط شده و نمونه های با زمان اختلاط ۶۰، ۳۰ و ۹۰s و لاستیک خام می توان جزء حجمی مؤثر لاستیک را در زمانهای یاد شده محاسبه کرد. معادلات زیادی روی گرانروی نمونه پر شده با پرکننده بر اساس گرانروی ماتریس و جزء حجمی پرکننده و افزایش آن ارائه شده، ولی هر یک در محدوده و برای مواد خاصی جوابگو است. همان طور که قبلاً اشاره شد، معادلات اینشتین و گلد - گات نیز برای لاستیکها بکار گرفته شدند ولی به علت گرانروی زیاد لاستیک و تشکیل لاستیک محبوس در شبکه پرکننده معادله خاصی برای بیان رئولوژی لاستیک در مرحله در هم فرورفتن لاستیک و دوده لازم است تا قادر به در نظر گرفتن اثر لاستیک محبوس باشد. در این پژوهش فرض شده است که معادله به شکل معادله (۸) بیان شود:

$$\frac{G_{comp}}{G_0} = f(\phi', \omega) \quad (8)$$

که در این معادله  $G_{comp}$ ، مدول نمونه کاملاً مخلوط شده،  $G_0$  مدول لاستیک خام،  $\phi'$  جزء حجمی واقعی دوده موجود در نمونه،  $\omega$  بسامد اعمال شده به وسیله دستگاه RPA هستند. همچنین، اثر بسامد نیز به عنوان عاملی تعیین کننده در نظر گرفته شد. برای بدست آوردن معادلات از نرم افزار Origin 6/1 استفاده و با عبور منحنی درجه دو از میان داده ها، ضرایب مجهول به کمک معادله (۹) محاسبه شد:

$$\phi_{eff} = 0.054 \text{ و مقدار دوده موجود در } 100g \text{ لاستیک } = 12/3$$

چنانچه ارقام نشان می دهند، مقدار واقعی دوده افزوده شده به 100g لاستیک، 12/3 بوده اما پس از گذشت 30s از شروع اختلاط، با تشکیل شبکه های دوده ای و نفوذ مقداری از لاستیک به درون آن، این مقدار لاستیک نقش پرکننده را ایفا کرده، مقدار پرکننده را به 46/5 رسانده است.

بنابراین، لاستیک نفوذ کرده درون شبکه های دوده ای از تفاضل دو مقدار بالا برابر 34/2 در هر 100g لاستیک بدست خواهد آمد. چنانچه ملاحظه می شود مقدار زیادی از لاستیک به درون شبکه دوده ای نفوذ کرده که دلیل افزایش بسیار زیاد مدول در ناحیه اول اختلاط نیز همین امر است. مقدار  $\phi_{eff}$  با گذشت زمان کاهش می یابد. به عنوان مثال مقادیر حاصل از تمام مشها و بسامدهای موجود در نمونه 50 phr و با زمانهای اختلاط 30 و 60s در دو جدول 9 و 10 آمده است که از مقایسه مقادیر دو جدول کاهش جزء حجمی مؤثر با زمان مشخص می شود. در مرحله بعد با داشتن مقادیر مختلف در زمانها، شعاعها، جزء حجمی اولیه و بسامدهای مختلف می توان تابعی براساس چهار عامل یاد شده در معادله (12) را بدست آورد. برای مدلسازی عددی از تابع نمایی و نرم افزار Origin 6/1 استفاده شد.

$$\phi_{eff} = f(\phi', t, R, \omega) \quad (12)$$

در این معادله سه عامل زمان اختلاط، جزء حجمی اولیه دوده و بسامد رتومتر با هم و عامل شعاع ذرات تنها با بسامد رتومتر بر همکنش دارند. رابطه کلی به شکل معادله (13) است:

$$\phi_{eff} = y_0 + A_1 e^{(-Rt_1/t_2)} \quad (13)$$

که در آن R شعاع ذرات بوده و  $A_1, y_0, t_1$  و  $t_2$  بر حسب متغیرهای  $t, \phi$  و  $\omega$  تعریف می شوند. به این ترتیب معادله (14) بدست می آید:

$$\phi_{eff} = (P_1 \phi'^2 + P_2 t^2 + P_3 \phi' t + P_4 \phi' + P_5 t + P_6) \quad (14)$$

$$(P_7 \omega^2 + P_8 \omega + P_9) \times$$

$$e^{(-R(P_{10} \omega + P_{11})) / (P_{12} \phi'^2 + P_{13} t^2 + P_{14} \phi' t + P_{15} \phi' + P_{16} t + P_{17})} +$$

$$(P_{18} \phi'^2 + P_{19} t^2 + P_{20} \phi' t + P_{21} \phi' + P_{22} t + P_{23}) \times (P_{24} \omega + P_{25})$$

با استفاده از نرم افزار Origin 6/1 و عبور 211 نقطه به کمک معادله (14)، ضرایب این معادله به شکل جدول 11 بدست خواهد آمد.

جدول 7 مقایسه نسبت گرانرویهای واقعی و مقادیر بدست آمده از نرم افزار.

خطای معادله (10)	Gcomp/G0 از معادله (10)	نسبت مدولها Gcomp/G0	جزء حجمی واقعی ( $\phi'$ )	بسامد ( $\omega$ )
6/28	7637	77467	0.0958	15
3/46	21398	22166	0.1296	60
2/00	61803	6167	0.2462	200
11/79	2306	261462	0.156	1000
8/59	1599	14729	0.0715	2000

این صورت جزء حجمی بدست آمده جزء حجمی مؤثر خواهد بود.

$$\frac{G_t}{G_0} = f(\phi_{eff}, \omega) \quad (11)$$

با بکار بردن معادله (11) و مشخص بودن مدول کمپلکس مخلوط در بسامدهای مختلف و مدول کمپلکس لاستیک خام که مقادیر آن بر حسب بسامد در جدول 8 مشخص شده، می توان جزء حجمی مؤثر را برای هر یک از نمونه ها بدست آورد.

به عنوان مثال نمونه دارای 25phr دوده اولیه و ذرات بین مش 4 و 6 با زمان اختلاط 30s انتخاب می شود. نمونه در بسامد 60 مورد آزمایش رئولوژیکی قرار گرفت. با قرار دادن مقادیر متناظر، معادله (10) به شکل زیر در می آید:

$$3/48 = 215/8 \phi_{eff}^2 - 379 \phi_{eff} + 3/55$$

با حل این معادله مقادیر  $\phi_{eff}$  و مقدار دوده موجود در 100g لاستیک به ترتیب 0.178 و 46/5 خواهد شد. اکنون می توان این مقادیر را با جزء حجمی واقعی پرکننده در نمونه دارای همین مقدار پرکننده اولیه و با زمان اختلاط کامل بین مش 4 و 6 مقایسه کرد. از جدول 3 مقدار جزء حجمی واقعی برای این نمونه برابر است با:

جدول 8 مدول لاستیک خام در بسامدهای مختلف.

مدول (MPa)	بسامد ( $\omega$ )
40/6	5
78/4	15
146/3	60
217/1	200
342/1	1000



میکروسکوپ الکترونی از نمونه‌ها در زمانهای مختلف و با درصد دوده‌های متفاوت تهیه و سعی شد تا نقاطی مورد عکسبرداری قرار بگیرند که بهترین شکل شناسی را متناسب با شرایط اختلاط ایجاد کنند. سه تصویر نمونه که در آن روند اختلاط و خرد شدن ذرات و کلوخه‌ها به خوبی نشان داده شده است و به ترتیب پس از گذشت زمانهای ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰s از شروع اختلاط گرفته شده‌اند در شکل‌های ۶-۴ نشان داده شده‌اند.

ضریب رگرسیون برای این معادله نیز بسیار قابل قبول بوده، مقدار مناسب  $R^2 = 0/979$  را نشان می‌دهد. به این ترتیب با ۱ معادله و ۴ متغیر و ۲۵ پارامتر می‌توان جزء حجمی را در مرحله در هم فرورفتن مواد مدل کرد. این رابطه برای آزمایشهای انجام شده در مخلوط کن هکته نیز جواب خوب و با خطای کمتر از ۱۰ درصد را نشان داد. به این منظور پیشنهاد می‌شود از آن در سایر مخلوط‌کنهای داخلی نیز استفاده شود. برای نشان دادن مراحل اختلاط با توجه به زمان آنها، تصاویری به کمک

جدول ۹ جزء حجمی مؤثر نمونه دارای ۵۰ phr دوده با زمان اختلاط ۳۰s.

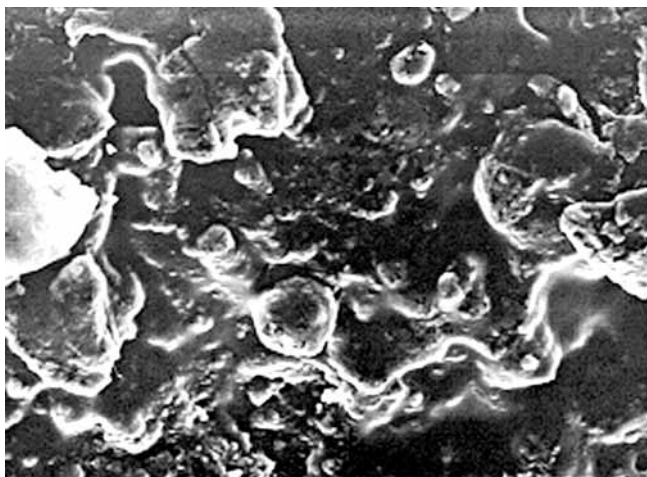
شعاع ذرات (mm)						بسامد (cpm)
۰/۵۰۷۵	۰/۸	۱/۰۹۵	۱/۴۳۵	۲/۰۳	۲/۸۷۲۵	
۰/۷۱۲۵	۰/۵۰۸۴	۰/۴۳۸۷	۰/۴۲۲۶	۰/۳۹۶۸	۰/۳۶۲۱	۵
۰/۶۵۴۵	۰/۴۸۰۱	۰/۴۰۸۷	۰/۳۹۷۰	۰/۳۷۹۶	۰/۳۴۷۰	۱۵
۰/۶۱۱۲	۰/۴۶۰۷	۰/۳۹۰۲	۰/۳۸۳۳	۰/۳۶۹۰	۰/۳۳۹۳	۶۰
۰/۵۸۸۰	۰/۴۵۱۶	۰/۳۸۰۵	۰/۳۷۳۶	۰/۳۶۴۰	۰/۳۳۳۲	۲۰۰
۰/۵۱۵۴	۰/۴۰۰۹	۰/۳۴۳۳	۰/۳۳۸۹	۰/۳۲۸۲	۰/۳۰۴۷	۱۰۰۰
۰/۴۹۰۰	۰/۳۸۲۵	۰/۳۲۹۳	۰/۳۲۳۱	۰/۳۱۴۸	۰/۲۹۲۸	۲۰۰۰

جدول ۱۰ جزء حجمی مؤثر نمونه دارای ۵۰ phr دوده با زمان اختلاط ۳۰ s.

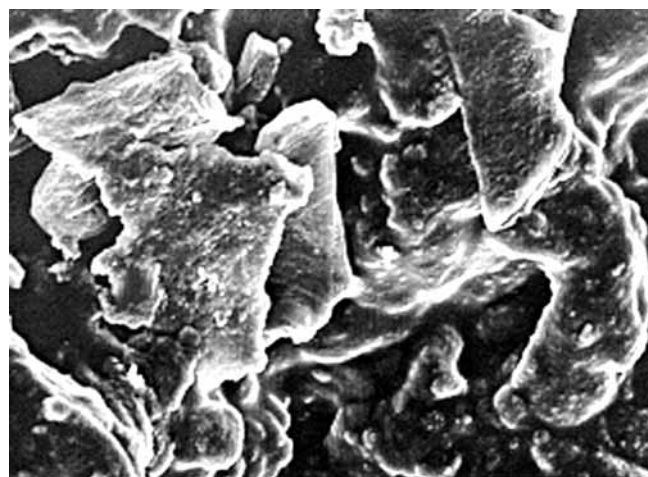
شعاع ذرات (mm)						بسامد (cpm)
۰/۵۰۷۵	۰/۸	۱/۰۹۵	۱/۴۳۵	۲/۰۳	۲/۸۷۲۵	
۰/۴۳۱۵	۰/۳۷۸۱	۰/۳۶۶۸	۰/۳۴۸۳	۰/۳۳۵۷	۰/۳۳۳۱	۵
۰/۴۰۴۰	۰/۳۵۷۰	۰/۳۴۵۸	۰/۳۳۳۳	۰/۳۲۳۰	۰/۳۱۷۱	۱۵
۰/۳۸۸۰	۰/۳۴۵۴	۰/۳۳۶۵	۰/۳۲۵۸	۰/۳۱۶۹	۰/۳۱۱۹	۶۰
۰/۳۸۱۲	۰/۳۳۸۴	۰/۳۲۸۲	۰/۳۲۱۹	۰/۳۱۱۸	۰/۳۰۶۶	۲۰۰
۰/۳۴۰۹	۰/۳۰۹۳	۰/۳۰۰۶	۰/۲۹۵۹	۰/۲۸۶۴	۰/۲۸۳۱	۱۰۰۰
۰/۳۲۷۹	۰/۲۹۷۴	۰/۲۸۸۴	۰/۲۸۴۸	۰/۲۷۶۸	۰/۲۷۰۲	۲۰۰۰

جدول ۱۱ ضرایب حاصل از عبور داده‌ها از معادله (۱۴).

$P_1 = 3/335$	$P_7 = 0/064$	$P_3 = 0/69$	$P_4 = -7213$	$P_5 = -0/126$
$P_6 = 0/33$	$P_7 = -0/0001$	$P_8 = 0/018$	$P_9 = -14/24$	$P_{10} = 22/44$
$P_{11} = -157546$	$P_{12} = 1584282$	$P_{13} = 115722$	$P_{14} = -3878724$	$P_{15} = 2174517$
$P_{16} = -94319$	$P_{17} = -48643$	$P_{18} = 0/0486$	$P_{19} = 0/053$	$P_{20} = 0/181$
$P_{21} = -0/095$	$P_{22} = -0/115$	$P_{23} = 0/045$	$P_{24} = -0/021$	$P_{25} = 179$



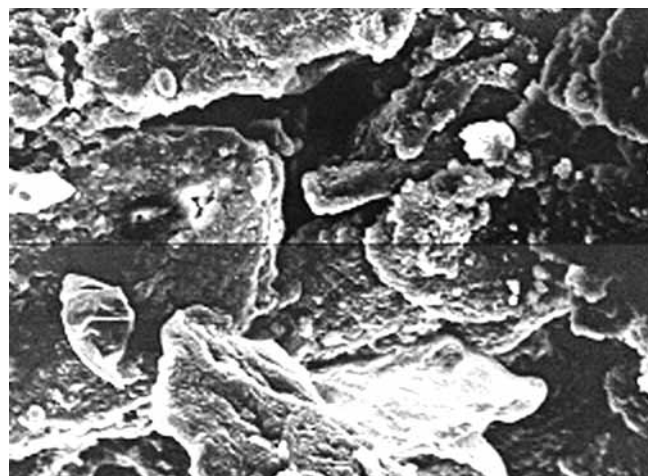
شکل ۶ تصویر SEM از اختلاط ذرات لاستیک و دوده پس از گذشت ۱۲۰s با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر.



شکل ۴ تصویر SEM از اختلاط ذرات لاستیک و دوده پس از گذشت ۳۰s با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر.

### نتیجه گیری

در این پژوهش، جزء حجمی مؤثر پرکننده (EFVF) که مقدار لاستیک محبوس شده در شبکه پرکننده است، برای نخستین مرحله اختلاط (در هم فرو رفتن مواد) لاستیک SBR۱۵۰۲ با دوده N۳۳۰ درون مخلوط کن داخلی بر اساس چهار عامل شعاع ذرات، زمان اختلاط، جزء حجمی اولیه و بسامد رئومتر مدل شد. نتایج اولیه نشان دادند که معادلات موجود که برای بیان مدول لاستیک بکار می روند از قابلیت مناسب برای تعیین رفتار رئولوژیکی لاستیک در حین نخستین مرحله اختلاط برخوردار نیستند. به همین منظور از تابعی نمایی با ۱۸ پارامتر استفاده شد. برای بدست آوردن بهترین معادله که تمام داده های آزمایشگاهی را پوشش دهد از نرم افزار Origin ۶/۱ استفاده و به روش عددی و پس از مقایسه ضرایب رگرسیون، بهترین معادله که تابعی نمایی چند جمله ای بود انتخاب شد. در مرحله بعد با مقایسه مدول لاستیک مخلوط شده در مرحله در هم فرو رفتن مواد و لاستیک کاملاً مخلوط شده، جزء حجمی مؤثر پرکننده محاسبه و سرانجام جزء حجمی مؤثر پرکننده بر اساس مقدار جزء حجمی اولیه دوده، شعاع کلوخه ها و بسامد رئومتر در هر زمانی در مرحله در هم فرو رفتن مواد به کمک تابعی شامل ۲۵ پارامتر محاسبه شد. قابلیت دیگر توابع بدست آمده، بکارگیری آنها در سایر مخلوط کنها با دقت بسیار خوب است.



شکل ۵ تصویر SEM از اختلاط ذرات لاستیک و دوده پس از گذشت ۶۰s با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر.

شکل ۴ که پس از گذشت ۳۰s گرفته شده، کلوخه های بزرگ لاستیک - دوده را به طور کامل به تصویر می کشد. شکل ۵ که پس از ۶۰s از شروع اختلاط گرفته شده است، ریز تر شدن اندازه کلوخه ها را نشان می دهد. شکل ۶ که در آن زمان ۱۲۰s طی شده است، ریز شدن ذرات را کاملاً نشان می دهد. همان طور که در سه تصویر مشاهده می شود، کلوخه ها کروی شکل نبوده، شکلهای کاملاً بی نظم دارند.

## مراجع

1. McKelvey J.M., *Polymer Processing*, John Wiley, New York, 326-332, 1962.
2. Zloczower M., Nir A. and Tadmor Z., Dispersive Mixing in Internal Mixers: A Theoretical Model Based on Agglomerate Rupture, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 1250-1280, 1982.
3. Medalia A.I. and Boonstra B.B. Effect of Carbon Black Dispersion on the Mechanical Properties of Rubber Vulcanizates, *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 115-142, 1963.
4. Medalia I., Effect of Carbon Black on Dynamic Properties of Rubber Vulcanizates, *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 437-523, 1978.
5. Wang M. J., Effect of Polymer-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates, *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 520-548, 1998.
6. Wolff S. and Wang M.J., Filler-Elastomer Interactions, Part IV, The Effect of the Surface Energies on Elastomer Reinforcement, *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 329-342, 1992.
7. Donnet J. B., Wang M. J., Papirer E. and Vidal A., Influence of Surface Treatment on the Reinforcement of Elastomer, *Kautschuk und. Gummi Kunst.*, **39**, 510-521, 1986.
8. Arai K. and Ferry J.D., Differential Dynamic Shear Moduli of Carbon Black-Filled Styrene-Butadiene Rubber Subjected to Large Shear Strain Histories, *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 241-254, 1986.
9. Wolff S. and Donnet J.B., Characterization of Fillers in Vulcanizates According to the Einstein-Guth-Gold Equation, *Rubber Chem. Technol.*, **63**, 32-45, 1990.
10. Dizon E.S., Processing in an Internal Mixer as Affected by Carbon Black Properties, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 12-27, 1976.
11. Cotton G. R., Mixing of Carbon Black with Rubber. I. Measurement of Dispersion Rate by Changes in Mixing Torque, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 118-133, 1984.
12. Arai K. and Ferry J. D., Temperature Dependence of Viscoelastic Properties of Carbon-Black-Filled Rubbers in Small Shearing Deformations, *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 592-604, 1986.
13. Isono Y. and Ferry J.D., Stress Relaxation and Differential Dynamic Modulus of Carbon Black-Filled Styrene-Butadiene Rubber in Large Shearing Deformations, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 925-943, 1984.
14. Ulmer J. D., Chirico V.E. and Dizon E. S., Application of an Equivalent Strain at Equal Stress Principle to the Dynamic Hysteresis of Carbon Black-Loaded and Oil-Extended SBR, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 591-614, 1975.
15. Sircar A.K. and Lamond T. G., Strain Dependent Dynamic Properties of Carbon Black Reinforced Vulcanizates. I. Individual Elastomers, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 79-88, 1975.
16. Sircar A.K. and Lamond T.G., Strain Dependent Dynamic Properties of Carbon Black Reinforced Vulcanizates. II. Elastomer Blends, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 89-96, 1975.
17. Coran A.Y., The Dispersion of Carbon Black in Rubber. Part III. The Effect of Dispersion Quality on the Dynamic Mechanical Properties of Filled Natural Rubber, *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 1016-1031, 1992.

A