

## بررسی خواص ویسکوالاستیک و پخت آمیزه‌های SBR پُر شده با دوده به وسیله دستگاه تحلیل فرایند لاستیک

### Investigation of Viscoelastic and Curing Properties of Carbon Black Filled SBR Compounds Using Rubber Process Analyzer

محمد کرابی\*، سمیه محمدیان گزاز

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

دریافت: ۸۵/۴/۵، پذیرش: ۸۵/۴/۲۰

#### چکیده

دستگاه تحلیل فرایند لاستیک، نوعی رئومتر دو مخروطی است که به طور خاص به منظور اندازه‌گیری مشخصات دینامیکی الاستومرهای خام و آمیزه‌های پخت نشده و پخت شده طراحی شده است. در این پژوهش، اثر پرکننده دوده بر خواص آمیزه SBR پر شده با آن بررسی شده است. آزمونه‌های برش سنجی و پخت انجام شد، سپس اثر اندازه ذره و مقدار دوده بر خواص ویسکوالاستیک و پخت آمیزه‌ها بررسی شده است. نتایج بررسیها نشان می‌دهد ناحیه ویسکوالاستیک خطی نمونه‌ها با افزایش مقدار دوده در آنها کوچکتر شده، به عبارت دیگر حساسیت مدول به تغییرات برش در مقادیر بیشتر دوده، افزایش می‌یابد. در منحنیهای حاصل از آزمون برش سنجی با افزایش محتوای دوده مدول کشسان افزایش و عامل اتلاف ( $\tan \delta$ ) کاهش می‌یابد. در تمامی موارد اثر ریزتر شدن اندازه ذره دوده مشابه با افزایش مقدار آن در آمیزه است. تغییر در نوع و مقدار دوده آثار قابل توجهی بر نحوه پخت آمیزه‌ها دارد. نمونه‌های دارای پرکننده بیشتر یا ذرات کوچکتر دوده، مقادیر گشتاور پخت کشسان ( $S'$ ) و گرانرو ( $S''$ ) بیشتری نشان می‌دهند. سرعت فرایند ولکانش در این موارد بیشتر بوده، پخت در زمانهای کمتری انجام می‌شود. کمیت دیگر محاسبه شده از نتایج پخت با دستگاه تحلیل فرایند لاستیک درصد کاهش منحنی " $S''$ " است که ارتباط نزدیکی با کشسانی دارد. با افزایش محتوای دوده و سطح ویژه آن (کاهش اندازه ذره) مقدار کاهش گشتاور گرانرو ( $D_{S''}$ ) و در نتیجه کشسانی کاهش می‌یابد.

#### واژه‌های کلیدی

آمیزه لاستیکی، لاستیک استیرن - بوتادی‌ان، دستگاه تحلیل فرایند لاستیک، پخت، خواص ویسکوالاستیک

#### مقدمه

لاستیکی در قالب به نحوی مطلوب انجام و خواص نهایی مورد نظر حاصل شود. از طرف دیگر، ولکانش باید با سرعت مناسبی انجام شود تا فرایند از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه باشد [۱].

آمیزه‌های لاستیکی کاربرد گسترده‌ای در صنایع مختلف دارند. فراورش موفق لاستیکها وابستگی زیادی به فرایند پخت و کنترل آن دارد. زمان، دما و سایر شرایط پخت در قالب باید مقدار مناسبی باشد تا شکل‌گیری آمیزه

#### Key Words

rubber compound, styrene-butadiene rubber, rubber process analyzer, curing, viscoelastic properties

دوده است. با افزایش سطح ویژه پرکننده (کاهش اندازه ذره) مقدار برهمکنشها بین زنجیرهای لاستیک و ذرات دوده زیاد شده و حرکت زنجیرهای الاستومر مشکلتر می‌شود، در نتیجه گرانروی مونی آمیزه افزایش می‌یابد [۲۵-۲۱].

در این پژوهش، آمیزه‌هایی بر پایه SBR با غلظتهای مختلفی از دو نوع دوده تهیه و خواص ویسکوالاستیک و پخت آنها مطالعه شد. در بخش اول اثر محتوای دوده و اندازه ذره آن روی نحوه توزیع، گرانروی و خواص رئولوژی آمیزه‌های SBR بررسی شد. با آزمون برش سنجی ناحیه ویسکوالاستیک خطی و نحوه اثر دوده بر آن معین شد. در مرحله بعد آزمونهای پخت برای تمام نمونه‌ها انجام شد و خواص پخت آمیزه‌های دارای مقادیر گوناگون دوده با اندازه متفاوت مقایسه شد.

## تجربی

### مواد

SBR انتخاب شده در این پژوهش از نوع ۱۵۰۲ ساخت مجتمع پتروشیمی بندر امام بود. برای بررسی اثر دوده روی رفتار پخت و خواص آمیزه‌های پخت شده SBR، از دو نوع دوده N ۳۳۰ و N ۵۵۰ ساخت شرکت دوده پارس استفاده شد.

### دستگاهها

رفتار ویسکوالاستیک الاستومرها و نحوه پخت آمیزه‌ها با بررسی عواملی مانند مدول کشسان و اتلاف قابل بررسی است. این عوامل در آزمایش دینامیک با اندازه‌گیری عکس‌العمل نمونه در برابر تغییر شکل تناوبی با دامنه و بسامد مشخص به وسیله دستگاه تحلیل فرایند لاستیک (RPA) اندازه‌گیری می‌شود. در این پژوهش، دستگاه RPA ۲۰۰۰ ساخت شرکت Alpha Technology انگلستان به منظور مطالعه رفتار ویسکوالاستیک و پخت نمونه‌ها بکار گرفته شد.

در طول آزمون، محفظه دستگاه RPA با فشار تقریبی ۴ MPa بسته می‌شود. این امر موجب کامل پرشدن نمونه در دستگاه و اجتناب از سرخوردگی و کاهش خطا خواهد شد، این مسئله از مزایای RPA نسبت به رئومترهای معمول است. هندسه دو مخروطی محفظه دستگاه در شکل ۱ به طور طرح‌وار نشان داده شده است. مقادیر زاویه بین دو مخروط ( $\alpha$ ) و شعاع (R) به ترتیب برابر با ۰/۱۲۵ rad و ۲۰/۶ mm است. مخروط پایین با زاویه چرخشی  $\theta$  می‌چرخد و کرنش برشی معادل با  $\gamma = \theta / \alpha$  ایجاد می‌کند. دستگاه اندازه‌گیری گشتاور در مخروط بالایی تعبیه شده که گشتاور حاصل در نمونه را اندازه‌گیری می‌کند.

بنابراین، مطالعه خواص پخت (زمان برشتگی، زمان پخت، گشتاور پخت و سرعت پخت) برای پیش‌بینی رفتار پخت آمیزه در فرایند امری اجتناب‌ناپذیر است. از سوی دیگر، بررسی خواص ویسکوالاستیک آمیزه‌ها و ناحیه ویسکوالاستیک خطی در آنها به منظور تعیین حوزه و شرایط کاربرد آنها ضروری است.

آمیزه الاستومری مجموعه‌ای از اجزای متفاوت است که هر یک اثر ویژه‌ای را در آن دارند. از جمله این مواد، پرکننده‌ها هستند که با هدف کاهش قیمت یا تقویت‌کنندگی به آمیزه افزوده می‌شوند. دوده از انواع پرکننده‌هایی است که اثر تقویت‌کنندگی نیز دارد [۲]. بررسی نحوه اثر این ماده بر خواص ویسکوالاستیک و پخت آمیزه‌های لاستیکی نتایج مفیدی در بر دارد.

برای تعیین خواص رئولوژی و پخت آمیزه‌های لاستیکی از رئومترها استفاده می‌شود [۳، ۴]. به طور کلی رئومترها دستگاههایی هستند که در آنها برشی مشخص به نمونه اعمال می‌شود و عکس‌العمل ویسکوالاستیک آن سنجیده می‌شود. غالباً رئومترهای معمول برای ارزیابی آمیزه‌های لاستیکی، رئومترها با صفحات موازی و رئومترهای مخروط - صفحه هستند که در بررسی خواص رئولوژی و پخت آمیزه‌ها کاربرد دارند [۱۵-۵]. اما، کار کردن با این دستگاهها محدودیتهایی دارد که می‌توان از آن جمله به مشکل پرشدن محفظه آنها و پدیده سرخوردگی اشاره کرد. این موضوع تکرارپذیری و دقت آزمون را کاهش می‌دهد. افزون بر این، گرانروی زیاد آمیزه‌های لاستیکی نیز منجر به بروز بعضی مشکلات می‌شود.

دستگاه تحلیل فرایند لاستیک (rubber process analyzer, RPA) نوعی رئومتر دو مخروطی است که به طور خاص به منظور بررسی خواص الاستومرهای خام و آمیزه‌های آنها طراحی شده است. خواص رئولوژی لاستیک خام و آمیزه‌های آن [۲۲-۱۶] و مشخصات پخت آمیزه‌ها [۲۴، ۲۳] به وسیله RPA قابل مطالعه است.

معادله (۱) برای تعیین گرانروی پلیمرهای پر شده بکار می‌رود:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_f}{\eta_u} = 1 + 2/5\Phi_e + 14/5\Phi_e^2 \quad (1)$$

همان‌طور که از این معادله مشخص است گرانروی پلیمر پر شده با مقدار پرکننده افزایش می‌یابد. در این معادله  $\Phi_e$  درصد حجمی مؤثر پرکننده یا اثر هیدرودینامیک و  $\eta_f$ ،  $\eta_{rel}$  و  $\eta_u$  به ترتیب گرانروی مونی نسبی و گرانروی مونی آمیزه پر شده و پر نشده هستند.  $\Phi_e$  وابستگی بسیاری به مقدار پرکننده موجود در آمیزه و نحوه توزیع آن دارد. با افزایش مقدار دوده  $\Phi_e$  افزایش می‌یابد، بنابراین گرانروی مونی نیز افزایش می‌یابد. این پدیده به دلیل افزایش برهمکنشهای الاستومر -

جدول ۱ مشخصات مربوط به نمونه‌ها.

مقدار (phr)	شرکت سازنده	مواد
۱۰۰	پتروشیمی بندر امام	SBR۱۵۰۲
۷۰، ۵۰، ۳۰	دوده پارس	دوده N۵۵۰ و N۳۳۰
۱۰	بهران	روغن
۳	رنگین پارس	روی اکسید
۷۵	Unichema International	استتاریک اسید
۷۰	Bayer	TMQ (ضد اکسنده)
۷۲۵	Bayer	TBBS (شتاب دهنده)
۲/۰	رنگین پارس	گوگرد

دو صفحه موازی است. گرانروی مونی آمیزه لاستیکی از بهترین مشخصه‌هایی است که قابلیت فرایندپذیری آمیزه را نشان می‌دهد.

#### آزمون جهندگی

این آزمون نیز معیاری از مقدار ارتجاعیت و ماهیت برگشت پذیر آمیزه لاستیکی است که مطابق با استاندارد ASTM D ۱۰۵۴ انجام شد.

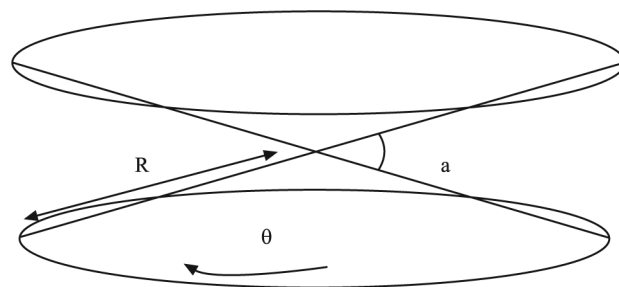
#### تعیین توزیع ذرات پراکنده

این آزمون برای مطالعه شکل شناسی و به ویژه توزیع پراکنده‌ها در آمیزه‌های لاستیکی پخت شده انجام می‌شود. بدین منظور به وسیله دستگاه Disperse Grader با بزرگنمایی ۱۰۰ برابر از سطح مقطع نمونه‌ها تصویربرداری شد.

## نتایج و بحث

### خواص رئولوژی

گرانروی مونی نمونه‌ها بر حسب محتوای دوده آنها برای دو نوع دوده N۳۳۰ و N۵۵۰ در شکل ۲ رسم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار دوده،  $\Phi$  افزایش یافته بنابراین گرانروی مونی نیز افزایش می‌یابد. آمیزه‌های دارای دوده با اندازه ذره کوچکتر (N۳۳۰)، مقادیر گرانروی بیشتری دارد. شکل ۳ تصاویر توزیع دوده را در آمیزه‌ها نشان می‌دهد. اندازه تجمعهای دوده با افزایش مقدار دوده بزرگتر می‌شود. این مشاهده اثبات می‌کند که افزایش در گرانروی مونی بیشتر به دلیل اثر هیدرودینامیک است که قبلاً بحث شد. در غلظت یکسان از دوده، با تغییر اندازه ذره دوده، در توزیع آن تغییر خاصی اتفاق



شکل ۱ هندسه دو مخروطی محافظه دستگاه RPA.

حالت دینامیک دستگاه RPA، کرنش برشی و سرعت برش به ترتیب با معادله‌های (۲) و (۳) بدست می‌آید:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (2)$$

$$\dot{\gamma}(\omega t) = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) \quad (3)$$

در این معادله‌ها  $\gamma_0$  حداکثر دامنه کرنش و  $\omega$  بسامد آزمون است. عکس‌العمل ویسکوالاستیک ماده در برابر برش اعمال شده، به وسیله دستگاه اندازه‌گیری و ثبت می‌شود.

غلطک آزمایشگاهی مدل Polymix ۲۰۰ L ساخت شرکت Schwaben کشور آلمان برای تهیه آمیزه‌ها بکار گرفته شد.

## روشها

### تهیه نمونه‌ها

به منظور بررسی اثر دوده روی رفتار پخت و خواص آمیزه‌های پخت شده SBR، دو نوع دوده N۳۳۰ و N۵۵۰ در سه مقدار ۵۰، ۳۰ و ۷۰ phr به آمیزه‌ها افزوده شدند. در جدول ۱ فرمولبندی آمیزه‌ها و شرکت سازنده اجزای آن آمده است. آمیزه‌سازی در دمای محیط، مدت ۱۵-۲۰ min و با دور ۱۵ rpm به وسیله غلتک آزمایشگاهی انجام شد.

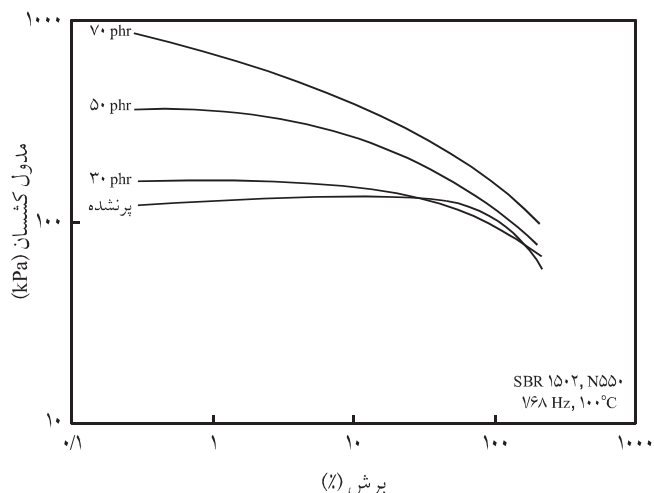
### شرایط آزمون

#### RPA

آزمونهای برش سنجی روی آمیزه‌ها در دمای  $150^{\circ}\text{C}$ ، بسامد ۷۶۸ Hz (معادل با ۱۰۰ cpm) و محدود به برش ۱۰۰-۷۰± درصد انجام شد. آزمون پخت روی تمام نمونه‌ها در دمای  $150^{\circ}\text{C}$ ، برش ۷± درصد (معادل با زاویه چرخشی  $5^{\circ}/\pm$ ) و بسامد ۷۶۸ Hz انجام شد.

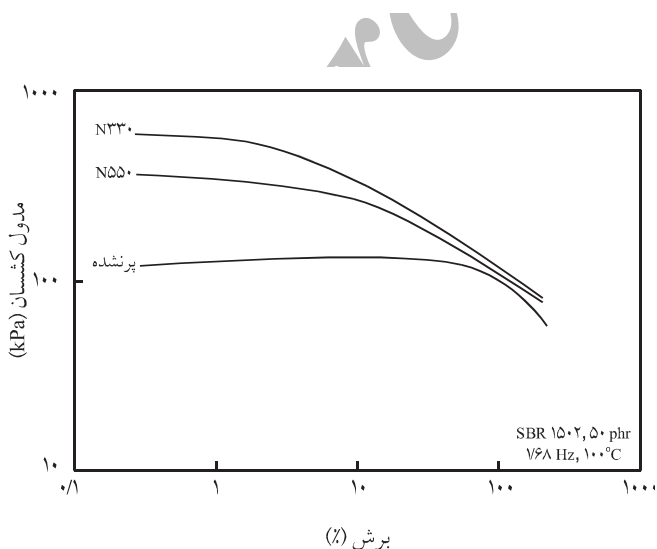
#### گرانروی مونی

گرانروی مونی مطابق با استاندارد ASTM D ۱۶۴۶ تعریف شده است. دستگاه اندازه‌گیری این مشخصه گرانروی سنج مونی از نوع چرخشی با

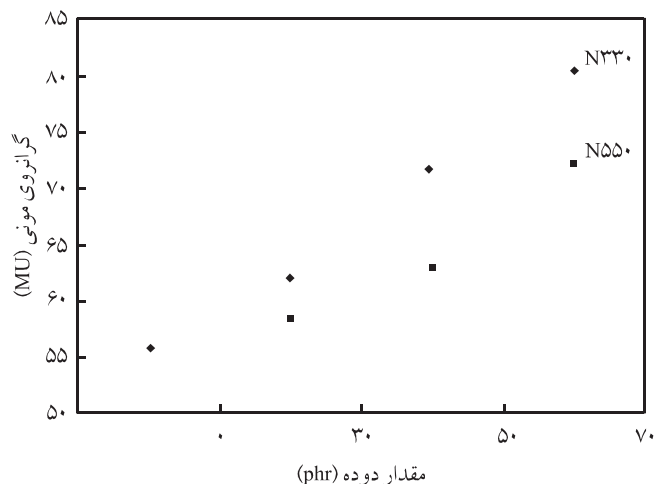


شکل ۴ تغییرات مدول کشسان ( $G'$ ) نمونه‌ها بر حسب برش در مقادیر مختلف دوده.

در این نمودارها ابتدا ناحیه‌ای خطی مشاهده می‌شود که مدول مستقل از برش است که به ناحیه ویسکوالاستیک خطی موسوم است. با افزایش مقدار پرکننده در آمیزه‌ها، مدول کشسان افزایش یافته، ناحیه خطی ویسکوالاستیک کوچکتر می‌شود. کاهش اندازه ذره دوده اثر مشابهی روی منحنی مدول می‌گذارد. از طرف دیگر، در مقادیر بیشتر دوده، مدول به تغییرات برش حساستر است. کاهش منحنی مدول پس از ناحیه خطی، به دلیل شکستن تجمعهای دوده است که به اثر پاین (Payne) معروف است [۲۲]. افزایش مدول کشسان ( $G'$ ) با افزایش مقدار دوده به دلیل افزایش  $\Phi_e$  یا همان اثر هیدرودینامیک است. حرکت زنجیرهای لاستیکی درگیر در تجمعهای دوده مشکل بوده، بنابراین به شکل بخشهای انعطاف ناپذیر عمل می‌کنند. در مقادیر بیشتر دوده، این

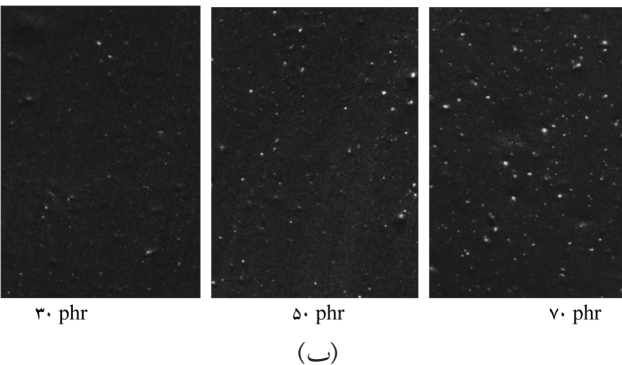
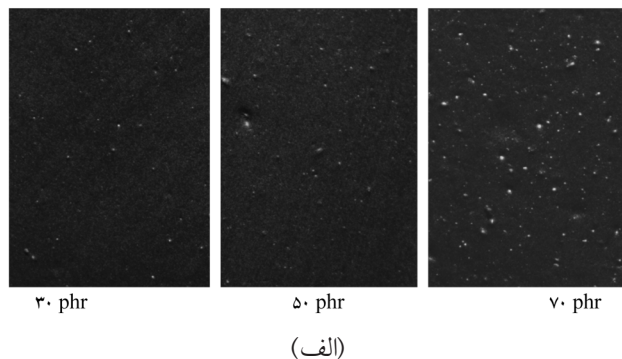


شکل ۵ تغییرات مدول کشسان ( $G'$ ) بر حسب برش در آمیزه‌های دارای انواع مختلف دوده.

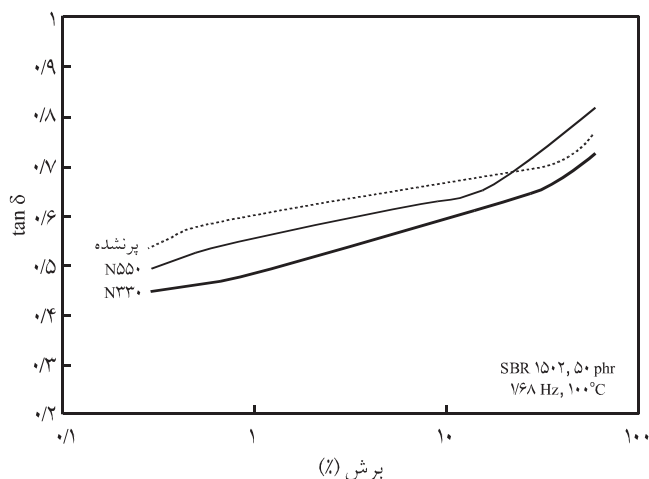


شکل ۲ تغییرات گرانروی مونی نمونه‌ها با مقدار پرکننده در دو نوع دوده.

نمی‌افتد. بنابراین، اثر اندازه ذره دوده بر گرانروی مونی بیشتر به دلیل برهمکنشهای موجود و نه تفاوت در توزیع پرکننده است. خواص دینامیکی آمیزه‌ها طی آزمون برش سنجی به وسیله دستگاه RPA بررسی شد. شکل‌های ۴ و ۵ تغییرات مدول کشسان ( $G'$ ) نمونه‌ها را با مقدار و نوع دوده در برابر برش نشان می‌دهد.



شکل ۳ تصاویر توزیع دوده در آمیزه‌ها به وسیله Disperse Grader: (الف) N330 و (ب) N550.



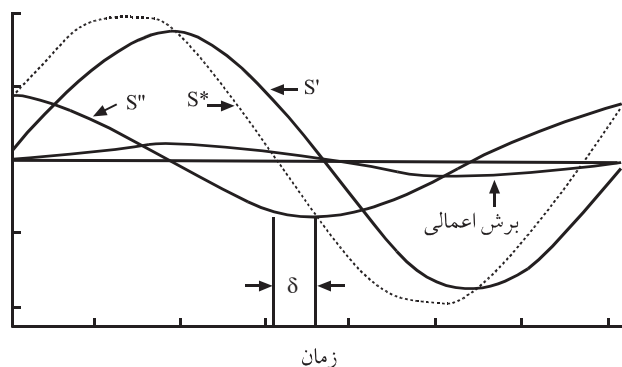
شکل ۷  $\tan \delta$  حاصل از آزمون برش سنجی در آمیزه‌های دارای انواع مختلف دوده.

کشسان ( $S'$ ) و گرانو ( $S''$ ) قابل تقسیم است که معادله (۴) نشان دهنده ارتباط بین گشتاورهاست:

$$S^* = \sqrt{(S'^2 + S''^2)} \quad (4)$$

عکس‌العمل گشتاور کشسان با برش اعمالی هم‌فاز است، ولی عکس‌العمل گشتاور گرانو با برش اعمالی ۹۰ درجه اختلاف فاز دارد. شکل ۸ این رابطه را نشان می‌دهد.

طرح کلی گشتاور گرانو ( $S''$ ) و گشتاور کشسان ( $S'$ ) برحسب زمان پخت، مربوط به پخت آمیزه الاستومری که از RPA بدست آمده است، در شکل ۹ نشان داده شده است. در ابتدا گشتاور گرانو افزایش می‌یابد و به مقداری حداکثر می‌رسد. افزایش  $S''$  مربوط به تشکیل گروه‌های

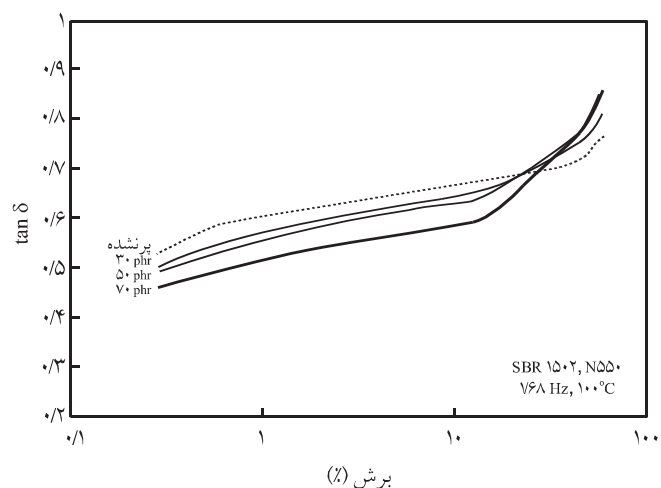


شکل ۸ عکس‌العمل گشتاور کشسان و گرانو و برش اعمالی در RPA.

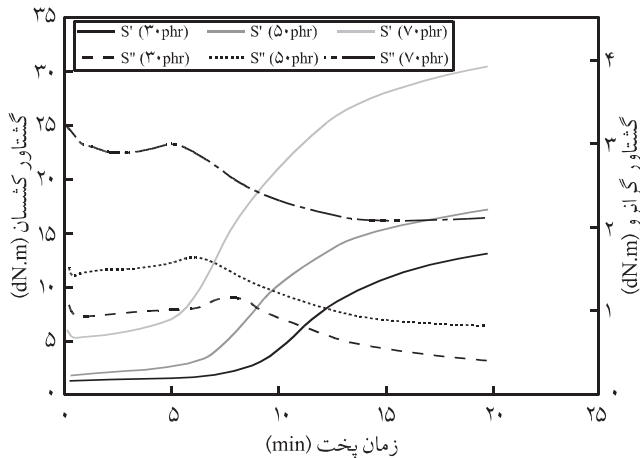
بخشها که تغییر شکل در آنها مشکل است، بیشتر می‌شود، بنابراین مدول افزایش می‌یابد. همچنین، وابستگی مدول کشسان به برش در اندازه ذره کوچکتر دوده بیشتر است. زیرا مقدار و نیروی چسبندگی تجمعهای دوده با افزایش سطح ویژه آن (ریزتر شدن اندازه دوده) افزایش می‌یابد. منحنیهای عامل اتلاف ( $\tan \gamma$ ) حاصل از آزمون برش سنجی در شکلهای ۶ و ۷ آورده شده است.  $\tan \gamma$  نسبت مدول گرانو ( $G''$ ) به مدول کشسان ( $G'$ ) است. با افزایش دامنه برش عامل اتلاف افزایش می‌یابد. مدول کشسان به وجود شبکه‌های دوده در آمیزه ارتباط دارد و با افزایش برش و از بین رفتن شبکه‌های دوده کاهش می‌یابد. مدول گرانو هم با انرژی تلف شده طی تغییر شکل رابطه دارد (به عنوان مثال سرخوردن زنجیرهای پلیمری روی یکدیگر). با افزایش برش، ساختار تجمعهای دوده به هم ریخته، سرخوردن زنجیرهای پلیمری بیشتر می‌شود، بنابراین عامل اتلاف افزایش می‌یابد. از سوی دیگر  $\tan \gamma$  با افزایش دوده کاهش می‌یابد. در آمیزه‌های دارای دوده بیشتر، حرکت زنجیرها سخت‌تر و محدودتر می‌شود. بنابراین، با افزایش دوده  $G'$  افزایش می‌یابد، اما سرعت افزایش  $G''$  نسبت  $G'$  کمتر است. در نتیجه  $\tan \gamma$  نیز کاهش می‌یابد. افزایش سطح ویژه دوده اثر مشابهی روی  $\tan \gamma$  دارد. ذرات ریزتر دوده با سطح ویژه بزرگتر، برهمکنشهای بیشتری با الاستومر داشته، ممانعت بیشتری در برابر حرکت زنجیرهای آن ایجاد می‌کنند. بنابراین، آمیزه‌های دارای دوده N۳۳۰ در مقایسه با دوده N۵۵۰ عامل اتلاف کمتری دارند.

### خواص پخت

گشتاور پخت ( $S^*$ ) اندازه‌گیری شده با دستگاه RPA به دو بخش

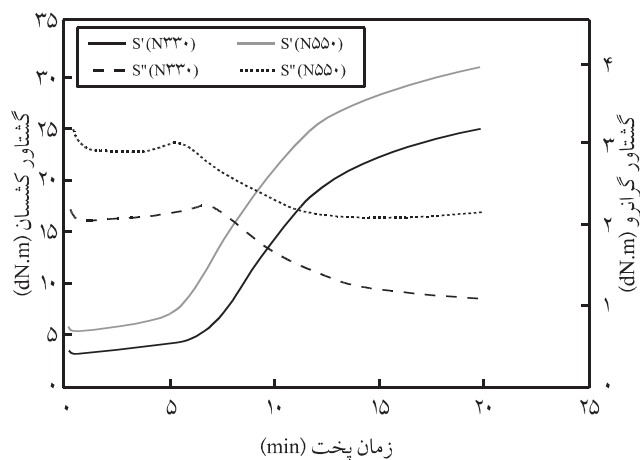


شکل ۶  $\tan \delta$  حاصل از آزمون برش سنجی در آمیزه‌های دارای مقادیر مختلف دوده.

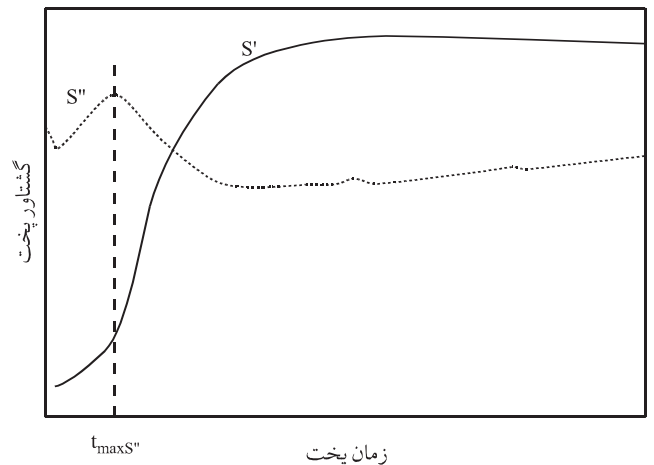


شکل ۱۰ تغییرات گشتاور گرانیو و کشسان پخت آمیزه‌ها با مقدار دوده N۳۳۰.

شکل ۱۱ نمودار پخت را برای آمیزه‌هایی دارای ۷۰ phr از دو نوع دوده مختلف نشان می‌دهد. دوده N۳۳۰ با اندازه ذره کوچکتر دوده‌ای با سطح تماس بیشتر بوده، دوده N۵۵۰ با اندازه ذره بزرگتر، دوده‌ای با سطح تماس کمتر است. همان‌طور که در شکل ۱۱ مشخص است، آمیزه دارای دوده N۳۳۰ نسبت به آمیزه با دوده N۵۵۰، مقادیر گشتاور پخت بیشتری داشته است. ذرات کوچکتر دوده N۳۳۰ به واسطه سطح تماس بیشتر چسبندگی بیشتری با زنجیرها ایجاد می‌کنند، بنابراین برهمکنش بیشتری با الاستومر برقرار می‌کنند. این مسئله سبب افزایش گشتاور در طول فرایند پخت می‌شود.



شکل ۱۱ گشتاور گرانیو و کشسان پخت آمیزه‌های دارای ۷۰ phr از دوده N۳۳۰ و N۵۵۰.



شکل ۹ طرح کلی گشتاور گرانیو و کشسان برحسب زمان پخت RPA.

آویزان (آزاد) بین زنجیرهای الاستومر، گوگرد و شتاب دهنده است که تلف‌کننده انرژی هستند. با افزایش این گروه‌های آویزان که در طول مرحله برشتگی (مقدماتی) پخت تشکیل می‌شوند، حرکت زنجیرهای الاستومر مشکل شده، این امر موجب افزایش S'' می‌شود، در نهایت S'' با کامل شدن پخت به مقدار ثابتی می‌رسد.

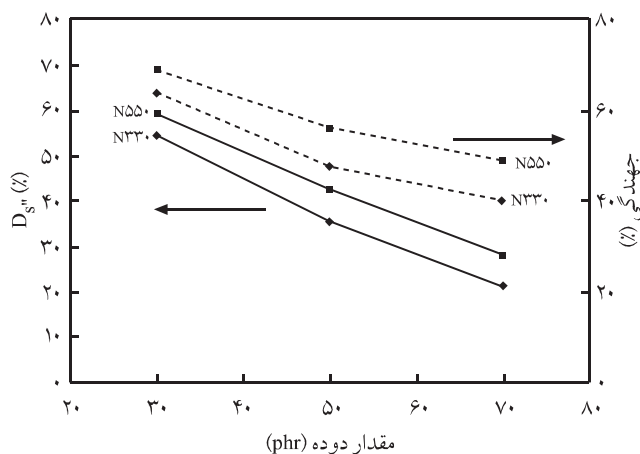
گشتاور کشسان از ابتدای آزمون با افزایش چگالی اتصالات عرضی افزایش می‌یابد تا آن‌که با تکمیل پخت به مقدار ثابتی می‌رسد. از شیب منحنی S'، سرعت پخت آمیزه (K) به کمک معادله (۵) محاسبه می‌شود:

$$K = \frac{S'_{C90} - S'_{C10}}{t_{C90} - t_{C10}} \quad (5)$$

در این معادله، S'\_{C90} و S'\_{C10} مقادیر مدول کشسان به ترتیب در زمانهای t\_{C90} و t\_{C10} هستند.

شکل ۱۰ نمودارهای پخت S' و S'' را برای آمیزه‌های بر پایه SBR۱۵۰۲ دارای مقادیر مختلف دوده N۳۳۰، نشان می‌دهد که در دمای ۱۵۰°C، بسامد ۷۶۸Hz و برش ۷ درصد بدست آمده است.

با افزایش مقدار دوده، هر دو گشتاور گرانیو و کشسان افزایش می‌یابند. همچنین، ناحیه پیک S'' با افزایش دوده کوچکتر می‌شود. این مسئله می‌تواند به این دلیل باشد که در مقادیر بیشتر دوده، آمیزه سفت‌تر شده و نسبت به برش حساسیت کمتری نشان می‌دهد. بنابراین، گشتاور افزایش یافته و پیک S'' ناپدید می‌شود. در ضمن، برهمکنش بین ذرات دوده و زنجیرهای الاستومری مانع حرکت گروه‌های آزاد شده، ناحیه پیک S'' با افزایش دوده، کوچکتر می‌شود.

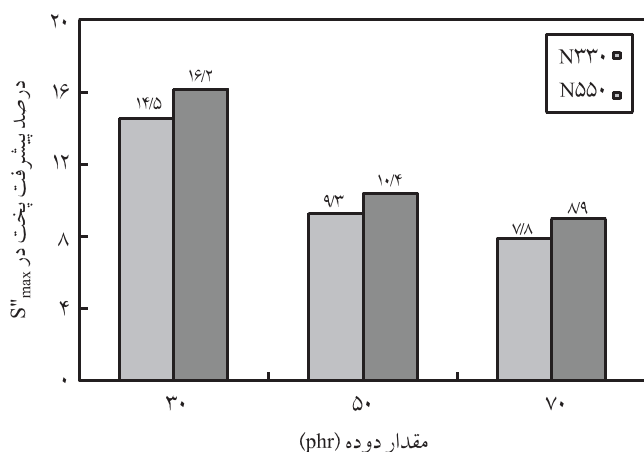


شکل ۱۴ کاهش گشتاور گرانو پخت ( $D_{50}$ ) و جهندگی بر حسب مقدار دوده در آمیزه‌ها با دو نوع دوده مختلف  $N550$  و  $N330$ .

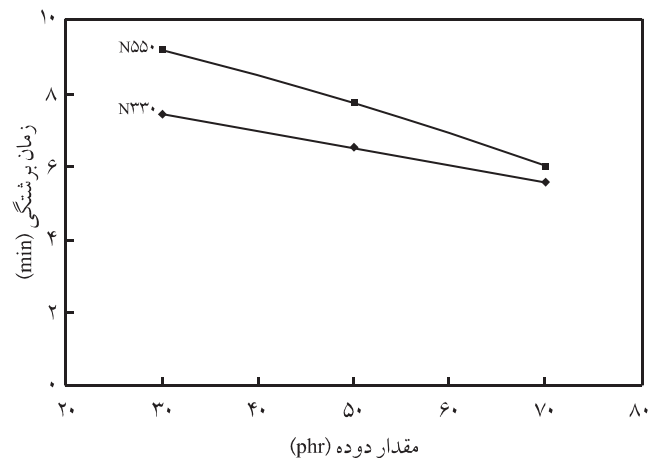
افزایش مقدار دوده تا  $70 \text{ phr}$ ، زمان برشتگی و پخت کمتر شده، سرعت پخت افزایش می‌یابد.

در مقادیر یکسان، دوده نوع  $N330$  با اندازه ذره کوچکتر، سطح ویژه بیشتری دارد. بنابراین، بر خواص پخت اثرگذارتر از دوده  $N550$  است. مقدار کاهش زمان پخت و افزایش سرعت پخت در  $N330$  قابل ملاحظه تر است.

با توجه به نمودار گشتاور گرانو و کشسان پخت حاصل از RPA، یکی از کمیت‌های شایان توجه که از منحنی  $S''$  قابل محاسبه است، مقدار کاهش  $S''$  از مقدار حداکثر ( $D_{S''}$ ) است. تفاوت بین حداکثر  $S''_{\max}$  و  $S''$  در حالت پخت شده ( $S''_{\text{cured}}$ )، نشان‌دهنده ماهیت



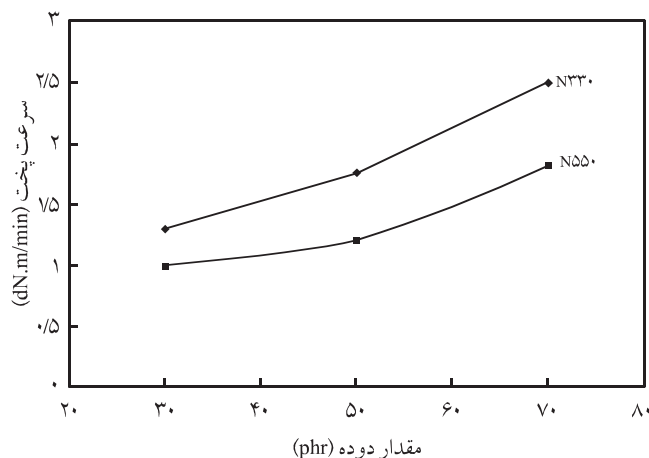
شکل ۱۵ درصدهای پخت در پیک  $S''$  آمیزه‌های دارای  $70 \text{ phr}$  از دو نوع دوده  $N550$  و  $N330$ .



شکل ۱۲ زمان برشتگی آمیزه‌های دارای  $70 \text{ phr}$  از دو نوع دوده  $N550$  و  $N330$ .

شکل‌های ۱۲ و ۱۳ به ترتیب کمیت‌های زمان برشتگی و سرعت پخت را که از منحنی‌های گشتاور پخت محاسبه شده‌اند، نشان می‌دهند. در این شکل‌ها عوامل پخت بر حسب مقدار دوده برای دو نوع دوده مختلف رسم شده است.

با افزایش مقدار دوده، زمان برشتگی و پخت کاهش و سرعت پخت افزایش می‌یابد. همچنین، ریزتر شدن اندازه دوده اثر مشابهی بر منحنی پخت دارد. سطح فعال دوده بر واکنش پخت مؤثر بوده و موجب تسریع پخت می‌شود. از طرف دیگر، رسانندگی گرمایی آمیزه‌ها با افزایش دوده، بیشتر می‌شود. به این دو دلیل می‌توان نتیجه گرفت که با وجود دوده فرایند پخت در زمان کمتر و با سرعت بیشتری رخ می‌دهد، با



شکل ۱۳ سرعت پخت آمیزه‌های دارای  $70 \text{ phr}$  از دو نوع دوده  $N550$  و  $N330$ .



اتلاف (پیک  $S''$ ) در درصد پخت کمتری اتفاق می افتد. همان طور که پیشتر گفته شد، ظاهر شدن پیک در منحنی  $S''$  وابسته به تشکیل گروههای آزاد بین زنجیرهای الاستومر، گوگرد و شتاب دهنده و حرکت آنهاست که می تواند به وسیله برهمکنش با دوده محدود شود. اندازه ذره کمتر و غلظت بیشتر دوده حرکت این گروههای آویزان را مشکل تر می سازد. از طرف دیگر، همان طور که قبلاً نیز بحث شد وجود دوده بیشتر و ریزتر سرعت پخت را افزایش می دهد، پس گروههای آزاد تشکیل شده در مرحله ابتدایی پخت نیز زودتر مصرف می شوند. بنابراین، پیک  $S''$  در درصدهای پخت کمتری مشاهده می شود.

### نتیجه گیری

در این پژوهش، اثر اندازه ذره و مقدار دوده در آمیزه های SBR روی توزیع دوده، خواص ویسکوالاستیک و پخت آمیزه بررسی و نتایج زیر حاصل شد:

نمونه های دارای مقادیر بیشتر و ذرات ریزتر دوده مقادیر مدول کشسان بیشتر و عامل اتلاف کمتری نشان می دهند. با افزایش غلظت دوده و سطح ویژه آن، ناحیه ویسکوالاستیک خطی کوچکتر شده، حساسیت مدول نسبت به برش بیشتر می شود. با افزایش محتوای دوده در نمونه ها، گشتاور گرانیو و کشسان بیشتر شده و ناحیه پیک منحنی  $S''$  کوچکتر می شود. افزایش گشتاورهای پخت با کاهش اندازه ذره نیز مشاهده می شود. آمیزه های دارای غلظتهای بیشتر و ذرات ریزتر دوده، زمان پخت کوتاهتر و پخت سریعتری دارند. مقدار کاهش منحنی  $S''$  و جهندگی با افزایش محتوا و سطح ویژه دوده کاهش می یابد که حاکی از کاهش کشسانی در این آمیزه هاست.

کشسان آمیزه است. این مقدار برحسب درصد از معادله (۶) بدست می آید:

$$D_{S''} = \frac{S''_{\max} - S''_{\text{cured}}}{S''_{\max}} \quad (6)$$

کاهش بیشتر  $S''$  از مقدار حداکثر نشان دهنده کشسانی بیشتر آمیزه است. از سوی دیگر کشسانی با مقدار جهندگی ماده ارتباط مستقیم دارد. شکل ۱۴ کمیت های  $D_{S''}$  و جهندگی را برحسب مقدار دوده برای دو نوع دوده  $N330$  و  $N550$  نشان می دهد. ارتباط مستقیم  $D_{S''}$  با جهندگی در این نمودار به وضوح قابل مشاهده است. کاهش گشتاور گرانیو ( $D_{S''}$ ) و جهندگی برای اندازه ذره درشت تر دوده بیشتر بوده، با دوده بیشتر کاهش می یابد. یعنی آمیزه دارای دوده ریزتر کشسانی کمتری دارد، با افزایش مقدار دوده نیز ماهیت کشسانی آمیزه کاهش می یابد. ماهیت کشسان آمیزه قبل و بعد از پخت، بستگی بسیار به برهمکنش بین دوده و الاستومر دارد. در مقادیر بیشتر و اندازه ذره کوچکتر دوده، برهمکنش و چسبندگی بین دوده و لاستیک بیشتر است، بنابراین جهندگی و  $D_{S''}$  کاهش می یابند.

پارامتر قابل بررسی دیگر از نمودارهای پخت در دستگاه RPA، مقدار پیشرفت پخت در مقدار حداکثر  $S''$  (در زمان  $D_{S''}$ ) است که از روی نمودار گشتاور کشسان پخت و با توجه به مقدار  $S'$  در  $t_{\max S'}$ ، به کمک معادله (۷) محاسبه می شود:

$$\%S'(t_{\max S'}) = \frac{S'(t_{\max S'}) - S'_{\min}}{S'_{\max} - S'_{\min}} \quad (7)$$

شکل ۱۵ درصدهای پخت محاسبه شده را برای مقادیر مختلف از دو نوع دوده نشان می دهد. با افزایش مقدار دوده و کاهش اندازه ذره،

### مراجع

- Morito E., Sullivan A.B. and Coran A.Y., Vulcanization Chemistry, *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 284-294, 1985.
- Hafmann W., *Rubber Technology Handbook*, Carl Hanser Verlag, 1st ed, New York, Chap. 3, 1989.
- Christopher W., *Rheology Principles, Measurements and Applications*, 1st ed., VCH, New York, Chap. 2, 1994.
- Annual Book of ASTM Standards, Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter, ASTM D2084, 9, 02, 2000.
- Kurian T. and George K.E., Effect of Vulcanization Temperature on the Technical Properties of NR, SBR and BR, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 987-997, 1989.
- Nasir M. and Choo C.H., Cure Characteristics and Mechanical Properties of Carbon Black Filled Styrene-butadiene Rubber and Epoxidized Natural Rubber Blends, *Eur. Polym. J.*, **25**, 355-359, 1989.
- Jonsson K. and Flodin P., Vulcanization of Rubber, Kinetic Parameters for SBR and Simulations of Vulcanization in a Mold, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1777-1787, 1991.



8. Chouch S. and Chang D., Kinetics of Sulfur Vulcanization of NR, BR, SBR and their Blends Using a Rheometer and DSC, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 449-454, 1996.
9. Rana S.K., Curing Characteristics and Mechanical Properties of Vinyltriethoxysilane-coupled Carbon Black/Styrene-butadiene Rubber Vulcanizates, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1719-1725, 1998.
10. Beccar M.P., Mariant M.C. and Marzocca A.J., Influence of Carbon Black Dispersion on the Thermal Diffusivity of an SBR Vulcanizate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 1379-1385, 1999.
11. Pham H., Hanafi I. and Azanam H., Alternate Instrumental Methods of Measuring Scorch and Cure Characteristics, *Polym. Test.*, **20**, 539-544, 2001.
12. Seung-Cheol H. and Min-Hyeon H., Fracture Behavior of NR and SBR Vulcanizates Filled with Ground Rubber Having Uniform Particle Size, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2491-2500, 2002.
13. Ikeda Y., Graded Styrene-butadiene Rubber Vulcanizates, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 61-67, 2003.
14. Sombatsompop N., Thongsang S. and Markpin T., Fly Ash Particles and Precipitated Silica as Filler in Rubbers, Part I. Untreated Fillers in NR and SBR Compounds, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2119-2130, 2004.
15. Radhakrishnan C.K., Sujith A. and Thomas S., Effect of the Blend Ratio and Crosslinking Systems on the Curing Behavior, Morphology and Mechanical Properties of Styrene-butadiene Rubber/Poly (ethylene-co-vinyl acetate) Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 827-837, 2004.
16. Setua D., Pandey K. and Saxena A., Characterization of Elastomer Blend and Compatibility, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 480-489, 1999.
17. Leblanc J. and Cartault M., Advanced Torsional Dynamic Methods to Study the Morphology of Uncured Filled Rubber Compounds, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2093-2104, 2001.
18. Barres C., Mongruel A. and Cartault M., Linear and Nonlinear Viscoelasticity of Carbon Black Filled Elastomers: Use of Complementary Rheological Characterizations, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 31-41, 2003.
19. Sirisinha C. and Saoui P., Rheological Properties, Oil, and Thermal Resistance in Sulfur-cured CPE/NR Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 1129-1135, 2004.
20. Leblanc J., Investigation the Nonlinear Viscoelastic Behavior of Rubber Materials through Fourier Transform Rheometry, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 90-106, 2005.
21. Martins A.F., Visconte L. and Nunes R.C.R., Viscoelastic Characterization of Uncured NR/Cel II Compositions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 2125-2131, 2005.
22. Sajjayanukul T. and Seaoui P., Experimental Analysis of Viscoelastic Properties in CB-Filled Natural Rubber Compounds, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 2197-2203, 2005.
23. Dick J.S. and Pawlowski H., Alternate Instrumental Methods of Measuring Scorch and Cure Characteristics, *Polym. Test.*, **14**, 45-84, 1995.
24. Dick J.S., Harmon C. and Vare A., Quality Assurance of Natural Using the Rubber Process Analyzer, *Polym. Test.*, **18**, 327-362, 1999.
25. Nasr G.M., Badawy M.M., Gwaily S.E. and Attia G., Thermal and Thermoplastic Properties of Fast Extrusion Furnace (FEF) Carbon Black Loaded SBR Vulcanizates, *Polym. Int.*, **38**, 249-255, 1995.

