

اثر فرایند اختلاط بر گرانروی مونی و تورم پس از حدیده آمیزه لاستیکی

مهدی شیوا*^۱، حسین آتشی^۲، حمیدرضا گنجی^۱

۱- بیرجند، واحد تحقیق و توسعه کارخانه کویر تایر، صندوق پستی ۵۱۸

۲- زاهدان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۹۸-۱۶۴۱۶۱

دریافت: ۸۷/۲/۵، پذیرش: ۸۷/۷/۲۸



مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال بیست و یکم، شماره ۵،

صفحه ۳۹۹-۳۸۹، ۱۳۸۷

ISSN : 1016-3255

چکیده

اثر تغییر شرایط اختلاط آمیزه لاستیکی در دو زمینه تغییر در ترتیب افزایش مواد و تغییر در دور چرخنده مخلوط‌کن داخلی بر رفتار تورم پس از حدیده آمیزه لاستیکی به کمک اکسترودر آزمایشگاهی مطالعه شد. هم‌چنین، اثر تغییرات گفته شده بر گرانروی مونی آمیزه‌ها به طور هم‌زمان بررسی شد. مشاهده شد، اثر عوامل مزبور بر گرانروی مونی قابل توجه و بر تورم پس از حدیده کم رنگ‌تر است. دو عامل کنترل‌کننده گرانروی مونی و تورم پس از حدیده آمیزه‌ها، مقدار شکست زنجیرهای الاستومری و مقدار پراکنش کلوخه‌های پرکننده حین اختلاط معرفی شد. با بررسی تحلیلی نتیجه‌گیری شد که اهمیت عامل دوم بر مقدار تورم پس از حدیده در فرایند اکستروژن کم است. در نهایت با مصرف آمیزه‌های آزمایشی در اکسترودر صنعتی نتیجه‌گیری شد، اثر این عوامل فرایندی اختلاط در مقایسه با عوامل فرمول‌بندی بر تورم پس از حدیده و رفتار اکستروژن آمیزه اندک است. هم‌چنین، پارامتر تورم پس از حدیده به دست آمده از اکسترودر آزمایشگاهی بسیار موثرتر از پارامتر گرانروی مونی رفتار اکستروژن آمیزه‌ها را پیش‌گویی می‌کند.

واژه‌های کلیدی

شکست کائوچو، اختلاط،
پراکنش پرکننده،
تورم پس از حدیده،
اکسترودر آزمایشگاهی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mehdi.shiva@gmail.com

Effect of Mixing Process on Mooney Viscosity and Die Swell Behavior of Rubber Compound

M. Shiva*¹, H. Atashi² and H.R. Ganji¹

1. Research Center of Kavir Tire Co, P.O. Box: 518, Birjand, Iran

2. Department of Chemical Engineering, University of Sistan and Baluchestan, P.O. Box: 98-164161, Zahedan, Iran

Received 24 April 2008; accepted 19 October 2008

Abstract

The effects of rubber mixing conditions, such as the changes in material loading procedure and rotor speed on die swell behavior were studied with the aid of an experimental small extruder. Also the changes were examined on Mooney viscosity of the compounds, simultaneously. It is shown that these changes in mixing condition considerably affect the Mooney viscosity of the compounds rather than die swell. Two control parameters of Mooney viscosity and die swell, i.e. "rubber breakdown" and "filler dispersion in mixing process" were identified and it may be concluded that the role of the second agent on die swell behavior is not very significant. Finally, by feeding the final compounds in an industrial extruder, it is observed that these processing variables on die swell and extrusion behavior of compound play little effect compared to the formulation variables. The experimental die swell parameter, however could predict the extrusion behavior much better than Mooney viscosity parameter.

Key Words

rubber break down, mixing,
filler dispersion,
die swell,
small extruder

(* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mehdi.shiva@gmail.com

مقدمه

پایداری ابعادی محصولات اکستروژن به پدیده تورم پس از حدیده نیم رخ خروجی از دهانه قالب وابسته است. با این که پارامترهای فرمول بندی و فرایندی حاکم بر این پدیده تقریباً مشخص شده است، با این وجود واحدهای اکستروژن صنعت لاستیک هم چنان با مشکل تکرارناپذیری خواص اکستروژن آمیزه های ویژه از یک پیمان به پیمان دیگر و از یک نوبت کاری به نوبت کاری دیگر مواجه هستند.

اکثر رئولوژی دانان پذیرفته اند که رفتار پیچیده ویسکوالاستیک آمیزه های لاستیکی باید به اجزای ذخیره ای (یا کشسان) و اتلافی (یا گرانروی) تقسیم شود. آنها بر این نکته توافق دارند که کشسانی ذاتی یا مشخصه کشسانی یکی از مهم ترین عوامل مؤثر بر پدیده تورم پس از حدیده و در واقع علت اصلی مشکلات فراورش پلیمرها و آمیزه های لاستیکی است [۱-۵].

عوامل مؤثر را می توان به دو گروه عوامل فرمول بندی و فرایندی دسته بندی کرد [۶].

در بین عوامل فرمول بندی مشخصات پلیمر و پرکننده بیشترین اثر را بر فرایند اکستروژن و خواص نهایی محصول اکستروژن شده دارند. بدیهی است، پلیمر نقشی کلیدی در تعیین کشسانی آمیزه لاستیکی دارد. تورم پس از حدیده تابع پیچیده وزن مولکولی و توزیع آن و شاخه ای شدن است [۷]. در یک برش فرضی هرچه وزن مولکولی بیشتر باشد، انرژی کشسان ذخیره شده بیشتر است. بنابر این، می توان پذیرفت تورم پس از حدیده با افزایش وزن مولکولی افزایش می یابد. مجموعه مشخصات ریزساختاری و درشت ساختاری کائوچو که در مراحل تولید و فرایند دچار نوسان می شود و نقش بسیاری در رفتار ویسکوالاستیک و اکستروژن پذیری کائوچو ایفا می کنند، عبارتند از وزن مولکولی و توزیع آن، دمای انتقال شیشه ای کائوچوی طبیعی و مصنوعی، درصد ژل، درصد سیس و ترانس و وینیل در کائوچوی بوتادی ان و درصد استیرن و بوتادی ان در کائوچوی SBR.

دوده بر تمام جنبه های فرایند اکستروژن اثر می گذارد [۸]. به طور کلی، پرکننده های تقویت کننده، به ویژه دوده، تورم پس از حدیده را کاهش می دهند. با افزایش مقدار پرکننده در فرمول بندی، مساحت سطح دوده و ساختار آن، مقدار تورم پس از حدیده کاهش می یابد. در باره دوده با ساختار ساده، تورم پس از حدیده به دلیل کاهش کسر حجمی پلیمر کاهش می یابد (ساز و کار رقت). اما، برای دوده با مساحت سطح زیاد، علاوه بر ساز و کار رقت، ساز و کار لاستیک محبوس (occluded rubber) مطرح می شود [۹، ۱۰]. زیرا، به دلیل برهم کش

پرکننده با لاستیک و هم چنین حبس زنجیرهای لاستیک در بین کلوخه های پرکننده، آن جزء محبوس جزئی از پرکننده به شمار می آید و کسر حجمی پرکننده را افزایش می دهد.

عوامل فرایندی را می توان به دو گروه مشخصه های فرایند اکستروژن و مشخصه های فرایند اختلاط دسته بندی کرد. مهم ترین مشخصه های فرایند اکستروژن مؤثر بر تورم پس از حدیده عبارتند از: سرعت برش، دما، ابعاد و طراحی قالب و سرعت خط اکسترودر [۱۱].

به عنوان مثال، در خروجی ثابت هرچه دما افزایش یابد، تورم پس از حدیده کاهش پیدا می کند [۱۲]. زیرا، با افزایش دما مقدار گرانروی کاهش می یابد و گرانروی کم ماده به معنی مقاومت جریان یابی کمتر آن است. افزون بر این، سرعت آسایش مواد ویسکوالاستیک با افزایش دما افزایش می یابد. بنابراین، درصد بیشتری از کرنش های کشسان در مسیر قالب با افزایش دما به زوال می رود.

فرایند اختلاط که مرحله پیش از فرایند اکستروژن است، اثری ژرف بر ویژگی های محصول اکستروژن شده نهایی دارد. سه زمینه عمده اثرگذار عبارتند از: پراکنش پرکننده، چینش کائوچو و تاریخچه گرمایی. با توجه به این که پراکنش پرکننده و چینش کائوچو به شدت به متغیرهای فرایند اختلاط مشتمل بر زمان اختلاط، دور چرخنده، عامل پرشوندگی، ترتیب و روال اختلاط وابسته است، به نظر می رسد متغیرهای مزبور اثر قابل توجهی بر رفتار تورم پس از حدیده آمیزه داشته باشند.

در این مقاله، با اعمال تغییر در شرایط اختلاط در دو شاخه ترتیب اختلاط مواد و دور چرخنده مخلوط کن داخلی اثر آنها را بر گرانروی مونی و رفتار فرایندی تورم پس از حدیده آمیزه لاستیکی با استفاده از اکسترودر آزمایشگاهی بررسی و ساز و کارهای حاکم بر این رفتارها مطالعه شده است.

تجربی**مواد**

در این پژوهش، از مواد مصرفی در فرمول بندی آمیزه رویه تایلر استفاده شده است.

دستگاه ها

مخلوط کن داخلی به ظرفیت ۲۷۰ L ساخت پومینی ایتالیا برای اختلاط مواد، اکسترودر آزمایشگاهی تغذیه سرد ۳۲ mm با نسبت L/D برابر ۱۵

آمیزه‌ها تهیه و برای آزمون‌های گرانبوی مونی، چگالی و تورم پس از حدیده در اکسترودر آزمایشگاهی استفاده شد. در فاز دوم این مطالعه، تغییر در شرایط اختلاط با تغییر در دور چرخنده مخلوط کن برای آمیزه رویه تاثیر بایاس مطالعه شد. ۵ آمیزه رویه با دورهای ۴۰، ۴۵، ۵۰، ۵۵ و ۶۰ rpm در مرحله اصلی بدون هیچ تغییر دیگری در شرایط اختلاط تولید شد و فقط از نمونه‌های نهایی خواص مونی، چگالی، تورم پس از حدیده و پراکنش اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری تورم پس از حدیده به کمک اکسترودر آزمایشگاهی انجام شد. پس از انجام تنظیمات دمایی اکسترودر که شامل تنظیم دمای پوسته و پیچ است، آمیزه‌ها به شکل نوار باریک و پیوسته بریده و به دهانه اکسترودر تغذیه می‌شود. تغذیه باید پیوسته باشد تا نوار قطع نشود و برای تشخیص زمان خروج پیمانه جدید از دهانه اکسترودر از یک کرومومتر استفاده شد. نوار اکسترودر شده پس از خروج از قالب روی تسمه قرار گرفته و هدایت می‌شود. برای به دست آوردن عدد قابل اعتماد برای تورم پس از حدیده تا ۱/۵ m از نوار اکسترودر شده مورد نیاز است و حداقل باید ۳۰ cm از طول نوار بگذرد، تا تغییرات به مقدار ثابت میل کند. در این پژوهش، روش کار بدین ترتیب بود که از نوار اکسترودر شده پس از گذشت یک روز ۱ متر جدا و

و مجهز به قالب مستطیل شکل به مساحت $2/76 \text{ cm}^2$ و سامانه کنترل دمای TCU برای کنترل دمای بدنه و گرم کن الکتریکی برای گرمایش ناحیه قالب و پیش قالب و قابلیت تنظیم دور پیچ، گرانبوی سنج مونی برای اندازه‌گیری گرانبوی مونی آمیزه‌های لاستیکی، چگالی سنج برای اندازه‌گیری چگالی و Dispergrader برای اندازه‌گیری مقدار پراکنش دوده در آمیزه‌های لاستیکی به کار گرفته شد.

روش‌ها

در این پژوهش، در فاز اول سه آمیزه با کدهای Test1، Test2 و Test3 تنها با اعمال تغییر در ترتیب اختلاط دوده و روغن در بنوری تولید شد. نحوه اختلاط در جدول ۱ ارائه شده است. اختلاط هر آمیزه در سه مرحله شامل: مرحله اصلی اول و دوم و مرحله نهایی انجام شد. آمیزه Test1 آمیزه شاهد است، در آمیزه Test2 بخشی از روغن در مرحله اصلی اول و باقی مانده در مرحله اصلی دوم اضافه شده است. تفاوت آمیزه ۱ و ۳ نیز در این است که در مرحله اصلی اول برای آمیزه Test3 دوده در دو مرحله اضافه شده است. اختلاط آمیزه‌های گفته شده در مرحله نهایی مشابه هم است. در هر مرحله اختلاط، نمونه‌هایی از

جدول ۱ - ترتیب اختلاط مواد در مراحل مختلف برای آمیزه رویه رادیال (فرمول بندی یکسان).

مرحله اصلی ۱ (M1)					
کد فرمول بندی	مرحله ۱	مرحله ۲	مرحله ۳	مرحله ۴	مرحله ۵
M1-Test1	شکست کائوچو و افزودن مواد شیمیایی	افزودن دوده مرحله اول	افزودن روغن در دمای معین اختلاط	—	تخلیه در دمای 160°C
M1-Test2	شکست کائوچو و افزودن مواد شیمیایی	افزودن دوده مرحله اول	افزودن نصف روغن در دمای معین اختلاط	—	تخلیه در دمای 160°C
M1-Test3	شکست کائوچو و افزودن مواد شیمیایی	افزودن $2/3$ دوده مرحله اول	افزودن روغن در دمای معین اختلاط	افزودن $1/3$ دوده باقی مانده مرحله اول	تخلیه در دمای 160°C
مرحله اصلی ۲ (M2)					
M2-Test1	افزودن M1 مرحله اول	افزودن دوده مرحله دوم	تخلیه	—	—
M2-Test2	افزودن M1 مرحله اول	افزودن دوده مرحله دوم و روغن باقی مانده از مرحله اول	تخلیه	—	—
M2-Test3	افزودن M1 مرحله اول	افزودن دوده مرحله دوم	تخلیه	—	—
مرحله نهایی					
F-Test1	افزودن M2 مرحله دوم	تخلیه	—	—	—
F-Test2	—	—	—	—	—
F-Test3	—	—	—	—	—

نتایج و بحث

نتایج گرانروی مونی، چگالی و تورم پس از حدیده آمیزه های فاز اول در سه مرحله اختلاط در جدول ۲ و نتایج آمیزه های فاز دوم در جدول ۳ ارائه شده است. زمان ها و انرژی های اختلاط در مراحل مختلف برای تمام آمیزه ها یادداشت شده است. هم چنین، سرعت برش اعمال شده به آمیزه ها در شرایط ثابت اکستروژن در جدول ۴ ارائه شده است.

بررسی نتایج فاز اول

مطالعه تغییر زمان افزایش دوده به چرخه اختلاط و مقدار روغن بر گرانروی مونی آمیزه ها در مرحله اول

مقایسه نتایج جدول ۲ نشان می دهد، گرانروی مونی آمیزه Test3 در مقایسه با آمیزه Test1 به مقدار قابل ملاحظه ای بیشتر است. به نظر می رسد، تغییر در شرایط اختلاط به طور مستقیم روی مقدار شکست زنجیرهای پلیمری و مقدار پراکنش انبوهه پرکننده [۱۳، ۱۰، ۹، ۸] اثر می گذارد. تغییر این خواص باعث تغییر در گرانروی مونی می شود.

با توجه به نتایج جدول ۲، با این که آمیزه Test3 در مقایسه با Test1 زمان اختلاط طولانی تری داشته است، اما گرانروی مونی آمیزه مزبور بسیار بیشتر از آمیزه Test1 است. از آن جا که بخشی از دوده در آمیزه

توزین شد و مقدار تورم پس از حدیده به کمک معادله زیر محاسبه شد:

$$\%B = [(W / L\rho S_0)^{1/2} - 1] \times 100 \quad (1)$$

در این معادله B تورم پس از حدیده، ρ چگالی آمیزه، S_0 سطح مقطع قالب اکستروژن ($2/42 \text{ cm}^2$) و W/L وزن ۱ متر نوار اکستروژن شده پس از یک روز است.

سرعت برشی اعمال شده به آمیزه ها در فرایند اکستروژن در اکستروژر آزمایشگاهی با محاسبه سرعت جرمی خروجی (ρQ) از دهانه قالب و معادله (۲) به دست می آید [۳]:

$$\gamma^0 = \frac{32Q'}{\pi R^3} \quad R = \frac{2A}{P} \quad (2)$$

که در آن A و P به ترتیب مساحت و محیط قالب است. برای محاسبه سرعت برش از مقدار اصلاح شده سرعت حجمی (Q') استفاده شده است که با توجه به معادله تورم پس از حدیده، از معادله (۳) به دست می آید. m' به ترتیب مقدار جرم خروجی از اکستروژر با در نظر گرفتن تورم پس از حدیده و بدون آن است که به شکل زیر محاسبه می شود:

$$m' = \frac{m}{\left(1 + \frac{B}{100}\right)^2} \quad (3)$$

$$m = \rho Q$$

جدول ۲ - شرایط اختلاط و نتایج گرانروی مونی و تورم پس از حدیده آمیزه ها.

کد آمیزه	زمان اختلاط (s)	انرژی اختلاط (kWh)	زمان اختلاط کل (s)	انرژی اختلاط کل (kWh)	چگالی (g/cm^3)	مقدار پراکنش ۰-۱۰	گرانروی مونی	درصد تورم
مرحله اصلی ۱								
M1-Test1	۱۹۲/۰	۲۷/۱	۱۹۲/۰	۲۷/۱	۷۲	-	۷۵/۴	۲۵/۱
M1-Test2	۱۷۹/۰	۲۷/۰	۱۷۹/۰	۲۷/۰	۷۲	-	۹۲/۲	۲۷/۴
M1-Test3	۱۹۸/۰	۲۷/۸	۱۹۸/۰	۲۷/۸	۷۲	-	۹۰/۹	۲۵/۶
مرحله اصلی ۲								
M2-Test1	۱۶۲/۰	۲۵/۷	۳۵۴/۰	۵۲/۷	۷۲	-	۷۰/۵	۱۹
M2-Test2	۱۵۹/۰	۲۶/۵	۳۳۸/۰	۵۳/۵	۷۲	-	۸۴/۰	۲۷/۶
M2-Test3	۱۴۹/۰	۲۶/۴	۳۴۷/۰	۵۴/۲	۷۲	-	۸۹/۹	۲۰/۷
مرحله نهایی								
F-Test1	۱۶۳/۰	۱۰/۰	۵۱۷/۰	۶۲/۷	۷۲	۶/۸	۵۶/۳	۱۱/۹
F-Test2	۱۵۴/۰	۱۰/۰	۴۹۲/۰	۶۳/۵	۷۲	۶/۷	۶۳/۷	۱۲/۸
F-Test3	۱۵۳/۰	۱۰/۱	۵۰۰/۰	۶۴/۳	۷۲	۶/۸	۶۳/۵	۱۲/۲

مقایسه گرانروی مونی آمیزه Test2 با دو آمیزه دیگر صحیح به نظر نمی‌رسد. زیرا، آمیزه یاد شده حاوی روغن کمتری است. با این حال این آمیزه دارای گرانروی مونی بیشتر است که می‌توان دلایل زیر را برای آن بیان کرد:

۱- کاهش مقدار روغن در آمیزه Test2 باعث کاهش سرخوردن زنجیرهای پلیمری روی هم و افزایش مقاومت در برابر تغییر شکل می‌شود.

۲- کاهش روغن باعث افزایش سریع‌تر دمای آمیزه حین اختلاط و تخلیه سریع‌تر و کاهش زمان اختلاط آمیزه (حدود ۸ درصد) یعنی کاهش زمان شکست زنجیرها و پراکنش دوده می‌شود. این آثار باعث افزایش قابل توجه گرانروی مونی در مقایسه با آمیزه ۱ شده است (حدود ۲۲ درصد).

مطالعه تغییرات گرانروی مونی در مرحله اصلی دوم

گرانروی مونی آمیزه‌ها در مرحله اصلی دوم در مقایسه با مرحله اصلی اول متناظر کاهش یافته است. با این که در این مرحله مقداری دوده به آمیزه اصلی ۱ اضافه می‌شود که اثر افزایشی بر گرانروی مونی آمیزه دارد، اما این افزایش با شکست بیشتر زنجیرهای لاستیک و پراکنش بیشتر انبوه‌های پرکننده به دلیل اعمال تنش‌های برشی مخلوط‌کن جبران می‌شود. در این حالت نیز آمیزه اصلی ۱ کمترین گرانروی مونی را دارد که دلیل زیر را می‌توان برای آن بیان کرد:

چون آمیزه اصلی Test1 با گرانروی مونی کمتری وارد مخلوط‌کن شده است، به هنگام قرار گرفتن در معرض تنش برشی اختلاط، گرمای

جدول ۴ - سرعت برش آمیزه‌های رویه در اکسترودر آزمایشگاهی.

کد آمیزه	چگالی (g/cm ³)	سرعت برشی (s ⁻¹)	سرعت جرمی خروجی اصلاح شده (g/s)	سرعت جرمی خروجی (g/s)
M1-Test1	۱/۱۵۱	۴۱/۸۶	۱/۹۲	۳
M1-Test2	۱/۱۵۶	۳۸/۸۷	۱/۷۹	۲/۹
M1-Test3	۱/۱۵۲	۴۰/۱۳	۱/۸۴	۲/۹
M2-Test1	۱/۱۷۴	۶۰/۵۱	۲/۸۲	۴
M2-Test2	۱/۱۷۴	۴۸/۱۰	۲/۲۵	۳/۳۲
M2-Test3	۱/۱۷۴	۴۷/۶۴	۲/۲۲	۳/۲۴
F-Test1	۱/۱۷۸	۴۸/۰۷	۲/۲۵	۲/۸۷
F-Test2	۱/۱۷۸	۴۹/۳۳	۲/۳۱	۲/۹۴
F-Test3	۱/۱۷۸	۴۸/۲۵	۲/۲۶	۲/۸۳

Test3 دیرتر به چرخه اختلاط افزوده می‌شود، بدیهی است زمان پراکنش کمتری دارد و عدم پراکنش مناسب انبوه‌های پرکننده باعث افزایش گرانروی مونی شده است.

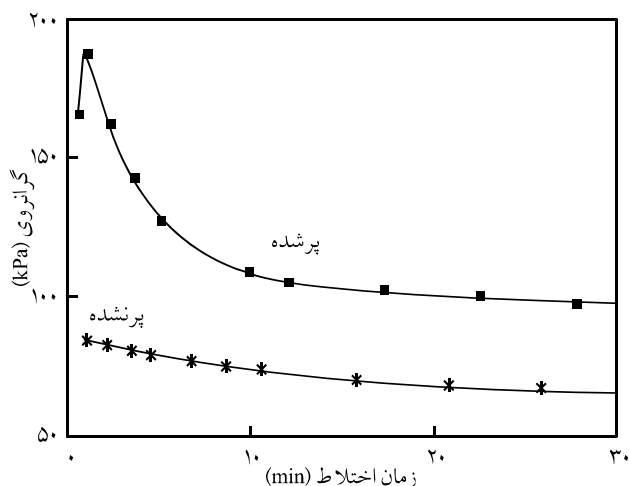
اثر شکست انبوه‌های دوده بر گرانروی مونی آمیزه لاستیکی نیاز به توضیح بیشتری دارد. در نگاه اول ممکن است به نظر برسد کاهش اندازه انبوه‌ها طی اختلاط باید علت کاهش گرانروی باشد، اما نشان داده شده است که اندازه ذره اثر کمی بر گرانروی دارد [۱۴]، به استثنای ذراتی که اندازه آنها کمتر از قطر حدود ۱ μm است که در این حالت هم گرانروی آمیزه با کاهش اندازه ذره افزایش می‌یابد [۱۵].

از طرف دیگر، نتایج آزمون‌های SEM دوده نشان داده است که ساختار دوده با اختلاط به طور قابل توجه تغییر نمی‌کند، Boostra و Medalia نیز دریافته‌اند که ساختار انواع مشابه دوده که با جذب روغن اندازه‌گیری می‌شود، تحت تاثیر فرایند اختلاط قرار نمی‌گیرد. بنابراین، کاهش گرانروی به دلیل شکست انبوه‌های اولیه دوده نیست.

اما آنها [۱۵] پیشنهاد کرده‌اند که شکست کلوخه‌ها از راه کاهش دادن کسر حجمی مؤثر پرکننده در آمیزه منجر به کاهش گرانروی مونی می‌شود. آنها اظهار کردند که کلوخه‌های پرکننده زنجیرهای لاستیک را به تله انداخته و این لاستیک به تله افتاده (trapped rubber) بخشی از پرکننده به شمار می‌آید. بنابراین، کسر حجمی مؤثر پرکننده و در نتیجه گرانروی آمیزه از حد انتظار بیشتر است.

جدول ۳ - مطالعه تغییر دور چرخنده بر رفتار رئولوژیکی و اکستروژن آمیزه رویه بایاس.

کد آمیزه	۰۰	۰۱	۰۲	۰۳	۰۴
شرایط اختلاط بنبوری در مرحله اصلی					
سرعت چرخنده (rpm)	۴۰	۴۵	۵۰	۵۵	۶۰
زمان کل چرخه (s)	۱۹۸	۱۸۱	۱۷۱	۱۶۴	۱۵۸
انرژی اختلاط (kWh)	۲۸/۵	۲۸/۴	۲۷/۴	۲۸/۶	۲۹/۶
دمای تخلیه (°C)	۱۵۵	۱۵۵	۱۵۵	۱۵۵	۱۵۵
خواص رئولوژیکی و مقدار پراکنش دوده آمیزه نهایی رویه بایاس					
گرانروی مونی	۶۸/۲	۶۷/۷	۶۴/۲	۶۳/۹	۶۳/۸
چگالی (g/cm ³)	۱/۰۹۶	۱/۰۹۶	۱/۰۹۶	۱/۰۹۷	۱/۰۹۷
مقدار پراکنش دوده (%)	۴	۴/۴	۴/۸	۴/۴	۳/۷
خواص آمیزه رویه بایاس در اکسترودر آزمایشگاهی					
وزن در متر	۴۹۳	۵۰۱	۵۰۱	۵۰۴	۴۹۷
درصد تورم	۳۶/۳	۳۷/۴	۳۷/۴	۳۷/۷	۳۶/۸



شکل ۱- اثر زمان اختلاط بر گرانروی مونی آمیزه SBR پرنشده و پر شده با ۳۰ قسمت وزنی دوده N330 [۱۳].

زنجیرهای پلیمری موجب افزایش رفتار کشسان مجموعه می‌شود. بنابراین، همان عواملی که برای گرانروی مونی مطرح شدند، مقدار شکست زنجیرهای پلیمری و پراکنش انبوهه‌های پرکننده بیشترین اثر را بر تورم پس از حدیده دارند. اما این که سهم هر یک از این دو عامل بر رفتار تورم پس از حدیده چه مقدار است، موضوعی است که در ادامه این پژوهش مطالعه شده است.

مطالعه تورم پس از حدیده در مرحله اول

نتایج ارائه شده در جدول ۲ نشان می‌دهد، تورم پس از حدیده آمیزه‌های M1-Test1 و M1-Test3 با یک دیگر برابر و از آمیزه M1-Test2 اندکی کمتر است. در حالی که این آمیزه‌ها اختلاف ۱۵ واحدی در گرانروی مونی نشان می‌دهند. اشاره شد، اختلاف زیاد گرانروی مونی آمیزه‌های Test1 و Test3 مربوط به افزایش دیرتر بخشی از دوده به چرخه اختلاط است و از آن جا که زمان اختلاط (و انرژی‌های اختلاط) دو آمیزه اختلاف ناچیزی دارند. بنابراین، زمان شکست زنجیرهای الاستومری یکسان و این ساز و کار نباید اثر زیادی بر گرانروی مونی در این مرحله داشته باشد. بنابراین، گرانروی زیاد به دلیل پراکنش ضعیف انبوهه‌های پرکننده است. از طرف دیگر، پراکنش ضعیف دوده به معنی حبس بیشتر زنجیرها و کاهش تعداد زنجیرهای آزاد است که باعث کاهش تورم پس از حدیده می‌شود. بنابراین انتظار می‌رود، آمیزه Test3 که دارای مقدار پراکنش دوده کمتری است، تورم پس از حدیده کمتری داشته باشد. در حالی که نتایج نشان می‌دهد این دو آمیزه تورم پس از حدیده یکسانی دارند، می‌توان نتیجه گرفت مقدار پراکنش پرکننده اثری بر تورم پس از حدیده نداشته است. بیشتر بودن تورم پس از حدیده

ویسکوز کمتری در مقایسه با Test2 و Test3 آزاد کرده و افزایش دمای آمیزه آهسته‌تر و زمان اختلاط (زمان شکست لاستیک و پراکنش انبوهه‌های پرکننده) افزایش می‌یابد. نتیجه آن، کاهش گرانروی مونی Test1 در مقایسه با دو آمیزه دیگر است.

برای آمیزه Test2 باید توجه کرد، با وجود گرانروی مونی زیاد آمیزه اصلی ۱، چون در مرحله اصلی دوم آمیزه مزبور، باقی مانده روغن به چرخه اختلاط افزوده می‌شود. بنابراین، تنش‌های برشی و سرعت تولید گرما کاهش و زمان اختلاط افزایش می‌یابد. افزایش زمان (= افزایش زمان شکست لاستیک و زمان پراکنش پرکننده) در کنار اثر فیزیکی روغن از راه افزایش لغزندگی زنجیرها روی یک دیگر باعث کاهش گرانروی مونی به مقداری کمتر از آمیزه ۳ شده است.

مطالعه تغییرات گرانروی مونی در مرحله نهایی

در این مرحله نیز زمان اختلاط آمیزه Test1 بیشتر از دو آمیزه دیگر است. زیرا، گرانروی مونی آمیزه اصلی ۲ این آمیزه از آمیزه‌های دیگر کمتر است. در نتیجه گرانروی مونی آمیزه نهایی کمتر از آمیزه‌های Test2 و Test3 است.

بدیهی است آمیزه Test1 که بیشترین زمان اختلاط کل (مجموع زمان اختلاط سه آمیزه) را دارد، کمترین گرانروی مونی را نیز دارد. در شکل ۱ اثر زمان اختلاط بر رفتار گرانروی مونی آمیزه SBR پر شده با دوده N330 و آمیزه SBR پرنشده نشان داده شده است [۱۳]. دو ساز و کار شکست زنجیرهای کائوچو و شکست کلوخه‌های پرکننده عامل اصلی کاهش گرانروی مونی با گذشت زمان هستند.

رفتار تورم پس از حدیده

بخشی از تنش برشی اعمال شده به آمیزه حین فرایند اختلاط صرف شکست زنجیرهای الاستومری و بخش دیگر صرف جدایش و پراکنش انبوهه پرکننده می‌شود. اشاره شد، شکست زنجیرهای پلیمری باعث کاهش گرانروی مونی آمیزه می‌شود. هم‌چنین، شکست انبوهه‌های پرکننده نیز باعث آزاد شدن زنجیرهای محبوس و کاهش گرانروی مونی آمیزه می‌شود.

به نظر می‌رسد هر چه طول زنجیرهای الاستومر بیشتر باشد، الاستومر نسبت به تغییر شکل عکس‌العمل بیشتری نشان داده و تنش‌های عمود تولید شده زیر کرنش بیشتر است. بنابراین، تورم پس از حدیده الاستومر برای زنجیرهای بلندتر بیشتر است. با بهبود پراکنش دوده و آزاد شدن زنجیرهای به دام افتاده انتظار می‌رود، تورم پس از حدیده افزایش یابد، زیرا زنجیرهای آزاد شده نیز در فرایند تولید تنش‌های عمود شرکت می‌کنند. هم‌چنین، پرکننده پراکنده شده در بین

پس اثر هیدرودینامیکی حذف می شود. در این مرحله نیز آمیزه ای که با کمترین گرانروی مونی وارد فرایند اختلاط شده زمان اختلاط بیشتری دارد. بنابراین، کمترین تورم پس از حدیده مربوط به آمیزه M2-Test1 است. به همین ترتیب با افزایش زمان اختلاط کل، تورم پس از حدیده کاهش یافته است. چنان چه ساز و کار لاستیک محبوس و مقدار پراکنش پرکننده ساز و کار حاکم باشد، در این حالت نیز، چون مقدار پراکنش دوده با افزایش زمان اختلاط بهبود می یابد، انتظار می رود که تورم پس از حدیده افزایش یابد که نتایج عکس این موضوع را نشان می دهد و تورم پس از حدیده با افزایش زمان اختلاط کاهش یافته است، به دلیل این که شکست زنجیرهای پلیمری بیشتر بوده است.

مطالعه تورم پس از حدیده در مرحله نهایی

در مرحله نهایی نیز مقادیر تورم پس از حدیده آمیزه ها اختلاف ناچیزی با یک دیگر دارند. با مقایسه نتایج تورم پس از حدیده آمیزه های نهایی با زمان کل اختلاط ارائه شده در جدول ۲ مشاهده می شود، آمیزه ۱ که بیشترین زمان اختلاط را داشته است، کمترین تورم پس از حدیده را

آمیزه Test2 در مقایسه با دو آمیزه دیگر نیز مربوط به کاهش مقدار روغن بوده و از سه جنبه قابل بررسی است:

۱- اثر هیدرودینامیکی [۸]، بدان معنی که کاهش مقدار روغن در آمیزه به معنی افزایش سهم الاستومر است، بنابراین زنجیرهای پلیمری بیشتری در فرایندهای تغییر شکل شرکت کرده و تورم پس از حدیده افزایش می یابد.

۲- کاهش روغن باعث کاهش زمان اختلاط و کاهش زمان شکست زنجیرهای الاستومر می شود. شرکت الاستومر با زنجیرهای بلندتر در فرایند برشی حین اکستروژن باعث تورم پس از حدیده بیشتر می شود.

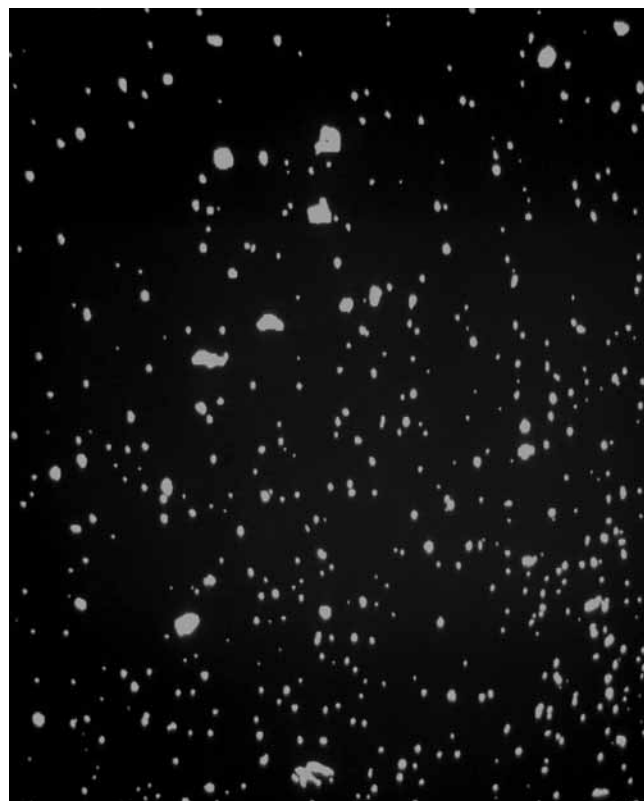
۳- کاهش مقدار روغن در آمیزه گرمای ویسکوز بیشتری حین اختلاط تولید می کند. افزایش دمای آمیزه باعث افزایش انعطاف پذیری زنجیرهای الاستومری و قابلیت بیشتر آنها در دفع تنش و مقاومت بیشتر در برابر شکست می شود.

مطالعه تورم پس از حدیده در مرحله اصلی دوم

چون در این مرحله در آمیزه Test2 باقی مانده روغن اضافه می شود،



(ب)



(الف)

شکل ۲ - تصاویر پراکنش پرکننده در آمیزه های نهایی با بزرگ نمایی $100\times$: (الف) Test1 با شاخص پراکنش ۶/۸، (ب) Test2 با شاخص پراکنش ۶/۷ و (ج) Test3 با شاخص پراکنش ۶/۸ (تغییر ترتیب اختلاط بر مقدار پراکنش پرکننده در آمیزه نهایی اثر اندکی داشته است).

است که اولاً سرعت برش با افزایش دور چرخنده افزایش یافته است و ثانیاً افزایش دور چرخنده باعث افزایش گرمای ویسکوز آمیزه شده و گرمای ویسکوز برهم کنش پرکننده - پرکننده را کاهش و پراکنش را اندکی بهبود می بخشد [۱۶، ۱۷]. از طرف دیگر، گرمای ویسکوز تولید شده باعث انعطاف پذیری بیشتر زنجیرهای الاستومر در برابر برش اعمال شده و شکست کمتر آنها می شود. این پدیده در کنار کاهش زمان اختلاط، افزایش جزئی در تورم پس از حدیده آمیزه ها را به دنبال دارد. منتهی این افزایش بسیار اندک است و در عمل با مصرف آمیزه های تولید شده در اکسترودر صنعتی، اختلاف اندکی در رفتار اکستروژن و نتایج وزن در متر رویه های تولید شده مشاهده شد.

می توان نتیجه گرفت تغییر دور چرخنده اثر قابل ملاحظه ای بر رفتار اکستروژن نداشته است و به کمک پارامتر تورم پس از حدیده نیز پیش بینی شده است.

میزان اعتماد به پارامتر گرانروی مونی برای پیش بینی رفتار اکستروژن

معمولاً در صنعت لاستیک از پارامتر گرانروی مونی برای کنترل رفتار اکستروژن آمیزه ها استفاده می شود، در حالی که نتایج این پژوهش نشان می دهد، این پارامتر به تنهایی برای پیش گویی رفتار اکستروژن پذیری کافی نیست. در فاز اول تجربی مشاهده شد، آمیزه های اصلی ۱ و ۲ با اختلاف ۱۵ تا ۲۰ واحد مونی، تنها اختلاف ۲ تا ۳ واحدی در تورم پس از حدیده به هنگام مصرف در اکسترودر آزمایشگاهی دارند. تجربه عملی در اکسترودر دوبلکس نشان داده است، این اختلاف ۲ تا ۳ واحدی در تورم پس از حدیده چندان اثری بر رفتار اکستروژن آمیزه ها ندارد. تجربه کسب شده در فاز دوم تجربی این پژوهش نیز تایید کننده این مطلب بود و آمیزه های نهایی ترد بایاس با اختلاف ۵ واحد مونی

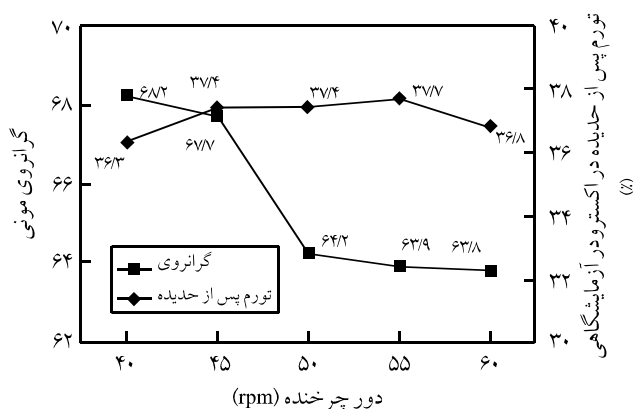
دارد. به همین ترتیب با افزایش زمان اختلاط کل، تورم پس از حدیده کاهش می یابد. با اندازه گیری مقدار پراکنش پرکننده ها در آمیزه نهایی به کمک دستگاه پراکنش سنج، مقادیر یکسان پراکنش پرکننده به دست آمد (جدول ۲). در دستگاه Dispargrader عدد ۱۰ برای بهترین پراکنش و صفر برای بدترین آن لحاظ می شود. برای هر سه آمیزه پراکنش حدود ۷ نشان داده است. نحوه پراکنش پرکننده در آمیزه های مزبور در شکل ۲ نشان داده شده است. مشابه حالت قبل آن چه که باعث تغییرات جزئی تورم پس از حدیده شده است، تغییر در میزان شکست زنجیرهای الاستومری است و آمیزه ای که کمترین زمان اختلاط کل را دارد، بیشترین تورم پس از حدیده را نیز دارد.

خلاصه نتایج فاز اول

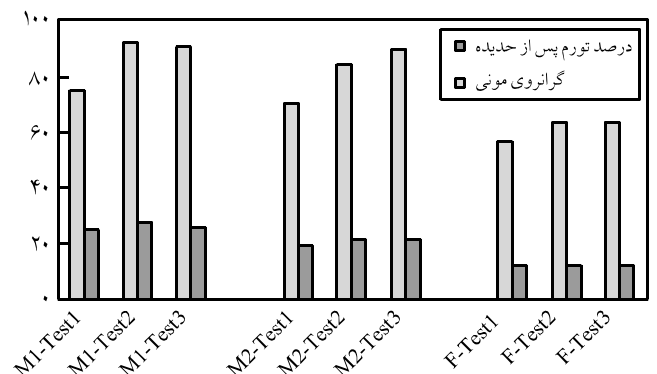
در شکل ۳ نتایج گرانروی مونی و تورم پس از حدیده در مراحل مختلف اختلاط جمع بندی شده است که نشان دهنده عدم حساسیت تورم پس از حدیده به تغییر شرایط اختلاط در مراحل مختلف است، در حالی که گرانروی مونی تغییرات مشخصی نشان می دهد.

نتایج فاز دوم، تغییر دور چرخنده مخلوط کن در آمیزه ترد بایاس

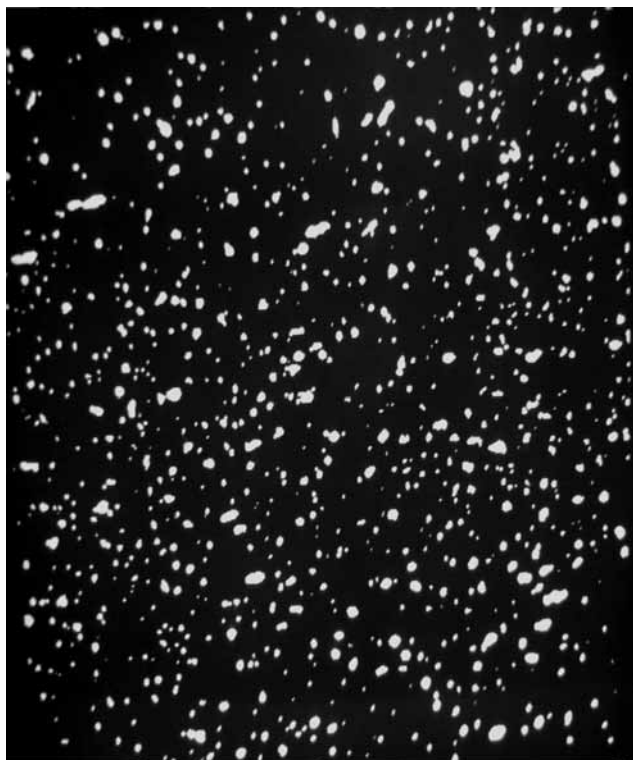
در شکل ۳ نحوه وابستگی پارامترهای گرانروی مونی و تورم پس از حدیده به تغییر دور چرخنده اختلاط نشان داده شده است. اطلاعات کامل شرایط اختلاط و خواص رئولوژیکی و مقدار پراکنش پرکننده در جدول ۳ گردآوری شده است. تغییر دور چرخنده به مقدار ۲۰ rpm اثر خود را در تغییر ۵ واحدی گرانروی مونی نشان داده است. در حالی که مقدار تورم پس از حدیده بدون تغییر باقی مانده است. با این که با افزایش دور چرخنده زمان اختلاط کاهش یافته است، ابتدا بهبودی جزئی در مقدار پراکنش پرکننده مشاهده می شود (شکل ۵) که به دلیل آن



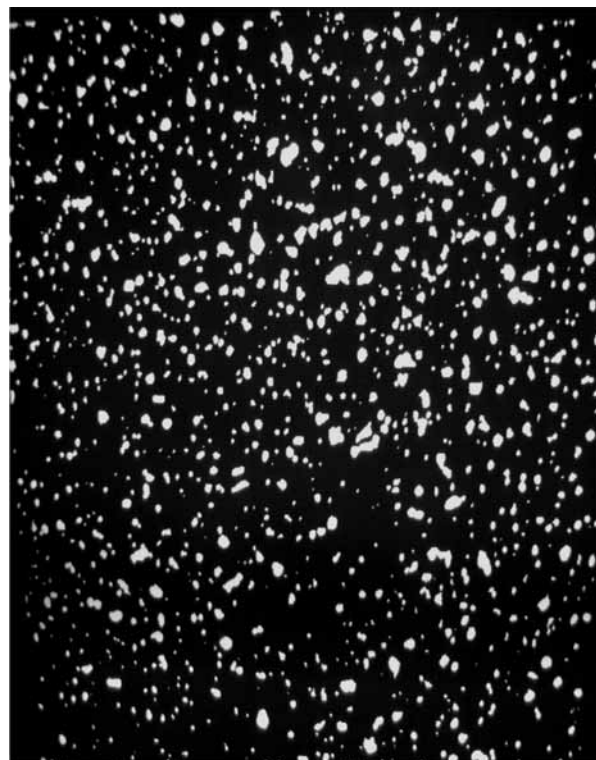
شکل ۴ - اثر دور چرخنده بنبوری بر خواص فرایندی آمیزه رویه بایاس باری.



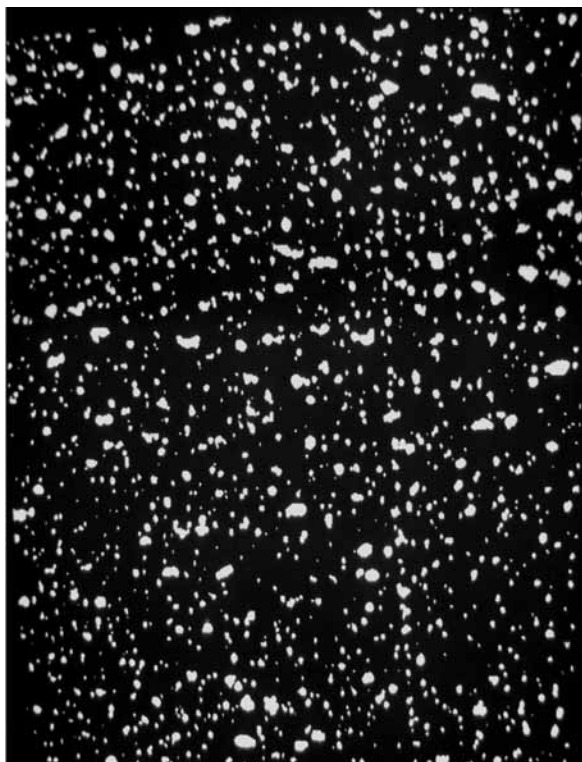
شکل ۳ - اثر تغییر ترتیب اختلاط مواد بر گرانروی مونی و تورم پس از حدیده آمیزه های لاستیکی رویه رادیال سواری در مراحل اصلی ۱، ۲ و نهایی.



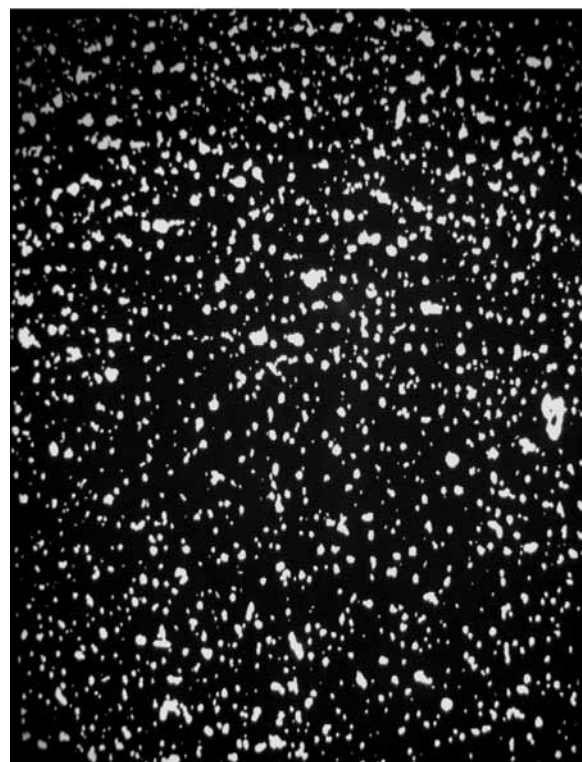
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۵ - تصاویر مقدار پراکنش پرکننده در آمیزه رویه باری بایاس در بزرگ نمایی $100\times$ با تغییر دور چرخنده: (الف) 40 rpm و شاخص پراکنش ۴، (ب) 50 rpm و شاخص پراکنش $4/8$ ، (ج) 55 rpm و شاخص پراکنش $4/4$ و (د) 60 rpm و شاخص پراکنش $3/7$.

کشسان و رفتار تورم پس از حدیده آمیزه در فرایند اکستروژن به شمار می‌آیند. نتایج به دست آمده از این پژوهش نشان داد که تغییر در ترتیب اختلاط مواد در اختلاط سه مرحله‌ای و نیز تغییر در سرعت برش اختلاط یعنی تغییر دور چرخنده بنوری، اثر اندکی بر رفتار اکستروژن آمیزه دارد. این کار با اندازه‌گیری تورم پس از حدیده آمیزه‌ها به کمک اکسترودر آزمایشگاهی و سپس مصرف آمیزه‌های نهایی در اکسترودر صنعتی مشخص شد. هرچند با تغییر شرایط گفته شده مقادیر گرانروی مونی آمیزه‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای تغییر کرد. اما، تغییر در مقادیر تورم پس از حدیده چندان قابل توجه نبود. به نظر می‌رسد علت این رفتار مقدار پراکنش انبوهه‌های پرکننده باشد که روی مقدار گرانروی مونی اثر زیادی دارد. در حالی که در فرایند اکستروژن به دلیل اعمال سرعت برش بیشتر این انبوهه‌ها شکسته می‌شود. از این رو، آن چه که بیشترین اثر را بر رفتار اکستروژن آمیزه‌ها دارد، طول زنجیرهای الاستومری و مقدار شکست این زنجیرها در فرایند اختلاط و نه مقدار پراکنش پرکننده است.

قدردانی

از مدیر محترم کارخانه و معاون محترم تحقیقات شرکت کویر تایر که امکان انجام این مطالعات را در مقیاس صنعتی فراهم کردند، نهایت تشکر و قدردانی می‌شود.

رفتار اکستروژن یکسانی در اکسترودر دوبلکس نشان دادند. با توجه به نتایج به دست آمده و بحث انجام شده مشخص است که علت این اختلاف را باید در مقدار اثر دو ساز و کار مقدار پراکنش پرکننده (لاستیک محبوس) و شکست کائوچو بر دو پارامتر گرانروی مونی و تورم پس از حدیده جست و جو کرد.

همان طور که اشاره شده هر دو ساز و کار بر مقدار گرانروی مونی اثر قابل توجه دارند، در حالی که تحلیل نتایج نشان داد، ساز و کار اول بر تورم پس از حدیده اثر کمتری دارد. به منظور مطالعه بیشتر این موضوع، سرعت برش اعمال شده به آمیزه‌ها در فرایند اکستروژن در اکسترودر آزمایشگاهی در دور ماریپیچ ۶۰ و مساحت قالب $2/42 \text{ cm}^2$ برای آمیزه‌های فاز اول محاسبه شد که در جدول ۴ ارائه شده است. سرعت برش اعمال شده به آمیزه در گرانروی سنج مونی برابر 1s^{-1} است. در این سرعت برش، امکان شکست شبکه‌های پرکننده میسر نیست. در حالی که پیش‌بینی می‌شود، سرعت برش اعمال شده به وسیله اکسترودر آزمایشگاهی (و نیز اکسترودر صنعتی) به اندازه‌ای است که باعث شکست شبکه‌های پرکننده می‌شود. بنابراین، با اختلاط و پراکنش انبوهه‌های پرکننده حین اکستروژن، اثر ساز و کار مقدار پراکنش پرکننده بر تورم پس از حدیده آمیزه خارج شده از دهانه اکسترودر لااقل در محدوده مورد مطالعه در این پژوهش کم‌رنگ شده است.

نتیجه‌گیری

معمولاً متغیرهای فرایند اختلاط به عنوان عوامل اثرگذار بر حافظه

مراجع

1. Schaal S. and Corn A.Y., The Rheology and Processability of Tire Compounds, *Rubber Chem. Technol.*, **78**, 225-239, 2000.
2. Tokita N., Laboratory Simulation of a Factory Extrusion Process by the Die Swell Tester, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 439-448, 1981.
3. Vlachoopoulos J. and Strutt D., *The Role of Rheology in Polymer Extrusion*, Elsevier, 2006 .
4. Pliskin J., Observation of Die Swell Behavior of Filled Elastomers Measured Automatically with a New Die Swell Tester, *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 1219-1233, 1973.
5. Putman J.B. and Putman M.C., Processability Testing for Viscoelastic Materials, *Tire Technology Int.* 00, 60, 2003.
6. Leblanc J., Factors Affecting the Extrudate Swell and Melt Fracture Phenomena of Rubber Compounds, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 905-929, 1981.
7. White J.L., Elastomer Rheology and Processing, *Rubber Chem. Technol.*, **42**, 257-331, 1969.
8. Monthey S., The Influence of Carbon Blacks on the Extrusion Operation for Hose Production, *Rubber World*, 38-42, 2000.
9. Wang M.J., Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates, *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 520-589, 1998.
10. Wang M.J., The Role of Filler Networking in Dynamic Properties of Filled Rubber, *Rubber Chem. Technol.*, **72**, 430-447,

- 1999.
11. Tokita N., Laboratory Simulation of a Factory Extrusion Process by the Die Swell Tester, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 439-448, 1981 .
12. Karrabi M., Ghoreyshi M.R., and Bakhshandeh G., Rheological Study of Tread Compound, Part I: Determination of Wall Slip Coefficient and Elastic Swell Using Capillary Rheometer, *Iranian Polym. J.*, **13**, 317-325, 2004.
13. Clark J. and Freakley P.K., Reduction in Viscosity of an SBR Compound Caused by Mastication and Disagglomeration During Mixing, *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 700-715, 1994.
14. Hiemenz, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York, Chap.2, 64-69, 1977.
15. Boonstra B.B. and Medalia A.I., *Rubber Age*, **92**, 892, 1963.
16. Cotton G.R., Mixing of Carbon Black with Rubber. 1-Measurement of Dispersion Rate by Changes in Mixing Torque, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 118-133, 1984.
17. Shiva M., Ahmadi M., and Yazdani R., Effect of Process Parameters of Mixing on Pysico-mechanical and Rheological Properties of Rubber Compound, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian Ed.)*, **21**, 225-234, 2008.