

On the Mechanism of Physical Effects of Reinforcing Fillers in the Vulcanization Kinetics of Styrene-Butadiene-Rubber

Seyed Mostaffa Hosseini and Mehdi Razzaghi-Kashani*

Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University,
P.O. Box: 14115-114, Tehran, Iran

Received: 2 July 2018, accepted: 25 November 2018

ABSTRACT

Hypothesis: It is demonstrated that silica and carbon black have inhibiting effect by the former and accelerating effect by the latter in the kinetics of sulfur vulcanization of rubber. It seems that in sulfur vulcanization reaction of rubber some kinetic phenomena are not systematically investigated. In this regard, due to the autocatalytic mechanism of vulcanization and the diffusional effect of its chains, it seems that immobilization of rubber chains as a result of the presence of reinforcing fillers has an essential role in changing the kinetics of sulfur vulcanization of rubber. This concept has not been explored in other researches.

Methods: Kinetics measurements were performed by means of an oscillating disc rheometer. The extent of filler/filler interactions was monitored by means of dynamic-mechanical and electrical conductivity tests for silica and carbon black filled compounds, respectively.

Findings: It was shown that the autocatalytic nature of the vulcanization remains unchanged regardless of the type and concentration of fillers. It was demonstrated that the vulcanization rate goes through a maximum as the loading of fillers rises, regardless of the type and surface chemistry of the fillers. Consequently, silica can also accelerate the vulcanization rate at low loading and decelerate it above a critical loading. Such critical loading exists for both silica and carbon-black, and it is related to the percolation threshold for filler network formation. Therefore, it is discussed that not only the filler surface chemistry, but also the physical phenomena originating from the filler/filler interactions can alter the vulcanization kinetics of rubbers. Such physical effect is attributed to the immobilization and lack of kinetic energy in the entrapped rubber chains which reduce the probability of reaction between the macro-radicals. Therefore, a single mechanism is introduced here to explain the effect of reinforcing fillers on the vulcanization kinetics of the filled rubber.

Keywords:

styrene-butadiene rubber,
vulcanization kinetics,
reinforcing filler,
system dynamics,
filler/filler interaction

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mehdi.razzaghi@modares.ac.ir

Please cite this article using:

Hosseini S.M. and Razzaghi-Kashani M., On the Mechanism of Physical Effects of Reinforcing Fillers in the Vulcanization Kinetics of Styrene-Butadiene-Rubber, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 447-460, 2019.

سازوکار آثار فیزیکی پرکننده‌های تقویت‌کننده بر سینتیک ولکانش لاستیک استیرن-بوتادیان

سید مصطفی حسینی، مهدی رزاقی کاشانی*

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی و یکم، شماره ۵،
صفحه ۴۶۰-۴۴۷، ۱۳۹۷
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2019.1613

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵

دریافت: ۱۳۹۷/۴/۱۱، پذیرش: ۱۳۹۷/۹/۴

چکیده

فرضیه: مطالعات پیشین حاکی از آن است که سیلیکا و دوده به ترتیب فقط اثر کندکنندگی و شتاب‌دهی بر سینتیک ولکانش گوگردی لاستیک‌ها دارند. این طور فرض شد که از بعضی پدیده‌های سینتیکی در مشاهدات گذشته به علت نبود مطالعات نظام‌مند در این زمینه غفلت شده است. در این راستا به علت ماهیت خودکاتالیزی ولکانش و اثر انرژی سینتیکی زنجیرها بر آن به نظر می‌رسد، پدیده کم‌حرکی زنجیرهای لاستیکی با وجود پرکننده‌های تقویت‌کننده نیز بتواند اثر مهمی بر تغییر سینتیک ولکانش گوگردی داشته باشد. این مفهوم تاکنون در مراجع به‌دقت بررسی نشده است. روش‌ها: در این پژوهش، مطالعات سینتیکی با روش رئومتر صفحه نوسانی انجام شد. مقدار برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده با روش‌های دینامیکی-مکانیکی و رسانایی‌سنجی الکتریکی به ترتیب برای آمیزه‌های پر شده با پرکننده‌های سیلیکا و دوده بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، ماهیت خودکاتالیزگری ولکانش با وجود پرکننده‌ها صرف‌نظر از نوع و غلظت آن ثابت ماند. نشان داده شد، سرعت ولکانش در اثر افزایش غلظت پرکننده صرف‌نظر از نوع و شیمی سطح پرکننده از نقطه بیشینه‌ای عبور می‌کند. بدین ترتیب، سیلیکا در بارگذاری‌های کم قابلیت شتاب‌دهی دارد و پس از نقطه بحرانی باعث کند شدن سرعت ولکانش می‌شود. نقطه بحرانی سینتیکی برای هر دو نوع پرکننده سیلیکا و دوده وجود دارد و تأیید شد، این نقطه منطبق بر آستانه نفوذ ذرات پرکننده است. این طور بحث شد که نه فقط شیمی سطح پرکننده، بلکه پدیده‌های فیزیکی ناشی از برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده قابلیت تغییر سینتیک ولکانش را دارند. این اثر فیزیکی به بی‌حرکی و نبود انرژی سینتیکی در زنجیرهای پلیمری محبوس در شبکه پرکننده‌ها ارتباط داده شد که احتمال واکنش میان درشت‌رادیکال‌ها را کاهش می‌دهد. بنابراین، پژوهش مزبور توانست سازوکار واحدی را برای توصیف اثر پرکننده‌های تقویت‌کننده بر سینتیک ولکانش ارائه دهد.

واژه‌های کلیدی

لاستیک استیرن-بوتادیان،
سینتیک ولکانش،
پرکننده تقویت‌کننده،
دینامیک سامانه،
برهم‌کنش پرکننده-پرکننده

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mehdi.razzaghi@modares.ac.ir

مقدمه

بررسی رفتار و سینتیک ولکانش در لاستیک‌ها به دلایل زیادی از جمله لزوم دستیابی به شبکه شیمیایی یکنواخت و درجه تبدیل قابل قبول در قطعات لاستیکی و نیز ولکانش هم‌زمان آمیزه‌های لاستیکی متفاوت از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. در این میان، یکی از عوامل اثرگذار بر سینتیک ولکانش لاستیک‌ها وجود پرکننده‌های تقویت‌کننده در سامانه است. دیدگاه‌های بسیاری در منابع بیان شده‌اند که پرکننده‌ها به‌طور عمده با دخالت شیمیایی گروه‌های سطحی آن‌ها قابلیت تغییر در سینتیک ولکانش لاستیک‌ها را دارند [۵-۱]. درباره ذرات دوده فرض بر این است که انواع دوده در آمیزه‌های لاستیکی واکنش‌های مربوط به ولکانش را در لاستیک‌های معمول و تقریباً در هر نوع سامانه ولکانشی سرعت می‌دهند [۱]. در صنعت معمولاً از سامانه‌های گوگردی استفاده می‌شود. اما، پدیده مشابهی در سامانه‌های پراکسیدی نیز مشاهده شده است [۲]. دلایل گوناگونی از لحاظ شیمی سطح برای شتاب‌دهندگی دوده بیان شده است، از جمله باز شدن حلقه گوگردی به‌وسیله گروه‌های سطحی دوده حتی در نبود شتاب‌دهنده‌ها، بهبود تجزیه شتاب‌دهنده‌ها به اجزای فعال به‌وسیله سطح دوده و دخالت گروه‌های سطحی شامل گوگرد در بعضی از انواع دوده در ولکانش است. بر این اساس پژوهشگران بیان کرده‌اند، با افزایش سطح ویژه دوده یا افزایش مقدار دوده، سرعت ولکانش به‌واسطه افزایش و وجود مؤثرتر گروه‌های سطحی آن افزایش می‌یابد [۲، ۱]. همچنین، برخی پژوهشگران دریافته‌اند، پرکننده‌های پایه کربنی به علت افزایش ضریب رسانندگی گرمایی آمیزه باعث شتاب‌دهی به سینتیک ولکانش در آمیزه‌های پر شده می‌شوند [۶].

از سوی دیگر به‌عنوان قانون کلی در مراجع بیان شده است، گروه‌های اسیدی سطح سیلیکا از راه دخالت شیمیایی با جذب سطحی شتاب‌دهنده‌های آمینی سامانه ولکانش گوگردی و غیرفعال کردن آن‌ها باعث کاهش سرعت ولکانش لاستیک و مقدار چگالی اتصالات عرضی نهایی می‌شوند. این مسئله را بارها پژوهشگران مختلف به‌عنوان دلیل کاهش سرعت و طولانی‌تر شدن زمان ولکانش آمیزه لاستیکی پر شده با سیلیکا بیان کرده‌اند [۷، ۴]. در این راستا، مطالعات انجام شده به‌کمک روش طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته نشان داده‌اند، مقدار اتصالات عرضی شیمیایی در آمیزه‌های پر شده با افزایش غلظت سیلیکا چه در حالت خالص [۴] و چه با وجود اصلاح‌کننده سطح سیلانی [۳] نسبت به آمیزه لاستیک خالص کاهش چشمگیری به‌ویژه در حالت بسیار پر شده دارد. همچنین، نتایج پژوهش‌های گوناگون بیانگر آن است که اصلاح‌کننده‌های آمینی موجود در نانوحاک‌رس اصلاح‌شده با آن از راه دخالت شیمیایی در

واکنش تشکیل اتصالات عرضی در لاستیک در کنار شتاب‌دهنده‌های آمینی موجود در سامانه ولکانش گوگردی سبب افزایش سرعت واکنش می‌شوند [۵].

با وجود مطالب پیش‌گفته، گروه پژوهشی رزاقی کاشانی [۸] برای اولین بار اثر افزایش غلظت نانوحاک‌رس با سه اصلاح‌کننده مختلف را بر سینتیک ولکانش آمیزه‌های لاستیک بیوتیل با جزئیات بیشتری بررسی کردند. نتایج آن‌ها برخلاف پژوهشگران پیشین نشان داد، در نمونه‌های با پراکنش بهتر نانوذرات خاک‌رس، هم‌زمان با ایجاد شبکه سه‌بعدی ذرات در لاستیک ماتریس زمان ولکانش افزایش می‌یابد. آن‌ها علت این موضوع را غالب شدن شبکه نانوذرات خاک‌رس در نمونه‌ها و در نتیجه حبس شدن لاستیک و کاهش نفوذ عوامل فعال ولکانشی در سامانه و دسترسی کمتر اتصالات دوگانه فعال لاستیک با مواد ولکانشی بیان کردند. Wu و همکاران [۹] در بررسی سینتیک ولکانش آمیزه‌های لاستیک طبیعی پر شده با گرافن، نتایج گفته شده درباره کاهش سرعت ولکانش آمیزه‌های پر شده با غلظت زیاد گرافن را تأیید کردند. همچنین، برخلاف نتایج موجود در زمینه سینتیک ولکانش لاستیک‌های پر شده با سیلیکا، گروه پژوهشی رزاقی کاشانی [۱۰] با بررسی‌های نظام‌مند نشان دادند، سیلیکا در بارگذاری‌های کمتر از تشکیل شبکه ذرات سیلیکا در ماتریس لاستیک، قابلیت شتاب‌دهندگی سینتیک ولکانش گوگردی را دارد. بنابراین، نتایج آن‌ها به این فرضیه منجر شد که اثر کاهنده سیلیکا بر سرعت ولکانش در غلظت‌های زیاد سیلیکا (که به‌طور عمده در بررسی مراجع قبل تمرکز بر این غلظت‌هاست) به علت حبس و بی‌تحرك شدن زنجیرهای لاستیک در شبکه سیلیکا (به صورت لاستیک مقید) و کاهش انرژی سینتیکی این زنجیرها برای شرکت در ولکانش هم‌دماست. در این راستا، با دادن انرژی گرمایی زیادتر در دماهای بیشتر در مرحله فراولکانش [۱۱] یا در حالت ولکانش ناهم‌دما [۱۱، ۱۰] لاستیک‌های بی‌تحرك در سامانه، انرژی لازم برای ادامه ولکانش در دماهای بیشتر به‌دست می‌آید و واکنش نسبت به حالت هم‌دما پیشرفت بیشتری می‌یابد. همچنین آن‌ها این فرضیه را درباره سامانه ولکانش پراکسیدی لاستیک پر شده با سیلیکا تأیید کردند [۱۱]. این موضوع را تاکنون پژوهشگران مختلف در سامانه‌های لاستیکی پر شده با سیلیکا تأیید کرده‌اند [۱۴-۱۲]. همچنین حقیقی و همکاران [۱۵] آثار فیزیکی پرکننده‌های تقویت‌کننده بر واکنش تخریب گرمایی را مطرح کردند. در بررسی تخریب گرمایی پلی‌اتیلن‌دی‌سولفید پر شده با گرافیت اکسید انبساط‌یافته، دو مرحله تخریب مجزا مشاهده شد. آن‌ها مرحله اول تخریب در دماهای کم را به تخریب پلیمر توده و وجود مرحله دوم در دماهای بیشتر را ناشی از تخریب پلیمر کم‌تحرك اطراف

پرکننده بیان کردند.

برهم‌کنش قوی‌تر و اثر آن بر خواص مکانیکی و دینامیکی لاستیک ولکانیده منجر شود.

بدین ترتیب به‌نظر می‌رسد، از برخی پدیده‌های مرتبط با سینتیک ولکانش لاستیک‌ها در مراجع به علت نبود مطالعات نظام‌مند در این زمینه غفلت شده است. در این راستا، به علت ماهیت خودکاتالیزی سینتیک ولکانش و آثار نفوذی اجزای واکنش بر این نوع سازوکار به‌نظر می‌رسد، پدیده کم‌حرکی زنجیرهای لاستیکی با وجود پرکننده‌های تقویت‌کننده بتواند اثر مهمی بر تغییر سینتیک ولکانش داشته باشد که این مطلب تاکنون بررسی نشده است. در این راستا به‌طور عمده به دلیل محدودبودن مطالعات سینتیک ولکانش به محدوده بارگذاری‌های بسیار پرشده برای سیلیکا، محدوده کم تا متوسط پرشده در آمیزه‌های پرشده با دوده یا معطوف‌بودن به دوده‌های میکرومتری، به ترتیب فقط اثر کاهش یا افزایش سرعت ولکانش برای سیلیکا و دوده مشاهده شده است. بدین ترتیب به دلیل مشاهدات متفاوت، دلایل متفاوتی ناشی از شیمی سطح پرکننده‌ها بر سینتیک ولکانش مطرح شده است. با وجود این، یکی از مسائل مهمی که تاکنون در سامانه‌های لاستیکی تقویت‌شده با پرکننده‌های فعال به آن توجه نشده، بررسی دقیق رشد شبکه شیمیایی ناشی از اتصالات عرضی با وجود پرکننده و آثار فیزیکی پرکننده و شبکه حاصل از آن طی فرایند انباشتگی ذرات پرکننده در دمای زیاد بر ولکانش است [۱۰، ۱۱، ۱۶]. مطالعات لاستیک مقید در سامانه‌های لاستیکی پرشده نشان می‌دهد، به دلیل تشکیل شبکه پرکننده، بخش بزرگی از لاستیک حتی تا دمایی بیش از دمای معمول ولکانش گوگردی بی‌حرک است [۱۷]. هدف اصلی این پژوهش بررسی دقیق سازوکار آثار فیزیکی پرکننده‌های تقویت‌کننده و برهم‌کنش‌های ناشی از آن‌ها در سامانه‌های لاستیکی و به‌ویژه تشکیل شبکه فیزیکی پرکننده بر سینتیک ولکانش آمیزه‌های لاستیکی است. نتیجه این بررسی می‌تواند به پیش‌بینی دقیق‌تر سینتیک ولکانش و ارائه سازوکار واحد و دقیق‌تری در این زمینه به‌ویژه درباره نانوکامپوزیت‌های لاستیک دارای ذرات با

جدول ۱- سامانه‌های طراحی شده برای ساخت آمیزه‌ها (مقادیر برحسب phr هستند).

Table 1. Recipe for the compounds (the values are in phr).

Compound code	SBR	Carbon-black	Silica	Modifier	6PPD ^a	Zinc oxide	TBBS ^b	Sulfur
SBR		-	-	-				
SBR/SiO ₂		-	2-60	-				
SBR/TESPT-SiO ₂	100	-	2-60	Varied	1	0.5	3	2.5
SBR/N220		5-60	-	-				
SBR/N550		5-60	-	-				

(a) 6PPD: n-(1,3-dimethylbutyl)-n'-phenyl-p-phenylenediamine

(b) TBBS: n-tert-butyl-2-benzothiazolesulfenamide

دستگاه‌ها و روش‌ها

منطق طراحی و ساخت کامپوزیت‌ها

رویکرد مهم در طراحی آمیزه‌ها تغییر هوشمندانه در برهم‌کنش‌های فیزیکی در سامانه لاستیکی پر شده بود، تا بدین ترتیب بتوان تنها اثر فیزیکی برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده را بر سینتیک ولکانش به‌درستی تبیین کرد. بدین منظور در سامانه‌های پر شده با سیلیکا از عامل اصلاح سطح سیلانی برای تغییر فصل مشترک لاستیک و سیلیکا و در پی آن برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده استفاده شد [۱۶، ۱۹]. از آنجا که ذرات دوده از راه شیمی سطح، ساختار، اندازه و سطح ویژه ذرات، قابلیت تغییر در برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده را دارند [۲۰]، بدین علت در آمیزه‌های پر شده با دوده به دلیل اجتناب از تداخل آثار بیان‌شده از دوده‌هایی با مشخصه‌های مشابه اما با تفاوت محسوس در سطح ویژه استفاده شد.

آمیزه‌ها با روش اختلاط مذاب طی دو مرحله تهیه شدند. در مرحله اول، لاستیک و سیلیکا (خشک‌شده به مدت ۴۸ h درون گرم‌خانه با دمای 110°C) داخل مخلوط‌کن داخلی مدل W50ETH ساخت شرکت Brabender در دمای شروع 30°C با سرعت ۵۰ rpm مخلوط شدند. سپس در مرحله دوم، سامانه ولکانشی روی مخلوط‌کن دوغلتکی مدل PM2000 ساخت شرکت Brabender در دمای 50°C با نسبت اصطکاک ۱:۱/۲ به مخلوط اضافه شد. هر دو مرحله اختلاط برای آمیزه‌های دارای دوده در مخلوط‌کن دوغلتکی با شرایط بیان‌شده انجام شد.

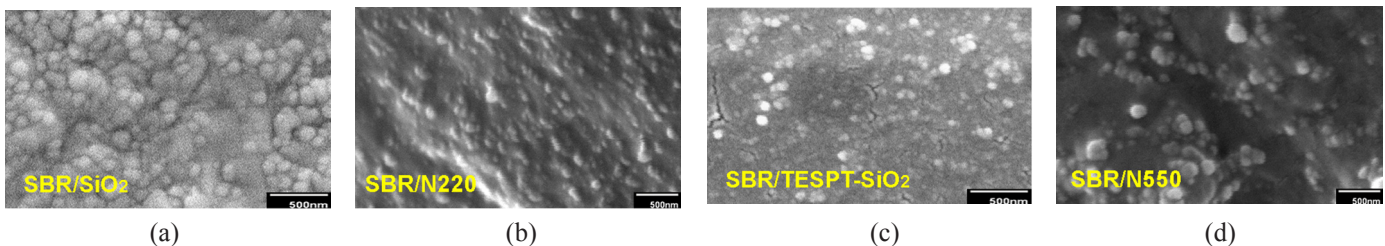
مطالعات سینتیکی فرایند ولکانش با استفاده از رئومتر صفحه نوسانی مدل GT-7070-S2 ساخت شرکت Gotech در دمای 160°C و بسامد $1/66\text{ Hz}$ بررسی شد. پراکنش پرکننده در آمیزه‌های لاستیکی ولکانیده با میکروسکوپ الکترونی پوششی مدل XL 30 ساخت شرکت Philips بررسی شد. بدین منظور، ابتدا نمونه‌ها درون نیتروژن مایع شکسته و سپس سطح شکست نمونه‌ها با لایه‌ای از طلا پوشش داده شد. برای ارزیابی برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده در سامانه‌های سیلیکایی به کمک روش بررسی رفتار گرانروکشسانی غیرخطی

آمیزه‌های ولکانش‌یافته با روبش کرنش در بسامد ثابت $1/67\text{ Hz}$ ، دستگاه تحلیل فرایند لاستیک مدل RPA 2000 ساخت شرکت Alpha Technology به‌کار گرفته شد. همچنین، در سامانه‌های پر شده با دوده این هدف با تعیین رسانندگی الکتریکی آمیزه‌ها با دستگاه LCR meter مدل 8101G ساخت شرکت GW INSTRON در بازه بسامدی $10^6 - 20\text{ Hz}$ در دمای محیط با استفاده از هندسه خازنی طبق استاندارد ASTM D257 به‌دست آمد.

نتایج و بحث

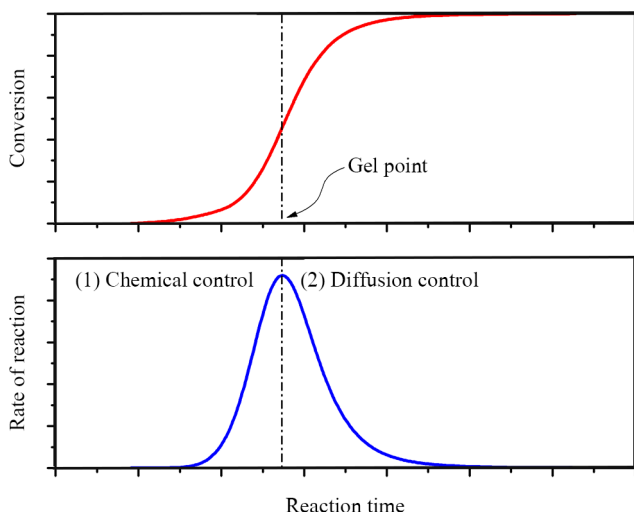
بررسی پراکنش ذرات پرکننده در ماتریس لاستیکی

برای بررسی وضعیت اختلاط و مشاهده اثر اصلاح سطح سیلیکا و سطح ویژه دوده، از تصاویر سطح شکست دو نمونه دارای کسر حجمی برابر سیلیکا با و بدون اصلاح سطح و دو نمونه دارای کسر حجمی برابر دوده با سطح ویژه متفاوت استفاده شد. در اینجا هدف مقایسه پراکنش دوده و سیلیکا یا اثر مقدار پرکننده بر پراکنش نبوده است. شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی از سطح شکست آمیزه‌های دارای ۴۰ phr سیلیکا و ۷۰ phr دوده در بزرگ‌نمایی ۶۰ kX را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اندازه کلوخه‌ها در آمیزه‌های دارای سیلیکای اصلاح‌نشده به مراتب بزرگ‌تر از آمیزه دارای سیلیکای اصلاح‌شده است. اندازه ریزتر خوشه‌ها در نمونه اصلاح‌شده به‌خوبی اثر تغییر فاز میانی در کاهش برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده ناشی از گروه‌های قطبی هیدروکسیل سطح، افزایش تمایل ترمودینامیکی پرکننده-پلیمر و پراکنش بهتر سیلیکا در ماتریس لاستیکی و دست‌یابی به پراکنش نانومتری را نشان می‌دهد [۱۶، ۲۱، ۲۲]. در نمونه‌های پر شده با دوده همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، هر دو نمونه دارای پراکنش مناسبی هستند. همچنین با نرم‌افزار بررسی تصاویر، اندازه متوسط خوشه‌های دوده در نمونه پر شده با N220 حدود ۸۰-۷۰ nm و در نمونه پر شده با N550 حدود ۱۲۰-۱۱۰ nm معین شد.



شکل ۱- ریزنگارهای SEM پراکنش کلوخه‌های پرکننده در آمیزه‌های پر شده با ۴۰ phr سیلیکا و ۷۰ phr دوده در بزرگ‌نمایی ۶۰ kX.

Fig. 1. SEM micrographs of filler aggregates dispersion in 40 phr silica and 70 phr carbon-black filled compounds at 60 kX magnification.



شکل ۲- منحنی‌های معمول تغییرات درجه پیشرفت و سرعت واکنش در سینتیک ولکانش لاستیک‌ها.

Fig. 2. The regular curves of conversion and rate of reaction in the kinetics of rubber vulcanization.

در نظر گرفتن دو مرحله مهم به نظر می‌رسد، بتواند کمک بزرگی در تحلیل بهتر نتایج داشته باشد.

مشخصه‌های زمانی مهم ولکانش آمیزه‌های پر شده با سیلیکا در **جدول ۲** خلاصه شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، با افزودن ذرات سیلیکا به ماتریس لاستیکی مشخصه زمانی برشتگی (t_{S_2}) پیوسته کاهش می‌یابد. در حالی که زمان پایان ولکانش (t_{C100}) با افزایش سیلیکا، ابتدا کاهش یافته، از نقطه‌ای کمینه گذشته و سپس با افزودن بیشتر ذرات سیلیکا افزایش می‌یابد. این رویدادها در سامانه پر شده با سیلیکای اصلاح شده نیز روی می‌دهد. اما، شدت کاهش و افزایش t_{C100} نسبت به سیلیکای خالص کمتر شده است.

سینتیک ولکانش آمیزه‌ها

در ناحیه ولکانش لاستیک‌ها معمولاً منحنی گشکل مشاهده می‌شود (شکل ۲)، که نشانگر سینتیک خودکاتالیری است. در سینتیک خودکاتالیری حداقل یکی از واکنشگرها در میان محصولات ایجاد شده یا یکی از محصولات قابلیت شتاب‌دهندگی دارد. در کل این مهم باعث افزایش اولیه هرچه بیشتر و غیرخطی شدن سرعت واکنش می‌شود. بدین ترتیب، حداکثر سرعت واکنش در درجه تبدیل بیشتر از صفر رخ می‌دهد (شکل ۲) [۲۳-۲۵]. سینتیک خودکاتالیری در سامانه‌های کوچک مولکول مانند آبکافت استرها با وجود اسید و نیز در سامانه‌های بزرگ مولکول نظیر واکنش پخت رزین‌های گرماسخت و ولکانش لاستیک‌ها مشاهده می‌شود. علت وجود نقطه بیشینه سرعت در کوچک مولکول‌ها به مصرف و کاهش یکی از اجزای اصلی واکنش نسبت داده می‌شود [۲۴، ۲۵]. در حالی که در بزرگ مولکول‌ها سازوکارهای نفوذی مؤثر هستند. Kamal و Sourour [۲۶] وجود این نقطه بیشینه در منحنی سرعت پخت رزین پرنشده را به تغییر سینتیک واکنش از کنترل شیمیایی به کنترل نفوذی و سخت شدن نفوذ مواد پختی در سامانه بیان کردند. Ding و Leonov [۲۷] این نقطه بیشینه را در منحنی سرعت ولکانش لاستیک حدود نقطه ژل بیان کردند. از آنجا که تشکیل اتصالات عرضی شیمیایی در ولکانش لاستیک‌ها، به‌طور عمده تحت تأثیر واکنش مراکز فعال درشت مولکول‌ها قرار دارد، پدیده ژل می‌تواند با کاهش چشمگیر تحرک مولکولی در سامانه نقش پررنگی در کاهش سینتیک ولکانش و کاهش درجه پیشرفت واکنش داشته باشد [۱۰، ۱۱]. حسینی و رزاقی کاشانی [۱۱] نشان دادند، با ادامه فرایند گرمادهی در مرحله فراولکانش یا در فرایند ولکانش ناهم‌دما [۱۰، ۱۱] این سد انرژی بی‌تحرکی شکسته و ولکانش لاستیک‌ها نسبت به حالت هم‌دما پیشرفت بیشتری می‌یابد. از این‌رو، بررسی سینتیک ولکانش با جدول ۲- مشخصات زمانی ولکانش برای آمیزه‌های پر شده با سیلیکا.

Table 2. Vulcanization characteristics times for the silica filled compounds.

Silica loading (phr)	Pristine silica filled compounds			Modified silica filled compounds		
	t_{S_2} (min)	t_{Gel} (min)	t_{C100} (min)	t_{S_2} (min)	t_{Gel} (min)	t_{C100} (min)
0	9.18	11.23	13.13	9.18	11.23	13.13
2	7.43	9.57	10.75	8.95	11.00	13.35
5	4.58	6.27	7.20	7.02	10.42	17.71
10	4.07	5.92	6.88	6.08	8.17	9.47
20	3.83	5.07	8.20	5.47	7.63	10.05
40	3.48	4.92	10.18	4.48	6.48	10.03
60	2.83	4.32	40.32	3.55	5.38	13.50

بسیاری از مطالعات پیشین، ذرات دوده به سبب ماهیت شیمیایی سطح آن‌ها [۱،۲] یا به علت ضریب رسانندگی گرمایی بیشتر آن‌ها [۶] باعث افزایش سرعت ولکانش می‌شوند و انتظار افزایش بیشتر سرعت با افزایش سطح ویژه دوده وجود دارد. در حالی که نتایج این پژوهش نشان می‌دهد، افزایش بیشتر بارگذاری دوده، بیشتر از غلظت بحرانی سبب کاهش سینتیک ولکانش می‌شود. افزون بر این، افزایش سطح دوده در محدوده زیاد بارگذاری دوده N220 سبب کاهش بیشتر سینتیک ولکانش نسبت به دوده N550 می‌شود. این مسئله نیز می‌تواند به علت ضعف مراجع موجود در زمینه بررسی نظام‌مند اثر دوده بر سینتیک ولکانش باشد.

بنابراین با توجه به نتایج سینتیکی مشابه در زمینه سیلیکا و دوده احتمالاً سازوکار مهم‌تر و یکسانی در مقایسه با جنبه‌های شیمیایی سطح پرکننده برای تبیین نتایج باید وجود داشته باشد. بدین منظور توجه دقیق‌تر به دو مرحله مهم سینتیکی ولکانش شاید جواب بهتری برای این مسئله داشته باشد. همان‌طور که در جدول‌های ۲ و ۳ مشاهده می‌شود، زمان‌های ژل (t_{Gel}) با افزودن پرکننده‌های سیلیکا یا دوده همواره کاهش می‌یابد. همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود، زمان ژل شدن نقطه تغییر سینتیک ولکانش از مرحله کنترل شیمیایی به کنترل نفوذی است. از جدول‌های ۲ و ۳ نیز استنباط می‌شود، افزودن پرکننده همواره باعث تسریع ولکانش در مرحله کنترل شیمیایی می‌شود. با وجود این، وقوع زود هنگام فرایند ژل شدن در اثر وجود پرکننده سبب ایجاد محدودیت تحرک زنجیرها در سامانه‌های پر شده می‌شود. بدین ترتیب باعث طولانی‌تر شدن ولکانش در مرحله کنترل نفوذی به‌ویژه در آمیزه‌های بسیار پر شده می‌شود و از این راه کاهش کلی در سینتیک ولکانش را به دنبال دارد. از این رو، هر چه برهم‌کنش پرکننده-پرکننده در

همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، با افزودن مقدار کم ذرات سیلیکا به لاستیک ماتریس زمان واکنش همواره کوتاه‌تر می‌شود و واکنش شتاب می‌یابد. در حالی که افزودن بیشتر ذرات سیلیکا زمان ولکانش را طولانی‌تر کرده و سینتیک واکنش را با کندی رویه‌رو می‌کند. طبق گزارش‌های موجود در مراجع [۷،۲۸]، اگر تنها ماهیت شیمیایی سطح پرکننده عامل مؤثر بر سینتیک ولکانش باشد، باید سینتیک ولکانش همواره با افزودن سیلیکا کاهش یابد و پدیده افزایش سرعت در بارگذاری‌های کم سیلیکا مشاهده نشود. نکته مهم این است که تاکنون در مراجع مطالعه نظام‌مندی در محدوده گسترده‌ای از غلظت سیلیکا درباره سازوکار اثر سیلیکا بر سینتیک ولکانش لاستیک‌ها انجام نشده و عمده مطالعات بر غلظت‌های زیاد سیلیکا که جنبه صنعتی دارند، متمرکز بوده است و نتیجه آن کاهش سرعت واکنش بود.

برای بررسی هرچه بیشتر پدیده مزبور، فرضیه اثر فیزیکی پرکننده‌ها بر سینتیک ولکانش لاستیک‌ها به کمک دو دوده با اختلاف اندازه محسوس سطح ویژه به‌عنوان پرکننده تقویت‌کننده دیگر نیز ارزیابی شد. مشخصه‌های زمانی مهم ولکانش برای آمیزه‌های پر شده با دوده در **جدول ۳** خلاصه شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، مشابه آمیزه‌های پر شده با سیلیکا زمان برشتگی همواره با افزودن دوده کاهش یافته، در حالی که زمان پایان ولکانش ابتدا کاهش یافته، از نقطه کمینه عبور کرده و سپس افزایش یافته است. نقطه کمینه زمان پایان ولکانش و تغییر سینتیک در آمیزه‌های پر شده با دوده N220 در بارگذاری ۳۰ phr اتفاق افتاد، در حالی که برای دوده N550 این نقطه تا غلظت ۵۰ phr به تعویق افتاد. در هر دو نوع دوده، این نقطه تغییر سینتیک بیشتر از سیلیکا (۱۰ phr) است. طبق گزارش

جدول ۳- مشخصات زمانی ولکانش آمیزه‌های پر شده با دوده.

Table 3. Vulcanization characteristics times for the carbon-black filled compounds.

Carbon-black loading (phr)	N220 filled compounds			N550 filled compounds		
	t_{S_2} (min)	t_{Gel} (min)	t_{C100} (min)	t_{S_2} (min)	t_{Gel} (min)	t_{C100} (min)
0	9.18	11.23	13.13	9.18	11.23	13.13
5	7.15	8.98	10.45	7.60	9.57	11.40
10	6.03	7.83	9.22	6.58	8.53	10.23
20	5.03	6.72	7.77	5.23	6.98	8.28
30	4.40	6.03	7.37	4.58	6.38	7.73
40	3.85	5.53	8.60	3.90	5.52	7.10
50	3.63	5.28	9.12	3.63	5.13	6.63
60	3.27	5.05	10.10	3.30	4.70	7.52

$$\alpha = \frac{M_t - M_0}{M_{\max} - M_0} \quad (1)$$

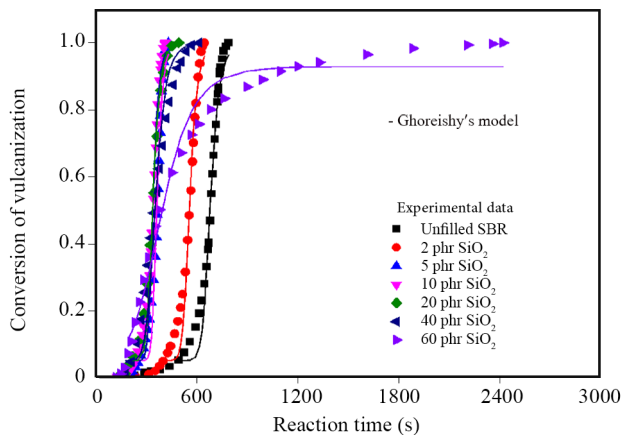
برای فهم عمیق‌تر سینتیک ولکانش از برازش داده‌های مزبور با مدل تجربی قریشی [۳۲،۳۳] طبق معادله (۲) استفاده شد:

$$\alpha = \frac{\alpha_0 - b}{1 + \left(\frac{t - t_i}{k}\right)^n} + b \quad (2)$$

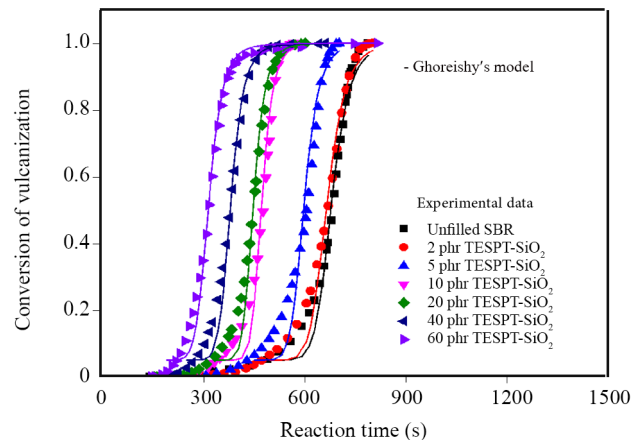
در این معادله، t_i زمان تأخیر و α_0 و b به ترتیب درجه پیشرفت ولکانش برای مراحل ابتدایی و انتهایی واکنش هستند. زمان تأخیر در صنایع لاستیکی به‌طور عمده زمان رسیدن به درجه پیشرفت ۵٪ در نظر گرفته می‌شود. از این رو، در $t = t_i$ و α_0 برابر ۰/۰۵، مقدار b باید برابر ۱ در نظر گرفته شود. اما، بازگذاشتن این مقدار به لحاظ عددی به بهبود انطباق مدل با نتایج تجربی کمک می‌کند. در معادله (۲)، k معکوس ثابت سرعت واکنش و n درجه واکنش است. نتایج حاصل از محاسبات درجه پیشرفت واکنش و برازش داده‌های تجربی با مدل قریشی در شکل‌های ۳ و ۴ و نیز ثابت‌های محاسبه‌شده از برازش غیرخطی در جدول‌های ۴ و ۵ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مدل قریشی انطباق مطلوبی با داده‌های تجربی دارد. با توجه به جدول‌های ۴ و ۵ می‌توان دریافت، با بارگذاری سیلیکا یا دوده درجه واکنش تقریباً بدون تغییر محسوس، ثابت باقی می‌ماند. ثابت ماندن درجه واکنش نشان می‌دهد، ماهیت و سازوکار واکنش جدا از نوع و غلظت پرکننده همواره ثابت و دست‌نخورده باقی‌مانده است. با وجود این، مقدار معکوس ثابت سرعت واکنش (k) که نشانگر سرعت واکنش است، با افزودن پرکننده‌ها ابتدا کاهش یافت، از نقطه‌ای کمینه گذشت و

سامانه‌های بسیار پرشده (سیلیکای خالص نسبت سیلیکای اصلاح‌شده یا دوده N220 نسبت دوده N550) افزایش یابد، گرانبوی سامانه بیشتر می‌شود و فرایند ژل زودتر بروز می‌کند. در پی آن، تحرک زنجیرها در سامانه کاهش بیشتری یافته و در نتیجه آن سینتیک کندتری حاصل شده است. همچنین، در این میان از نقش پدیده انباشتگی (floculation) و تشکیل شبکه ذرات پرکننده در دمای زیاد ولکانش در ماتریس لاستیکی بر ایجاد محدودیت‌های بیان‌شده نباید غافل شد [۳۱-۲۹،۴]. نشان داده شده است، فرایند اصلاح سطح در سیلیکا [۳۰،۲۰،۱۹] و همچنین کاهش سطح ویژه در دوده [۳۱،۳۰،۲۰] سبب کاهش برهم‌کنش‌های پلیمر-پرکننده می‌شود. همان‌طور که در جدول‌های ۲ و ۳ مشاهده می‌شود، با کاهش برهم‌کنش پلیمر-پرکننده مرحله کنترل شیمیایی طولانی‌تر می‌شود و سرعت کمتری دارد. در حالی که کاهش این برهم‌کنش‌ها سبب کاهش زمان کنترل نفوذی و در پی آن زمان کلی واکنش در آمیزه‌های بسیار پرشده نسبت به موارد مشابه می‌شود. بدین ترتیب، نتایج فوق به‌خوبی نقش برهم‌کنش‌های فیزیکی پلیمر-پرکننده و پرکننده-پرکننده بر سامانه ولکانشی را نشان می‌دهد. برای بررسی و تبیین بهتر موضوع در ادامه سینتیک ولکانش به‌طور دقیق‌تر و با استفاده از مدل بررسی می‌شود.

برای مطالعه سینتیک، ابتدا درجه پیشرفت واکنش طبق معادله (۱) و از نرمال کردن اختلاف گشتاور لحظه‌ای (M_t) با مقدار گشتاور کمینه (M_0) به اختلاف گشتاور کمینه با گشتاور بیشینه (M_{\max}) برای هر آمیزه محاسبه شد. مبنای این معادله بر پایه این فرض استوار است که مقدار افزایش گشتاور حین ولکانش متناسب با درجه پیشرفت چگالی اتصالات عرضی است:



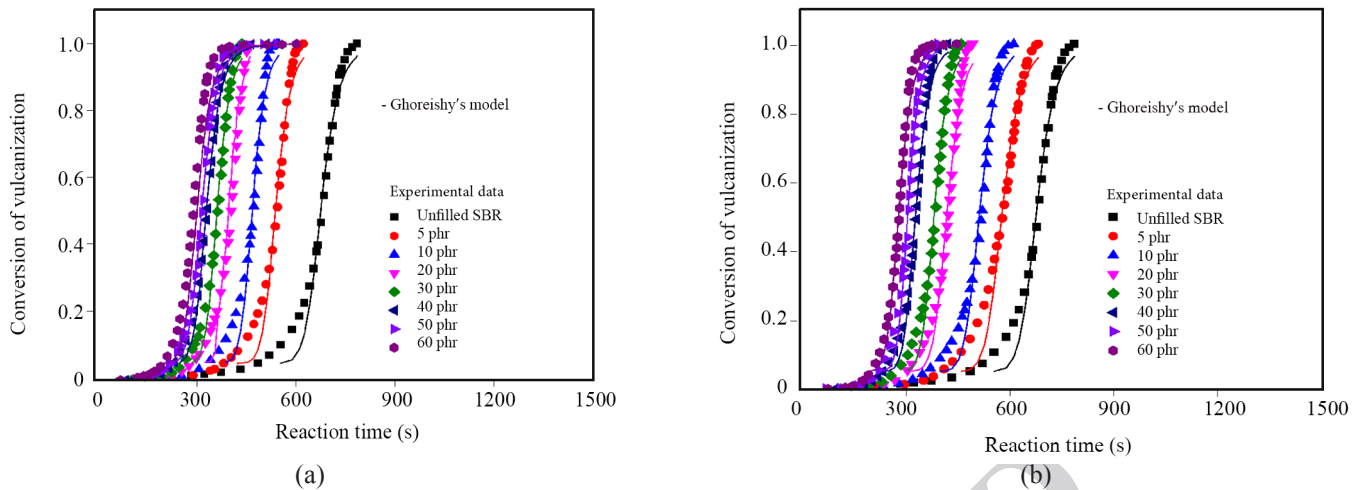
(a)



(b)

شکل ۳- تغییرات درجه پیشرفت ولکانش با زمان برای آمیزه‌های پرشده با سیلیکا: (a) خالص و (b) اصلاح‌شده.

Fig. 3. Conversion as a function of time for: (a) pristine- and (b) modified-silica filled compounds.



شکل ۴- تغییرات درجه پیشرفت ولکانش با زمان برای آمیزه‌های پر شده با دوده: (a) N220 و (b) N550.

Fig. 4. Conversion as a function of time for: (a) N220, and (b) N550 carbon-black filled compounds.

رخ داده است، اما با این تفاوت که نقطه بحرانی به بارگذاری ۳۰ phr منتقل شده است. همچنین برخلاف نظریه اثرگذاری مثبت شیمی سطح و رسانندگی گرمایی بیشتر دوده، دوده در غلظت‌های زیاد سبب کاهش سینتیک ولکانش شده است. توجیه این پدیده شاید از دیدگاه انرژی سینتیکی لازم برای انجام واکنش بهتر قابل تبیین باشد. از این دیدگاه، زنجیر درشت‌رادیکالی باید انرژی سینتیکی لازم برای حرکت مراکز فعال رادیکالی خود را داشته باشد تا ولکانش ادامه یابد. اما، با بروز ژل در سامانه پرنشده، تحرک زنجیرها کم شده و سینتیک واکنش وارد مرحله کنترل نفوذی می‌شود و سرعت آن کاهش می‌یابد. در این راستا نشان داده شده است، با ادامه گرمادهی در دماهای بیشتر در سامانه، واکنش امکان پیشرفت دوباره را پیدا می‌کند [۱۱].

سپس افزایش یافت. از این پس نقطه‌ای که در آن کمینه معکوس ثابت سرعت واکنش اتفاق می‌افتد، نقطه بحرانی نامیده می‌شود. مقدار k کمتر نشانگر سینتیک سریع‌تر و درجه پیشرفت بیشتر واکنش در زمان دلخواه است. از این لحاظ همان‌طور که در جدول ۴ و شکل ۵ مشاهده می‌شود، سیلیکا تا بارگذاری ۵ phr همواره باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود و در ادامه بارگذاری بیشتر سیلیکا از سرعت ولکانش لاستیک می‌کاهد. افزون بر این سیلیکا تا بارگذاری ۲۰ phr همواره سرعت ولکانش بیشتری از لاستیک پرنشده دارد که این مهم اصلاً با نظریه‌های گذشته در زمینه اثر منفی شیمی سطح سیلیکا بر ولکانش گوگردی لاستیک‌ها توجیه‌پذیر نیست. طبق جدول ۵ و شکل ۵ روندی مشابه با سیلیکا در آمیزه‌های پر شده با دوده N220

جدول ۴- پارامترهای سینتیک ولکانش برای آمیزه‌های پر شده با سیلیکا با استفاده از برازش داده‌های تجربی ولکانش با مدل قریشی.

Table 4. Kinetic parameters for silica filled compounds obtained by fitting the vulcanization experimental data with Ghoreishy's model.

Silica loading (phr)	Pristine silica filled compounds			Modified silica filled compounds		
	k (s)	n	r ²	k (s)	n	r ²
0	190.0	7.21	0.980	190.0	7.21	0.980
2	157.1	7.01	0.975	187.7	7.01	0.976
5	113.7	7.01	0.978	150.0	7.01	0.953
10	115.9	7.01	0.978	115.0	7.01	0.972
20	138.5	7.01	0.978	120.4	7.01	0.976
40	209.2	7.01	0.952	135.5	7.01	0.985
60	650.0	7.01	0.980	144.1	7.01	0.991

جدول ۵- پارامترهای سینتیک ولکانش برای آمیزه‌های پر شده با دوده با استفاده از برازش داده‌های تجربی ولکانش با مدل قریشی.

Table 5. Kinetic parameters for carbon-black filled compounds obtained by fitting the vulcanization experimental data with Ghoreishy's model.

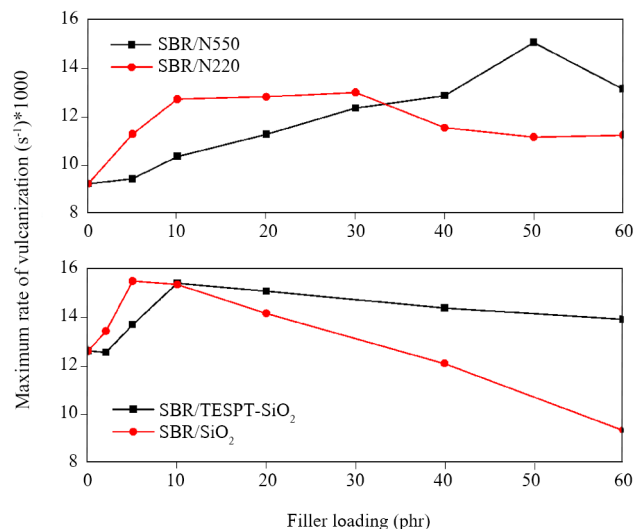
Carbon-black loading (phr)	N220 filled compounds			N550 filled compounds		
	k (s)	n	r ²	k (s)	n	r ²
0	190.0	7.21	0.980	190.0	7.21	0.980
5	156.7	7.28	0.972	183.0	7.10	0.970
10	144.7	7.60	0.970	168.1	7.16	0.975
20	138.0	7.29	0.971	155.1	7.20	0.978
30	132.6	7.10	0.983	138.5	7.04	0.982
40	148.2	7.04	0.994	135.9	7.20	0.990
50	153.6	7.05	0.994	113.0	7.01	0.990
60	154.2	7.13	0.941	133.0	7.20	0.991

کرد [۳۰، ۳۱، ۳۴، ۳۶]. همچنین در غلظت‌های زیاد آستانه تداخل ذرات، شبکه ذرات پرکننده تقویت‌کننده قابلیت حبس و بی‌تحرك کردن حدود ۳۰٪ تا ۶۰٪ کل لاستیک موجود در سامانه را دارد [۱۷، ۳۷] که حتی درصدی از این لاستیک مقید در دماهای زیاد ولکانش همچنان تحرك کافی ندارند [۱۷]. بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت، تشکیل شبکه پرکننده به واسطه برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده می‌تواند سبب بروز زود هنگام ژل در سامانه (جدول‌های ۲ و ۳) در حال ولکانش شده و با افزایش گرانیوی محیط و کاهش شدید انرژی سینتیک در سامانه باعث کند شدن واکنش و طولانی‌تر شدن زمان آن می‌شود. در این راستا، کاهش برهم‌کنش‌های پلیمر-پرکننده و پرکننده-پرکننده به واسطه وجود اصلاح‌کننده سطح در سیلیکا یا کاهش سطح ویژه ذرات و نیز فصل مشترک دوده و لاستیک در دوده N550 سبب به تأخیر انداختن نقطه بحرانی در سینتیک ولکانش و نیز افزایش سرعت در غلظت‌های زیاد نقطه بحرانی نسبت به قبل می‌شود (شکل ۵). این دیدگاه از آنجا حائز اهمیت است که دو پرکننده مختلف با نظرهای متضاد پیشین رفتاری ثابت نشان می‌دهند. افزون بر این، اهمیت این موضوع تا جایی است که حتی به سبب افزایش عوامل ولکانشی در سامانه در اثر وجود گوگرد اضافی در اصلاح‌کننده سطح سیلیکا در غلظت‌های زیاد پرکننده، دوباره سینتیک ولکانش با کندی روبه‌رو می‌شود.

بررسی برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده در آمیزه‌های پر شده

برای بررسی و دریافت ارتباط هرچه بیشتر میان نتایج سینتیک ولکانش آمیزه‌های پر شده با مقدار برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده و اثر اصلاح سطح پرکننده یا کاهش سطح ویژه ذرات بر آن، بررسی

افزودن پرکننده تقویت‌کننده به سامانه لاستیکی نیز مشابه دماهای کم عمل می‌کند. نشان داده شده است، با افزودن تقویت‌کننده انرژی فعال‌سازی لازم برای به حرکت درآوردن زنجیرهای لاستیکی در محدوده دماهای زیاد ولکانش افزایش یافته است [۱۱، ۳۴]. این مهم در غلظت‌های زیاد آستانه تداخل پرکننده [۳۵] به‌طور چشمگیری رشد می‌یابد. همچنین، سطح ویژه بیشتر تقویت‌کننده سیلیکا [۳۵] یا دوده [۳۴] نقش مهمی در افزایش این سد انرژی دارد. در این راستا از نقش مهم فرایند انباشتگی و تشکیل شبکه سه‌بعدی ذرات پرکننده در دمای زیاد ولکانش به‌عنوان عامل کنترل‌کننده می‌توان یاد



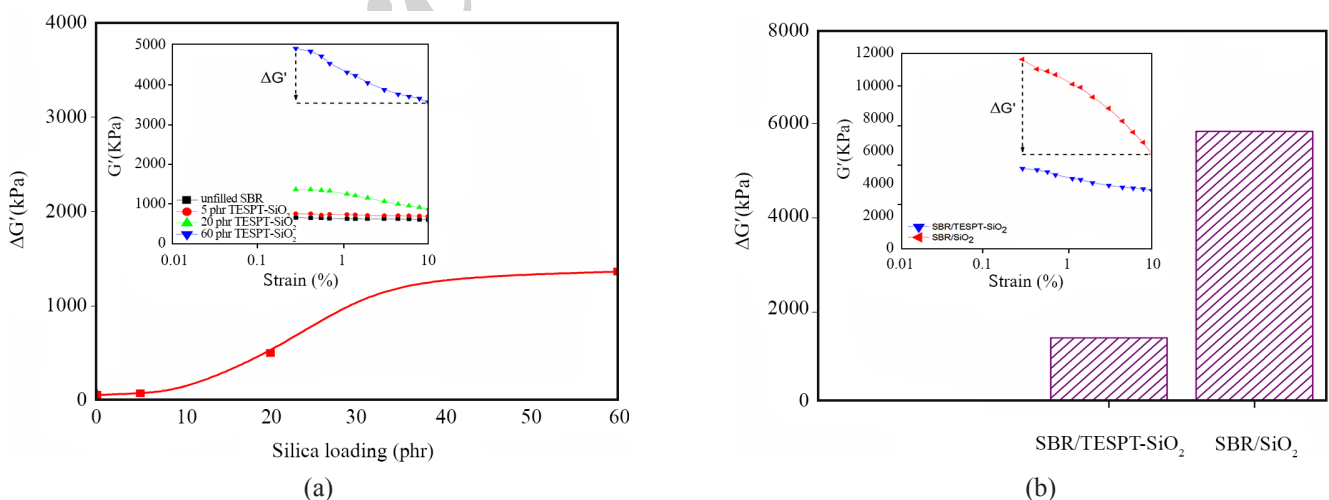
شکل ۵- اثر بارگذاری پرکننده بر حداکثر سرعت ولکانش آمیزه‌ها.

Fig. 5. Effect of filler loading on the maximum rate of vulcanization of compounds.

به‌ویژه برای آمیزه بسیار پر شده به اوج خود می‌رسد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، نقطه بحرانی تغییر سینتیک ولکانش منطبق با آستانه تداخل ذرات سیلیکا و شروع تشکیل شبکه سه‌بعدی ذرات سیلیکا در ماتریس لاستیکی است. همچنین، شکل ۶ (b) نتایج حاصل از مقدار شکست شبکه پرکننده را برای آمیزه‌های بسیار پر شده سیلیکایی نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، کاهش بارز مدول آمیزه سیلیکای خالص در مقایسه با سیلیکای اصلاح شده، ناشی از شکست شبکه پرکننده است. این مسئله ناشی از شدت زیاد برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده در سیلیکای خالص است که با انجام اصلاح سطح از شدت آن‌ها کم می‌شود. طبق نتایج سینتیکی سرعت ولکانش در آمیزه سیلیکای خالص به شدت کمتر از سیلیکای اصلاح شده قرار داشت. همان‌طور که در شکل ۶ (b) مشاهده می‌شود، شدت شبکه پرکننده و در پی آن بی‌تحرك شدن زنجیرهای لاستیکی در شبکه پرکننده به ترتیب سیلیکای خالص < سیلیکای اصلاح شده است. بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت، سینتیک ولکانش لاستیک پر شده با سیلیکا رابطه معکوسی با شدت شبکه پرکننده و مقدار لاستیک محبوس در آن دارد.

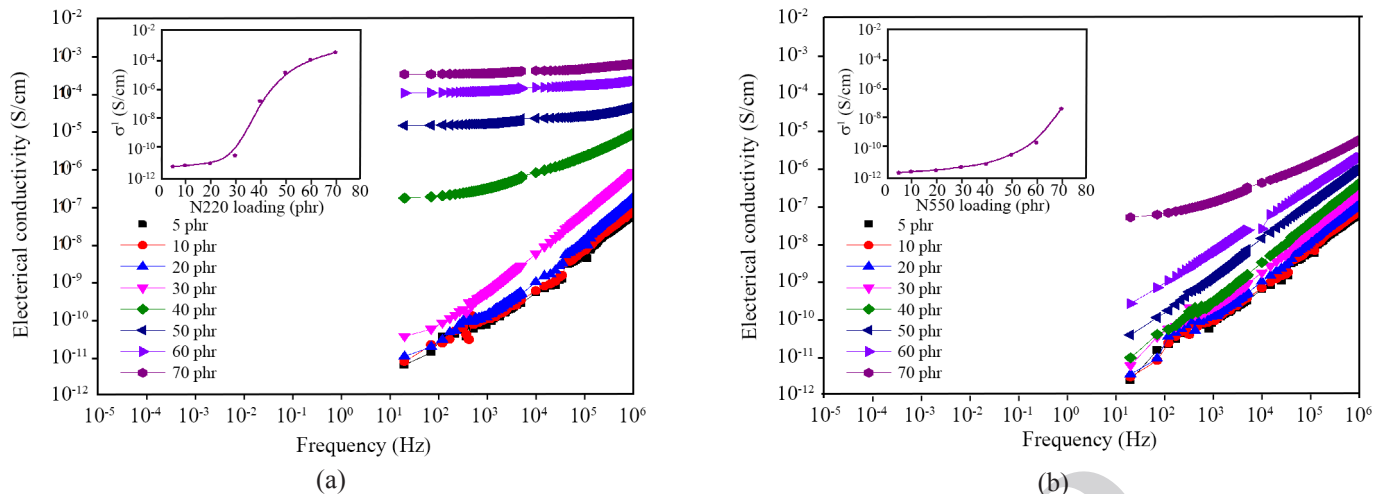
بررسی برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده در آمیزه‌های پر شده با دوده به کمک ارزیابی رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها انجام شد. نتایج حاصل از آزمون رسانندگی الکتریکی آمیزه‌ها در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، مقدار رسانندگی الکتریکی در کل بازه بسامدی برای آمیزه‌های پر شده با دوده N220 بیشتر از دوده N550 است. این مسئله به دلیل سطح بیشتر و ریزتر ذرات N220 در مقایسه با دوده N550 است که می‌تواند مسیرهای

شبکه پرکننده در ماتریس لاستیکی انجام شد. وجود پرکننده‌های تقویت‌کننده اثر مهمی بر رفتار گرانبوکشان آمیزه‌های لاستیکی دارد. مدول برشی آمیزه پر شده، ترکیبی از اثر شبکه پلیمر و نیز اثر هیدرودینامیکی، ساختار و شبکه پرکننده تقویت‌کننده در ماتریس لاستیکی است. سهم شبکه پلیمری در لاستیک‌ها به برهم‌کنش زنجیرهای پلیمری و چگالی اتصالات عرضی مربوط است. اثر هیدرودینامیکی پرکننده تقویت‌کننده در این الگو به جزء حجمی و اثر ساختار پرکننده تقویت‌کننده، ترکیبی از ناهمگنی هندسی پرکننده و برهم‌کنش پرکننده-پلیمر وابسته است. آثار شبکه پلیمری، هیدرودینامیکی و ساختار مستقل از کرنش اعمال شده بوده و ثابت هستند. با وجود این، با اعمال و افزایش کرنش دینامیکی مدول ذخیره نمونه لاستیکی پر شده با کاهش چشمگیری به‌ویژه در غلظت‌های زیاد پرکننده روبه‌رو می‌شود. بخش وابسته به کرنش مدول ذخیره ناشی از شبکه ثانویه پرکننده تقویت‌کننده است که با افزایش کرنش دینامیکی شکسته شده و پدیده بین [۴،۲۹،۳۶] را سبب می‌شود. شکل ۶ نمودار تغییرات مدول ذخیره برحسب کرنش اعمال شده (پدیده بین) را برای آمیزه‌های پر شده با سیلیکای اصلاح شده نشان می‌دهد. طبق نتایج سینتیک ولکانش برای این آمیزه‌ها، نقطه بحرانی غلبه برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده بر سینتیک ولکانش حدود ۱۰ phr تعیین شد. همان‌طور که در شکل ۶ (a) مشاهده می‌شود، آمیزه‌های پایین‌تر از نقطه بحرانی (یعنی آمیزه پر نشده و پر شده با ۵ phr سیلیکا) رفتار غیرخطی ناچیزی ناشی از شکست شبکه پرکننده را نشان می‌دهند. در حالی که برای آمیزه‌های پر شده در بیش از نقطه بحرانی، کاهش بارزی در مدول ذخیره با افزایش کرنش اعمال شده ناشی از شکست شبکه پرکننده شروع می‌شود. مقدار کاهش مدول



شکل ۶- اثر پدیده بین برای آمیزه‌های: (a) پر شده با سیلیکای اصلاح شده و (b) بسیار پر شده سیلیکایی.

Fig. 6. Payne effect representation for: (a) modified silica and (b) highly silica filled compounds.



شکل ۷- رسانندگی الکتریکی بر حسب بسامد برای آمیزه‌های پر شده با دوده: (a) N220 و (b) N550. داخل نمودارها نشانگر رسانندگی الکتریکی در بسامد ۲۰ Hz بر حسب بارگذاری دوده‌هاست.

Fig. 7. The electrical conductivity as a function of frequency for the: (a) N220, and (b) N550 carbon-black filled compounds. The insets show the electrical conductivity at frequency of 20 Hz as a function of carbon-blacks loading.

نتیجه‌گیری

سینتیک ولکانش هم‌دمای آمیزه‌های لاستیک استیرن-بوتادیان پر شده با ذرات سیلیکا و دوده با روش رئومتر بررسی شد. برخلاف گزارش‌های موجود در مراجع که گروه‌های هیدروکسیل سطح سیلیکا را مسئول کاهش سرعت ولکانش گوگردی می‌دانند، نشان داده شد، سیلیکا در بارگذاری‌های کم (که تاکنون به‌ندرت مورد توجه قرار گرفته است) قابلیت شتاب‌دهندگی ولکانش لاستیک را دارد. اما، در ادامه با افزودن بیشتر سیلیکا در آمیزه‌های بسیار پر شده سرعت ولکانش آمیزه لاستیکی کاهش یافت. بدین ترتیب بیان شد، در غلظت‌های زیاد سیلیکا، تشکیل زل زودهنگام و کاهش انرژی سینتیکی زنجیرها و به دنبال آن کاهش نفوذ درشت‌رادیکال‌ها ناشی از غلبه برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده در سامانه باعث کاهش سرعت ولکانش می‌شود. همچنین، این فرضیه برای سامانه‌های لاستیکی پر شده با دوده راست‌آزمایی شد. نشان داده شد، برخلاف گزارش‌های موجود در مراجع که گروه‌های عاملی سطح دوده را مسئول افزایش سرعت ولکانش گوگردی می‌دانند، ذرات دوده در بارگذاری‌های بیشتر از آستانه نفوذ، خود قابلیت کاهش سینتیک ولکانش لاستیک را دارند. بنابراین، نقطه بحرانی منطبق با آستانه نفوذ ذرات پرکننده تعریف شد. بنابراین، جدا از نوع و خواص شیمیایی سطح پرکننده، در بارگذاری‌های بیشتر از نقطه بحرانی به علت غلبه بی‌حرکی زنجیرهای لاستیکی در سامانه، سینتیک ولکانش دچار افت می‌شود.

رسانای بیشتری را برای انتقال حامل‌های بار در ماتریس لاستیکی به‌وجود آورد. همچنین، با افزودن هرچه بیشتر دوده مقدار رسانندگی الکتریکی در هر دو مجموعه آمیزه‌ها همواره افزایش می‌یابد. با وجود این، نکته شایان توجه در نمودارها جهش ناگهانی در رسانندگی الکتریکی بسامدهای کم در مقادیر بارگذاری از ۳۰ phr به ۴۰ phr برای آمیزه‌های پر شده با دوده N220 و جهش از ۵۰ phr به ۶۰ phr برای آمیزه‌های پر شده با دوده N550 است. این موضوع حاکی از نقطه بحرانی نفوذ ذرات دوده و تشکیل شبکه پرکننده است. دوده N220 به سبب ریزتر بودن، داشتن سطح ویژه بیشتر و برهم‌کنش‌های زیاد پرکننده-پرکننده در این مسئله نسبت به دیگری پیشی گرفته است. در مقایسه نتایج رسانندگی الکتریکی و سینتیک ولکانش آمیزه‌های پر شده با دوده، این طور می‌توان برداشت کرد که نقطه بحرانی تغییر در روند سینتیک ولکانش آمیزه‌های پر شده با دوده منطبق بر نقطه بحرانی نفوذ ذرات دوده، تشکیل شبکه ذرات دوده و در پی آن حبس و کاهش انرژی سینتیکی زنجیرهای لاستیکی قرار دارد. این مسئله احتمالاً سبب کاهش سینتیک ولکانش در آمیزه‌های بسیار پر شده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، مقدار شبکه پرکننده در آمیزه‌های پر شده با دوده N220 در بیش از آستانه نفوذ ذرات همواره بیشتر از دوده N550 قرار دارد. همچنین همان‌طور که از نتایج سینتیکی به‌دست آمد، در این محدوده بارگذاری سرعت ولکانش آمیزه‌های پر شده با دوده N550 ارتباط معکوسی با مقدار شبکه پرکننده دارد و بیشتر از دوده N220 است.

مراجع

- Semsarzadeh M.A., Ghasemzadeh-Barvarz M., and Bakhshandeh G.R., Effect of Carbon Black on Rate Constant and Activation Energy of Vulcanization in EPDM/BR and EPDM/NR Blends, *Iran. Polym. J.*, **14**, 573-578, 2005.
- Li Z.H., Zhang J., and Chen S.J., Effects of Carbon Blacks with Various Structures on Vulcanization and Reinforcement of Filled Ethylene-Propylene-Diene Rubber, *EXPRESS Polym. Lett.*, **2**, 695-704, 2008.
- Sotta P., Albouy P.-A., Abou Taha M., Long D.R., and Grau P., Fayolle C., and Papon A., Nonentropic Reinforcement in Elastomer Nanocomposites, *Macromolecules*, **50**, 6314-6322, 2017.
- Mujtaba A., Keller M., Ilisch S., Radusch H.J., Thurn-Albrecht T., Saalwachter K., and Beiner M., Mechanical Properties and Cross-Link Density of Styrene-Butadiene Model Composites Containing Fillers with Bimodal Particle Size Distribution, *Macromolecules*, **45**, 6504-6515, 2012.
- López-Manchado M., Arroyo M., Herrero B., and Biagiotti J., Vulcanization Kinetics of Natural Rubber-Organoclay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1-15, 2003.
- Allahbakhsh A., Mazinani S., Kalae M.R., and Sharif F., Cure Kinetics and Chemorheology of EPDM/Graphene Oxide Nanocomposites, *Thermochim Acta*, **563**, 22-32, 2013.
- Ramier J., Chazeau L., Gauthier C., Guy L., and Bouchereau M.N., Influence of Silica and Its Different Surface Treatments on the Vulcanization Process of Silica Filled SBR, *Rubber Chem. Technol.*, **80**, 183-193, 2007.
- Sepehri A., Razzaghi-Kashani M., and Ghoreishy M., Vulcanization Kinetics of Butyl Rubber-Clay Nanocomposites and Its Dependence on Clay Microstructure, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 204-213, 2012.
- Wu J., Xing W., Huang G., Li H., Tang M., Wu S., and Liu Y., Vulcanization Kinetics of Graphene/Natural Rubber Nanocomposites, *Polymer*, **54**, 3314-3323, 2013
- Hosseini S.M. and Razzaghi-Kashani M., Vulcanization Kinetics of Nano-Silica Filled Styrene Butadiene Rubber, *Polymer*, **55**, 6426-6434, 2014.
- Hosseini S.M. and Razzaghi-Kashani M., On the Role of Nano-Silica in the Kinetics of Peroxide Vulcanization of Ethylene Propylene Diene Rubber, *Polymer*, **133**, 8-19, 2017.
- Song L., Li Z., Chen L., Zhou H., Lu A., and Li L., The Effect of Bound Rubber on Vulcanization Kinetics in Silica Filled Silicone Rubber, *RSC Adv.*, **6**, 101470-101476, 2016.
- Zhong B., Jia Z., Hu D., Luo Y., Guo B., and Jia D., Surface Modification of Halloysite Nanotubes by Vulcanization Accelerator and Properties of Styrene-Butadiene Rubber Nanocomposites with Modified Halloysite Nanotubes, *Appl. Surf. Sci.*, **366**, 193-201, 2016.
- Zhong B., Jia Z., Luo Y., and Jia D., A Method to Improve the Mechanical Performance of Styrene-Butadiene Rubber via Vulcanization Accelerator Modified Silica, *Compos. Sci. Technol.*, **117**, 46-53, 2015.
- Haghighi A.H., Sheydaei M., Allahbakhsh A., Ghatarbani M., and Hosseini F.S., Thermal Performance of Poly(ethylene disulfide)/Expanded Graphite Nanocomposites, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **117**, 525-535, 2014.
- Hosseini S.M., Torbati-Fard N., Kiyani H., Razzaghi-Kashani M., Comparative Role of Interface in Reinforcing Mechanisms of Nano Silica Modified by Silanes and Liquid Rubber in SBR Composites, *J. Polym. Res.*, **23**, 203, 2016.
- Choi S.S. and Ko E., Novel Test Method to Estimate Bound Rubber Formation of Silica-Filled Solution Styrene-Butadiene Rubber Compounds, *Polym. Test.*, **40**, 170-177, 2014.
- Ansarifar A., Wang L., Ellis R., Kirtley S., and Riyazuddin N., Enhancing the Mechanical Properties of Styrene-Butadiene Rubber by Optimizing the Chemical Bonding between Silanized Silica Nanofiller and the Rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 322-332, 2007.
- Ramier J., Gauthier C., Chazeau L., Stelandre L., and Guy L., Payne Effect in Silica-Filled Styrene-Butadiene Rubber: Influence of Surface Treatment, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **45**, 286-298, 2007.
- Fröhlich J., Niedermeier W., and Luginsland H.D., The Effect of Filler-Filler and Filler-Elastomer Interaction on Rubber Reinforcement, *Compos., Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **36**, 449-460, 2005.
- Stockelhuber K., Svistkov A., Pelevin A., and Heinrich G., Impact of Filler Surface Modification on Large Scale Mechanics of Styrene Butadiene/Silica Rubber Composites, *Macromolecules*, **44**, 4366-4381, 2011.

22. Alimardani M., Razzaghi-Kashani M., Karimi R., and Mahtabani A., Contribution of Mechanical Engagement and Energetic Interaction in Reinforcement of SBR-Silane-Treated Silica Composites, *Rubber Chem. Technol.*, **89**, 292-305, 2016.
23. Stoessel F., Autocatalytic Reactions, *Thermal Safety of Chemical Processes: Risk Assessment and Process Design*, Wiley-VCH, 311-334, 2008.
24. Upadhyay S.K., *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*, Springer Science and Business Media, 2007.
25. Coker A.K., *Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design*, Gulf Professional, 2001.
26. Kamal M. and Sourour S., Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Cure, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 59-64, 1973.
27. Ding R. and Leonov A., An Approach to Chemorheology of a Filled SBR Compound, *Rubber Chem. Technol.*, **72**, 361-383, 1999.
28. Saatchi M.M. and Shojaei A., Effect of Carbon-Based Nanoparticles on the Cure Characteristics and Network Structure of Styrene-Butadiene Rubber Vulcanizate, *Polym. Int.*, **61**, 664-672, 2012.
29. Mujtaba A., Keller M., Ilisch S., Radusch H.J., Beiner M., Thurn-Albrecht T., Saalwachter K., Detection of Surface-Immobilized Components and Their Role in Viscoelastic Reinforcement of Rubber-Silica Nanocomposites, *ACS Macro Lett.*, **3**, 481-485, 2014.
30. Bohm G., Tomaszewski W., Cole W., and Hogan T., Furthering the Understanding of the Non Linear Response of Filler Reinforced Elastomers, *Polymer*, **51**, 2057-2068, 2010.
31. Böhm G.G. and Nguyen M.N., Flocculation of Carbon Black in Filled Rubber Compounds. I. Flocculation Occurring in Unvulcanized Compounds During Annealing at Elevated Temperatures, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1041-1050, 1995.
32. Ghoreishy M.H.R., A State-of-the-Art Review on the Mathematical Modeling and Computer Simulation of Rubber Vulcanization Process, *Iran. Polym. J.*, **25**, 89-109, 2016.
33. Rafei M., Ghoreishy M., and Naderi G., Development of an Advanced Computer Simulation Technique for the Modeling of Rubber Curing Process, *Comput. Mater. Sci.*, **47**, 539-547, 2009.
34. Fritzsche J. and Klüppel M., Structural Dynamics and Interfacial Properties of Filler-Reinforced Elastomers, *J. Phys: Condens Matter.*, **23**, 035104, 2010.
35. Pourhossaini M.R., Razzaghi-Kashani M., Effect of Silica Particle Size on Chain Dynamics and Frictional Properties of Styrene Butadiene Rubber Nano and Micro Composites, *Polymer*, **55**, 2279-2284, 2014.
36. Meier J.G. and Klüppel M., Carbon Black Networking in Elastomers Monitored by Dynamic Mechanical and Dielectric Spectroscopy, *Macromol. Mater. Eng.*, **293**, 12-38, 2008.
37. Yue Y., Zhang H., Zhang Z., and Chen Y., Polymer-Filler Interaction of Fumed Silica Filled Polydimethylsiloxane Investigated by Bound Rubber, *Compos. Sci. Technol.*, **86**, 1-8, 2013.