

مطالعه تجربی بر روی خواص مکانیکی لاستیک‌های بازیافت‌شده از راه فناوری مکانیکی*

سعید استادموحد^(۱) سکینه کربلایی‌نژاد^(۲) بهاره باباخانی^(۳)

چکیده بازیافت پسماندهای لاستیکی به دلیل مشکلات زیست محیطی و همچنین افزایش قیمت لاستیک نو رو به فزونی دارد. از آنجا که لاستیک EPDM پایه پلیمری بسیاری از قطعات لاستیکی اتومبیل (به جز تایرها) می‌باشد، ضرورت بازیافت و برگشت به چرخه تولید ضایعات مربوطه ضروری به نظر می‌رسد. در این پژوهش فناوری مکانیکی بازیافت مبتنی بر دستگاه اکسترودر دوپیچه به همراه اولکانش ضایعات لاستیکی اتومبیل بر پایه EPDM مورد استفاده قرار گرفت. سپس لاستیک‌های اولکانش در یک سیستم نیمه‌کارآمد، پخته شد و ویژگی‌های پخت و خواص مکانیکی آن‌ها شامل سختی، استحکام کششی و از یاد طول تا پارگی مقایسه و نتایج بحث شد. نتایج به دست آمده نشان داد که اولکانش لاستیک ضایعاتی با راندمان بالایی انجام گرفته است. همچنین میان افزایش درصد اولکانش و کاهش چگالی اتصالات عرضی از یک سو و بهبود ویژگی‌های پخت و خواص مکانیکی آمیزه‌های اولکانش مجدد شده از سوی دیگر رابطه مستقیمی مشاهده گردید. شرایط بهینه برای اولکانش در اکسترودر دوپیچه بر مبنای نتایج طراحی آزمایش سرعت پیچ اصلی ۱۸۰ دور در دقیقه در دمای ۲۲۰ درجه سانتیگراد تعیین شد. متغیر بودن ترکیب مواد اولیه به دلیل جمع‌آوری ضایعات از منابع مختلف جنبه عملی و کاربردی پروژه را به چالش می‌کشد.

واژه‌های کلیدی بازیافت، لاستیک EPDM، اکسترودر دوپیچه

The Study on the Mechanical Properties of the De-Vulcanized Waste Rubber by a Mechanical Technique

S. Ostad Movahed

S. Karbalaei Nezhad

B. Babakhani

Abstract Recycling of waste rubbers is developing due to environmental concerns and continuous increasing raw materials price. The EPDM (ethylene-propylene-diene rubber) rubber is the rubber base of the non tire automotive rubber articles and their recycling is necessary for resources saving and the environment protection. A mechanical recycling technique, a twin screw extruder with the aid of a de-vulcanizing agent, TMTD (tetramethylthiuram disulfide) was used to de-vulcanize waste rubber powder from discarded EPDM automotive parts. The de-vulcanized rubbers, subsequently, re-vulcanized in a semi-efficient (SEV) curing system and correspondent curing and mechanical properties including hardness, tensile strength and elongation at break were measured and the results were compared and discussed. The results showed that the waste rubber de-vulcanized with used technique efficiently. The direct relationship was observed between increasing de-vulcanization percent and also the crosslink density reduction of the waste cured rubbers with improving the curing and mechanical properties of re-vulcanized compounds. The optimum de-vulcanization operating conditions were obtained by a design of experiment software at rotor speed of 180 rpm at a constant operative temperature, 220°C. The main challenge for using the outcomes of this study in commercial scale was the difference between waste rubbers composition because they provided from various sources.

Key Words Recycling, EPDM rubber, Twin screw extruder

* تاریخ دریافت مقاله ۹۶/۱۰/۲۶ و تاریخ پذیرش آن ۹۷/۲/۲ می‌باشد. DOI: 10.22067/fum-mech.v30i2.70231

(۱) نویسنده مسئول: دانشیار، گروه شیمی، زیر گروه پلیمر، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد، s-ostad@um.ac.ir

(۲) کارشناس ارشد، زیرگروه پلیمر، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد

(۳) کارشناس ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

مقدمه

امروزه، به دلیل آلودگی محیط زیست و نیز صرفه‌جویی در منابع و افزایش قیمت مواد اولیه، بازیافت پسماندهای لاستیکی به یکی از اولویت‌های مدیریت پسماند تبدیل شده است. در صنایع لاستیکی، مشکل عمده در حال حاضر، عدم بازیافت واقعی این مواد است. به‌سختی دیگر ناتوانی در استفاده مجدد این مواد برای تولید محصولات نو لاستیکی چالش اصلی این صنعت بوده است. برای دستیابی به این هدف، بهبود خواص لاستیک بازیافت‌شده از طریق شکست انتخابی پیوندهای عرضی شیمیایی در شبکه پلیمری به یک چالش اساسی در جهان تبدیل شده است [1]. به این نوع فرآیند بازیافت لاستیک واولکانش می‌گویند که عکس فرایند ولکانش است. در ولکانش گوگردی، پیوند شیمیایی میان اتم‌های کربن و گوگرد و همچنین گوگرد با گوگرد ایجاد می‌گردد. از این‌رو طبیعی است که انتظار شکست پیوندهای فوق در فرایند واولکانش وجود داشته باشد. در حقیقت در یک فرایند واولکانش ایده‌آل بایستی فقط پیوندهای فوق شکسته شوند. درعمل، علاوه بر پیوندهای مذکور، پیوندهای کربن-کربن در زنجیره اصلی پلیمر نیز دچار شکست و تخریب می‌گردند.

لاستیک ای.پی.دی.ام (اتیلن-پروپیلن-دای ان مونومر) (EPDM) نخستین بار در سال ۱۹۶۲ در ایالات متحده آمریکا به‌شکل محدود و تجاری معرفی گردید [2]. این لاستیک، کوپلیمری از مونومرهای اتیلن و پروپیلن به‌همراه یک مونومر دارای اتصال دوگانه می‌باشد. در حال حاضر، در میان لاستیک‌هایی که کاربرد عمومی دارند ای پی دی ام بیشترین رشد را دارد و این رشد به سبب خواص عالی آن، به‌ویژه مقاومت در برابر ازن و ظرفیت پذیرش بالای پرکننده در فرمولاسیون آمیزه‌های مربوطه است. در صنعت اتومبیل، تقریباً ۳٪ وزن اتومبیل از این لاستیک‌ها ساخته می‌شود مانند نوارهای درزگیر درها و پنجره‌ها،

انواع شیلنگ‌ها، دسته موتورها و ... بنابراین ضرورت بازیافت و برگشت به چرخه تولید پسماندهای لاستیکی حاصل از قطعات فرسوده فوق ضروری به‌نظر می‌رسد.

فرایند واولکانش می‌تواند شیمیایی، گرمایی، مکانیکی، تابشی، زیستی و یا ترکیبی از اینها باشد [3]. علت شکست شبکه سه‌بعدی در فرایندهای مکانیکی، تنش‌های برشی پدیدآمده از آسیاب دوغلطکی [4-6] و یا یک اکسترودر تک و یا دوپیچه [7-11] می‌باشد. بازیافت لاستیک ای.پی.دی.ام می‌تواند شامل شکست پل‌های میان زنجیره‌های پلیمری (واولکانش) باشد. واولکانش این نوع لاستیک دشواری‌های زیاد دارد، ازجمله حلالیت پایین اکثر عوامل شیمیایی واولکانش در بستر پلیمر و وجود درصد بالای پل‌های گوگردی نسبتاً پایدار با تعداد یک اتم گوگرد در هر پل [12]. موری و همکاران [13] از یک روش مکانیکی (اکسترودر)، برای واولکانش لاستیک ای.پی.دی.ام استفاده نمودند. با تغییر شرایط واولکانش و در بهترین حالت، ۸۰٪ اتصالات عرضی شکسته شد. با تغییر سرعت پیچ اکسترودر و همچنین دمای راکتور، بازده واولکانش تغییر نمود. یون و همکاران [14,15] واولکانش لاستیک‌های مختلف از جمله لاستیک ای.پی.دی.ام را در یک راکتور شامل یک اکسترودر تک‌پیچه و یک منبع اولتراسوند از راه مطالعه اثر پارامترهای عملیاتی و شرایط مختلف اولتراسوند بر روی میزان واولکانش بررسی کردند. نتایج نشان داد که خواص مکانیکی و دینامیکی لاستیک‌های دوباره واولکانش‌شده، به‌شرطی که عاری از پرکننده (کربن سیاه) باشند، برابر و حتی بهتر از لاستیک دست‌نخورده است. پرکننده، خواص مکانیکی و دینامیکی لاستیک‌های واولکانش‌شده را کاست و کاربرد را محدود به تهیه آمیخته‌ای از لاستیک‌های فوق با لاستیک دست‌نخورده کرد. ونگ و همکاران [16] با استفاده از یک اکسترودر و ۵٪ تا ۲۰٪ عامل

نمونه در ۳۰۰ میلی‌لیتر استون در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد برای ۱۲ ساعت قرار گرفت و سپس در اون به مدت ۱۲ ساعت ماند تا خشک شود. آنگاه آزمون تجزیه‌گر گرماوزنی در اتمسفری از گاز نیتروژن و هوا در دماهای به ترتیب کمتر و بیشتر از ۵۵۰ درجه سانتیگراد انجام گرفت. جدول (۱) مشخصات فیزیکی و نتایج آزمون تجزیه‌گر گرماوزنی پودر لاستیک ضایعاتی را نشان می‌دهد. روغن‌های آروماتیک و آلیفاتیک به ترتیب از شرکت نفت مهران تایر و شرکت نفت سپاهان تهیه شد و مواد دیگر چنین‌اند:

2-mercaptobenzothiazole disulfide (Perkacit MBTS, Flexsys),

tetramethylthiuram disulfide (Perkacit TMTD; Flexsys),

zinc dibutyl dithiocarbamate (Perkacit ZDBC, Flexsys),

zinc oxide (Harcros Durham Chemicals, UK),
stearic acid (Anchor Chemicals Ltd., UK),
elemental sulfur (Solvay Barium Strontium, Hannover, Germany)

روش تهیه آمیزه‌ها (Compounds) و فرایند

واولکانش توسط اکسترودر دوپیچه (Twin screw

extruder). در ابتدا پودر لاستیک ضایعاتی به همراه

عامل واولکانش و روغن در یک مخلوط‌کن ساده

مجهز به هم‌زن مخلوط گردیدند (آمیزه‌های ۱ تا ۷ -

جدول ۲). آمیزه‌های فوق به مدت ۲۴ ساعت برای نفوذ

کامل مواد اضافه‌شده به پودر لاستیک در انبار نگهداری

و سپس در یک اکسترودر دوپیچه صنعتی (شکل ۱) با

دبی خروجی ۴۰ کیلوگرم در ساعت از شرکت

Coperion Keya Nanjing (CTE65-52D)

Machinery ۲۲۰ واولکانش شد.

واولکانش موفق به واولکانش لاستیک ای.پی.دی.ام شدند. اسارو و همکاران [17] از یک روش شیمیایی-مکانیکی باکمک دی‌اکسیدکربن فوق‌بحرانی برای واولکانش لاستیک ضایعاتی استفاده کردند. سبزیکار و همکاران [18] با استفاده از عامل واولکانش روغن دی‌سولفید و عملیات شیمیایی-مکانیکی لاستیک ضایعاتی را واولکانش و بهینه ۴۰ و ۶۰٪ برای عامل واولکانش پیشنهاد کردند.

بیشتر پژوهشگران پیشین لاستیک را با کنترل پخت و بدون عوامل شیمیایی واولکانش کردند.

در این پروژه بازیافت (واولکانش) ضایعات لاستیک ای.پی.دی.ام به دست آمده از بقایای محصولات لاستیکی مورد استفاده در صنعت خودرو از راه یک روش مکانیکی (اکسترودر دوپیچه) و عامل شیمیایی همزمان با واولکانش مورد مطالعه قرار گرفته است.

علاوه بر این، ماده اولیه، مخلوط کنترل‌نشده‌ای از انواع لاستیک‌های ضایعاتی بوده است تا جنبه کاربردی تحقیق را بهبود بخشد. در نهایت خواص پخت و مکانیکی محصولات تولید شده از لاستیک واولکانیده اندازه‌گیری و نتایج مقایسه شده‌اند. همچنین با استفاده از یک نرم‌افزار طراحی آزمایش معادله‌ای برای پیش‌بینی مقدار واولکانش برحسب پارامترهای مختلف ارائه گردیده است.

بخش تجربی

مواد مصرفی. لاستیک ضایعاتی، عامل واولکانش و مواد شیمیایی پخت

پودر لاستیک ضایعاتی، مخلوطی از ضایعات قطعات نو (پسمانده‌های در حین تولید) و کارکرده خودرو، از شرکت پارت لاستیک تهیه شد و ترکیب آن از روش تجزیه‌گر گرماوزنی تعیین شد. قبل از این مرحله، روغن موجود در نمونه به وسیله دستگاه سوکسله استخراج گردید. برای این منظور ۱۰۰ گرم

جدول ۱ مشخصات فیزیکی و نتایج آزمون تجزیه گرگرماوزنی لاستیک ضایعاتی

مقدار	خاصیت فیزیکی	نتایج آزمون تجزیه گرگرماوزنی
۰/۵	مواد حل شدنی (%)	
۱/۴۱	چگالی (gr./cm ³)	
۱۸۶	چگالی اتصالات عرضی (mol/m ³)	
۴۳/۶	کربن سیاه (%)	
۳۸/۸۸	لاستیک ای.پی.دی.ام (%)	
۲/۰۷	روغن باقی مانده (%)	
۱۵/۴۵	سایر (%)	

جدول ۲ فرمولاسیون و شرایط تهیه آمیزه‌ها قبل از واوکانش

آمیزه	سرعت پیچ اکسترودر (rpm)	دمای اکسترودر °C	پودر لاستیک ضایعاتی	*TMTD	روغن الیفاتیک*	روغن اروماتیک*
۱	۱۸۰	۲۲۰	۱۰۰	۶	۱۰	۱۰
۲	۲۲۰	۲۲۰	۱۰۰	۶	۱۰	۱۰
۳	۱۵۰	۲۲۰	۱۰۰	۶	۱۰	۱۰
۴	۱۶۰	۲۲۰	۱۰۰	۶	۱۰	۱۰
۵	۱۷۰	۲۲۰	۱۰۰	۶	۱۰	۱۰
۶	۲۰۰	۲۲۰	۱۰۰	۶	۱۰	۱۰
۷	۱۹۰	۲۲۰	۱۰۰	۶	۱۰	۱۰

* مقادیر به phr



شکل ۱ اکسترودر دوپیچه صنعتی

اندازه‌گیری و محاسبه چگالی اتصالات عرضی و درصد واولکانش. حلال مورد استفاده برای اندازه‌گیری چگالی اتصالات عرضی و درصد واولکانش تولوئن بود [19]. برای این منظور، ۵ گرم نمونه در بطری نشانه‌دار حاوی ۳۰۰ میلی لیتر تولوئن در دمای محیط قرار داده شد. تغییر وزن نمونه در هر ۲۴ ساعت اندازه‌گیری شد تا وزن آن به وزن تعادل رسید. پس از اندازه‌گیری این وزن، نمونه از بطری خارج و در هوا به مدت ۹ ساعت نگهداشته شد؛ سپس در آن در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد و به مدت ۲۴ ساعت خشکانده و وزن آن اندازه‌گیری و چگالی اتصالات عرضی با معادله فلوری-رنر (Flory-Rehner) [20] به شرح زیر اندازه‌گیری شد:

اندازه‌گیری و محاسبه چگالی اتصالات عرضی و درصد واولکانش. حلال مورد استفاده برای اندازه‌گیری چگالی اتصالات عرضی و درصد واولکانش تولوئن بود [19]. برای این منظور، ۵ گرم نمونه در بطری نشانه‌دار حاوی ۳۰۰ میلی لیتر تولوئن در دمای محیط قرار داده شد. تغییر وزن نمونه در هر ۲۴ ساعت اندازه‌گیری شد تا وزن آن به وزن تعادل رسید. پس از اندازه‌گیری این وزن، نمونه از بطری خارج و در هوا به مدت ۹ ساعت نگهداشته شد؛ سپس در آن در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد و به مدت ۲۴ ساعت خشکانده و وزن آن اندازه‌گیری و چگالی اتصالات عرضی با معادله فلوری-رنر (Flory-Rehner) [20] به شرح زیر اندازه‌گیری شد:

$$\rho_c = -\frac{1}{V_s} \frac{\ln(1-v_r^0) + v_r^0 + x(v_r^0)^2}{(v_r^0)^{1/3} - v_r^0/2} \quad (1)$$

در این معادله ρ_c چگالی اتصالات عرضی

$$x = 0.429 + 0.218v_r^0 \quad (2)$$

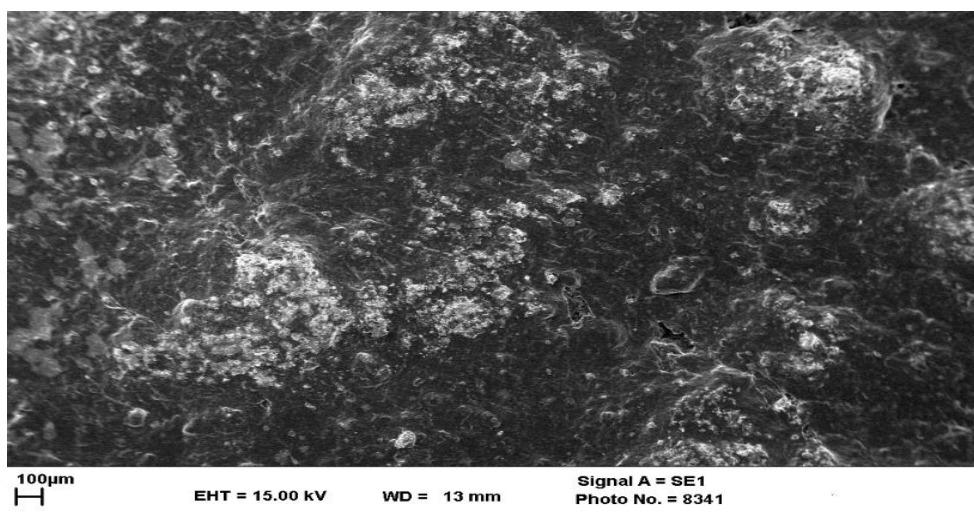
$$v_r^0 = \frac{1}{1 + \frac{d_r}{d_s} \left(\frac{1-f_{sol}}{1-f_{fil}} \right) \left(\frac{w_s}{w_0} - 1 \right)} \quad (3)$$

در این معادله d_r و d_s به ترتیب چگالی لاستیک و حلال، f_{sol} کسر وزنی مواد محلول در نمونه اولیه (بخش محلول یا sol fraction)، f_{fil} کسر وزنی اولیه پرکننده در نمونه، w_s وزن ژل متورم شده و w_0 وزن نمونه خشک شده است. درصد واولکانش از معادله (۴) به دست آمد.

= درصد واولکانش

$$\text{چگالی اتصالات عرضی پودرلاستیک ضایعاتی} - \text{چگالی اتصالات عرضی لاستیک واولکانش شده} \times 100$$

$$\text{چگالی اتصالات عرضی پودرلاستیک ضایعاتی} \quad (4)$$



شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی برای آمیزه واولکانیده شماره ۱

تصاویر گرفته شده از میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) مدل LEO 1530 VP بررسی شد (شکل های ۲ و ۳). برای این منظور قطعات کوچک لاستیک به مدت ۳ دقیقه در نیتروژن مایع قرار داده شد و سپس هر یک به دو نیم تقسیم شد تا سطحی پاکیزه برای تصویربرداری پیدا کنند.

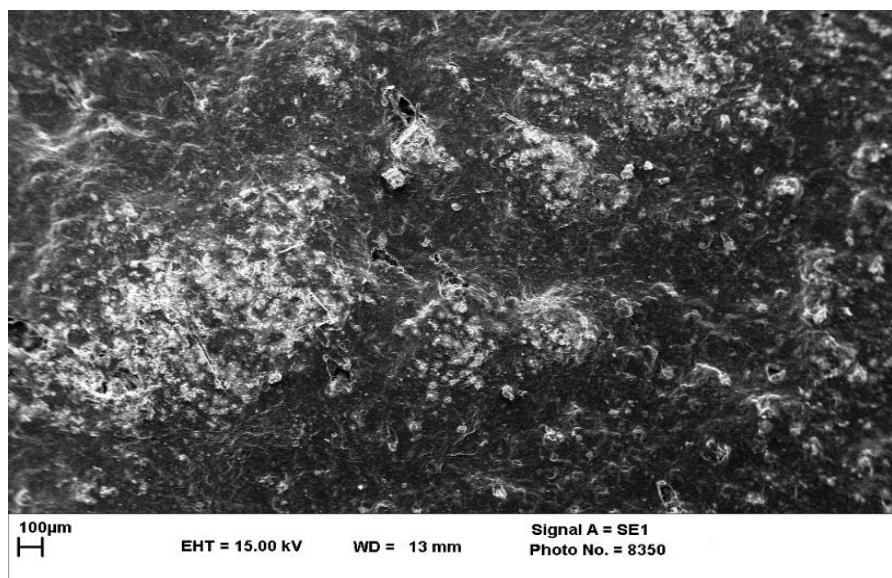
آماده سازی آمیزه های واولکانیده برای ولکانش مجدد و پخت آمیزه ها. فرمولاسیون آمیزه های واولکانیده جهت ولکانش مجدد توسط گروه کارخانجات پارت لاستیک توصیه گردید. این فرمولاسیون برای تولید نوارهای لاستیکی دور پنجره خودرو متداول می باشد (جدول ۴). مواد پخت بر روی آسیاب دوغلتکی (شکل ۴) به مدت ۵ دقیقه به لاستیک واولکانیده اضافه شد. سپس مقدار هریک از مواد پخت باتوجه به درصد واولکانش هر یک از آمیزه ها محاسبه و به آمیزه افزوده شد.

چگالی اتصالات عرضی در لاستیک ضایعاتی اولیه 186 mol/m^3 (جدول ۱) اندازه گیری شد. جدول (۳) چگالی اتصالات عرضی و درصد واولکانش آمیزه ها را نشان می دهد.

جدول ۳ چگالی اتصالات عرضی و درصد واولکانش برای آمیزه های واولکانیده

آمیزه	چگالی اتصالات عرضی (mol/m^3)	واولکانش (%)
۱	۶۷/۹	۶۳/۵
۲	۷۳/۷	۶۰/۴
۳	۸۲/۵	۵۶/۴
۴	۸۰/۶	۵۸/۵
۵	۷۳/۰	۶۰/۰
۶	۶۸/۳	۶۲/۰
۷	۶۸/۰	۶۲/۴

ارزیابی میکروسکوپی نمونه های واولکانیده. توزیع پرکننده و سایر عوامل در نمونه های واولکانیده از راه



شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی برای آمیزه واولکانیده شماره ۲

جدول ۴ فرمولاسیون پیشنهادی برای ولکانش مجدد آمیزه‌ها

ماده	لاستیک واولکانیزه	TMTD	ZDBC	MBTS	استاریک اسید	ZnO	کربد
phr	۱۰۰	۰/۷	۱/۸	۰/۵	۱	۵	۲/۵



شکل ۴ آسیاب دوغلتکی



شکل ۵ دستگاه اندازه‌گیری خواص پخت

نمونه‌هایی از آمیزه‌های فوق، شامل زمان برشتگی، زمان پخت، اختلاف گشتاور و نمایه سرعت پخت، برای اندازه‌گیری خواص پخت در یک دستگاه رئومتر از نوع لوح نوسانگر در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد و فرکانس ۱/۷ مگاهرتز و درجه جابه‌جایی ۳ درجه قرار داده شد (شکل ۵) که نتایج آن برای دو آمیزه ۱ و ۲ در جدول (۵) آورده شد و نمایه سرعت پخت از معادله (۵) محاسبه گردید.

$$\text{نمایه سرعت پخت} = \frac{\text{زمان پخت} - \text{زمان برشتگی}}{۱۰۰} \quad (۵)$$

نمونه‌های استوانه‌ای به ارتفاع ۱۲/۵ و قطر ۲۹ میلیمتر انجام گرفت. آزمایش‌ها روی ۵ نمونه انجام و مقدار میانه محاسبه و از ذکر انحراف معیار در جدول‌ها خودداری شد. جدول (۶) خواص مذکور را برای دو آمیزه ۱ و ۲ نشان می‌دهد.

جدول ۶ خواص مکانیکی آمیزه‌های دوباره ولکانیده

شماره آمیزه	سختی (Shore A)	استحکام کششی (MPa)	کشامد در پارگی (%)
۱	۵۶/۴	۱/۴	۲۰
۲	۵۸/۲	۲/۵	۳۲

نتایج و بحث

ترکیب لاستیک ضایعاتی. نتایج آزمون استخراج با حلال نمونه‌های پودر لاستیک نشان داد که به‌طور میانگین ۱۷/۴۲٪ نمونه‌ها روغن است. جدول (۱) نتایج آزمون تجزیه‌گر وزنی لاستیک ضایعاتی مورد استفاده را نشان می‌دهد. مشاهده شد که تخریب لاستیک در دمای ۲۸۷/۶ درجه سانتیگراد شروع و در دمای ۵۴۷/۸ درجه سانتیگراد پایان می‌یابد. همچنین در دماهای بین ۲۶/۲ تا ۲۸۷/۶ درجه سانتیگراد به دلیل تخریب و خروج روغن باقی مانده که فرارترین جزء موجود در نمونه‌های لاستیک است، کاهش جرم دیده شد. این درصد ازدست‌دادن روغن مانده در لاستیک، نشان می‌دهد که روش استخراج با سوکسله قادر به حذف کامل روغن و اجزای فرارتر نبوده است. در محدوده دمایی ۵۵۰ تا ۶۱۳ درجه سانتیگراد کاهش جرم به دلیل احتراق کربن سیاه مشاهده شد. توجه شود که در این فاصله دمایی، نمونه زیر فشار هوا قرار گرفته است. آنچه از نمونه باقی ماند مواد معدنی و فلزات موجود در آن بود که قابلیت تخریب و یا سوختن را نداشت. باتوجه به نتایج فوق، ۳۸/۸۸ درصد از نمونه آزمون‌شده لاستیک می‌باشد.

جدول ۵ خواص پخت آمیزه‌های اولکانیده

آمیزه	زمان برشتگی (t _{s1}) m:s	زمان پخت (t ₉₀) m:s	اختلاف گشتاور (dN.M)	نمایه سرعت پخت (1/s)
۱	۰:۱۱	۰:۲۵	۸/۵	۷/۱۴
۲	۰:۱۲	۰:۲۷	۷/۹	۶/۷۰

پخت آمیزه‌ها با استفاده از زمان‌های پخت به دست آمده برای هر آمیزه و در یک قالب فشاری در فشار ۱۶۰ اتمسفر و دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد انجام گرفت.



شکل ۶ دستگاه اندازه‌گیری خواص مکانیکی (کششی) لاستیک‌های پخت شده

اندازه‌گیری خواص مکانیکی آمیزه‌ها. خواص مکانیکی آمیزه‌ها، استحکام کششی و کشامد در پارگی، در یک دستگاه کشش (شکل ۶) و در دمای محیط و سرعت حرکت ۵۰۰ میلیمتر در دقیقه بر مبنای استاندارد مربوطه [22] بر روی نمونه‌های پخت شده در فشار ۱۶۰ اتمسفر و دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد اندازه‌گیری شد. سختی نمونه‌ها با دستگاه سختی‌سنج از شرکت Instrument & Mfg. New York تعیین شد. اندازه‌گیری‌ها بر مبنای استاندارد مربوطه [23] روی

حاصل از این طراحی و بهینه‌سازی به روش یک‌فاکتوره و دور اصلی پیچ اکسترودر به‌عنوان فاکتور انتخاب و سطوح پایین و بالای فاکتور به ترتیب ۱۵۰ و ۲۲۰ دور در دقیقه در نظر گرفته شد. تحلیل متغیر پاسخ توسط RSM نشان می‌دهد که مدل درجه دوم از نظر آماری برای پاسخ مناسب است. جدول واریانس (ANOVA) در این روش (جدول ۷)، میزان کارایی و اعتبار مدل را با استفاده از تعیین اهمیت مدل رگرسیون، ضرایب مدل و تست عدم تناسب تعیین می‌نماید. بر طبق این جدول، مدل انتخاب شده دارای P-value کمتر از ۰/۰۱ است. مقدار پایین P-value نشان‌دهنده اهمیت ترم مورد نظر است. با توجه به جدول فوق می‌توان دریافت که مدل ارائه شده در توافقی مناسب با داده‌هاست و همان‌گونه که انتظار می‌رفت، فاکتور دور پیچ اصلی اکسترودر (N) عاملی مؤثر در رسیدن به پاسخ مناسب می‌باشد. جدول (۸) مقادیر پارامترهای مدل درجه دوم روش سطح پاسخ را نشان می‌دهد که در آن مقدار $R^2 = 0/9104$ نشان‌دهنده تغییرپذیری انعطاف مناسب داده‌ها با مدل است. مقدار $Adj R^2 = 0/8656$ که با اعمال ترم‌های بااهمیت محاسبه می‌شود، دارای اعتبار بیشتری نسبت به R^2 است.

جدول ۷ تحلیل جدول واریانس

(ANOVA برای مدل سطح پاسخ درجه دوم)

Source	Sum of Squares	df	F Value	p-value (Prob>F)
Model	۳۲/۷	۲	۱۶/۳۵	۰/۰۰۸
A-N	۱۱/۸۸	۱	۱۴/۷۷	۰/۰۱۸۴
Residual	۳/۲۲	۴	-	-
Cor Total	۳۵/۹۲	۶	-	-

جدول ۸ مقادیر پارامترهای مدل درجه دوم روش سطح پاسخ

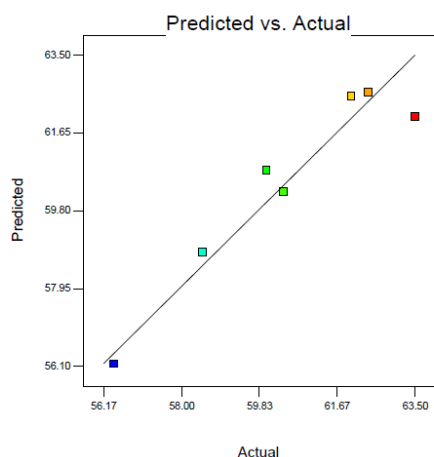
Std. Dev.	۰/۹۰	R-Squared	۰/۹۱۰۴
Mean	۶۰/۴۶	Adj R-Square	۰/۸۶۵۶
C.V%	۱/۴۸	Pred RSquared	۰/۷۵۵۱
PRESS	۸/۸۰	Adeq Precisio	۱۰/۹۹۵

واولکانش لاستیک ضایعاتی. تنها درصد پایینی از ضایعاتی که به‌عنوان ماده اولیه استفاده شد لاستیک قابل واولکانش بود. این واقعیت انجام واولکانش را سخت می‌کند زیرا واولکانش نیازمند شرایط و عامل واولکانش مؤثری می‌باشد.

اندازه ذرات لاستیک ضایعاتی فاکتور مهمی در واکنش‌های واولکانش و کنترل فرایند می‌باشد. برای ذرات با قطر بزرگتر از ۱ سانتیمتر عملاً واولکانش از کنترل خارج می‌شود. ذرات با قطر حدود ۱ میلیمتر بهترین بازده واولکانش را از خود نشان دادند. علاوه بر این وجود ناخالصی‌هایی چون ذرات فلز مشکلاتی در این نوع واولکانش ایجاد می‌کند. وجود مجموعاً (Part per hundred) ۲۰ phr روغن در آمیزه‌ها (جدول ۲) باعث کاهش گرانیوی آمیزه‌ها شد و فرایندپذیری آنها را تسهیل و زمان اقامت آمیزه لاستیکی (واولکانش) را کاهش داد. روغن علاوه بر کاهش گرانیوی نمونه و کمک به انتقال و دسترسی زنجیره‌های پلیمری به عوامل شیمیایی واولکانش، فرایند اکسیداسیون لاستیک را شتاب می‌دهد و نیز به‌عنوان یک ماده جلوگیری‌کننده از تولید ژل و قبول‌کننده رادیکال به‌شمار می‌آید. در هنگام واولکانش عامل واولکانش (TMTD) در روغن حل شده و در اثر گرما و تنش مکانیکی اعمال شده از طرف پیچ اکسترودر به رادیکال‌های فعال تبدیل می‌گردد. در مرحله بعد رادیکال‌های فوق به رادیکال‌های پلیمری به‌وجودآمده در محل پل گوگردی زنجیره پلیمری متصل شده و از ایجاد مجدد پل گوگردی جلوگیری می‌نمایند.

طراحی آزمایش و بهینه‌سازی نتایج. برای تعیین

مدلی برای آزمایش و نیز بهینه‌سازی دور پیچ اکسترودر از نرم‌افزار طراحی آزمایش استفاده شد که در آن درصد واولکانش محصول خروجی به‌عنوان متغیر پاسخ انتخاب شد. برای این منظور از مدل سطح پاسخ (RSM) و زیرشاخه تک‌پارامتر بهره گرفته شد. نتایج



شکل ۷ نمودار مقادیر واولکانش پیش‌بینی شده برحسب مقادیر واقعی

در بخش بهینه‌سازی باید هدف هر فاکتور یا پاسخ مشخص شود. در اینجا هدف رسیدن به بالاترین میزان محصول واولکانش در دور پیچ کمتر است. در بخش بهینه‌سازی و زیرشاخه گزارش بهینه‌سازی، نتایج به‌گونه‌ای مرتب شده‌اند که دیدگاه مناسب‌تر و شفاف‌تری از پاسخ مناسب در اختیار کاربر قرار دهند. این بخش شامل محدودیت‌های فضای طراحی، فاکتورها و پاسخ به‌همراه بیان هدف برای هر یک و درنهایت فهرستی از پاسخ‌های مطلوب می‌باشد. باتوجه به مدل برازش شده، پاسخ نهایی بهینه توسط نرم‌افزار $N=180 \text{ rpm}$ تعیین شد.

علاوه بر این مشاهدات تجربی نشان داد که نحوه خوراک‌دهی به پیچ اصلی در اکسترودر نقش کلیدی در ایجاد یک محصول همگن و پیوسته دارد. آزمون‌های مختلف در دماهای گوناگون و سرعت پیچ اصلی و پیچ خوراک نشان داد که دمای ۲۲۰ درجه سانتیگراد و دو سرعت پیچ اصلی ۱۸۰ و ۲۲۰ دور در دقیقه و دو سرعت ماریچ خوراک ۶ و ۸ دور در دقیقه همگن‌ترین و پیوسته‌ترین محصول (لاستیک واولکانیده) را تولید می‌کند. بنابراین تنها دو آمیزه ۱ (بهینه) و ۲ برای پخت مجدد و اندازه‌گیری خواص مکانیکی انتخاب شد. همان‌طور که از جدول (۲) مشاهده می‌گردد،

R^2 Perd توانایی پیش‌بینی مدل برای داده‌های دیگر در سطوح مورد نظر را گزارش می‌کند. به‌طور کلی، هرچه مقدار R^2 و R^2 Perd به یکدیگر نزدیک‌تر باشد، مدل پیشنهادی مناسب‌تر عمل می‌کند. در جدول مذکور مشاهده می‌شود که میزان R^2 Perd در توافقی منطقی با R^2 Adj قرار دارد و مقادیر مناسب به‌دست‌آمده بیان‌کننده تناسب برازش داده‌ها با مدل پیشنهادی می‌باشد.

مقدار کم C.V٪ نشان‌دهنده پایین بودن نوسانات است و Adeq Precision نسبت سیگنال به نویز را نشان می‌دهد که معمولاً مقادیر بالاتر از ۴ برای آن مناسب گزارش می‌شود که در اینجا ۱۰/۹۹۵ است که نشان می‌دهد سیگنال مناسب و کافی است. PRESS نشان‌دهنده میزان توانایی مدل ارائه‌شده در پیش‌بینی پاسخ برای داده‌های جدید که در محدوده آزمایش قرار دارند، می‌باشد. هرچه این مقدار کمتر باشد، مدل پیشنهاد شده برای داده‌های جدید مناسب‌تر است که در این طراحی آزمایش پارامتر مذکور ۸/۸۰ محاسبه شده است. شکل (۷) مطابقت نسبی مدل پیشنهادی و مقادیر واقعی پاسخ را نشان می‌دهد. در حالت ایده‌آل بایستی مقادیر پاسخ پیش‌بینی شده توسط مدل و نتایج تجربی یکسان باشند. با توجه به نتایج فوق معادله (۶) پیشنهاد می‌شود:

$$= -65/86570 + 1/32844 \times N - 3/43251 \times 10^{-3} \times N^2 \quad (6)$$

در این معادله از جمله سوم که ضریبش 10^{-3} است می‌توان چشم پوشید.

بین ۱۱ تا ۱۲ ثانیه و زمان پخت آنها در محدوده ۲۵ و ۲۷ ثانیه به ترتیب برای آمیزه‌های ۱ و ۲ است که از دیدگاه صنعتی قابل قبول می‌باشد. اختلاف گشتاور معیاری برای اندازه‌گیری مقدار ولکانش آمیزه‌ها و در محدوده ۸/۵ تا ۷/۹ M·dN است که برای قطعات لاستیکی بر پایه لاستیک ای.پی.دی.ام قابل قبول است. نمایه سرعت پخت که شیب منحنی پخت و در نتیجه سرعت پخت را بیان می‌کند در محدوده ۷/۱۴ (آمیزه ۱) و ۶/۷۰ 1/s (آمیزه ۲) قرار دارد که حاکی از پخت سریع‌تر آمیزه ۱ نسبت به آمیزه ۲ می‌باشد.

جدول (۶) مقادیر سختی، استحکام کششی و کشامد در پارگی آمیزه‌های ولکانش مجدد شده را نشان می‌دهد که به ترتیب آمیزه‌های ۱ و ۲ مقدار سختی ۵۶/۴ و ۵۸/۲ است که از نظر کاربرد صنعتی مطلوب می‌باشد. استحکام کششی آمیزه‌ها در محدوده مطلوبی نیستند و به نظر می‌رسد که برای دستیابی به مقادیر مطلوب باید آمیزه‌های اولکانیده را با آمیزه‌های دست‌نخورده آمیخت. استحکام کششی دو آمیزه فوق ۱/۴ و ۲/۵ MPa است. و چنین می‌نماید که کشامد در پارگی ۲۰ و ۳۲٪ مقادیر مطلوبی برای آمیزه‌های لاستیکی نیستند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش صنعتی اولکانش لاستیک ای.پی.دی.ام پسماندهایی بر پایه قطعات لاستیکی خودرو با یک روش مکانیکی (اکسترودر دوپیچه) و با کمک عامل اولکانش شیمیایی (TMTD) انجام گرفت. نتایج نشان داد که بین افزایش درصد اولکانش و کاهش چگالی اتصالات عرضی با بهبود ویژگی‌های پخت و خواص مکانیکی آمیزه‌های ولکانش مجدد شده رابطه مستقیمی وجود دارد. شرایط بهینه برای اولکانش در اکسترودر دوپیچه با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش، سرعت پیچ اصلی ۱۸۰ دور در دقیقه

وجود ۶ phr از TMTD به‌عنوان عامل اولکانش باعث رسیدن به ترتیب ۶۳/۵ و ۶۰/۴٪ اولکانش برای آمیزه‌های ۱ و ۲ شد که چگالی اتصالات عرضی را از 186 mol/m^3 به $67/9 \text{ mol/m}^3$ و $73/7 \text{ mol/m}^3$ کاهش داد. کاهش دور پیچ اصلی از ۲۲۰ به ۱۸۰ دور در دقیقه بدون تغییر در دمای اولکانش باعث افزایش ۳ درصدی اولکانش گردید. دلیل این افزایش، اقامت طولانی‌تر آمیزه در اکسترودر در دور پایین‌تر پیچ است. شکل‌های (۲ و ۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی برای دو آمیزه اولکانیده (۱ و ۲) را نشان می‌دهند که در آن توزیع پرکننده کربن سیاه (دوده) در هر دو نمونه با ابعاد بزرگتر از ۱۰۰ میکرومتر و به‌طور نامنظم وجود دارد. ریخت‌شناسی لاستیک نقش مهمی در خواص مکانیکی لاستیک پخت‌شده ایفا می‌نماید [24,25] و توزیع پرکننده در ماتریس لاستیک به افزایش استحکام لاستیک پخت‌شده کمک مؤثری می‌نماید. این شکل‌ها توزیع نامطلوب پرکننده را نشان می‌دهند. علاوه‌براین ۱۵/۵٪ از لاستیک ضایعاتی استفاده شده (جدول ۱) از مواد معدنی و فلزات نسوز تشکیل یافته است که همچون نقاط سفیدرنگ در کنار ذرات پرکننده دیده می‌شوند. پیش‌بینی می‌شود که دو پارامتر مذکور، اثر مخرب روی خواص مکانیکی آمیزه‌ها بگذارند.

ویژگی‌های پخت و خواص مکانیکی آمیزه‌های

ولکانش مجدد شده. جدول (۴) یک نمونه از فرمولاسیون پخت آمیزه لاستیکی جهت تولید درزگیر پنجره خودرو که توسط شرکت پارت لاستیک مورد استفاده قرار می‌گیرد ارائه می‌نماید. دو آمیزه اولکانیده براساس مقادیر لاستیک موجود در هر یک از آن‌ها و هم‌چنین درصد اولکانش مربوطه برای ولکانش مجدد آماده شد.

جدول (۵) خواص پخت آمیزه‌های فوق را قبل از ولکانش مجدد نشان می‌دهد که زمان برشته‌گی آمیزه‌ها

Continuous	پیوسته	در دمای ۲۲۰ درجه سانتیگراد تعیین شد. متغیر بودن
Network crosslinks	پیوند عرضی شبکه‌ای	ترکیب مواد اولیه، به دلیل جمع‌آوری ضایعات از منابع
Chemical crosslinks	پیوند عرضی شیمیایی	مختلف، از بزرگ‌ترین دشواری‌های واولکانش
Crosslink density	چگالی اتصالات عرضی	ضایعات است. این مشکل جنبه عملی و کاربردی این
Virgin	دست‌نخورده	تحقیق را به چالش می‌کشد.

Round per minute	دور در دقیقه
Disulfide oil (DSO)	روغن دی‌سولفید

Disc oscillating rheometer	ریومتر نوسانی دیسکی
----------------------------	---------------------

Scorch time	زمان آغاز پخت
-------------	---------------

Curing time	زمان پخت
-------------	----------

Hardness (Shore A)	سختی
--------------------	------

Polymeric network	شبکه پلیمری
-------------------	-------------

Design of experiment	طراحی آزمایش
----------------------	--------------

De-vulcanizing agent	عامل واولکانش
----------------------	---------------

Elongation at break	کشامد در پارگی
---------------------	----------------

Swollen	متورم شده
---------	-----------

Mixer	مخلوط‌کن
-------	----------

Median	میانه
--------	-------

Scanning Electron Microscope (SEM)	میکروسکوپ الکترونی پویشی
------------------------------------	--------------------------

Curing rate index	نمایه سرعت پخت
-------------------	----------------

De-vulcanization	واولکانش
------------------	----------

De-vulcanized	واولکانیده
---------------	------------

Vulcanization	ولکانش
---------------	--------

Vulcanize	ولکانیدن
-----------	----------

Vulcanized	ولکانیده
------------	----------

Homogeneous	همگن
-------------	------

قدردانی

مؤلفین از خدمات شرکت بسپار سازه توس، زیرمجموعه گروه کارخانجات پارت لاستیک برای همکاری صمیمانه در انجام آزمون‌های مختلف، کمال تشکر را می‌نمایند.

واژه‌نامه

Delta torque	اختلاف گشتاور
Aromatic	اروماتیک
Tensile strength	استحکام کششی
Twin screw extruder	اکسترودر دوپیچه
Aliphatic	الیفاتیک
Oven	اون
Two roll mill	آسیاب دوغلتکی
Compounds	آمیزه‌ها
efficiency	بازده
Recycling	بازیافت
Rubber waste recycling	بازیافت پسماندهای لاستیکی
EPDM waste rubber powder	پودر لاستیک ضایعاتی اتیلن-پروپیلن-دی ان مونومر

مراجع

1. Shulman, V.L., "Introduction to Tire Recycling", European Tire Recycling Association (ETRA) Ed., Paris, France, (2008).

2. Sutanto, P., Laksmana, F.L., Picchioni, F. and Janssen, L.P., "Modeling on the kinetics of an EPDM devulcanization in an internal batch mixer using an amine as the devulcanizing agent", *Chemical Engineering Science*, Vol.61(19),pp. 6442-6453,(2006).
3. Luo, M., Liao, X, Liao, S. and Zhao, Y., "Review on the broken three-dimensional network modification methods of waste rubber powder", *Advanced Mat Res*, Vol. 181, pp.554-556, (2012).
4. De, D. and Singharoy, G. M., "Reclaiming of ground rubber tire by a novel reclaiming agent virgin natural rubber/reclaimed GRT vulcanizates", *Polymer Eng. Sci.*, Vol. 47, pp. 1091-1100, (2007).
5. De, D., Das, A., De, D., Dey, B., Debnath, S.C. and Roy, B.C., "Reclaiming of ground rubber tire (GRT) by a novel reclaiming agent", *European Polym. J.*, Vol. 42, pp. 917-927, (2006).
6. De, D., "Processing and material characteristics of a reclaimed ground rubber tire reinforced styrene butadiene rubber", *Materials Sci. Appl.*, Vol. 2, pp.486-496, (2011).
7. Jalilvand, A. R., Ghasemi, I., Karrabi, M. and Azizi, H., "A study of EPDM devulcanization in a co-rotating twin-screw extruder", *Iranian Polym. J.*, Vol. 16, pp. 327-335, (2007).
8. Si, H., Chen, T. and Zhang, Y., "Effects of high shear stress on the devulcanization of ground tire rubber in a twin-screw extruder", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 128, pp. 2307-2318., (2013).
9. Yazdani, H., Ghasemi, I., Karrabi, M., Azizi, H. and Bakhshandeh, G.R., "Continuous devulcanization of waste tires by using a Co-rotating twin screw extruder: Effects of screw configuration, temperature profile, and devulcanization agent concentration", *J. Vinyl and Additive Technol.*, Vol. 19, pp. 65-72,(2013).
10. Si, H., Chen, T. and Zhang, Y., "Effects of high shear stress on the devulcanization of ground tire rubber in a twin-screw extruder", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 128, pp. 2307-2318., (2013).
11. Sutanto, P., Picchioni, F., Janssen, L.P.B.M., Dijkhuis, K.A.J., Dierkes, W.K. and Noordermeer, J.W.M., "EPDM rubber reclaim from devulcanized EPDM", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 102, pp. 5948-57.,(2006).
12. Verbruggen, M. A. L., Van der Does, L., Noordermeer, J. W. M., van Duin, M. and Manuel, H. J., "Mechanisms Involved in the Recycling of NR and EPDM", *Rubber Chem. Technol.*, Vol. 72, pp. 731-740, (1999).
13. Mouri, M., Okamoto, H., Matsushita, M., Honda, H., Nakashima, K. and Takeushi, K., "De-vulcanisation conditions and mechanical properties of re-vulcanised rubber for EPDM Continuous reclamation of rubber by shear flow reaction control", *International Polym. Sci. Technol.*, Vol. 27, pp. 23-28, (2000).
14. Yun, J., Yashin, V.V. and Isayev, A.I., "Ultrasonic devulcanization of carbon black-filled ethylene propylene diene monomer rubber", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 91, pp. 1646-1656, (2004).
15. Yun, J. and Isayev, A.I., "Recycling of roofing membrane rubber by ultrasonic devulcanization", *Polymer Eng. Sci.*, Vol. 43, pp.809-821, (2003).
16. Wang, H. and Hubbard, M.J., "Process for devulcanizing rubber." U.S. Patent 9, 556,319, issued January 31, (2017).
17. Asaro, L., Gratton, M., Seghar, S. and Ait Hocine, N., "Devulcanization of Waste Rubber Using Thermomechanical Method Combined with Supercritical CO₂", World Academy of Science, Engineering and Technology, *International Journal of Environmental and Ecological Engineering*, Vol. 5 (3), pp. 148, (2018).
18. Sabzekar, M., Pourafshari Chenar, M., Zohuri, G.H. and Mortazavi, S.M.M., "INVESTIGATION OF MECHANICAL, THERMAL, AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF EPDM COMPOUNDS CONTAINING RECLAIMED RUBBER", *Rubber Chem. Technol.*, Vol. 90 (4), pp. 765-776, (2017).
19. Ostad-Movahed, S., Ansari Yasin, K., Ansarifard, A., Song, M. and Hameed, S., "Comparing Effects of Silanized Silica Nanofiller on the Crosslinking and Mechanical Properties of Natural Rubber and

- Synthetic Polyisoprene”, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 109, pp.869–881, (2008).
20. Wolff, S., Wang, M.J. and Tan, E.H.,”Filler-Elastomer Interactions. Part VII. Study on Bound Rubber”, *Rubber Chem. Technol.*, Vol. 66, pp. 163-177, (1993).
 21. Baldwin, F. P. and Strate, G. V., “Polyolefin Elastomers Based on Ethylene and Propylene”, *Rubber Chem. Technol.*, Vol. 45, pp. 709-781, (1972).
 22. British standards institution, “Method for determination of tensile stress strain properties”, BS 903, A2, UK, (1995).
 23. British standards institution, “Physical testing of rubber: Method for determination of hardness”, BS 903, A26, London, UK, (1995).
 24. Kader, M. A., Bhowmick, A. K., Inoue, T. and Chiba, T., “Morphology, mechanical and thermal behavior of acrylate rubber/fluorocarbon elastomer/polyacrylate blends”, *J. Mater. Sci.*, Vol. 37, pp. 1503-1513, (2002).
 25. Lee, J. K. and Han, C.D., “Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder”, *Polymer*, Vol. 41, pp. 1799-1815,(2000).