

مطالعه‌ی مروری بر سینتیک، سازوکار و مدل‌سازی ریاضی فرایند ولکانیزاسیون در آمیزه‌های لاستیکی

State of the Art Review on the Kinetics, Mechanism and Mathematical Modeling of Vulcanization Process in Rubbery Compounds

چکیده:

یکی از مرحله‌های مهم در تولید قطعه‌های لاستیکی، ولکانیزاسیون آن‌ها تحت حرارت درون قالب است. ولکانیزاسیون یا پخت مرحله‌ی زمان‌بر و پرهزینه است و کیفیت آن نقش اساسی بر خواص نهایی فراورده‌های لاستیکی دارد. بهینه‌سازی زمان لازم برای حرارت‌دهی برای ولکانیزاسیون، تضمین‌کننده‌ی حفظ کیفیت و البته زمان، انرژی و هزینه‌ی مصرفی است. دستیابی به درجه‌ی ولکانیزاسیون یکنواخت در تمام نقاط قطعات ضخیم، یکی دیگر از چالش‌های مهم در صنعت لاستیک به‌شمار می‌رود. بدین ترتیب مدل‌سازی و پیش‌بینی سینتیک پخت مهم است. این مقاله‌ی مروری به بررسی سازوکار و مدل‌های ارائه شده در زمینه‌ی سینتیک پخت گوگردی می‌پردازد. برای این منظور، در ابتدا سینتیک و ماهیت اتوکاتالیستی پخت گوگردی مورد بحث قرار می‌گیرد. مدل‌های موجود در زمینه‌ی ولکانیزاسیون به دو دسته‌ی پدیده‌نگری و مکانیزمی تقسیم می‌شود. مدل‌های پدیده‌نگری مرحله‌های مختلف ولکانیزاسیون را به‌صورت گسسته مدل کرده و توانایی پیش‌بینی کل فرایند را ندارد. علاوه بر این فهم درستی از شیمی و فیزیک واکنش ارائه نمی‌دهد. مدل‌های مکانیزمی با در نظر گرفتن سازوکار واکنش، توانایی مدل‌سازی یکپارچه‌ی سینتیک پخت را دارند. همچنین ثابت‌های موجود در این مدل‌ها در توصیف ناحیه‌های مختلف نمودار پخت، از معنای فیزیکی درستی برخوردارند. در این مقاله به بررسی این مدل‌ها پرداخته و به مزیت‌ها و عیب‌های آن‌ها در پیش‌بینی فرایند پخت اشاره شده است.

واژه‌های کلیدی: ولکانیزاسیون، سینتیک، مدل‌سازی، مدل‌های پدیده‌نگری، مدل‌های مکانیزمی.

نوع مقاله: پژوهشی

مقدمه:

کشسانی کمی از خود نشان می‌دهد. ولکانیزاسیون فرایندی است که در طی آن زنجیره‌ها به‌صورت شیمیایی و دائم به هم متصل شده و "شبکه‌یی با رفتار شبه جامد کشسان" تشکیل می‌دهند. آمیزه‌ی لاستیکی پخت شده از خود استحکام و مدول بالاتر و درعین‌حال اتلاف و

آمیزه‌های لاستیکی شامل زنجیره‌های پلیمری با وزن مولکولی بالا هستند که در طول زنجیر خود گره‌خوردگی‌های فراوانی دارند. با وجود این، در اثر اعمال تنش، این گره‌خوردگی‌ها باز و در نتیجه آمیزه دچار جریان شده و

سید مصطفی حسینی^(۱)، مهدی رزاقی کاشانی^(۲)

۱- دانشجوی دکتری تخصصی، گروه مهندسی پلیمر، دانشکده‌ی مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

۲- دانشیار گروه مهندسی پلیمر، دانشکده‌ی مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

* عهده دار مکاتبات:

Mehdi.Razzaghi@Modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۴/۳/۲۷

تاریخ پذیرش: ۹۴/۵/۲۶

را برای رسیدن به محصول نهایی با کیفیت مطلوب به دست می‌دهد. مدل‌سازی فرایند پخت یکی از ابزارهای مهم در تولید فراورده‌های لاستیکی بزرگ مانند تایر است. از آنجایی که ضریب نفوذپذیری حرارتی آمیزه‌های لاستیکی بسیار پایین است، گرادیان دمایی ایجاد شده در حین پخت در سطح مقطع تایر کاملاً محسوس بوده و این امر سبب نایکنواختی پدیده‌ی ولکانیزاسیون در محصول نهایی می‌شود. بدین ترتیب مدل‌سازی و پیش‌بینی زمان واکنش برای رسیدن به توزیع مناسب پیوندهای عرضی در محصول نهایی ضروری به نظر می‌رسد. تاکنون دو روش کلی پدیده‌نگری (بر پایه‌ی منحنی تجربی پخت) و مکانیزمی (بر پایه‌ی سازوکار واکنش‌های درگیر در فرایند) برای مدل‌سازی پخت مطرح شده است. در این راستا مدلی با فهم درست‌تر و کامل‌تر از جزئیات واکنش‌های درگیر در پخت به منظور توصیف یکپارچه‌ی کل مرحله‌ها در منحنی ولکانیزاسیون، کاربردی‌تر به نظر می‌رسد؛ چرا که مشخصه‌های این نوع مدل از مبنای فیزیکی مناسبی برخوردار است. با وجود این، در سامانه‌های پخت بسیار پیچیده که سازوکار و جزئیات واکنش‌های درگیر در آن به طور کامل معلوم نیست، کاربرد روش‌های پدیده‌نگری اجتناب‌ناپذیر است. در این مقاله‌ی مروری، ابتدا سینتیک و سازوکار واکنش‌های تشکیل پیوندهای عرضی در لاستیک‌ها به طور مفصل مورد بررسی قرار می‌گیرد؛ و در ادامه، راهکارهای موجود در زمینه‌ی مدل‌سازی فرایند ولکانیزاسیون و رابطه‌های ارائه شده مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

سینتیک ولکانیزاسیون آمیزه‌های لاستیکی

در ناحیه‌ی ولکانیزاسیون لاستیک‌ها معمولاً منحنی‌ی به شکل S مشاهده می‌شود (شکل ۱) که نشان‌دهنده‌ی سینتیک اتوکاتالیستی است. در سینتیک اتوکاتالیستی دستکم یکی از واکنش‌گرها در فراورده ایجاد شده یا یکی از محصولات

تغییر شکل پلاستیک کمتر نشان می‌دهد. سامانه‌های گوناگونی برای پخت آمیزه‌های لاستیکی موجود است ولی سامانه‌ی پخت گوگردی از اهمیت و کاربرد ویژه‌ی در صنعت لاستیک (به ویژه صنعت تایر) برخوردار است.

عنصر گوگرد به عنوان عامل تشکیل پیوندهای عرضی، اصلی‌ترین جزء در یک سامانه‌ی پخت گوگردی محسوب می‌شود. با این حال گوگرد به تنهایی کارایی لازم در فرایند پخت را نداشته و همچنین به منظور سرعت بخشیدن به واکنش تشکیل پیوندهای عرضی از فعال‌کننده‌ها (مانند اکسید فلزهای واسطه) و شتاب‌دهنده‌ها (مانند ترکیب‌های آمینی) استفاده می‌شود. از طرف دیگر، به منظور آسان‌سازی فرایند قالب‌گیری آمیزه، از تأخیردهنده‌ها (مانند فتالئیمایدها) برای تأخیر انداختن زمان شروع واکنش پخت استفاده می‌شود. فرایند پخت گوگردی معمولاً در دماهای بالا، حدود ۱۶۰ تا ۱۴۰ °C صورت می‌گیرد. هرگونه تغییر در غلظت هر یک از اجزای سامانه‌ی پخت یا حرارت اعمالی در سطح‌های قالب، منجر به تغییر در سینتیک واکنش و در ادامه، تغییر در چگالی پیوندهای عرضی پدید آمده و به تبع آن تغییر در خواص مکانیکی آمیزه‌ی لاستیکی می‌شود. بدین ترتیب به وسیله‌ی کنترل غلظت مواد شیمیایی موجود در سیستم پخت یا تاریخچه‌ی حرارتی اعمالی در سطح‌های قالب، می‌توان خواص نهایی آمیزه‌ی لاستیکی را کنترل کرد. استفاده از راهکار سعی و خطا برای بهینه‌سازی پخت مستلزم صرف هزینه‌ی زمانی و اقتصادی بالایی است. در همین راستا مدل‌سازی و شبیه‌سازی سینتیک پخت رامحلی منطقی برای کاهش هزینه‌های یاد شده به نظر می‌رسد. مدل‌سازی ریاضی ولکانیزاسیون اگرچه در زمینه‌ی طراحی غلظت نسبی اجزای موجود در آمیزه‌ی لاستیکی حرفی برای گفتن ندارد، اما در یک ترکیب درصد مشخص اجزای سامانه‌ی پخت، امکان طراحی شرایط ولکانیزاسیون، شامل تاریخچه‌ی حرارتی در مرزهای قالب و پیش‌بینی زمان لازم

در کوچک‌مولکول‌ها، به مصرف و کاهش یکی از اجزای اصلی واکنش مانند مولکول‌های استر در فرایند هیدرولیز نسبت داده می‌شود [۲ و ۳]. درحالی‌که در بزرگ‌مولکول‌ها سازوکارهای دیگری مؤثر است. کمال و سرور [۴] وجود این نقطه‌ی بیشینه در منحنی سرعت پخت رزین پر نشده را به تغییر سینتیک واکنش از کنترل شیمیایی به کنترل نفوذی و سخت شدن نفوذ مواد پخت در سامانه بیان کردند. دینگ و لیانوف [۵] این نقطه‌ی بیشینه را در منحنی سرعت پخت لاستیک حدود نقطه‌ی ژل بیان کردند. ژل شدن تغییر شکل از حالت مادی قابل حل به یک ماتریس غیرقابل انحلال در حلال مناسب است؛ و به‌صورت نقطه‌ی تعریف می‌شود که در آن شبکه‌ی غیرقابل حل و با وزن مولکولی بی‌نهایت تشکیل می‌شود (البته ماتریس ژل ممکن است هنوز حاوی مقداری از مواد محلول واکنش نکرده باشد).

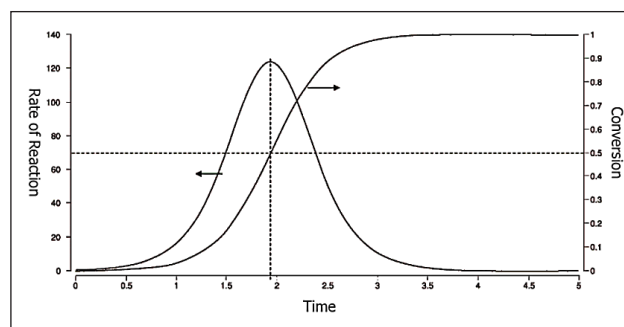
مدل‌سازی ولکانیزاسیون کائوچوها

برای مدل‌سازی یک فرایند همراه با واکنش، مشخصات کامل سینتیکی، حرارتی و رئولوژیکی ماده درحین واکنش مورد نیاز است؛ زیرا خواص فیزیکی، مکانیکی و رئولوژیکی علاوه بر درجه حرارت و سرعت برش، به درجه‌ی پیشرفت واکنش نیز وابسته است. به‌همین علت تعیین سینتیک واکنش و مدل‌سازی آن مهم می‌کند. روشن است که در میان این مدل‌ها، مدلی ساده‌تر و با مشخصه‌های کمتر و دربرگیرنده‌ی شیمی و فیزیک فرایند مدنظر است.

روش‌های پدیده‌نگری در مدل‌سازی ولکانیزاسیون

در منحنی پخت یک سامانه‌ی معمول پخت گوگردی حاوی شتاب‌دهنده، سه مرحله‌ی اصلی قابل‌تشخیص است (شکل ۲). در ابتدا یک دوره‌ی القایی وجود دارد که باعث ایجاد یک زمان امن برای فرایند می‌شود. تصور می‌شود که شیمی

توانایی شتاب‌دهندگی دارد که در کل، این مهم باعث افزایش هرچه بیشتر و غیرخطی شدن سرعت واکنش می‌شود. بدین ترتیب بیشترین سرعت واکنش در درجه‌ی تبدیل بالاتر از صفر رخ می‌دهد (شکل ۱).



شکل ۱- منحنی‌های معمول درجه پیشرفت و سرعت در سینتیک

اتوکاتالیستی [۱]

در شرایط هم‌ما، نرخ آزادسازی گرما در واکنش‌های معمول با درجه‌ی ثابت n ، کاهش تدریجی با زمان دارد؛ اما در واکنش‌های اتوکاتالیستی، رفتار متفاوت است؛ ابتدا افزایش در نرخ گرمادهی و سرعت واکنش مشاهده می‌شود که این رفتار پس از عبور از یک نقطه‌ی بیشینه کاهش پیدا می‌کند. در نهایت یک منحنی زنگوله‌ی شکل برای نرخ آزادسازی گرما و یک منحنی S شکل برای درجه‌ی پیشرفت واکنش به‌دست می‌آید. البته مرحله‌ی شتاب‌دهندگی در ابتدا با یک مرحله‌ی القایی همراه است که در این مرحله گرمایی آزاد نمیشود، بنابراین در سینتیک اتوکاتالیستی سرعت اولیه نسبتاً پایین است و در زمان‌های ابتدایی، محصول به‌میزان خیلی کم تشکیل می‌شود یا اصلاً تشکیل نمی‌شود [۱ تا ۳].

سینتیک اتوکاتالیستی در سامانه‌های کوچک‌مولکول مانند هیدرولیز استرها در حضور اسید، و همچنین در سامانه‌های بزرگ‌مولکول مانند واکنش پخت رزین‌های گرماسخت و پخت لاستیک‌ها مشاهده می‌شود. علت وجود نقطه‌ی بیشینه‌ی سرعت

که t_i زمان القایی، a و b ثابت‌های ماده و T دمای مطلق است. در حالت ناهم‌دما، به‌صورت ضمنی زمان القایی با رابطه‌ی انتگرالی بیان می‌شود که t_i در آن به‌صورت رابطه‌ی (۱) تعریف می‌شود.

برای تعریف میزان پیشرفت واکنش پخت لاستیک‌ها در هر زمان دلخواه، فرض بر این است که میزان افزایش مدول در آزمون رئومتر یا میزان گرمای آزاد شده در هر زمان، متناسب با میزان چگالی پیوندهای عرضی ایجاد شده است. بدین ترتیب میزان پیشرفت واکنش در هر زمان دلخواه از نرمال کرن اختلاط مدول در هر زمان با مدول کمینه به‌کل اختلاف مدول در بازه‌ی پخت در آزمون رئومتر یا نرمال کرن گرمای آزاد شده تا هر زمان به‌کل گرمای واکنش تعریف می‌شود. صورت معمول در روش پدیده‌نگری برای مدل‌سازی سرعت در مرحله‌ی پخت، در نظرگرفتن یک تابع جدایش‌پذیر از حاصل‌ضرب تابع دمایی $k(T)$ به شکل آرنیوسی در تابع وابسته به درجه‌ی تبدیل واکنش $f(a)$ است [۶ و ۷].

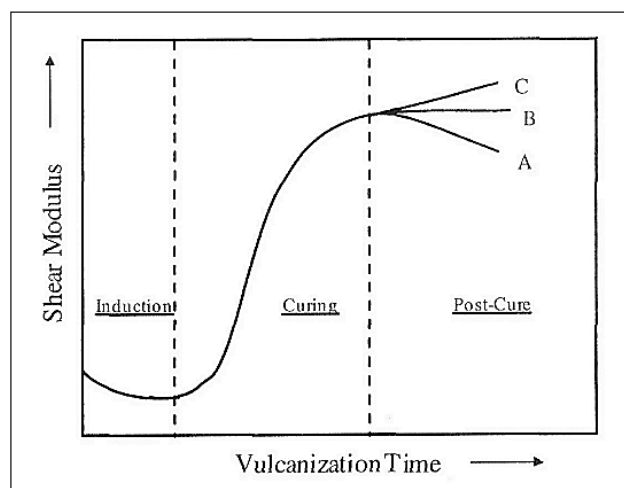
$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(a) \quad (3)$$

$$k(T) = k_0 \exp(-Ea/RT) \quad (4)$$

که α درجه‌ی تبدیل، T دمای مطلق، R ثابت گازها و Ea انرژی فعال‌سازی واکنش است. باید یادآور شد که آزایی بسیاری در تعیین شکل‌های خاص تابع $f(a)$ و تعداد مشخصه‌های مدل وجود دارد. فهرستی از مدل‌های پدیده‌نگری پرکاربرد در زمینه‌ی مدل‌سازی ولکانیزاسیون لاستیک‌ها در جدول (۱) خلاصه شده است. شایان توجه است که برخی از این مدل‌ها برای نخستین بار در زمینه‌ی مدل‌سازی پخت رزین‌های گرماسخت مطرح شده است.

از ضعف‌های عمده‌ی مدل‌های پدیده‌نگری، می‌توان به عدم برازش یکپارچه‌ی کل منحنی و فرایند پخت لاستیک، ضعف در برازش دقیق ناحیه‌های ابتدا و انتهای مرحله‌ی اصلی پخت، عدم در نظر گرفتن مرحله‌ی بازگشت و همچنین نداشتن

شتاب‌دهنده در این دوره‌ی زمانی نقش اصلی را بر عهده دارد. ناحیه‌ی دوم، فرایند اصلی ولکانیزاسیون است که در حین این دوره، ساختارهای سه‌بعدی در بستر لاستیکی شکل می‌گیرد. با رسیدن به ناحیه‌ی سوم، شبکه‌ی ایجاد شده با مرحله‌ی فرا پختی مواجه می‌شود که در حین آن بسته به نوع آمیزه‌ی مورد کاربرد، مشخصه‌ی اصلی آن مرحله (مانند مدول) می‌تواند در حال تعادل باقی مانده، افزایش یابد یا به عقب برگشته و کاهش پیدا کند.



شکل ۲- منحنی معمول به‌دست‌آمده از رئومتري برای پخت لاستیک‌ها

منحنی پخت پایه و اساس معادله‌های سینتیکی با استفاده از روش‌های پدیده‌نگری است. در روش‌های پدیده‌نگری به‌علت این‌که واکنش‌ها در ناحیه‌ی القایی رفتار متفاوتی با دوره‌ی اصلی پخت دارند نیاز به توصیف ناحیه‌های مختلف به‌طور مجزا وجود دارد. یک نوع رابطه‌ی آرنیوسی بیشتر برای توصیف دوره‌ی القایی به‌کار می‌رود [۶ و ۷]. در فرایند هم‌دما دوره‌ی القایی به‌صورت رابطه‌ی (۱) و در حالت ناهم‌دما به‌صورت رابطه‌ی (۲) تعریف می‌شود.

$$t_i = a \exp(-b/T) \quad (1)$$

$$\int_0^t \frac{dt}{t_i(T(t))} = 1 \quad (2)$$

جدول ۱- مدل‌های پدیده‌نگری پرکاربرد در مدل‌سازی واکنش لاستیک‌ها

مرجع	جزئیات مدل	رابطه ریاضی	نام مدل
[۷]	k ثابت سرعت (تابعی آرنیوسی از دما دارد) n مرتبه واکنش (مقدار ثابت دارد)	$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n, n \geq 1$	مرتبه‌ی n ام
[۸]	k ثابت سرعت (تابعی آرنیوسی از دما دارد) m و n مرتبه‌های واکنش (مقادیر ثابت دارند)	$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1 - \alpha)^n, m < 1, n \geq 1$	پیلویان ^۱ (۱۹۶۶)
[۹]	k_1 و k_2 ثوابت سرعت (تابعی آرنیوسی از دما دارند) m و n مرتبه‌های واکنش (مقادیر ثابت دارند)	$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n, m < 1, n \geq 1$	کمال و رایان ^۲ (۱۹۸۰)
[۱۰]	k ثابت سرعت (تابعی آرنیوسی از دما دارد) n مرتبه واکنش (مقدار ثابت دارد) t_i زمان القایی پخت	$\alpha = \frac{k(t - t_i)^n}{1 + k(t - t_i)^n}$	ایسایف و دنگ ^۳ (۱۹۸۸)
[۱۱]	k ثابت سرعت (تابعی نمایی از دما دارد) n مرتبه‌ی واکنش (مقدار ثابت دارد) t_i زمان القایی پخت A_1 درجه‌ی اولیه‌ی پخت (فرض می‌شود $A_1=0.05$) A_2 درجه‌ی نهایی پخت (به‌طور نظری برابر ۱ است)	$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{1 + (\frac{t - t_i}{k})^n} + A_2$	قریشی (۲۰۰۹)

پشتوانه‌ی فهم درست از سازوکار واکنش پخت است.

در کنار روش‌های پدیده‌نگری، راهکارهای سینتیکی جزئی‌تر با توجه به این‌که نیاز به دانش در زمینه‌ی شیمی پخت دارند، در نهایت مدلی با شملی کامل‌تر از پخت نشان می‌دهند. مدل‌های دربرگیرنده‌ی سازوکار پخت معمولاً پیچیده و شامل مجموعه‌ی از معادله‌های دیفرانسیلی غیرخطی هستند که در بیشتر موارد عملی، برای حل عددی و ساده‌تر نیاز به فرض‌ها و ساده‌سازی‌های مناسب دارند.

مزیت‌های مهم راهکار سینتیکی به پدیده‌نگری شامل موارد زیر است:

۱- از آنجایی‌که روش سینتیکی بر پایه‌ی فهم شیمی پخت بنا شده است، معنای فیزیکی درستی برای مشخصه‌های به‌دست آمده در این روش وجود دارد.

۲- این راهکار و روش توانایی، شبیه‌سازی کل فرایند پخت را به‌صورت یکپارچه، شامل دوره‌ی القایی، مرحله‌ی

پخت و مرحله‌ی فرا پختی را دارد.

۳- این روش امکان برقراری ارتباط مستقیم میان شرایط فرایندی، ساختار و خواص محصول نهایی با فرمولاسیون آمیزه را فراهم می‌کند. همچنین،

۴- روش مکانیزمی توانایی کاربرد در شبیه‌سازی فرایندهای واکنشی پیوسته در مختصات متحرک را دارا است.

روش‌های بر پایه‌ی سازوکار شیمیایی برای مدل‌سازی پخت سازوکار پخت لاستیک‌ها در حضور شتاب‌دهنده

سابقه‌ی مطالعه در زمینه‌ی سازوکار واکنش‌های دخیل در پخت لاستیک‌ها به سال ۱۹۴۶ میلادی باز میگردد و به‌طورجدی از دهه‌ی ۶۰ میلادی تا کنون چیدمان‌های گوناگونی برای این مهم مطرح شده است. صورت عمومی و پذیرفته شده‌ی این واکنش‌ها به‌صورت زیر قابل‌بیان است [۱۲]:

در ابتدا یک کمپلکس فعال از شتاب‌دهنده به‌وسیله‌ی برهمکنش‌های اولیه میان شتاب‌دهنده و فعال‌کننده در حضور

بالا ایفا می‌کنند.

در مرحله‌ی فرا پخت، شبکه‌ی اولیه‌ی تشکیل شده کامل‌تر می‌شود. در طول این مرحله واکنش‌های گوگردزایی (کوتاه شدن پیوند عرضی گوگردی و حتی تبدیل به پیوندهای عرضی مونوسولفایدی) و تخریب پیوندهای عرضی پلی‌سولفایدی رخ می‌دهد. به‌عنوان مثال داریم که؛



علاوه بر این، سازوکاری هم برای تبادل گوگرد در فرایند گوگردزایی پیشنهاد شده است؛



باید یادآور شد در حین مرحله‌های پخت و فراپخت، دست کم سه واکنش در حال رقابت هستند: تشکیل پیوندهای عرضی، گوگردزایی، و تخریب. توازن میان این واکنش‌ها نه فقط به دمای واکنش بلکه به نوع شتاب‌دهنده و غلظت آن نیز وابسته است.

بر اساس کارهای کرجسا و کونینگ یک نمای کلی از واکنش‌های کلیدی و مهمی که در ولکانیزاسیون لاستیک‌ها در حضور شتاب‌دهنده‌ها حضور دارند به‌صورت شکل (۳) خلاصه شده است [۱۳].

مدلسازی ولکانیزاسیون لاستیک‌ها بر پایه‌ی سازوکار شیمیایی ولکانیزاسیون

برای اولین بار در دهه‌ی ۶۰ بر مبنای آزمون‌های شیمیایی کمپیل [۱۴ و ۱۵]، روی فرایند پخت آمیزه‌های کائوچوی طبیعی گوگرد تحت تأثیر شتاب‌دهنده‌ی ۲- (مورفولینو تیو) بنزوتیازول، امکان فرموله کردن واکنش‌های دخیل در پخت لاستیک‌ها در قالب چیدمانی واقعی و البته ساده توسط کوران به‌صورت چیدمان (۱) فراهم شد [۱۶]. فرض اصلی کمپیل بر این بود که تنها پس از ناپدید شدن تقریباً کامل شتاب‌دهنده و محصولات

یون‌های فلز روی محلول تشکیل می‌شود. این کمپلکس می‌تواند با مولکول حلقوی شکل گوگرد واکنش داده و یک عامل گوگردی را به‌صورت $Ac-S_x-Ac$ تشکیل دهد. یکی از سازوکارهای شکافت حلقه‌ی S_8 ، از راه حمله‌ی هسته‌دوستی کمپلکس‌های شتاب‌دهنده به اتم‌های گوگردی‌ست. وجود این مشتقات پلی‌سولفایدی از شتاب‌دهنده به‌صورت شیمیایی و همچنین ترکیب آزمون‌های طیف‌سنجی NMR/HPLC تأیید شده است.

در مرحله‌ی دوم، عامل گوگردی شده می‌تواند با زنجیره‌های الاستومری واکنش داده و پیش‌ماده‌ی لازم برای پیوندهای عرضی را فراهم آورد. این پیش‌ماده‌ی لازم برای پیوندهای عرضی به‌صورت تجربی شناسایی و به شکل گروه‌های پلی‌سولفایدی آویزان پیوند داده شده به زنجیره‌ی الاستومر و خاتمه یافته به شتاب‌دهنده هستند، به شکل زیر؛

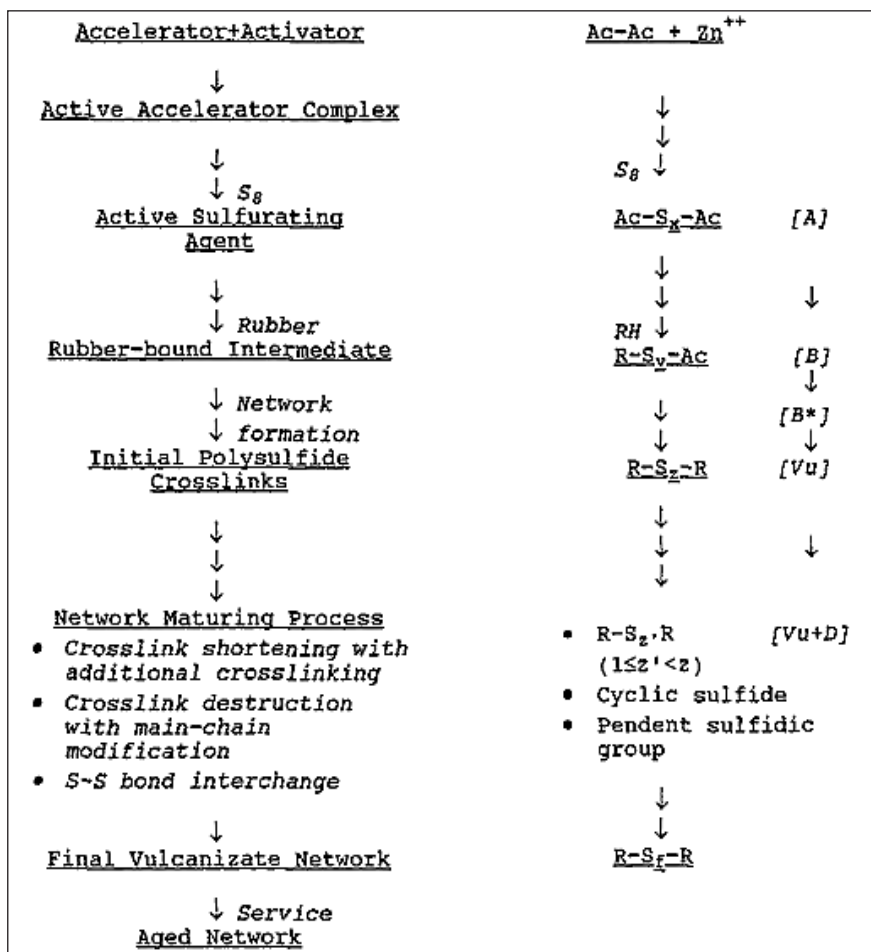


که RH زنجیره‌ی الاستومری است.

این پیش‌ماده‌های پیوند عرضی با مولکول‌های کائوچویی واکنش داده و پیوندهای عرضی پلی‌سولفایدی را تشکیل می‌دهند. در زمان‌های میانی، کاهش بازده واکنش تشکیل پیوندهای عرضی ممکن است به‌علت تخریب و گوگردزایی این پیش‌ماده‌ها رخ دهد. به‌علت این واکنش‌های جانبی تشکیل سولفایدی‌های حلقوی، دی‌ان‌های مزدوج، تری‌ان‌ها، سولفید روی و گروه‌های آویزان مونوسولفایدی قابل‌مشاهده است. این محصولات توانایی مشارکت در تشکیل پیوندهای عرضی را ندارند. واکنش‌های اشاره شده در بالا به شرح زیر است؛



نشان داده شده است که فعالیت، غلظت کمپلکس روی شتاب‌دهنده و دما نقش اصلی را در رقابت میان واکنش‌های



شکل ۳- نمای کلی واکنش‌های حاضر در واکنش پخت کائوچوها در حضور شتاب‌دهنده [۱۳]

میان‌ی واکنش شتاب‌دهنده با گوگرد، پخت لاستیک و تشکیل پیوندهای عرضی در آن در ظاهری از مرتبه‌ی اول رخ می‌دهد؛ و دوره‌ی تأخیری ابتدای پخت به‌طور وابسته به زمان لازم برای ناپدید شدن این اجزای کوچک مولکول است [۱۴ و ۱۵].

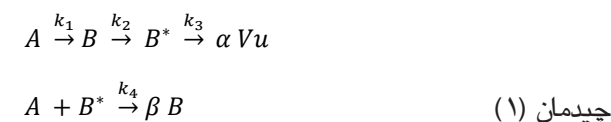
عرضی به‌دست آمده و α و β مشخصه‌های استوکیومتری مناسب هستند. در چیدمان بالا زنجیره‌های کائوچو حضور ندارد؛ چرا که مقدار کائوچو به‌صورت فراوان فرض شده و غلظت آن در طول واکنش ثابت می‌ماند. چون چیدمان بالا بر مبنای چندین واکنش و دارای پیچیدگی بود، برای حل تحلیلی در هر مقطع نیاز به فرض‌های مناسب و ساده‌سازی داشت. کوران مدل‌سازی خود را روی دوره‌ی القایی ابتدای پخت در سامانه‌های حاوی شتاب‌دهنده‌های با زمان اسکورچ طولانی نظیر تیانول سولفنامید متمرکز کرد. در دوره‌ی القایی با فرض این‌که واکنش از راه k_4 خیلی سریع‌تر از k_3 باشد، مقدار خیلی ناچیزی از پیوندهای عرضی تا ناپدید شدن کامل A تشکیل

چیدمان (۱)

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} B^* \xrightarrow{k_3} \alpha Vu$$

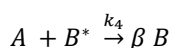
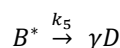
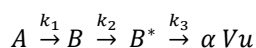
$$A + B^* \xrightarrow{k_4} \beta B$$

در چیدمان (۱)، A شتاب‌دهنده یا محصول واکنش آن (با گوگرد، Zn^{++} و غیره)، B یک پیش‌ماده‌ی اولیه برای پیوند عرضی (به‌صورت پلیمری)، B^* شکل فعال و رادیکالی B (نظیر رادیکال پلی‌سولفایدی پلیمری)، Vu شبکه‌ی پیوندهای



میان‌ی واکنش شتاب‌دهنده با گوگرد، پخت لاستیک و تشکیل پیوندهای عرضی در آن در ظاهری از مرتبه‌ی اول رخ می‌دهد؛ و دوره‌ی تأخیری ابتدای پخت به‌طور وابسته به زمان لازم برای ناپدید شدن این اجزای کوچک مولکول است [۱۴ و ۱۵].

در سال ۱۹۹۶ میلادی دینگ و همکاران [۱۲] نشان دادند که چیدمان (۱) توانایی پیش‌بینی پیوسته‌ی کل فرایند پخت با مرحله‌ی فرآیندی پلاتوی منحنی پخت را دارد؛ و همچنین برای بهبود توانایی پیش‌بینی تغییر مدول نهایی با دما که در آمیزه‌های لاستیکی مانند SBR رخ می‌دهد، واکنش پنجم هم‌زمانی را در نظر گرفتند که نشان‌دهنده‌ی تولید محصولات جانبی غیر فعال نظیر شاخه‌های گوگردی آویزان یا گوگردهای حلقوی متصل به زنجیر کائوچویی بوده و در رقابت با واکنش اصلی تشکیل پیوندهای عرضی در جریان بوده و تاثیری بر بالا بردن مدول ندارد؛ و بدین ترتیب چیدمان (۲) را ارائه دادند.

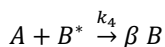
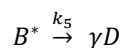
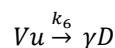
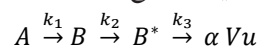


چیدمان (۲)

که D نشان‌دهنده‌ی محصولات جانبی و γ ثابت استوکیومتری است. بنابراین چیدمان (۲) نشان‌دهنده‌ی رقابت میان واکنش‌های اصلی و جانبی‌ست که تحت تأثیر درجه حرارت منجر به تغییر چگالی شبکه می‌شود.

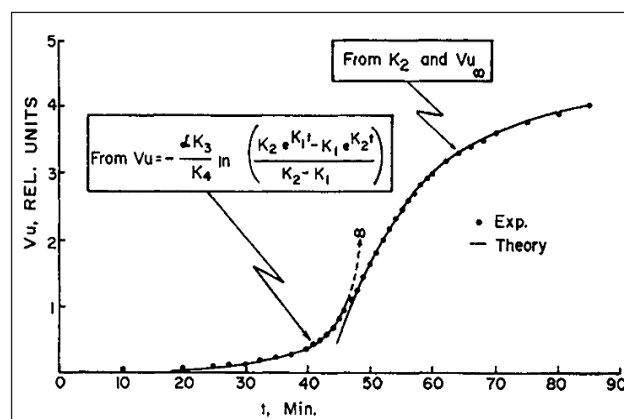
برای توصیف بازگشت در مرحله‌ی فرا-پختی آمیزه‌های کائوچوی طبیعی، علاوه بر واکنش‌های اصلی شبکه‌ی شدن و واکنش‌های جانبی موازی در حال رقابت، یک واکنش مهم تخریب شبکه که همچنین سبب ایجاد مواد غیرفعال (نظیر شاخه‌ی گوگردی یا گوگردهای حلقوی در زنجیر اصلی لاستیک) می‌شود نیز باید لحاظ شود. این واکنش‌های تخریبی در حین مرحله‌های پخت و فرآیند شدن به‌دست می‌آید. بنابراین، چیدمان (۲)

توسط دینگ و لیانوف [۶] به‌صورت زیر اصلاح شد.



چیدمان (۳)

می‌شود. در ضمن هر دو واکنش از طرق k_3 و k_4 خیلی سریعتر از واکنش از راه k_2 فرض شد. بدین صورت رادیکال پیش‌ماده تشکیل پیوندهای عرضی به محض تشکیل به سرعت مصرف می‌شود و همچنین واکنش از راه k_2 کنترل‌کننده‌ی سرعت واکنش تشکیل پیوندهای عرضی پس از ناپدید شدن کامل ماده‌ی A در زمان به اصطلاح t_{dis} است. کوران با فرض تقریب حالت شبه‌پایا برای B*، معادله‌های فوق را برای زمان القایی حل کرد که نتیجه‌های آن در شکل (۴) آمده است. بدین ترتیب کوران برای نخستین بار توانست مدلی پیوسته برای دوره‌ی القایی ولکانیزاسیون، به شکل نسبت رابطه‌ی آرنیوسی از دما که در بخش پیش آمد ارائه دهد.



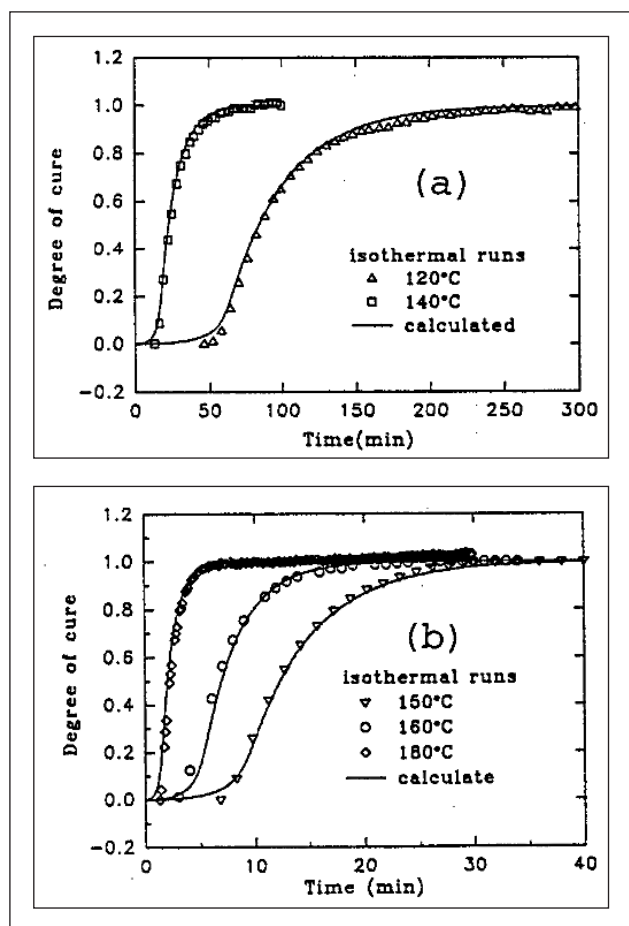
شکل ۴- نتیجه‌های رئومتری پخت کائوچو و مقایسه‌ی آن با پیش‌بینی

مدل کوران در دمای ثابت [۱۶]

ونگ و همکاران در سال ۲۰۰۳ میلادی نشان دادند که t_{dis} در نمودار پخت تقریباً نزدیک به نقطه‌ی بی‌ست که در آن تغییرهای گشتاور به بیشینه‌ی خود می‌رسد [۱۷].

از ضعف‌های اصلی مدل کوران می‌توان به پیش‌بینی گسسته‌ی منحنی پخت و تمایل به سمت بی‌نهایت در t_{dis} در معادله‌ی اول به‌علت نادیده گرفتن k_3 در بخشی از محاسبات و همچنین عدم توانایی پیش‌بینی تغییرهای مدول نهایی با دما یاد کرد.

مرحله‌های انتهایی‌ست و مقدارهای بزرگتر آن سرعت پخت سریع‌تر را به دنبال دارد. مشخصه ψ تنظیم‌کننده رقابت میان تشکیل پیوندهای عرضی و محصولات جانبی‌ست و نشان‌دهنده تغییر چگالی پیوندهای عرضی نهایی با دمای فرایندی‌ست. مشخصه‌های k_2 و Φ همچنین در مرحله‌ی القایی تاثیرگذار هستند. مقدارهای بزرگتر k_2 منجر به زمان اسکورچ کوتاه‌تر شده درحالی‌که مقدارهای بزرگتر Φ باعث زمان اسکورچ طولانی‌تر و تغییر سریع‌تر مرحله‌ی اسکورچ به مرحله‌ی پخت می‌شود.



شکل ۵- نتیجه‌های به‌دست آمده از برازش حل معادله‌های چیدمان (۲) با تجربه برای آمیزه‌های استایرن بوتادی‌ان رابر [۱۲]

چیدمان (۲) نه فقط شامل رقابت میان واکنش‌های اصلی و جانبی وابسته به دما، بلکه همچنین شامل واکنش‌های بازگشتی در مرحله‌ی فرایختی به‌صورت واکنش شامل k_6 است. در معادله‌های بالا توابع سرعت همگی توابعی آرنیوسی از دما در نظر گرفته می‌شود؛ و به‌طور مثال برای چیدمان (۲) معادله‌های بقای جرم به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{dA}{dt} = -k_1A - k_4AB^*$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1A - k_2B + \beta k_4AB^*$$

$$\frac{dB^*}{dt} = -k_2B - k_4AB^* - (k_3 + k_5)B^*$$

$$\frac{d(Vu/\alpha)}{dt} = -k_3B^* - (1/\alpha)k_6Vu$$

$$\frac{d(D/\gamma)}{dt} = -k_5B^* - k_6Vu$$

که شرایط اولیه به‌صورت زیر است:

$$A(t=0) = A_0, B(t=0) = 0, Vu(t=0) = 0, D(t=0) = 0$$

یعنی در ابتدای واکنش فقط ماده‌ی A به مقدار A_0 بوده و غلظت بقیه‌ی موارد صفر است. طبق معادله‌ی بقای جرم در هر لحظه از واکنش داریم:

$$A_0 = A + B + B^* + Vu/\alpha + D/\gamma$$

با دیفرانسیل‌گیری از معادله‌های سرعت، مقدارهای ثابت‌های

استوکیومتری به‌صورت زیر به‌دست می‌آید:

$$\alpha = 1, \beta = 2, \gamma = 1$$

“دینگ و همکاران” معادله‌های بالا را برای سامانه‌های

کائوچویی با در نظر گرفتن فرض‌های “کورن” و معرفی

چهار مشخصه‌ی به‌دست آمده از برازش یعنی: k_1, k_2, k_3

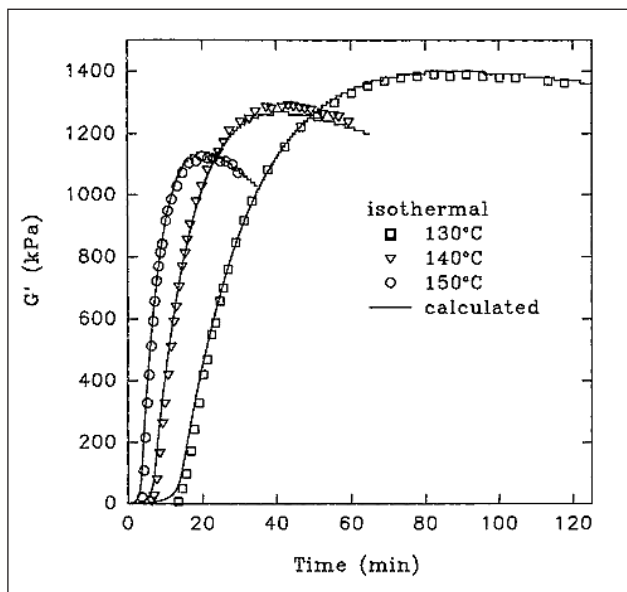
و $\Phi = k_4/k_3$ و $\psi = k_5/k_3$ که همگی تابع‌هایی آرنیوسی از دما

هستند حل کردند که نتیجه‌های آن‌ها در شکل‌های (۴) و (۵)

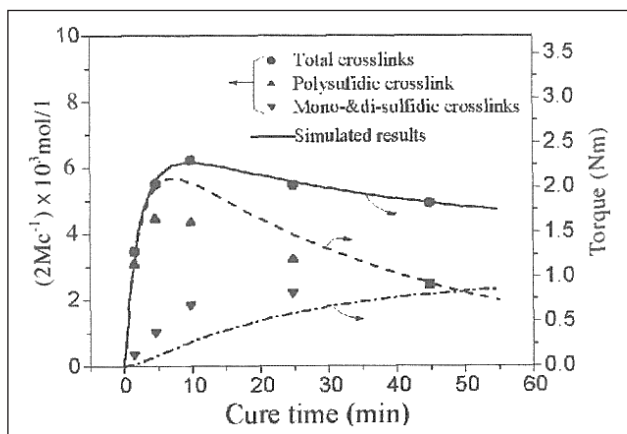
آورده شده است. ثابت k_1 مشخصه‌ی مرحله‌ی القایی است

و مقدارهای بزرگتر آن نشان‌دهنده‌ی زمان القایی کوتاه‌تر

است. ثابت k_2 عمدتاً کنترل‌کننده‌ی سرعت واکنش به‌ویژه در

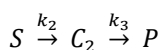


شکل ۶- نتیجه‌های به‌دست آمده از برازش حل معادله‌های چیدمان (۳) با تجربه برای آمیزه‌های کائوچوی طبیعی [۶]



شکل ۷- مقایسه‌ی میان انواع چگالی پیوندهای عرضی با مدل "فان و همکاران" [۱۹]

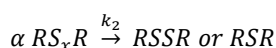
روشن است که مدلی با تعداد مشخصه‌های کمتر فواید بسیاری در حل مسائل دارد و از این دست معادله‌ها می‌توان به مدل فکری "هان و همکاران" [۲۰] برای آمیزه‌های دارای مرحله‌ی بازگشت به‌صورت زیر اشاره کرد.



چیدمان (۵)

نتیجه‌های به‌دست آمده از چیدمان (۲) و (۳) توسط پژوهش‌گران دیگری مورد استفاده قرار گرفت و مورد تأیید واقع شد [۵ و ۱۸].

در سال ۲۰۰۲ "فان و همکاران" [۱۹] با توجه به سازوکار واکنش‌های دخیل در پخت کائوچو، چیدمانی را ارائه دادند که به‌وسیله‌ی آن روند تشکیل ساختار شبکه‌ی به‌دست آمده از پخت و انواع پیوندهای گوگردی موجود در شبکه‌ی شیمیایی را پیش‌بینی کنند. فرض آن‌ها بر این بود که در زمان القایی، هیچ‌گونه پختی رخ نداده و فقط پیش‌ماده‌ی پلی‌سولفایدی R-SyAc تشکیل می‌شود. با شروع واکنش و پس از مرحله‌ی اسکورچ، این ماده کاملاً تبدیل به پیوندهای عرضی پلی‌سولفایدی RSxR می‌شود. در زمان‌های میانی، این پیوندهای عرضی پلی‌سولفایدی به‌علت انرژی پایین پیوندهای گوگردگوگرد شکسته می‌شود و به پیوندهای محکمتر مونو- (RSR) و دی (RSSR) سولفایدی و همچنین محصولات جانبی تبدیل می‌گردد که فقط پیوندهای مونو، دی و پلی سولفایدی در افزایش مدول شرکت دارند. بدین ترتیب بر مبنای سازوکار پیشنهادی بالا، چیدمان (۴) را ارائه داده‌اند:



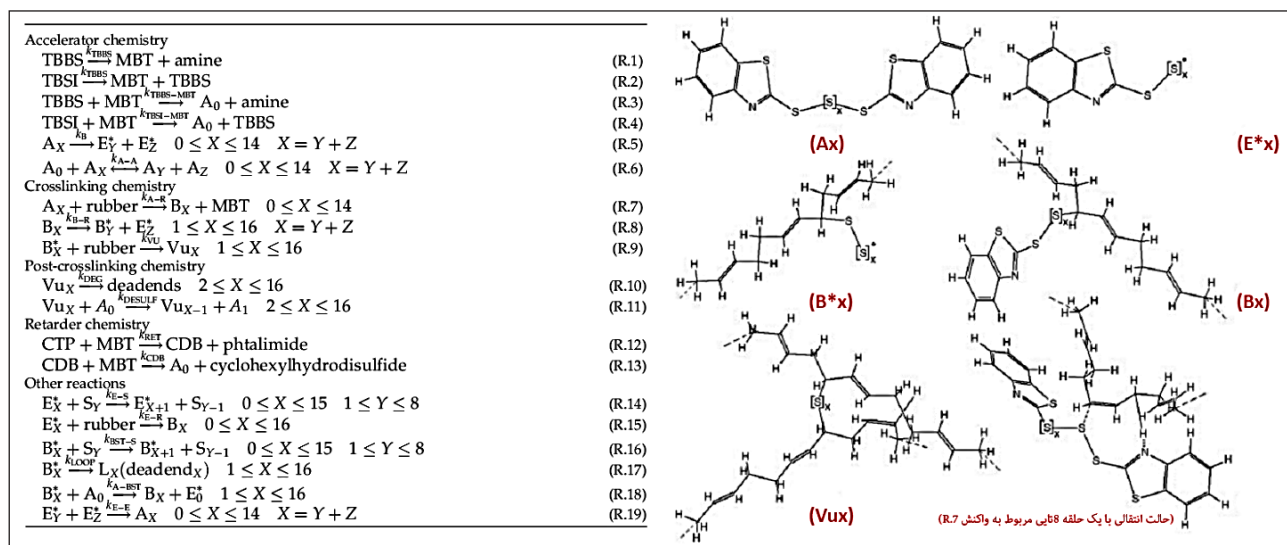
چیدمان (۴)

نتیجه‌های به‌دست آمده از برازش این مدل با نتیجه‌های تجربه شده در آمیزه‌های کائوچوی طبیعی در شکل (۶) آورده شده است. همان‌طور که در شکل (۶) مشاهده می‌شود این مدل قادر به پیش‌بینی درست روند تغییرها و همچنین مجموع پیوندها بوده ولی مقدارهای پیوندهای مونو، دی و پلی سولفایدی را به‌تنهایی و به‌درستی نمی‌تواند پیش‌بینی کند. همچنین این مدل تنها برای زمان‌های بعد از اسکورچ معتبر است.

در مدل‌های سینتیکی بر پایه‌ی سازوکار شیمیایی که در بالا اشاره شد، جزئیات محصولات مختلف به روشنی در مدل بیان نشده است. روشی مفید برای به‌دست آوردن جزئیات گونه‌های مختلف درحین واکنش، مدل تعادل جمعیت است که توسط "گاش و همکاران" ارائه شده است [۷]. آن‌ها از این روش برای بررسی سینتیک پخت آمیزه‌های کائوچوی طبیعی شتاب یافته با بنزوتیازول‌ها استفاده کردند. "لیکوزار و کراچنک" نیز این روش را برای مدل‌سازی سینتیکی آمیخته‌های کائوچوی طبیعی کائوچوی بوتادی‌ان حاوی شتاب‌دهنده‌های بنزوتیازول سولفنامید به‌کار بردند [۲۴]. همان‌طور که در شکل (۸) دیده می‌شود، به‌منظور در نظر گرفتن بیشتر جزئیات واکنش‌های حد واسط، واکنش‌های بسیاری در مدل در نظر گرفته می‌شود. بدین ترتیب، حل این دسته‌ی وسیع از معادله‌ها هزینه‌ی محاسباتی زیادی دارد. در کنار موفقیت این مدل برای در نظر گرفتن جزئیات حد واسط‌ها در پخت کائوچوها، عیب‌هایی همچون پیچیدگی زیاد، تعداد بسیار زیاد مشخصه‌های مدل و اختصاصی بودن آن برای یک سامانه‌ی ویژه را می‌توان نام برد.

که S گوگرد موجود برای تشکیل پیوندهای عرضی، C₁ پیوندهای گوگردی پایدار، C₂ پیوندهای گوگردی ناپایدار و P محصولات جانبی حاصل از تخریب در مرحله‌ی فرآیندی است. فرض بر این است که محصول به‌دست آمده از مرحله‌ی بازگشت P دیگر توانایی شرکت در فرآیند پخت را ندارد. از نکته‌های مثبت این مدل، ارائه‌ی جواب نهایی به‌صورت تحلیلی و پیش‌بینی مرحله‌ی انتهایی پخت با ویژگی بازگشت است؛ اما مشکل اصلی در استفاده از این مدل، کاربرد مختص آن در مرحله‌های بعد از اسکورچ است، و به ویژه این‌که این مدل تنها قسمت کاهش سرعت در نمودار پخت را مدل کرده و قسمت اول نمودار سرعت را که دارای روند افزایشی است نادیده می‌گیرد.

به تازگی در حد فاصل سال‌های ۲۰۱۱ تا ۲۰۱۳ میلادی، "میلانی" برای پیش‌بینی سینتیک واکنش پخت شتاب‌یافته‌ی کائوچوی EPDM مدلی فکری ارائه داده است [۲۱ تا ۲۳]؛ که در کنار بقیه‌ی مدل‌ها پیشرفت قابل ملاحظه‌ی در تحلیل سازوکار و جزئیات واکنش‌های درگیر و نیز نمودارهای پخت ارائه شده است.



شکل ۸- سمت چپ) جزئیات مدل تعادل جمعیت برای آمیخته‌های کائوچوی طبیعی- کائوچوی بوتادی‌ان، حاوی شتاب‌دهنده‌های بنزوتیازول سولفنامید؛ سمت راست) نمای مواد حد واسط موجود در مدل فوق [۲۴]

نتیجگیری


تقسیم می‌شود. در دسته‌ی مدل‌های پدیده‌نگری تنها برای زمان اسکورچ و مرحله‌ی اصلی پخت به‌صورت مجزا روابطی ارائه شده و این مدل‌ها قابلیت پیش‌بینی مرحله‌ی فراپختی را ندارند. علاوه بر این، مدل‌های تجربی برای بیان سازوکارهای مولکولی مفید نبوده و ارتباط درستی میان سینتیک پخت و اجزای سامانه برقرار نمی‌کند. از سوی دیگر، مدل‌های مکانیزمی برپایه‌ی سازوکار واکنش بنا شده و قابلیت توصیف دوره‌های اسکورچ، پخت و مرحله‌ی فراپخت را به‌طور پیوسته دارند. همچنین از مزیت‌های دیگر این مدل‌ها، توانایی به‌کارگیری آن‌ها در فرایندهای پخت ناهم‌ما است. مدل‌های گوناگونی توسط پژوهشگران مختلف در این زمینه ارائه شده است؛ اما در میان این مدل‌ها، مدل لیانوف به‌دلیل داشتن مشخصه‌های کمتر و توصیف بهتر کل فرایند پخت، از نظر کاربردی مهم تر است.

مدل‌سازی و پیش‌بینی دقیق سینتیک فرایندهای شیمیایی مانند ولکانیزاسیون، نیازمند آگاهی از سازوکار واکنش‌های درگیر در آن‌ها است. سازوکار فرایند پخت گوگردی در آمیزه‌های لاستیکی از سینتیک غیرخطی اتوکاتالیستی پیروی می‌کند. نمودار سرعت در این نوع سینتیک شکل زنگوله‌یی داشته؛ در زمان‌های ابتدایی سرعت و گرمایی پخت افزایش یافته و در نقطه‌ی ژل به اوج رسیده و سپس به دلیل محدودیت‌های نفونی در سامانه، مقدار سرعت و گرمایی واکنش کاهش می‌یابد و در انتها به صفر می‌رسد. فرایند پخت گوگردی شتاب‌یافته در آمیزه‌های لاستیکی شامل سه مرحله‌ی پخت زودرس یا اسکورچ، مرحله‌ی تشکیل پیوندهای عرضی، و فراپخت شدن است. مدل‌های موجود در زمینه‌ی پیش‌بینی فرایند پخت به دو دسته‌ی پدیده‌نگری و مکانیزمی

مراجع

1. Stoesse F., Thermal Safety of Chemical Processes, Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 311- 334, 2008.
2. Upadhyay S. K., Chemical Kinetics and Reaction Dynamics, Anamaya & Copublished by Springer, New Delhi, India, 1- 45, 2006.
3. Kayode Coker A., Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, United States of America, 1- 58, 2001.
4. Kamal M.R., Sourour S., Kinetic and Thermal Characterization of Thermoset Cure, Polymer Engineering and Science, 13(1), 59- 64, 1973.
5. Ding R., Leonov A. L., An Approach to Chemorheology of A Filled SBR Compound, Rubber Chemistry and Technology, 72, 361- 383, 1999.
6. Ding R., Leonov A. I., A Kinetic Model for Sulfur Accelerated Vulcanization of a Natural Rubber Compound, Journal of Applied Polymer Science 61,455-463, 1996.

7. Ghosh P., Katare S., Patkar P., Caruthers J.M., et al, Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations from reaction mechanisms to a rational kinetic model, *Rubber Chemistry and Technology* 76, 592-693, 2003.
8. Piloyan G., Ryabchikov I., Novikova O., Determination of Activation Energies of Chemical Reactions by Differential Thermal Analysis, *Nature* 212, 1229-1230, 1966.
9. Kamal M.R., Ryan M., The Behavior of Thermosetting Compounds In Injection Molding Cavities, *Polymer Engineering Science* 20, 859- 867, 1980.
10. Isayev A., Deng J., Nonisothermal Vulcanization of Rubber Compounds, *Rubber Chemistry and Technology* 61, 340-361, 1988.
11. Rafei M., Ghoreishy M.H.R., Naderi G., Development of an Advanced Computer Simulation Technique for The Modeling of Rubber Curing Process. *Computational Materials Science* 47, 539- 547, 2009.
12. Ding R., Leonov A. I., Coran A. Y., A study of the vulcanization kinetics of an accelerated sulfur SBR compound, *Rubber Chemistry and Technology* 69, 81-91, 1996.
13. Krejsa M. R., Koenig J.L., A review of sulfur crosslinking fundamentals for accelerated and unaccelerated vulcanization, *Rubber Chemistry and Technology* 66, 376-410, 1993.
14. Campbell R.H., Wise R.W., Vulcanization. Part I. Fate of Curing System during the Sulfur Vulcanization of Natural Rubber Accelerated by Benzothiazole Derivatives, *Rubber Chemistry and Technology* 37, 635-649, 1964.
15. Campbell R.H., Wise R.W., Vulcanization. Part II. Fate of Curing System during Sulfur Curing of Nr Accelerated by MBT Derivatives and Activated by Zinc Stearate, *Rubber Chemistry and Technology* 37, 650-667, 1964.
16. Coran A.Y., Vulcanization part VI A model and treatment for scorch delay kinetics, *Rubber Chemistry and Technology* 37, 689- 697, 1964.
17. Wang P. Y., Qian H. L., Yu H.P., Chen J., Study on Kinetic of Natural Rubber Vulcanization by Using Vulcameter, *Journal of Applied Polymer Science* 88, 680– 684, 2003.
18. Jeong J- H., Moon C.W., Leonov A.I., Quirk R.P., Cure kinetics for silane coupled silica filled SBR compounds, *Rubber Chemistry and Technology* 75, 93-109, 2002.
19. Fan R- L, Zhang Y., Huang C., Gong P., Zhang Y-X., Simulation and verification for sulfur accelerated vulcanization of gum natural rubber compound, *Rubber Chemistry and Technology* 75, 287- 297, 2002.
20. Han I. S., Chung C.B., Lee J. W., Optimal cure of rubber compounds with reversion type cure behavior, *Rubber Chemistry and Technology* 73, 101-113, 2000.
21. Milani G., Milani F., EPDM Accelerated Sulfur Vulcanization: A Kinetic Model Based on a Genetic Algorithm, *Journal of Mathematical Chemistry* 49, 1357-1383, 2011.
22. Milani G., Milani F., Direct and Closed Form Analytical Model for The Prediction of Reaction Kinetic of EPDM Accelerated Sulphur Vulcanization, *Journal of Mathematical Chemistry* 50, 2577- 2605, 2012.
23. Milani G., Effective GA approach for a direct evaluation of reaction kinetic within EPDM accelerated sulphur crosslinking, *Journal of Mathematical Chemistry* 51, 465- 491, 2013.
24. Likozar B., Krajnc M., Kinetic and Heat Transfer Modeling of Rubber Blends Sulfur Vulcanization with N-t-Butyl-benzothiazole-sulfenamide and N,N- Di- t-butyl- benzothiazole-sulfenamide, *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 293-307, 2007.



State of the Art Review on the Kinetics, Mechanism and Mathematical Modeling of Vulcanization Process in Rubbery Compounds

M. Hosseini¹ and M. Razzaghi-Kashani^{2,*}

1. Ph.D Student, Polymer Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, I.R. Iran
2. Associate Professor, Polymer Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, I.R. Iran

*Corresponding author Email: Mehdi.Razzaghi@Modares.ac.ir

Received: January 2015, Revised: March 2014, Accepted: April 2015

Abstract: Vulcanization by heating in the mold is one of the most important steps in the production of rubbery articles. Vulcanization is a time-consuming and expensive process, and quality of vulcanization process has a major role on the final properties of the rubber products. Optimization of vulcanization process time guarantees the quality of products, and it has crucial roles in consumed time, energy and cost. Achieving uniform degree of vulcanization in thicker parts is also another major challenge in the rubber industry. Thus, mathematical modeling and prediction of vulcanization kinetics seem to be of prime importance. The objective of this review paper is to discuss the mechanism and kinetics of sulfur vulcanization of rubber and modeling techniques used as predictive tools. For this purpose, first the kinetics and autocatalytic nature of the vulcanization process is reviewed. Modeling techniques are divided into two categories; phenomenological and mechanistic approaches. Phenomenological models cannot model the whole stages of vulcanization continuously. Moreover, these models do not present the physical-chemistry features of the process. On the other side, mechanistic models have the ability to predict all vulcanization process continuously. In addition, kinetics constants obtained in this approach describe the various stages of the process, physically. Subsequently, models of mechanistic approach which have been introduced so far are discussed in more details.

Keywords: Vulcanization, Kinetics, Modeling, Phenomenological models, Mechanistic models.