

مدلسازی پدیده‌نگر فرآیند ولکانش شتاب‌داده شده گوگردی آمیزه بت تایر رادیال

Phenomenological modeling of the accelerated sulfur vulcanization process of radial tire belt compound

چکیده

تایرها در زمره مهمترین و پرمصرفترین محصولات لاستیکی می‌باشند که نقش‌های بسیار حیاتی در خودروها برعهده دارند فرایند اصلی ساخت تایر، ولکانش شتاب داده شده‌ی گوگردی است لذا مدل‌سازی این فرایند برای بهینه‌سازی فرایند بسیار با اهمیت است در این تحقیق چگونگی تغییرات گشتاور آمیزه بت در طی پخت تایر رادیال مدلسازی شده‌است بدین صورت که ابتدا از آمیزه بت تایر رادیال خط تولید نمونه‌برداری و مورد آزمایش رئومتر گرفته نمودار پخت آن به‌دست آمد. مدلسازی نمودار گشتاور حاصل از دستگاه رئومتر با استفاده از روش مدل‌سازی پدیده‌نگر سینتیک واکنش اجرا شد. معادله پیشنهادی متشکل از دو جمله یکی مربوط به ناحیه پخت و دیگری ناحیه برگشت بود و پارامترهای هر کدام با برازش به‌دست آمد با تکرار برازش مدل در دماهای دیگر وابستگی پارامترهای این معادله با دما به‌دست آمد. پخت تایر فرایندی غیر هم دما است بنابراین پس از انجام تست ترموکوپل بر روی یک تایر رادیال داده‌های تغییرات دما در ناحیه بت تایر به مدل داده شد و تغییرات گشتاور حاصل در فرایند محاسبه شد.

کلمات کلیدی: ولکانش شتاب داده شده، آمیزه لاستیکی، برازش منحنی

نوع مقاله: پژوهشی

علی نیک‌اختر^۱، علی ضیاء تبار^۲، مهدی کامکار^۳

۱- مدرس دانشگاه پردیس علوم بیرجند، خراسان جنوبی، ایران

۲- کارشناس واحد تکنولوژی، کویر تایر، بیرجند، خراسان جنوبی، ایران

۳- کارشناس ارشد واحد تکنولوژی، کویر تایر، بیرجند، خراسان جنوبی، ایران

ایمیل نویسنده‌گان و عهده‌دار مکاتبات:

anikakhtar@birjand.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۱/۳۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۲۸

مقدمه

دانشیته پیوندهای عرضی مربوط است و این روش معمولاً بر روش‌های شیمیایی که با استفاده از پدیده تورم دانشیته پیوندهای عرضی را می‌توان محاسبه کرد ارجحیت دارد. در فرایند ولکانش شتاب داده شده ابتدا دانشیته پیوندهای عرضی به آهستگی افزایش می‌یابد که به این زمان مرحله پیش پخت گویند پس از آن ولکانش اصلی انجام می‌گردد که نتیجه آن افزایش قابل توجه در دانشیته پیوندهای عرضی است (مرحله پخت) پس از آن پیوندهای عرضی شروع به شکستن می‌کنند (مرحله پخت تکمیلی و فرایند برگشت) [۲].

یک پدیده مهم در فرآیند ولکانش لاستیک تخریب (برگشت) است که منجر به تضعیف قابل توجه خواص نهایی محصولات لاستیکی می‌شود. دماهای بالای پخت (معمولاً بالای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد) موجب شکستن پیوندهای گوگردی می‌شود. که نتیجه آن کاهش خواص محصول است در مقالات، با روش‌های مختلفی به مطالعه فرآیند برگشت از دیدگاه سینتیک لاستیک پرداخته شده است [۳-۸].

باین حال، کنترل و جلوگیری از فرایند برگشت هنوز هم یکی از مهم‌ترین چالش‌های عملی در زمینه لاستیک است.

به منظور امکان تولید لاستیک مقرون به صرفه، نیاز مبرمی به تعریف یک مدل سینتیک مناسب وجود دارد که هر دو فرآیند پخت و برگشت را به دقت توصیف کند. با توجه به اینکه فرآیند ولکانش به طور همزمان شامل هر دو فرایند تشکیل پیوند عرضی (پخت) و تخریب آن (برگشت) است، در نظر گرفتن هر دو پدیده در فرمولاسیون مدل سینتیک اهمیت زیادی دارد. مدل‌های مختلفی در موضوع ولکانش گزارش شده و در این بین، مدل‌های جدید در مقایسه با مدل‌های کلاسیک، پدیده برگشت را جدی‌تر در نظر می‌گیرند [۹، ۱۰].

مدل‌های جدید بررسی سینتیک فرایند ولکانش به دو دسته تقسیم می‌شوند که شامل مدل‌های سازوکاری، مدل‌های پدیده‌نگر هستند [۱۱]. مدل کوران و توسعه یافته‌ی

تایرها در زمره مهم‌ترین و پرمصرف‌ترین محصولات لاستیکی می‌باشند که نقش‌های بسیار حیاتی در خودروها برعهده دارند که در این خصوص می‌توان به مسئله‌ی ایمنی در حرکت و راحتی در رانندگی اشاره کرد. بدین سبب ساختارهای متفاوتی در تایرها طراحی شده‌است که از جمله آن‌ها می‌توان تایرهای بایاس و رادیال را ذکر کرد. در تایرهای رادیال نخ‌های لایه‌های بخش دیواره تایر به صورت شعاعی می‌باشند در زیر بخش عاج تایر لایه‌ای قرار می‌گیرد که از لاستیکی تقویت شده با سیم‌های فولادی تشکیل شده‌است که مدول بالایی دارند و تکیه‌گاه عاج تایر محسوب می‌شود امتیاز به کارگیری بت، کاهش در حرکات اضافی و تغییر شکل عاج تایر است و نتیجه آن، کاهش سایش عاج تایر می‌باشد همچنین مقاومت تایر در برابر پنچری را زیاد می‌کند از آنجا که این لایه در حین حرکت تایر تحت تأثیر تنش‌های متناوب زیادی است لذا خصوصیات فیزیکی و مکانیکی و چسبندگی آن به سیم‌ها بسیار مهم می‌باشد و این خصوصیات مستقیماً به پیوندهای عرضی گوگردی بین زنجیرهای پلیمری مربوط می‌باشند بنابراین بررسی فرایند پخت شتاب داده شده‌ی گوگردی آمیزه از اهمیت به سزایی برخوردار است [۱].

از دیدگاه پدیده‌نگری نتیجه فرایند ولکانش، افزایش مدول کشسانی آمیزه لاستیکی به دلیل تشکیل پیوندهای عرضی گوگردی بین زنجیرهای پلیمری است. از نظر کاربردی علاقه به مدلسازی سینتیک فرایند بدین دلیل است که با استفاده از آن می‌توان خصوصیات مکانیکی محصول لاستیکی را با توجه شرایط حرارتی در زمان پخت پیش بینی کرد. داده‌های تجربی لازم برای مدلسازی از آزمایشات رئولوژیکی دینامیکی مربوط به مدول کشسانی در شرایطی با برنامه ریزی دمایی تحت کنترل به دست می‌آید مدول کشسانی به

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (4)$$

با انتگرال گیری از این رابطه، معادله (۵) به دست می‌آید

$$\alpha = \frac{k(t-t_i)^n}{1+k(t-t_i)^n} \quad (5)$$

در این روابط زمان پیش پخت است. این معادله توسط قریشی و همکارانش اصلاح شده به صورت رابطه (۶) ارائه گشته است [۱۹،۲۰]

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{1 + [k(t-t_i)]^n} - A_1 \quad (6)$$

این تحقیق در ادامه تحقیقات قبلی در خصوص سینتیک فرایند ولکانش [۲۱-۲۳] روی آمیزی بت تایرهای رادیال انجام شده که در آن پدیده برگشت به طور مشهودی وجود دارد و از آنجا که حرارت از این ناحیه به راحتی دفع نمی‌شود لذا پدیده برگشت می‌تواند مهم باشد و بایستی کنترل گردد تا کارکرد تایر افزایش یابد. بنابراین سینتیک فرایند ولکانش مورد بررسی و مدل سازی قرار گرفته و البته به مدلسازی بخش پخت تکمیلی با توجه به پدیده برگشت تأکید ویژه‌ای شده است. مدل به کاررفته در این کار از نوع مدل‌های پدیده نگر است و همزمان بخش‌های پخت و پخت تکمیلی را شبیه‌سازی می‌کند [۱۰]. داده‌های تجربی با استفاده از رنومتر ODR به دست آمده و نمودارهای گشتاور برحسب زمان با استفاده از نرم‌افزار مطلب برآزش شد و این کار برای چند دمای مختلف انجام و پارامترهای این مدل برای هر دما به دست آمد با وارد کردن این وابستگی به دما مدل کنونی این قابلیت را به دست آورد تا برای پخت غیر همدمای نیز از آن استفاده کرد.

در ادامه داده‌های دما بر حسب زمان برای دو قسمت، بالا و پایین بت، در یک سایز از تایر رادیال با روش تست ترموکوپل به دست آمد، این داده‌ها چگونگی تغییرات دما نسبت به زمان را نشان می‌دهند بیانگر این واقعیت هستند که فرایند پخت به صورت غیر همدمای است. با مشخص شدن وابستگی پارامترهای مدل به دما می‌توان آن را برای فرایندهای غیر همدمای به کار برد بدین صورت که شکل دیفرانسیلی معادله

آن یعنی مدل دینگ و لئونوو [۱۲،۱۳] جزء اولین گزارشات در دسته مدل‌های سازوکاری است که هر سه مرحله‌ی فرایند را دارد و از پنج واکنش مرتبط با هم با پنج پارامتر (ثابت سرعت) تشکیل شده است. با استفاده از این واکنش‌ها یک دستگاه معادلات دیفرانسیل نتیجه می‌شود و با اعمال تقریب می‌توان به جواب تحلیلی رسید. مدل‌های دیگر این دسته مانند مدل میلانو و هن است [۱۴، ۱۵] که اینها نیز مدل‌های ساده شده و تقریبی هستند.

مدل‌های پدیده‌نگر مدل‌های هستند که در آنها یک تابع ریاضی با تعدادی پارامتر، بر داده‌های تجربی به صورت غیر خطی برازش شده و بهترین مقادیر برای پارامترها محاسبه می‌گردد. با این مدل‌ها مراحل پیش پخت و همچنین پخت را پیش بینی کرده‌اند

معمول‌ترین این روابط مشابه مدل سینتیک واکنشی از مرتبه n می‌باشد.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (1)$$

در رابطه (۱)، a میزان پیشرفت واکنش، n درجه و k ثابت سرعت واکنش بوده و رابطه آرنیوسی با دما دارد. پایلون و همکارانش [۱۶] مدل پیچیده تری ارائه کردند ایساو و همکارانش از این مدل برای لاستیک‌ها استفاده کردند. [۱۷]

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (2)$$

در این رابطه n، m دو پارامتر مشابه با درجه واکنش هستند. این رابطه توسط کمال و همکارانش با ایده دو پارامتر مشابه ثوابت سرعت تغییر داده شده و به صورت رابطه (۳) ارائه گشته است این رابطه در حقیقت مجموع دو رابطه (۱) و (۲) می‌باشد [۱۸].

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (3)$$

با انتگرال گیری از این روابط می‌توان به معادلاتی دست یافت که به طور صریح درصد تبدیل را در فرایند محاسبه می‌کند از جمله کارهایی در این زمینه معادله کمال [۱۷] می‌باشد

انتگرالی جدول (۲) فرایند برگشت درجه یک فرض شده است ارتباط دهنده منحنی پخت و داده‌های برگشت توسط فرمول‌های زیر به داده‌های رئومتر می‌شود.

$$\alpha_c = \frac{M_c - M_0}{M_{Max} - M_0} \quad (7)$$

$$\alpha_r = \frac{M_{Max} - M_r}{M_{Max} - M_0} \quad (8)$$

باید توجه کرد که ولکانش به‌طور جزئی برگشت‌پذیر است و پارامتر x معادل بیشینه مقدار برگشت است و بدین صورت تعریف می‌گردد

$$x = \frac{M_{Max} - M_{Rev}}{M_{Max} - M_0} \quad (9)$$

وابستگی نهایی گشتاور برحسب زمان و همچنین، سرعت ولکانش، مدل‌های انتگرالی و دیفرانسیلی که نتیجه جمع روابط مربوط به فرایندهای پخت و برگشت می‌باشند از رابطه‌های زیر به‌دست می‌آید.

$$M = M_{Max} - \frac{M_{Max} - M_0}{1 - (k_r t)^n} - (M_{Max} - M_{Rev})(1 - e^{k_r t}) \quad (10)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha_c}{dt} - \frac{d\alpha_r}{dt} = k_c n \alpha_c^{\frac{n-1}{n}} (1 - \alpha_c)^{\frac{n+1}{n}} - k_r (x - \alpha_r) \quad (11)$$

در این روابط ثوابت k_c و k_r وابستگی آرینوسی نشان می‌دهند

$$k_i = A_i \exp\left(\frac{-E_i}{R T}\right) \quad (i = r, c) \quad (12)$$

رابطه‌ی درجه واکنش و پارامتر x با دما از معادله درجه دوم پیروی می‌کردند.

$$y = A_y T^2 + B_y T + C \quad (y = n, x) \quad (13)$$

برازش منحنی با استفاده از روش کم‌ترین مربعات انجام شد برای محاسبات از نرم‌افزار مطلب استفاده شد. داده‌های گشتاور رئومتری در دماهای مختلف با استفاده از معادله (۱۰) توصیف می‌شوند.

با استفاده از معادله‌ی برگشت جدول (۲) داده‌های بخش برگشت برازش شدند در نتیجه این برازش مقادیر اولیه‌ی برای پارامترهای M_{max} ، M_{rev} و k_r به‌دست آمدند در مرحله‌ی

پخت در هر بازه کوچک زمانی با توجه دمای آن حل و مقدار پیوندهای عرضی تولید شده یا شکسته شده محاسبه می‌گردد بدین ترتیب نمودار میزان پخت برحسب زمان به‌دست می‌آید. مدل‌سازهایی که تاکنون ارائه شده بر اساس پیشرفت واکنش بوده است اما در این تحقیق مدل‌سازی بر اساس گشتاور به‌دست آمده از دستگاه روم‌تر است و چون این کمیت مستقیماً با دانسیته پیوندهای عرضی متناسب است بنابر این اطلاعات به‌دست از آن برای تصمیم‌گیری‌های عملی در خط تولید می‌تواند بسیار مفید باشد.

بخش تجربی

در این تحقیق از آمیزه‌ی لاستیکی حاوی الاستومر NR که در ساخت آمیزه بلت تایر رادیال به کار می‌رود استفاده شد. سامانه پخت به کار رفته از نوع کارا (CV) با شتاب‌دهنده ... می‌باشد و از دوده به‌عنوان پرکننده استفاده شده. در جدول (۱) فرمولاسیون آمیزه نشان داده شده است. این آمیزه همان آمیزه مورد استفاده در خط تولید بود که در بنبوری ساخته شد

برای بررسی سینتیک فرایند پخت از رئومتر (ODR) استفاده شد و نمودارهای گشتاور بر حسب زمان در دماهای مختلف (۱۴۵، ۱۵۵، ۱۶۵، ۱۷۵، و ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد) بدست آمد. محدوده دمایی انتخابی به‌نحوی بود که مشابه دماهای آمیزه در زمان پخت است از نتایج از رئومتر برای محاسبه پارامترهای مدل سینتیک استفاده شد

تئوری و مدل

بحث اصلی در این تحقیق مدل‌سازی دو فرایند پخت و فرایند برگشت در پخت تک‌میلی است که فرض می‌شود این دو واکنش موازی باشند پس سرعت کلی، مجموع سرعت‌های این دو واکنش خواهد بود مدل دیفرانسیلی و انتگرالی این فرایند در جدول (۲) ذکر شده، با توجه معادلات دیفرانسیلی و

مشاهده می‌شود با افزایش دما محصول لاستیکی سریع‌تر پخت می‌شود یعنی در زمان کمتر به بیشینه‌ی گشتاور می‌رسد این خصوصیات در منحنی‌های پخت در شکل (۱) به وضوح قابل مشاهده است در مدل حاضر در بخش ابتدایی مشابه پیش‌بینی‌های تجربی کاهش می‌شود البته منشأ آن در گرم شدن و همدمای شدن آمیزه در رئومتر است ولی در مدلسازی فرایند این عامل در نظر گرفته نشده با این وجود شبیه‌سازی کنونی این کاهش را نشان می‌دهد که منشأ آن در برنامه فرایند برگشت می‌باشد.

با روش بیان شده در بخش مدلسازی، برازش‌ها در دماهای ۱۴۵، ۱۵۵، ۱۶۵، ۱۷۵ و ۱۸۵ درجه سانتیگراد انجام شد در رابطه با برازش داده‌ها و محاسبه پارامترهای معادلات برای آمیزه بت نکات زیر قابل توجه است.

پارامتر M_{max} با مقدار ماکزیمم در نمودارها یکی نبوده و پارامتری است که با وارد کردن آن در معادلات داده‌های تجربی پیش‌بینی می‌شود و نتیجه برون‌یابی ناحیه برگشت در منحنی پخت است. مقادیر تقریباً نزدیک به هم باشد لذا با میانگین‌گیری از مقادیر اولیه به‌دست آمده برای این کمیت مقدار ۸۱٫۴ به‌عنوان یک ثابت در برازش استفاده شد که این مقدار از بیشینه مشاهده شده برای این نمودارهای تجربی بزرگ‌تر است. m_0 نیز یکی از پارامترهای قابل تنظیم در معادلات است و می‌تواند با کمینه گشتاور تجربی مشاهده شده مربوط باشد برازش‌های اولیه در خصوص این پارامتر نشان داد که تغییرات آن با دما کم بوده و روند مشخصی نداشته و لذا با متوسط‌گیری از این مقادیر مقدار ۱۰٫۴ به‌عنوان یک ثابت در برازش نهایی مورد استفاده قرار گرفت. در گشتاور کمینه مشاهده شده می‌تواند عوامل فیزیکی مثل گرم شدن آمیزه و عوامل شیمیایی مثل تشکیل حدواسط‌های اولیه و مقادیر کمی پیوندهای عرضی دخالت داشته‌باشند که این دو عامل نیز اثرات عکس یکدیگر در گشتاور مشاهده شده دارند.

دوم معادله بخش پخت این جدول با استفاده از بقیه داده‌ها و با شرط ثابت بودن M_{max} برازش شده و مقادیر اولیه m_0 و n به‌دست آمدند در مرحله سوم با کمک مقادیر اولیه پارامترهای دو مرحله قبل برازش کل داده‌ها با کمک معادله (۴) انجام گرفت و مقادیر نهایی این پارامترها بدست آمد. این کار برای همه نمودارهای رئومتری در دماهای مختلف انجام شد و نتیجه آن وابستگی دمایی این پارامترها بود. برای شبیه‌سازی نمودارهای رئومتری برنامه‌ای نوشته شد که با کمک هر دو نوع معادلات انتگرالی و دیفرانسیلی این کار را انجام می‌داد و همخوانی نتایج دو نوع معادلات نشانی از صحت کار برنامه بود سپس معادلات مربوط به وابستگی دمایی پارامترها (معادلات (۱۲) و (۱۳)) به برنامه اضافه شدند و در نتیجه. با وارد کردن دما نمودارهای رئومتری در شرایط همدمای شبیه‌سازی شدند. در مرحله بعد فرایند پخت غیر همدمای در ناحیه بت یک حلقه تایر در سایزهای ۱۳ ۱۶۵R شبیه‌سازی شد برای این کار از داده‌های تجربی دما برحسب زمان که با کمک آزمایش ترموکوپل به‌دست آمده بود استفاده شد و میزان پخت در دو بخش از این تایر در طی فرایند پخت محاسبه گشت.

نتایج و بحث

نمودارهای رئومتری گشتاور برحسب زمان در دماهای ۱۴۵، ۱۵۵، ۱۶۵، ۱۷۵ و ۱۸۵ در شکل (۱) نشان داده شده است. در دمای ۱۴۵ واکنش‌های شیمیایی به آهستگی انجام می‌گیرد و در نتیجه همانطور که مشاهده می‌شود مرحله پیش‌پخت مدت زمان طولانی را به خود اختصاص داده در مرحله پخت نیز مدت زمان رسیدن بیشینه مقدار گشتاور زیاد است یعنی تشکیل پیوندهای عرضی به آهستگی انجام می‌شود از طرف دیگر در این حالت دما برای شکستن بخش قابل توجهی از پیوندهای عرضی کافی نیست بنابراین کاهش مقدار گشتاور در ناحیه برگشت به آهستگی و در مدت زمان طولانی

نشانگر صحت محاسبات می‌باشد از مقایسه شکل‌های (۱) و (۶) مشخص می‌شود که تطابق در شکل (۱) بهتر است که دلیل آن یکی خطای حاصل از حل عددی است و عامل مهمتر خطا حاصل از وابستگی این ثوابت با دما است چراکه R^2 در به‌دست آوردن پارامترهای معادله دقیقاً برابر یک نیست. با این‌وجود تطابق خوب بین نمودارها نشانگر کارکرد درست برنامه برای هر دمای در این بازه از دماها است.

در شکل (۷) سهم فرایند پخت و برگشت در گشتاور برای دو دمای ۱۴۵ و ۱۸۵ نشان داده شده‌است در دمای ۱۸۵ درجه سانتیگراد پس از حدوداً سه دقیقه بیشینه پیوندهای عرضی ایجاد و پس از آن فرایند خاتمه می‌یابد و این گشتاور در حقیقت مقداری است که در صورت نبودن شکست پیوندهای عرضی حاصل می‌شد. نمودار دیگر سهم کاهش دهنده‌ی گشتاور توسط فرایند برگشت را نشان می‌دهد. در دمای ۱۸۵ این واکنش سریع بوده و کاهش قابل ملاحظه‌ای را باعث می‌شود. در دمای ۱۴۵ زمان رسیدن به گشتاور بیشینه طولانی‌تر است اما جالب توجه اینکه مقدار آن با مقدار گشتاور در دمای ۱۸۵ درجه سانتیگراد یکسان است سرعت واکنش برگشت در این حالت کمتر است و کاهش گشتاور حاصل از آن نیز کوچک‌تر خواهد بود.

شکل (۸) روند تغییرات دما را در ناحیه بلت تاپر رادیال سایز $13R165$ را در حین پخت نشان می‌دهد یک نمودار مربوط لبه بالای بلت و دیگری نشانگر لبه پایین بلت است همان گونه که مشاهده می‌شود در لبه پایین بلت افزایش دما در زمان پخت و همچنین کاهش آن در زمان سرد شدن سریع‌تر است. که این مشاهده نتیجه ساختار قالب و پرس بوده علاوه بر آن و به موقعیت سیم نسبت به شیارهای ترد بستگی دارد. پس از بسته شدن پرس پخت انتقال گرما از سطح قالب و همچنین واکنش تشکیل پیوندهای عرضی که باعث آزاد شدن حرارت می‌گردد و این دو مسئول افزایش دما در این نقاط هستند.

k_c و k_p به ترتیب دو پارامتر اساسی مربوط به مرحله پخت و مرحله برگشت می‌باشند و ذاتاً مشابه ثوابت سرعت بوده و وابستگی آن‌ها مشابه رابطه آرنیوس است و از معادله (۶) پیروی می‌کنند در نتیجه با رسم لگاریتم آن‌ها برحسب عکس دمای کلون نمودارهای خطی حاصل شده که شیب آن‌ها ثابت سرعت و عرض از مبدأ آن لگاریتم فاکتور پیش‌نمایی است شکل (۲) و شکل (۳) این وابستگی را نشان می‌دهد داده‌های حاصل از برازش به‌همراه ضریب هم‌بستگی آن در این شکل‌ها گزارش شده‌است. با افزایش دما این دو ثابت افزایش می‌یابد.

n پارامتری است که آن را به‌عنوان درجه واکنش نام‌گذاری می‌کنند و رابطه آن را با دما خطی گزارش کرده‌اند اما برای آمیزه بلت که در این تحقیق از آن استفاده شد این وابستگی از نوع درجه دوم نسبت به معادله خطی نزدیک‌تر بود. لذا برازش مقادیر با معادله درجه دوم در شکل (۴) مشاهده می‌شود و نزدیک بودن R^2 به مقدار یک در شکل نشان‌دهنده صحت در کار است. X نیز مانند n برای این آمیزه با افزایش دما ابتدا کاهش و سپس افزایش را نشان دهد. و با معادله‌ای از درجه دوم مطابقت دارد در شکل (۵) این وابستگی و مقادیر پارامترهای این نمودار گزارش شده‌است.

با اعمال وابستگی این ثوابت نسبت به دما در معادلات دیفرانسیلی حاصل از مدل برنامه‌ای نوشته شده که می‌تواند دما را به‌عنوان ورودی گرفته با حل عددی معادلات دیفرانسیل نمودارهای رئومتر را شبیه‌سازی کند. حاصل این شبیه‌سازی‌ها برای دماهای ۱۴۵ تا ۱۸۵ در شکل (۶) نشان داده شده‌است این شکل مشابه شکل (۱) است با این تفاوت که در شکل (۱) ثوابت حاصل از برازش به‌عنوان ورودی به برنامه داده می‌شود و معادله به‌صورت تحلیلی حل می‌شود. شکل (۶) مقایسه‌ای بین داده‌های تجربی و نتایج شبیه‌سازی را نشان می‌دهد. تطابق داده‌های تجربی با مقادیر محاسباتی

نتیجه‌گیری

در این تحقیق مدلی جدید از نوع مدل‌های پدیده نگر مورد بررسی قرار گرفت. پژوهش حاضر در خصوص آمیزه بتل تایرهای رادیال انجام شد که در آنها به دلیل وجود لاستیک طبیعی فرایند برگشت قابل ملاحظه است نکات قابل توجه در این مدلسازی و همچنین مزایای این مدل به صورت زیر است: آنچه در این کار محاسبه می‌شود نموداری است که دستگاه رنومتر ارائه می‌دهد بنابراین نه تنها میزان پیشرفت واکنش بر حسب زمان را در هر لحظه می‌توان محاسبه کرد بلکه میزان گشتاور که معرف سفتی آمیزه است را نیز ارائه می‌دهد که برای تصمیم‌گیری در خصوص شرایط برای فرایندهای دیگری که بر روی آمیزه انجام می‌شود مناسب‌تر می‌باشد.

مدل‌های تجربی که تاکنون ارائه شده‌است قادر نیستند که مرحله برگشت را در صورتیکه قابل توجه باشد پیش‌بینی کنند که برای رفع این نقص باید از دو رابطه استفاده کرد و مدل‌سازی ناحیه برگشت باید جداگانه انجام شود اما در این مدل هر دو مرحله با یک رابطه ارائه شده است. روابط ارائه شده علاوه بر شکل انتگرالی صورت دیفرانسیلی نیز داشته که می‌تواند برای پخت به صورت غیر همدمای آن استفاده کرد.

سپاسگزاری *IRM*

بدین وسیله از مسئولین شرکت کویر تایر جهت همکاری صمیمانه شان کمال تقدیر و تشکر را داریم.

تغییرات گشتاور در فرایند پخت نیز در این نمودارها رسم شده همان طور که مشاهده می‌شود با گذشت زمان با تشکیل پیوندهای عرضی گشتاور زیادتر می‌شود علاوه بر این سرعت پخت نیز زیادتر می‌گردد چرا که اولاً پس از ناحیه پیش پخت سرعت فرایند با گذشت زمان زیاد می‌شود ثانیاً افزایش دما به واسطه افزایش سرعت واکنش‌ها باعث زیادتر شدن مضاعف سرعت فرایند خواهد بود. از خصوصیات آمیزه بتل شکست پیوندهای عرضی در ناحیه پخت تکمیلی است که در نتیجه گشتاور کاهش خواهد یافت هرچه این فرایند سریع‌تر باشد این کاهش بیشتر خواهد شد با افزایش دما به واسطه زیاد شدن ثابت سرعت شکست پیوندهای عرضی، سرعت شکست از سرعت تشکیل آن بیشتر شده و باعث افت گشتاور می‌شود زمان باز شدن پرس پخت نه دقیقه بوده و حدوداً در همین لحظات کاهش دما مشاهده می‌شود چرا که ضخامت این تایر کم است مسئله قابل توجه اینکه به دلیل کامل شدن تشکیل پیوندهای عرضی و تشکیل نشدن پیوندهای جدید، شکل (۹)، چون فرایند برگشت همچنان فعال است باعث کاهش گشتاور خواهد شد و بیشتر فرایند برگشت در خارج پرس خواهد بود. با سرد شدن و رسیدن دما در حد ۱۴۵ سرعت شکست نیز کم می‌گردد و بدین علت گشتاور ثابت می‌گردد. در پایین قالب افزایش دما سریع‌تر است گشتاور نیز بیشتر خواهد بود و زودتر به پخت بیشینه می‌رسد و در همان حال ثابت می‌ماند، شکل (۹)، در این شکل سهم شکست پیوندهای عرضی در گشتاور نشان داده شده‌است.

مراجع

1. Karabi M., Bakhshandeh G.H., A Parametric Study on Rubber to Steel-cord Adhesion for the Belt Section of Low Aspect Ratio Radial Passenger Car Tires, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology (IJPST)*, 15(1),3-14, 2002
2. G. Milani a, *, E. Leroy b, F. Milani c, R. Deterre d Mechanistic modeling of reversion phenomenon in Sulphur cured natural rubber vulcanization kinetics *Polymer Testing* 32 (2013) 1052–1063
3. S. Muroga et al., “New evaluation method for the curing degree of rubber and its nanocomposites using ATR-FTIR spectroscopy, “ *Polymer Testing*, vol. 93, p. 106993, 2021.
4. G. Milani, F. Milani, A three-function numerical model for the prediction of vulcanization-reversion of rubber during sulfur curing *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, 119, 419-437.
5. S. Rabiei, A. Shojaei, Vulcanization kinetics and reversion behavior of natural rubber/styrene-butadiene rubber blend filled with nanodiamond–The role of sulfur curing system, *Eur. Polym. J.* 2016, 81, 98-113
6. T. H. Khang, Z. M. Ariff, Vulcanization kinetics study of natural rubber compounds having different formulation variables, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012, 109,1545-1553
7. M. A. Kader, C. Nah, Influence of clay on the vulcanization kinetics of fluoroelastomer nanocomposites *Polymer (Guildf)*. 2004, 45, 2237-2247.
8. D. Choi, M. Abdul Kader, B. H. Cho, Y. Il Huh, C. Nah, Vulcanization kinetics of nitrile rubber/layered clay nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 98, 1688.1696
9. Ciesielski A., *An introduction to rubber technology*. Smithers Rapra publishing, 1999.
10. Oskar B., J Pavličević, B Ikonić, J Lubura, D. Govedarica, P Kojić, A new approach for kinetic modeling and optimization of rubber molding, , 61,879-890, 2021.
11. Sui G., Zhong W. H., Yang X. P., Yu Y. H., Zhao S. H., Preparation and properties of natural rubber composites reinforced with pretreated carbon nanotube, *Polym. Adv. Technol.*, 19, 1543 2008.
12. A.Y. Coran, *Science and Technology of Rubber*, Academic Press, New York, 1978 (Chapter 7).
13. Ding R., Leonov A. I., A kinetic model for sulfur accelerated vulcanization of a natural rubber compound *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 455-463, 1996.
14. Han I. S., Chung C. B., Kang S. J., Kim S. J., Jung H. C., A kinetic model of reversion type cure for rubber compounds, *Polymer*, 22, 223 1998.
15. Milani G., Milani F., Parabola-Hyperbola PH kinetic model for NR sulphur vulcanization *Polym. Test.*,

58, 104-115, 2017

16. Piloyan G, Ryabchikov I, Novikova O (1966) Determination of activation energies of chemical reactions by differential thermal analysis. *Nature* 212:1229–1230

17. Kamal M, Sourour S (1973) Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polym Eng Sci* 13:59–64

18. Rafei M, Ghoreishy M, Naderi G (2009) Development of an advanced computer simulation technique for the modeling of rubber curing process. *Comp Mater Sci* 47:539–547

19. 18- A. Nikakhtar, F. Sanaei Nejad, Investigation of accelerated sulfur vulcanization by irreversible consecutive mechanism, 20th Iranian Congress chemistry (ICC), Ferdosi university of mashhad 17 july, 2018

۲۰. فرزانه ثنایی نژاد، علی نیک‌اختر، مهدی کامکار، شبیه‌سازی نتایج رئومتر (ODR) با استفاده از یک تابع ریاضی، پنجمین سمینار شیمی کاربردی انجمن شیمی ایران، ۲۰۲۱،

۲۱. علی نیک‌اختر، مهدی کامکار، حسن اهواری، اثرات گوگردهای محلول و پلیمری بر پخت آمیزه‌های لاستیکی، مجله صنعت لاستیک ایران، ۱۴۰۰، ۳، ۱۰۴

اشکال و جداول

جدول (۱) فرمولاسیون آمیزه بلت (phr)

کائوچو طبیعی	دوده N-۳۲۶	روغن آروماتیک	اسید استئاریک	اکسید روی	گوگرد پلیمری	Debs
۱۰۰	۳۵	۵	۲	۵	۱,۵	۰,۷

جدول (۲) معادلات انتگرالی و دیفرانسیلی به کار رفته در این مطالعه [۱۷]

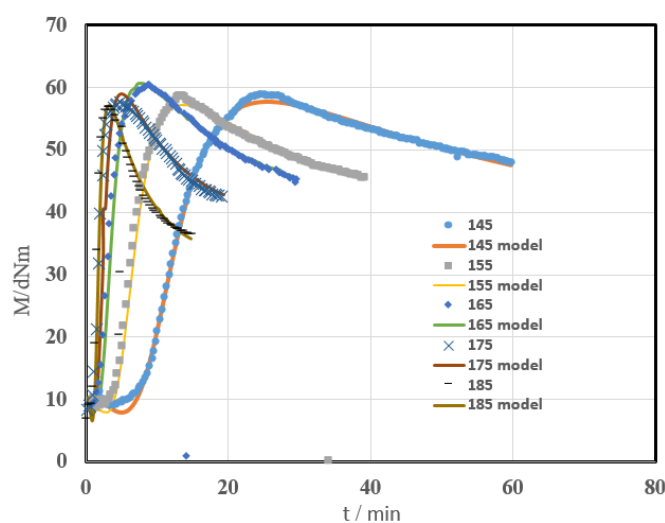
	پخت	برگشت
مدل دیفرانسیلی	$\frac{d\alpha_c}{dt} = k_c n \alpha_c^{\frac{n-1}{n}} (1 - \alpha_c)^{\frac{n+1}{n}}$	$\frac{d\alpha_r}{dt} = k_r (x - \alpha_r)$
مدل انتگرالی	$\alpha_c = 1 - \frac{1}{1 - (k_c t)^n}$	$\alpha_r = (1 - e^{k_r t})$
مدل انتگرالی داده‌های رئومتر	$M = M_{Max} - \frac{M_{Max} - M_0}{1 - (k_c t)^n}$	$M = M_{Max} - (M_{max} - M_{Rev})(1 - e^{k_r t})$

جدول (۳) معرفی کمیت‌های به کار رفته در این پژوهش

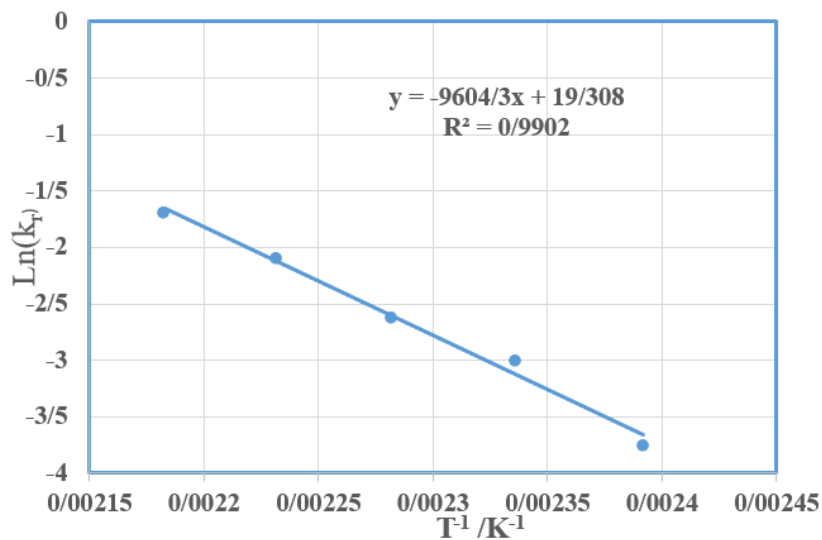
علامت	تعریف کمیت
M	گشتاور (تورک) به دست آمدن از دستگاه رئومتر
M ₀	کمیت گشتاور در نمودار پخت
M _{max}	بیشینه گشتاور
M _{rev}	بیشترین گشتاور در مرحله برگشت در نمودار پخت
M _c	گشتاور در ناحیه پخت
M _r	گشتاور در مرحله برگشت
x	پارامتر مربوط به بیشترین درجه برگشت
k _c	پارامتر تعیین کننده سرعت مرحله پخت
k _r	پارامتر تعیین کننده سرعت مرحله برگشت
α _c	پیشرفت واکنش (کسر واکنش) در مرحله پخت
α _r	پیشرفت واکنش (کسر واکنش) در مرحله برگشت
α	پیشرفت واکنش
A _i	فاکتور پیش نمایشی مربوط به وابستگی نسبت به دما
E _i /R	مقدار نما در عبارت مربوط به وابستگی نسبت به دما
K _i	شیب وابستگی کمیت γ نسبت به دما
N _i	عرض آزمایش وابستگی γ نسبت به دما
n	پارامتر نشان دهنده درجه واکنش

جدول (۴) پارامترهای محاسبه شده برای شبیه‌سازی

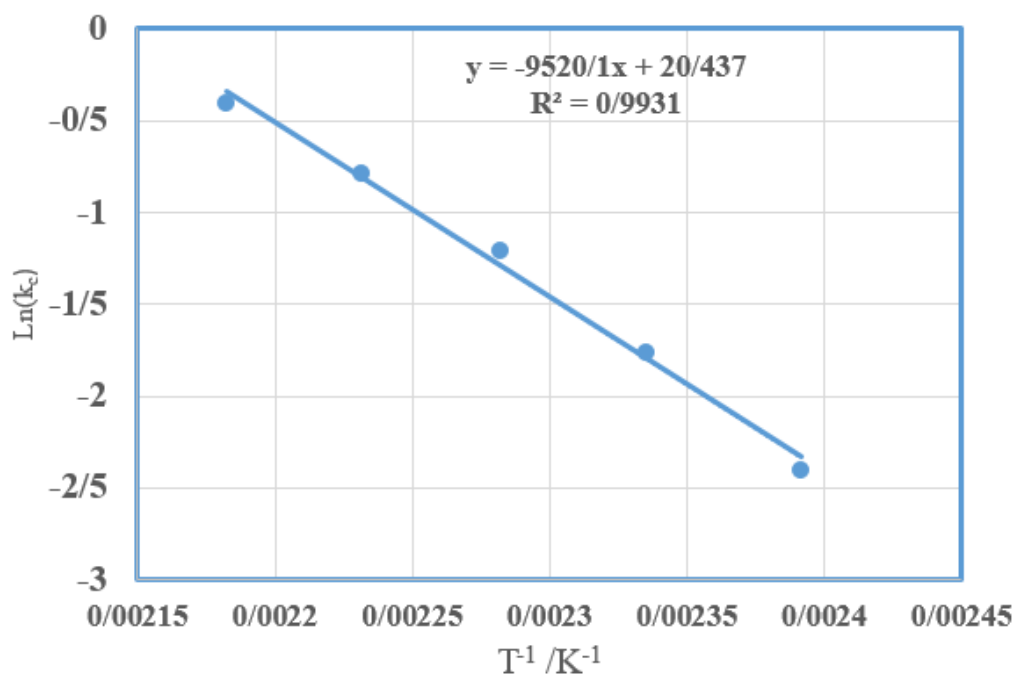
t/C	۱۸۵	۱۷۵	۱۶۵	۱۵۵	۱۴۵
k_T	۰,۸۱۳۱	۰,۱۲۲۳	۰,۰۷۲۵۵	۰,۴۹۶۷	۰,۰۲۳۵۵
k_c	۰,۶۶۶۶	۰,۴۵۲۲	۰,۲۹۸۴	۰,۱۷۲	۰,۰۹۰۶۶
n	۴,۲۴۴	۳,۸۴۴	۳,۶۵	۳,۵۳۱	۳,۵۷۶
x	۰,۶۹۱۱	۰,۶۰۱۶	۰,۵۷۴۷	۰,۵۹۸۹	۰,۶۳۵۱
R^2	۰,۹۹۳۵	۰,۹۹۱	۰,۹۹۷۸	۰,۹۹۸۳	۰,۹۹۸۵



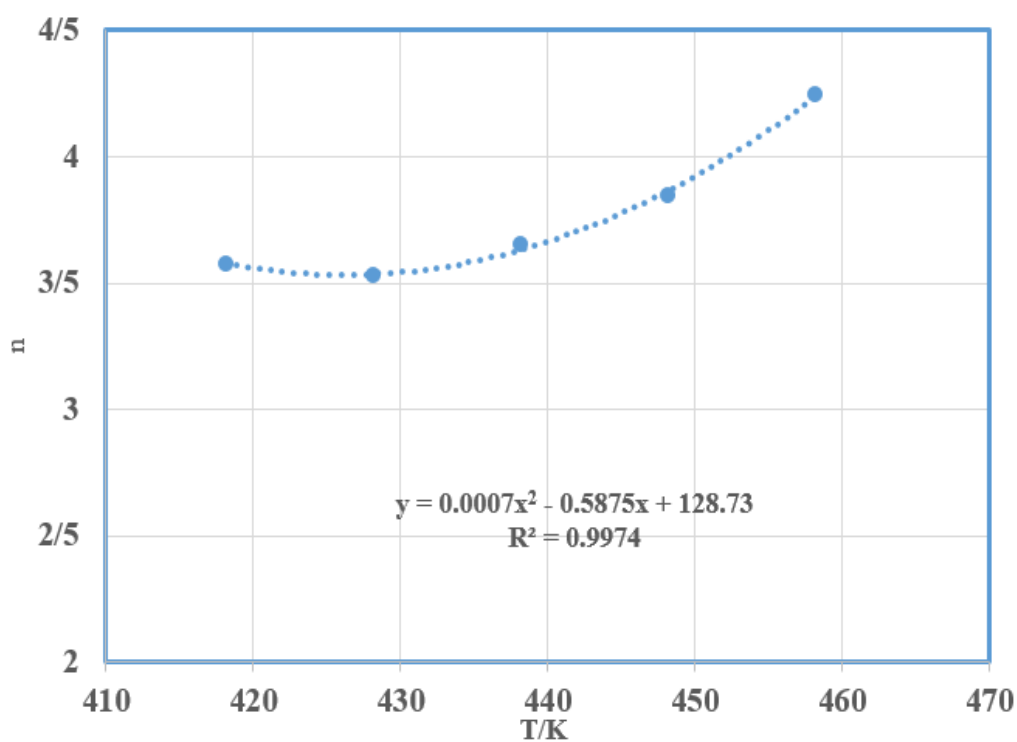
شکل (۱) مقایسه داده‌های تجربی و نتایج شبیه‌سازی به‌دست آمده از برازش منحنی‌ها



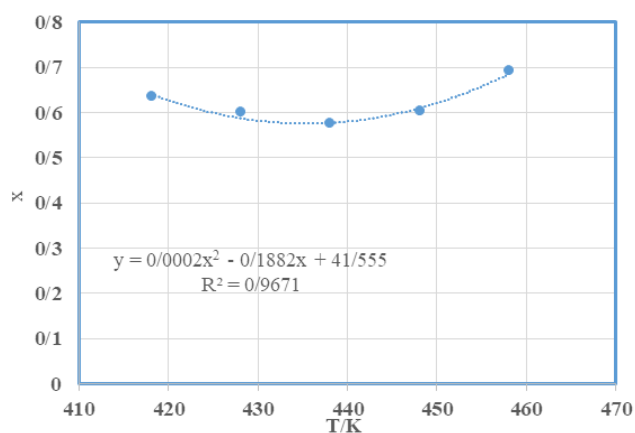
شکل (۲) برازش وابستگی پارامتر $\ln(k_T)$ نسبت به عکس دما



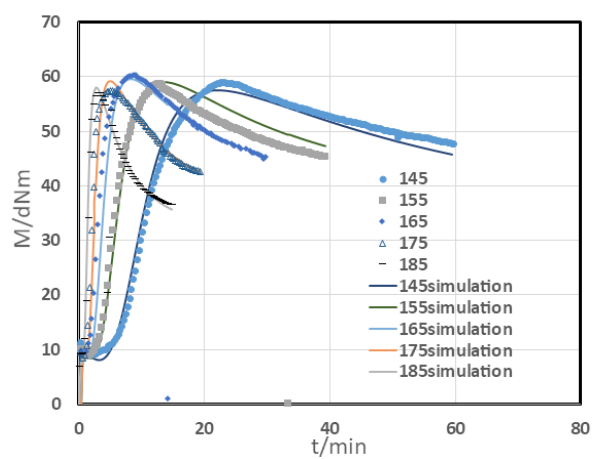
شکل (۳) برازش وابستگی پارامتر $\text{Ln}(k_c)$ نسبت به عکس دما



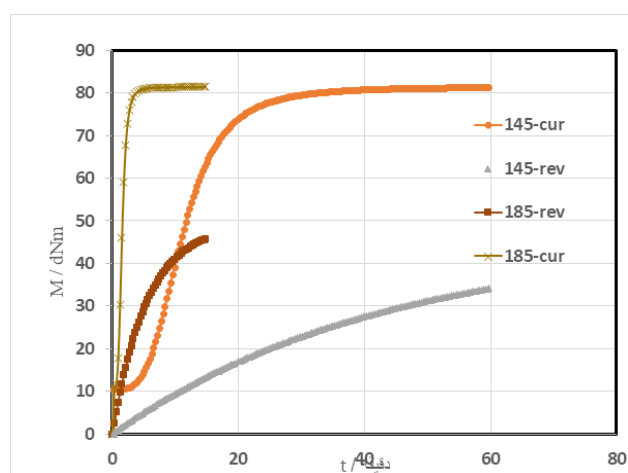
شکل (۴) برازش وابستگی دمایی پارامتر n بر اساس معادله (۱۳)



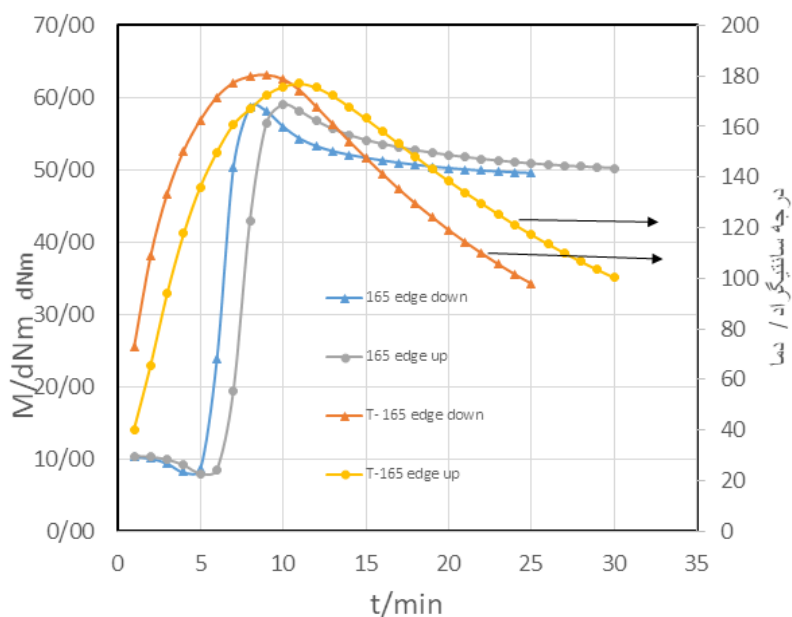
شکل (۵) برازش وابستگی دمایی پارامتر X بر اساس معادله (۱۳)



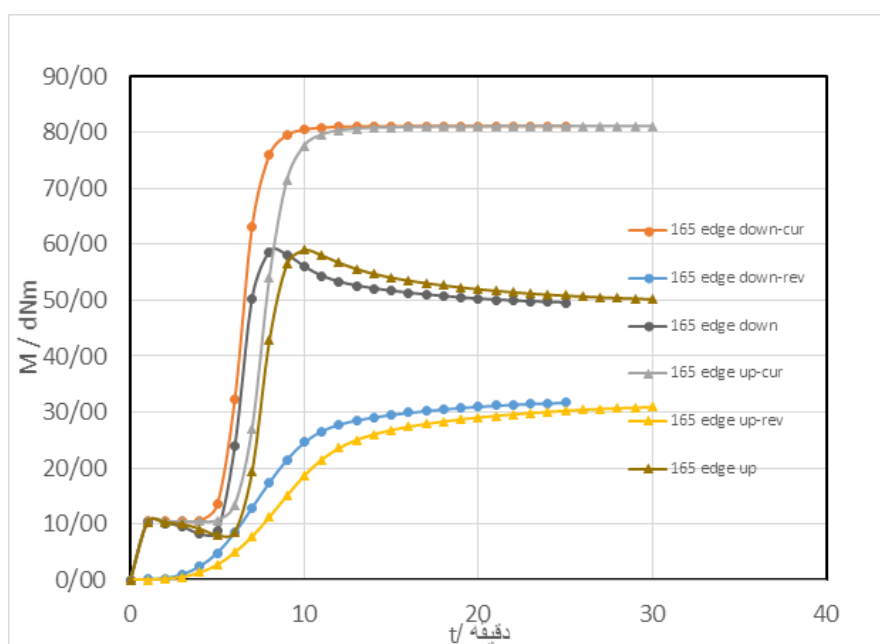
شکل (۶) مقایسه‌ای بین داده‌های تجربی و شبیه‌سازی (ثوابت مدل پس از برازش)



شکل (۷) سهم‌های فرایندهای پخت و برگشت در گشتاور حاصل شده در نمودار پخت



۱۶۵ در طی فرایند پخت R شکل (۸) تغییرات گشتاور و دما در لبه‌های بالا و پایین بلت در تایر ۱۳



شکل (۹) تغییرات گشتاور پیش بینی شده از معادلات دیفرانسیلی مربوط به پخت و برگشت در لبه بالای بلت در دو نوع تایر

IRM

P Phenomenological modeling of the accelerated sulfur vulcanization process of radial tire belt compound

Ali nikakhtar^{*1}, Ali Zia Tabar², Mahdi Kamkar³,

1. Lecturer at Birjand University of Science, South Khorasan, Iran

2. Expert at Technology Unit, Queirtyre, Birjand, South Khorasan, Iran

3. Senior expert of Technology Unit, Queirtyre, Birjand, South Khorasan, Iran

Corresponding author Email: anikakhtar@birjand.ac.ir

Abstract

Tires are among the most important and most consumed rubber products that play very vital roles in cars. The main process of making tires is accelerated sulfur vulcanization, so modeling this process is very important to optimize the process. In this research, the changes in the torque of the belt compound during the curing of radial tires has been modeled. In this way, a sample was taken from the compound of the radial belt tire of the production line and the rheometer test was taken, and its curing curve was obtained. The modeling of the torque diagram obtained from the rheometer device was performed using the phenomenological modeling method of reaction kinetics. The proposed equation consists of two terms, one related to the curing and the other to reversion and the parameters of each term were obtained by curve fitting. By repeating the curve fitting of the model at other temperatures, the dependence of the parameters of this equation on temperature was obtained. Tire curing is a non-isothermal process, so after conducting a thermocouple test on a radial tire, the data of temperature changes in the belt of the tire was given to the model and the resulting torque changes in the process were calculated.

Keywords: Sulfur Vulcanization, Rubber Compound, Cure Fitting