

## مرور روش های بررسی بازده واولکانش لاستیک های پخت شده

# R Review of methods and models for evaluating the efficiency of devulcanization of cured rubbers

### چکیده

بازیافت مواد لاستیکی و تایرهای در سراسر جهان به دلیل افزایش هزینه های مواد اولیه، کاهش منابع و آگاهی فزاینده از مسائل زیست محیطی از اهمیت روبه رشدی برخوردار است. در حال حاضر دو مسیر اصلی برای بازیافت تایرها و قطعات لاستیکی متداول است. روش اول استفاده مجدد به صورت کاربرد ثانویه قطعات مستعمل است و روش دوم بازیافت مواد اولیه قطعات به صورت استفاده مجدد از پودر یا مواد پلیمری احیا شده لاستیکی است. روش دوم بازیافت مواد اولیه قطعات شامل دو شیوه اصلی احیا و اولکانش است. احیا به بازیافت ماکروسکوپی مواد به صورت پودر ذرات لاستیکی پخت شده بدون تفکیک پایه مشخص برای ماده پودر لاستیکی حاصل اطلاق میشود و اولکانش روش بازیافتی میکروسکوپی و گزینشی برای شکست پیوندهای عرضی گوگردی موجود در قطعات لاستیکی است. به عبارت دیگر در بازیافت به روش احیا زنجیره اصلی پلیمر که تأمین کننده خواص مکانیکی است، شکسته میشود و افت خواص ماده اولیه پذیرفته شده است. در حالیکه در بازیافت به روش اولکانش سعی بر حفظ سلامت و جرم مولکولی زنجیره اصلی پلیمر تا حد امکان به منظور استخراج خواص بالاتر پلیمر لاستیکی بازیافتی است و در این حالت صرفاً تمرکز بر تخریب پیوندهای عرضی گوگردی بین زنجیره های پلیمر است. در این مقاله روش ها و مدل های توسعه یافته برای این منظور توسط محققین مورد مطالعه و تدوین قرار گرفته است.

کلمات کلیدی: مدل، لاستیک، بازیافت، احیا، واولکانش

نوع مقاله: علمی پژوهشی

حسین روشنایی<sup>۱</sup>، محمدرضا پورحسینی<sup>۲\*</sup>، محمود رضوی زاده<sup>۳</sup>، محمد خبیری<sup>۴</sup>

۱- مدیر تحقیق و توسعه شرکت ایران یاسا تایر و رابر

۲- عضو هیئت علمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر

۳- هیات علمی- گروه علمی پلیمر-مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری های ساخت-دانشگاه صنعتی مالک اشتر-تهران-ایران

۴- گروه علمی پلیمر-مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری های ساخت-دانشگاه صنعتی مالک اشتر-تهران-ایران

ایمیل نویسنده گان و عهده دار مکاتبات:

mr\_pourhossaini@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۲۰

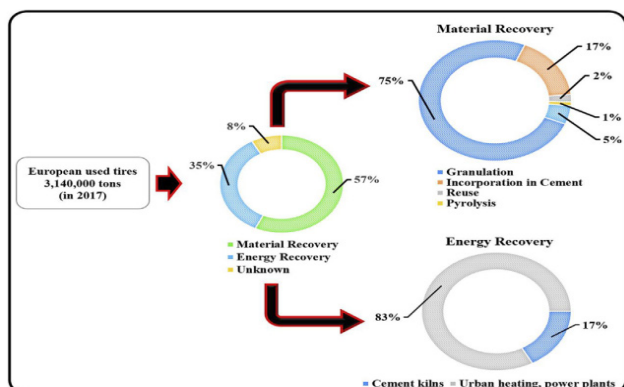


Fig. 7. EU used tire management (ETRMA, 2019).

## مقدمه

سالانه حدود ۳ میلیارد حلقه تایر در سراسر جهان دور ریخته می‌شود. تایرهای دور ریخته شده به دلیل افزایش تقاضای تایر برای خودروها در سراسر جهان تا پایان سال ۲۰۳۰ به تقریباً ۵ میلیارد حلقه افزایش می‌یابد. روش‌های منسوخ شده دفع تایر از جمله دفن زباله، سوزاندن و غیره مسئول مسائل زیست‌محیطی (تولید مواد مضر، آلودگی هوا و خاک) و انتقال بیماری‌های مختلف است. امروزه تقریباً ۷۰٪ از کل تایرهای فرسوده (ELTs) بازیابی می‌شوند. بزرگ‌ترین درصد تایرهای فرسوده بازیابی شده برای تولید انرژی یا بازیابی به‌عنوان سوخت در صنعت سیمان در نظر گرفته شده‌است و مقدار قابل توجهی (تقریباً ۹۵٪) از تایرهای فرسوده را می‌توان دوباره استفاده کرد. محصولات حاصل از پردازش تایرهای فرسوده: لاستیک خرد شده (۷۰٪ وزنی)، سیم فولادی (۳۰-۵٪ وزنی) و کرک یا الیاف منسوج (تا ۱۵٪ وزنی) است [۱].

داده‌های انجمن تولیدکنندگان تایر و لاستیک اروپا (ETRMA) نشان می‌دهد که در سال ۲۰۱۸ در حدود ۹۱ درصد تایرهای فرسوده برای بازیافت مواد و بازیابی انرژی جمع‌آوری و اصلاح شده‌اند. تعداد کل تایرهای فرسوده اصلاح شده ۴٪ افزایش یافت و از ۳/۱۴ میلیون تن در سال ۲۰۱۷ به ۳/۲۶ میلیون تن در سال ۲۰۱۸ رسیده است. حدود ۲ میلیون تن لاستیک (۶۱/۷۵٪ از کل تایرهای فرسوده اصلاح شده) از طریق بازیابی مواد اصلاح شد که در آن مواد ثانویه از تایرهای فرسوده در کاربردهای ساخت و ساز، خودرو و مهندسی عمران استفاده می‌شود و حدود ۱،۲۵ میلیون تن باقی‌مانده (۳۲/۸۵٪ درصد از کل تایرهای فرسوده اصلاح شده) از طریق بازیابی انرژی، عمدتاً در کوره‌های سیمان (۷۵٪)، گرمایش شهری و نیروگاه‌ها (۲۵٪) مورد استفاده قرار گرفت [۲].

استفاده گسترده از لاستیک در کاربردهای مختلف، به‌عنوان مثال بخش خودرو، از لحاظ پسماند لاستیک سبب بروز مشکل شده‌است. یافتن راه حلی برای این مشکل امروزه چالشی برای صنعت لاستیک به‌خصوص در مورد قوانین آینده اروپا در مورد بازیافت وسایل نقلیه خودرو می‌باشد. به دلیل این قانون جدید، جامعه تولیدکننده و مصرف‌کننده لاستیک بیش‌ازپیش خواستار در نظر گرفتن امکانات بازیافت است. این قانون، صنعت خودرو را ملزم به بازیافت ۹۵ درصد از وزن خودروهای دست‌دوم از ژانویه ۲۰۱۵ به بعد کرده است؛ بنابراین، صنعت لاستیک نمی‌تواند از بررسی و تحقیق بازیافت محصولات لاستیکی استفاده شده، اجتناب کند. صنعت تایر بزرگ‌ترین تولیدکننده لاستیک پخت شده‌است. در سال ۲۰۰۰، در اروپا حدود ۲/۵ میلیون تن تایر پسماندری پسماند شد. در ایالات متحده آمریکا مقدار مشابهی دور ریخته شد. حدود یک میلیارد تایر پسماندری از همه انواع وسایل نقلیه در سراسر جهان دور ریخته شد. در میان تمام راه‌های ممکن برای کنترل تایرهای پسماندری، یکی از مواردی که معمولاً مورد استفاده قرار می‌گیرد، ریختن آن‌ها در خاک‌چال‌ها (محل دفن زباله) است که سبب ایجاد مکان‌های بالقوه برای تولید مثل حشرات و جوندگان ناقل بیماری می‌گردد. علاوه بر این، این توده‌های لاستیک می‌توانند آتش بگیرند که خاموش کردن آن‌ها عملاً غیرممکن است و باعث آلودگی هوا،

به خوبی مشخص شوند؛ یعنی تنظیم ریزتر شرایط برای فرایندهای بازیافت باید انجام شود تا بهترین فرایند برای یک ماده و کاربرد خاص مشخص شود [۴].

بازیافت لاستیک در سراسر جهان به دلیل افزایش هزینه‌های مواد اولیه، کاهش منابع و آگاهی فزاینده از مسائل زیست‌محیطی و پایداری از اهمیت روبه‌رشدی برخوردار است. در حال حاضر مسیرهای موجود برای بازیافت لاستیک عبارت‌اند از:

• **استفاده مجدد:** به صورت کاربرد تایرهای سالم به عنوان ضربه‌گیر اسکله<sup>۴</sup>

• **بازیافت مواد:** به صورت استفاده مجدد از پودر یا مواد احیا شده برای ساخت جاده یا کف‌پوش؛

• **بازیافت مواد خام:** به صورت بازیافت دوده، روغن و گاز از یک فرایند پیرولیز؛

• **بازیابی انرژی:** به صورت سوزاندن لاستیک و دیگر زباله‌های لاستیکی در جهت بازیابی انرژی [۴].

فرآیندهای بازیافت لاستیک، که اغلب احیا کردن نامیده می‌شود، معمولاً شامل برش دادن<sup>۵</sup> لاستیک پخت شده تحت دماهای بالا است. عملیات برشی شبیه به نرم‌سازی<sup>۶</sup> لاستیک طبیعی خالص، عمدتاً باعث بریدگی زنجیره اصلی می‌شود [۵]. در برخی موارد، از مواد شیمیایی برای کمک به واکنش واولکانش استفاده می‌شود. علاوه بر این، دمای بالا ممکن است باعث واکنش‌های تخریب شود که منجر به دو نوع بریدگی تصادفی (زنجیره پلیمری به علاوه پیوند عرضی) و پیوند عرضی می‌شود [۶]-[۱۱].

### احیا یا واولکانش

فناوری‌هایی که در حال حاضر برای بازیافت لاستیک استفاده می‌شود بسیار پیشرفته نیست؛ عمدتاً به صورت پودر یا لاستیک احیاشده (رکلیم) استفاده می‌شود که هر دو در مقایسه با ماده اصلی دارای کیفیت پایینی هستند؛ بنابراین، موادی که عمدتاً

خاک و آب‌های سطحی می‌شوند. به همین دلایل است که در حال حاضر ریختن آن‌ها در خاک‌چال‌ها هنوز هم تنها تا حدودی در اروپای غربی مجاز است. مشکل بازیافت لاستیک مربوط به ساختار خاص مواد است: الاستومرها گرماسخت (ترموست) هستند. پلیمرها به‌طور کلی می‌توانند به دو گروه تقسیم شوند: مواد گرمانرم (ترموپلاستیک) و گرماسخت. گرمانرم‌ها وقتی گرم شوند، نرم می‌شوند و امکان شکل‌گیری مجدد آن‌ها در دماهای بالاتر فراهم می‌گردد. مواد گرماسخت، مانند لاستیک‌ها، در اثر حرارت دادن پیوندهای عرضی ایجاد می‌کنند و بنابراین با افزایش دما نمی‌توانند نرم و یا باز قالب‌گیری شوند. این باعث می‌شود بازیافت گرماسخت‌ها در مقایسه با گرمانرم‌ها دشوارتر باشد. شبکه سه بعدی پیوندهای عرضی باید شکسته شود تا مواد قابل فرایند ایجاد شود که به اصطلاح فرایند احیا نامیده شده است. در این فرایند، یا پیوندهای عرضی گوگردی که زنجیرهای پلیمر را به هم متصل می‌کند یا پیوندهای کربن-کربنی که در زنجیر اصلی پلیمر هستند، شکسته می‌شوند. اولین فرایند ترجیح داده می‌شود، زیرا زنجیر اصلی پلیمر دست نخورده باقی می‌ماند [۳].

مهم‌ترین نقص فرایندهای احیا<sup>۱</sup>/واولکانش<sup>۲</sup> موجود، تأثیر آن‌ها بر ساختار پلیمر است. این فرایندها عمدتاً به منظور تولید مواد لاستیکی قابل فرایند انجام می‌شود و کمتر بر حفظ عملکرد مواد خالص<sup>۳</sup> متمرکز است. نیاز بعدی حال حاضر، روبه‌جلو و عمق بیشتر مطالعات در مورد اثر فرایندهای احیا و واولکانش آینده باید باشد. فناوری‌های آینده برای بازیافت لاستیک نیاز به تمرکز بر روی قطع اتصال عرضی، با حداقل نفوذ ممکن بر پلیمر و در نتیجه بر عملکرد مواد است. اگرچه، آن را همیشه یک تعادل بین قطع اتصال عرضی و شکست پلیمر در نظر می‌گیرند؛ چالش، تغییر این تعادل به سمت واولکانش در حد امکان و جلوگیری از تخریب پلیمر است. به منظور محدود کردن تجزیه حرارتی و مکانیکی زنجیره‌های پلیمری، پارامترهای فرایند واولکانش باید

1.Reclamation  
4.Fender

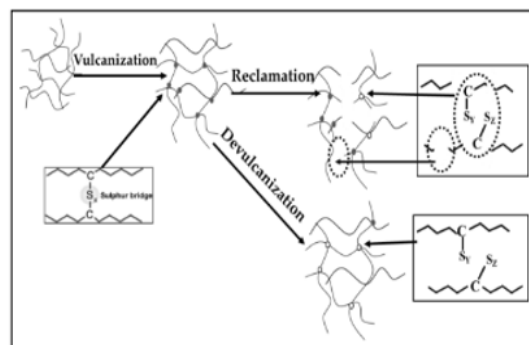
2.Devulcanization  
5.Shearing

3.Virgin  
6.Mastication

باتوجه به این استدلال‌ها، تبدیل لاستیک استفاده شده توسط فرایندهای فیزیکی / شیمیایی که در حال حاضر مورد استفاده قرار می‌گیرند به یک فرم قابل فرایند و استفاده مجدد، باید احیا نامیده شود تا واو لکانش. به وجود آمدن زنجیره‌های پلیمری شکسته شده در فرایندهای احیا بر خواص تأثیر می‌گذارد و کیفیت مواد بازیافتی را کاهش می‌دهد. اگر لاستیک از حالت ولکانیزه خارج شود، در حالت ایده‌آل تنها پیوندهای شبکه‌ای گوگرد شکسته می‌شوند در حالی که زنجیره‌های پلیمری دست‌نخورده باقی می‌مانند. در نتیجه ماده واو لکانش شده در ساختار و کیفیت شبیه ماده اصلی است. بهبود خواص لاستیک بازیافتی با توسعه یک فرایند شکست انتخابی تر یک مسئله مهم و یک چالش جهانی است. کاربرد مواد تایلر مصرف شده در ترکیبات تایلر جدید یک ضرورت است، اما این امر دلالت بر این دارد که خواص ماده نباید در اثر ترکیب آن با لاستیک بازیافتی دچار خدشه شود. امیدوارکننده‌ترین راه برای رسیدن به این امر واو لکانش است، فرایندی که هدف آن معکوس کردن ولکانش بدون آسیب رساندن به پلیمر تا سرحد امکان هست [۴].

برای یافتن راه‌حل‌های مناسب برای مقادیر بسیار زیاد محصولات لاستیکی فرسوده، به‌ویژه برای تایرها، فناوری‌های در حال توسعه برای بازیافت لاستیک به‌طور پیوسته افزایش یافته‌است. مرور تنوع زیاد روش‌های موجود توسط بکمن و همکاران و می‌هر و همکاران شرح داده شده‌است. آنها تنوع رویکردهایی را نشان می‌دهند که می‌توانند با سطوح مختلف موفقیت مورد استفاده قرار گیرند. برای یافتن راه‌حل‌های مناسب برای مقادیر بسیار زیاد محصولات لاستیکی فرسوده، به‌ویژه برای تایرها، فناوری‌های در حال توسعه برای بازیافت لاستیک به‌طور پیوسته افزایش یافته‌است. مرور تنوع زیاد روش‌های موجود توسط بکمن و همکاران و می‌هر و همکاران شرح داده شده‌است. آنها تنوع رویکردهایی را نشان می‌دهند که می‌توانند با سطوح مختلف موفقیت مورد استفاده

بازیافتی هستند، برای کاربردهای کم کیفیتی استفاده می‌شوند که نیاز به خواص خیلی بالایی نیست. این از محدودیت‌های استفاده از لاستیک بازیافت شده‌است؛ تقاضا برای لاستیک بازیافتی برای مبلمان خیابانی، کف‌پوش، ضربه‌گیر و غیره بسیار پایین‌تر از مقدار ضایعات لاستیکی موجود است. در نتیجه، بازیافت مواد به معنای استفاده از لاستیک بازیافتی با کیفیت برابر با مواد اصلی در محصولات، کارآمدترین روش بازیافت است. هرچند، مانع در اینجا مقدار استفاده محدود از لاستیک بازیافت شده در محصولات با کیفیت بالای لاستیکی است. این به‌طور کلی به خواص مکانیکی نسبتاً ضعیف لاستیک بازیافتی در مقایسه با مواد خالص نسبت داده می‌شود؛ در مورد مواد احیا شده این عامل به علت تغییرات ساختاری است که در طول فرایند اصلاح رخ می‌دهد [۱۲] - [۱۴]. در فرایند احیا، دو نوع شکست شبکه لاستیکی به‌طور هم‌زمان رخ می‌دهد: احیا و واو لکانش، همان‌طور که در طرح ۱ نشان داده شده‌است، واو لکانش فرایند شکستن شبکه‌های مونوسولفیدی (C-S-C)، دی‌سولفیدی (C-S-S-C) و پلی‌سولفیدی (C-Sx-C) لاستیک پخت شده‌است. در واقع، واو لکانش به معنای واقعی کلمه باید روند معکوس ولکانش<sup>۱</sup> باشد. در ولکانش گوگردی، تشکیل هر دو اتصال کربن-گوگرد (C-S) و اتصال گوگرد-گوگرد (S-S) صورت می‌گیرد و بنابراین تنها این اتصالات باید در طول واو لکانش شکسته شود. در مقابل، احیا به دلیل تقسیم پیوند کربن-کربن زنجیره‌های پلیمری، متفاوت از واو لکانش است [۴].



طرح ۱- نشان‌دهنده دو واکنشی است که در طول فرایندهای بازیافت لاستیک اتفاق می‌افتد: احیا و واو لکانش [۴]

1. Vulcanization

استفاده می‌شود. دابسون و گوردون<sup>۸</sup> با استفاده از نظریه گود<sup>۹</sup> در مورد فرآیندهای تصادفی، رابطه دیگری بین کسر سُل و کسر متوسط مونومرهای ی که بخشی از یک پیوند عرضی هستند، ایجاد کردند [۶].

مدل هوریکس کاهش نسبی در چگالی شبکه زنجیره را به‌عنوان یک تابع از کسر سُل و شاخص پیوند عرضی، برای شکست ولکانیزه<sup>۱۰</sup> تحت شرایط بریدگی تصادفی یا پیوند عرضی بیان می‌کند. روابط بین درجه پیوند عرضی و کسر ژل در یک پلیمر توسط چندین نویسنده به‌دست آمده است. یک پارامتر مهم در این روابط، شاخص پیوند عرضی  $\gamma$  یا میانگین تعداد پیوندهای عرضی است که یک مولکول پلیمر اولیه به آن متصل است. این روابط برای تعیین درجه پیوند عرضی در پلیمرها به کار برده می‌شود، اما می‌توان از آنها برای محاسبه کسر سُل<sup>۱۱</sup> شبکه در یک پلیمر شبکه‌ای که تحت فرایند تخریب قرار گرفته است نیز استفاده کرد. نشان داده می‌شود که یک رابطه ساده بین کسر سُل شبکه که تحت بریدگی<sup>۱۲</sup> قرار گرفته و تعداد مؤثر زنجیره‌ها در کسر ژل (با اندازه‌گیری‌های تورم تعیین می‌شود) وجود دارد. کسر سُل مواد در شبکه تخریب شده معیاری برای تعداد بریدگی‌ها است [۱۷].

توصیف یک مدل برای تجزیه و تحلیل سُل-ژل شبکه‌های لاستیکی در حین ولکاننش می‌تواند به دو صورت ایجاد شود: (۱) با در نظر گرفتن مقدار مواد محلول تولید شده توسط جدا شدن قطعات مولکولی از یک شبکه ولکانیزه، چه از طریق بریدگی تصادفی یا پیوند عرضی یا (۲) به‌وسیله شروع با توزیع جرم مولکولی معینی از پلیمرهای محلول، شکستن آنها توسط بریدگی زنجیر و سپس پیوند عرضی آنها به یک شبکه و متعاقباً مقایسه آن شبکه ناقص با ساختاری که از زنجیره‌های دست نخورده<sup>۱۳</sup> تشکیل شده است. در هر صورت، این منجر به محلول بودن مقدار معینی از مولکول‌های پلیمری می‌شود: کسر سُل و کسر ژل مربوط به مولکول‌های وارد شده به شبکه

قرار گیرند. فناوری‌هایی که در حال حاضر به کار گرفته شده‌اند یا در حال توسعه هستند، از آسیاب کردن لاستیک فرسوده و استفاده مجدد از آن به‌شکل پودر در ترکیبات لاستیکی جدید و خالص گرفته تا پیرو لیز لاستیک در اثر حرارت برای تبدیل آن به گاز و روغن و همچنین دوده<sup>۱</sup> باهدف استفاده مجدد از بخش دوده در محصولات لاستیکی جدید است [۶]-[۱۱].

### مدل‌های کاربردی تعیین واولکاننش لاستیک‌ها

کارایی واولکاننش را با توصیف ایجاد یا تخریب شبکه‌های پلیمری تجزیه و تحلیل می‌شود. در فرآیندهای بازیافت لاستیک، شبکه لاستیک شکسته شده و باعث شکست زنجیره اصلی و شکستگی پیوندهای عرضی می‌شود. دو روش برای بررسی اینکه آیا بریدگی زنجیره اصلی یا شکستگی پیوندهای عرضی فرآیند غالب در حین واولکاننش است یا خیر وجود دارد: روش اول بر اساس مقدار مواد پلیمری محلول تولید شده در حین واولکاننش است که به‌اصطلاح تجزیه و تحلیل سُل-ژل نامیده می‌شود. روش دوم مربوط به آسودگی از تنش<sup>۳</sup> شبکه لاستیکی است که مبتنی بر این ایده است که تنش در هر حالتی از تخریب، متناسب با چگالی زنجیره شبکه است [۶].

### تجزیه و تحلیل سُل-ژل

مقدار مواد پلیمری محلول به وجود آمده یا به‌اصطلاح تجزیه و تحلیل سُل-ژل یک روشی است برای بررسی اینکه از بین بریدگی تصادفی یا بریدگی پیوند عرضی کدامیک نقش اصلی را در حین واولکاننش دارد. چارلزبی<sup>۴</sup> در مطالعه خود در خصوص تعادل بین بریدگی پیوند عرضی و زنجیره پلیمرها در اثر پرتو افکنی<sup>۵</sup>، تجزیه و تحلیل سُل-ژل را توسعه داد [۱۵]، [۱۶]. هوریکس<sup>۶</sup> فرض کرد که این روابط همچنین برای مدل‌سازی توسعه‌ای کسر سُل (محلول) در یک شبکه پلیمری که در معرض فرآیند تخریب، مانند پیرش<sup>۷</sup> است،

1.Char Gordon	2.Analysis 9.Good's theory	3. Stress relaxation 10.Vulcanizate	4.Charlesby 11.Sol fraction	5.Irradiation 12.Scission	6.Horikx 13.Intact	7.Aging 8.Dobson and
---------------	----------------------------	-------------------------------------	-----------------------------	---------------------------	--------------------	----------------------

نامحلول است [۶]-[۱۱].

تشکیل شبکه از طریق پیوندهای عرضی (مدل چارلزبی) چارلزبی [۱۵]، [۱۶] پلیمرهایی را اصلاح نمود که با پرتو افکنی به هم متصل می‌شوند. پیوند عرضی تشعشعی معمولاً به وضعیتی منجر می‌شود که در آن احتمال پیوند عرضی دو زنجیره پلیمری و بریدگی دو واحد مونومر در یک زنجیره پلیمری هر دو نقش دارند، جایی که  $p$  احتمال شکستن پیوندی که دو مونومر را به هم متصل می‌کند و  $q$  احتمال ایجاد یک پیوند عرضی بین دو واحد مونومر است.

بر اساس احتمال کم شکستن یک پیوند ( $p$ ) نسبت به احتمال تشکیل یک پیوند عرضی ( $q$ )، چارلزبی یک سری معادلات برای کسرهای سُل و ژل در حین تشکیل پیوند عرضی استخراج کرد که صرف‌نظر از توزیع جرم مولکولی پلیمرهای اصلی<sup>۲</sup>، عموماً قابل اجرا هستند. شاخص پیوند عرضی، یعنی میانگین تعداد پیوندهای عرضی در هر مولکول پلیمر اصلی، همانطور که توسط فلوری<sup>۳</sup> [۱۸] تعریف شده است با  $\bar{M}_n$  بوسیله معادله ۱ مرتبط است:

$$\gamma = q \frac{\bar{M}_n}{w} \quad (1)$$

جایی که  $\gamma$  شاخص پیوند عرضی است،  $\bar{M}_n$  میانگین جرم مولکولی پلیمر اصلی و  $w$  جرم مولکولی یک مونومر در زنجیره پلیمر است.  $\bar{M}_n/w$  برابر تعداد مونومرها در متوسط عددی هر مولکول پلیمری قبل از پیوند عرضی است. ضریب پیوند عرضی  $\delta$  که برابر است با میانگین تعداد پیوندهای عرضی در متوسط جرمی هر مولکول پلیمری که با  $\bar{M}_w$  بوسیله معادله ۲ مرتبط است:

$$\delta = q \frac{\bar{M}_w}{w} \quad (2)$$

که در آن  $\bar{M}_w$  وزن جرم مولکولی میانگین پلیمر اصلی است. کسرهای ژل و سُل در حین تشکیل پیوند عرضی با  $q$  مرتبط هستند همانطور که در معادله ۳ نشان داده شده است:

$$g = 1 - s = 1 - \frac{\sum x N_x^{-q} x g}{\sum x N_x} \quad (3)$$

که در آن  $g$  کسر ژل،  $s$  کسر سُل،  $x$  تعداد مونومرها در هر مولکول پلیمر اولیه<sup>۴</sup>،  $N_x$  تعداد مولکولهای پلیمر با  $x$  واحد مونومری تکراری، و تعداد کل مونومرهای موجود در تمام پلیمرهای موجود در نمونه است.

اگر توزیع جرم مولکولی برای مولکولهای پلیمر اولیه تعریف شده باشد، معادله ۳ جزئیات بیشتری توضیح می‌دهد. از نمونه‌های ارائه شده توسط چارلزبی، دو مورد در اینجا به تفصیل آمده است.

توزیع ناپراکنده<sup>۵</sup> در این حالت، همه مولکولهای اولیه جرم یکسانی دارند. از آنجایی که  $x$  برای تمام مولکولهای پلیمر یکسان است پس برابر است با و معادلات ۱ و ۳ به شرح زیر تغییر می‌نمایند:

$$g = 1 - \exp(-q x g) = 1 - \exp(-\gamma g) \quad (4)$$

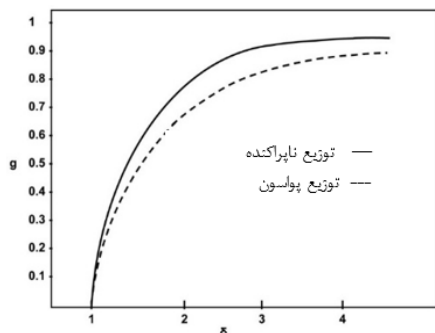
$$s = \exp(-\gamma g) = \exp[-\gamma(1 - s)] \quad (5)$$

این معادلات عبارات ضمنی برای کسرهای ژل و سُل هستند. با ارزیابی عددی،  $g$  را می‌توان به‌عنوان تابعی از شاخص پیوند عرضی  $\gamma$  بیان کرد. اینها همان روابطی هستند که قبلاً توسط فلوری [۱۸] به‌شکلی دیگری به‌دست آمد. تشکیل ژل در حین تشکیل پیوند عرضی برای این توزیع، زودتر از زمانی که  $\gamma > 1$  (به‌اصطلاح نقطه ژل) باشد، شروع نمی‌شود.

توزیع پواسون<sup>۶</sup> در مورد تخریب تصادفی شبکه توسط هر فرایندی - شکست اکسیداسیونی<sup>۷</sup>، برش مکانیکی، یا اولکانش، از جمله شکست زنجیره - معمولاً فرض می‌شود که شکل‌گیری توزیع جرم مولکولی بخش‌ها از نوع پواسون است. بنابراین، برای تفسیر نتایج تجربی برای اولکانش، ارزش دارد که بینیم مدل چارلزبی چگونه کسرهای ژل و سُل را برای این توزیع جرم مولکولی پیش‌بینی می‌کند. توزیع پواسون به‌عنوان یک مورد خاص از توزیع شولتز-فلوری تعریف می‌شود:

$$N_x = Np(1-p)^{x-1} \approx \frac{Np \exp(-px)}{1-p} \approx Np \exp(-px) \quad \text{for } p \ll 1 \quad (6)$$

1. Treat	2. Reference	3. Flory	4. Primary	5. Monodisperse Distribution
6. Poisson distribution		7. Oxidative breakdown		



شکل ۳- کسر ژل بر حسب ضریب اتصال عرضی طبق نظریه چارلزبی [۶] طبق نظریه چارلزبی کسر ژل بر حسب شاخص پیوند عرضی (شکل ۲) و کسر ژل بر حسب ضریب پیوند عرضی (شکل ۳) برای هر دو نوع توزیع ناپراکنده و پواسون ترسیم می‌شوند. شکل ۲ کسر ژل را به‌عنوان تابعی از  $\gamma$  برای توزیع ناپراکنده و پواسون نشان می‌دهد. در این مرحله درباره اینکه کسرهای ژل و ژل چگونه به شاخص پیوند عرضی  $\gamma$  برای هر دو نوع توزیع جرم مولکولی ناپراکنده و پواسون بستگی دارند، توضیح می‌دهد. برای توزیع ناپراکنده در مقادیر  $\gamma > 1$  کسر ژل شروع به کاهش و کسر ژل شروع به افزایش می‌کند، همانطور که توسط فلوری اخذ شده است [۱۸] اگرچه برای توزیع پواسون، کسر ژل در  $\gamma > 0,5$  شروع به کاهش می‌نماید. برای توزیع پواسون، معمولاً  $2:1$   $\bar{M}_w : \bar{M}_n$  است. با توجه به شکل ۳، همانطور که در معادله ۲ تعریف شده است، هر دو توزیع را با هم ادغام می‌کند تا تشکیل ژل در ضریب پیوند عرضی  $\delta=1$  آغاز شود. این بر این واقعیت تأکید می‌کند که مولکول‌های بزرگتر در توزیع‌ها، اولین مولکول‌هایی هستند که در شبکه پیوند عرضی گیر افتاده‌اند [۶][۱۱].

### شکست شبکه (مدل هوریکس)<sup>۱</sup>

هوریکس با پیش‌بینی اینکه شکست شبکه منجر به توزیع پواسون قطعات مولکولی می‌شود، شبکه چارلزبی را در نظر گرفت (که از توزیع پواسون اصلی قبل از پیوند عرضی ساخته شده

که در آن  $N$  تعداد کل مولکول‌های پلیمر در توزیع است. بر اساس این توزیع، رابطه زیر برای کسر ژل  $s$  و کسر ژل  $g$  به‌صورت زیر مشتق می‌شود:

$$s = 1 - g = \frac{1}{(1 + \gamma - \gamma s)} \quad (7)$$

توجه داشته‌باشید که چارلزبی در اینجا توزیع پواسون را با پارامتر  $p$  تعریف کرده است، یعنی احتمال شکستن پیوند معینی که دو مونومر را در یک زنجیره بی‌نهایت شکسته به‌طور تصادفی به هم پیوند می‌دهد تا پلیمرهای محلول تشکیل شود:  $p$  بالاتر و جرم مولکولی پایین‌تر. معمولاً برای تعریف توزیع پواسون پلیمرها، پارامتر  $p$  نشان دهنده میزانی است که واکنش پلیمریزاسیون تا چه حد ادامه داشته است. یک ملاحظه ساده نشان می‌دهد که  $p$  (طبق گفته چارلزبی) برابر با  $1-p$  (میزان واکنش پلیمریزاسیون) است. تقریب‌های انجام شده در معادله ۶ فقط برای  $p$  بسیار کوچک باقی می‌ماند که معمولاً اگر زنجیره‌های اولیه یا پلیمرهای جدا شده از شبکه هنوز دارای جرم مولکولی نسبتاً بالایی باشند، صادق است. معادله ضمنی  $\gamma$  برای  $s$  به‌صورت زیر صریح در نظر گرفته می‌شود:

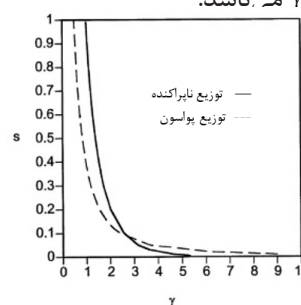
$$s = \frac{(2 + \gamma) - \sqrt{\gamma^2 + 4\gamma}}{2\gamma} \quad (8)$$

سایر روابط مشتق شده برای این توزیع پواسون عبارتند از:

$$\bar{M}_{gel} = \frac{\bar{M}_n(1 + \gamma - \gamma s)}{\gamma} \quad (9)$$

$$\gamma_{gel} = (1 + s)(1 + \gamma - \gamma s) \quad \text{for } \gamma > 0,5 \quad (10)$$

که در آن میانگین جرم مولکولی اولیه مولکول‌هایی است که درون ژل وجود دارد و شاخص پیوند عرضی در ژل است. از آنجایی که ترجیحاً مولکول‌های بزرگ‌تر در ژل وجود دارد، پس  $\bar{M}_{gel} \neq \bar{M}_n$  و  $\gamma_{gel} \neq \gamma$  باشد.



شکل ۲- کسر ژل بر حسب شاخص اتصال عرضی طبق نظریه چارلزبی [۶]

بود) و اجازه داد دوباره از طریق دو مسیر شکسته شود: بریدگی تصادفی زنجیره<sup>۱</sup> و بریدگی انتخابی پیوندهای عرضی<sup>۲</sup> [۱۷]. او مورد سومی به نام شکست هدایت شده زنجیره<sup>۳</sup> را در نزدیکترین موضع‌های<sup>۴</sup> همسایه به یک پیوند عرضی آموذ<sup>۵</sup>، اما این مورد در مقاله فعلی کمتر مورد بحث قرار گرفته است [۱۱][۶].

سؤال در این مرحله این است که چه مقدار سُل به‌عنوان تابعی از باقی‌مانده چگالی پیوند عرضی، شکل گرفته است. برای معیاری برای چگالی پیوند عرضی،  $v_e$  به‌عنوان تعداد زنجیره‌های شبکه پلیمری مؤثر الاستیک در هر سانتی‌متر مکعب شبکه که شامل کسر سُل (قبل از استخراج سُل) نیز می‌شود، تعریف می‌شود. برعکس، برای پیوندهای عرضی چهار عاملی<sup>۶</sup>،  $v_e$  برابر با تعداد پیوندهای عرضی در هر سانتی‌متر مکعب شبکه می‌باشد. هوریکس چگالی پیوند عرضی  $v_e$  را به‌عنوان تعداد زنجیره‌های شبکه پلیمری در هر گرم شبکه تعریف کرد. تفاوت بین این دو تعریف مربوط به چگالی مخصوص<sup>۷</sup> شبکه است. هرچند برای اصلاح ارائه شده در اینجا تفاوتی ندارد زیرا چگالی مخصوص بعداً از معادلات خارج می‌شود. علاوه بر این، هوریکس فرض کرد به‌استثنای درهم‌تنیدگی‌های<sup>۸</sup> به دام افتاده، تعداد زنجیره‌های شبکه  $v_e$ ، تنها مربوط به زنجیره‌های است که به‌طور شیمیایی پیوند عرضی داده‌اند [۱۱][۶].

$$\gamma = \frac{v_0}{N} \quad (11)$$

که در آن  $N$  تعداد مولکول‌های اولیه در هر سانتی‌متر مکعب پلیمر است.

با استفاده از معادله ۹، تعداد مولکول‌های اولیه در هر گرم شبکه از طریق معادله ۱۲ به‌دست می‌آید:

$$N_{gel} = \frac{\gamma N}{1 + \gamma - \gamma s} = \frac{v_0}{1 + \gamma - \gamma s} \quad (12)$$

با ترکیب معادلات ۱۰، ۱۱ و ۱۲ تعداد زنجیره‌های درون شبکه  $v_e$  از طریق معادله ۱۳ محاسبه خواهد شد:

$$v_{o\ gel} = \gamma_{gel} N_{gel} = v_0 (1 + s) \quad (13)$$

با ترکیب معادلات ۷ و ۱۲ به رابطه زیر خواهیم رسید:

$$N_{gel} = v_0 \sqrt{s} \quad (14)$$

طبق گفته فلوری [۱۹]، تعداد زنجیره‌های پلیمری مؤثر الاستیک در شبکه  $v_e$ ، همانطور که توسط اندازه‌گیری‌های مکانیکی یا ژل تعیین می‌شود، نیاز به تصحیح در  $v_e$  دارد تا انتهای زنجیره‌های آویزان<sup>۹</sup> را برای پیوندهای عرضی چهار عاملی توسط معادله ۱۵ محاسبه کند:

$$v_e = v_0 - 2N \quad (15)$$

این  $v_e$  است که از طریق تورم با استفاده از معادله معروف فلوری-رنر [۲۰] برای پیوندهای عرضی چهار عاملی تعیین می‌شود:

$$v_e = - \frac{\ln(1-v_r) + v_r + \chi v_r^2}{V_s(v_r^{1/3} - \frac{1}{2}v_r)} \quad (16)$$

که در آن کسر حجمی پلیمر در ژل متورم شده،  $V_s$  حجم مولی حلال و  $\chi$  پارامتر برهمکنش برای سامانه حلال-پلیمر است.

سپس تعداد زنجیره‌های مؤثر الاستیک در هر سانتی‌متر مکعب شبکه با ترکیب معادله‌های ۱۴ و ۱۵ به‌دست می‌آید [۱۱][۶]:

$$v_e = v_{o\ gel} - 2N_{gel} = v_0(1 + s) - 2v_0\sqrt{s} \quad (17)$$

$$v_e = v_0(1 - \sqrt{s})^2 \quad (18)$$

### بریدگی تصادفی زنجیره اصلی

در حین بریدگی تصادفی زنجیره اصلی، تعداد پیوندهای عرضی  $v_e$  ثابت می‌ماند و با جدا شدن تصادفی قطعات مولکولی کوچک از شبکه، ماده محلول ایجاد می‌شود. با توجه به معادله ۱۱،  $\gamma$  به‌اندازه افزایش  $N$  کاهش می‌یابد. اگر معادله ۱۸ به‌صورت قبل (زیرنویس  $i$ ) و بعد (زیرنویس  $f$ ) فرموله شود، بریدگی شبکه و نسبت هر دو به‌عنوان کاهش نسبی چگالی زنجیره شبکه در نظر گرفته و سپس  $v_e$  از معادله خارج می‌شود و می‌توان رابطه را به‌عنوان تابعی از کسرهای محلول

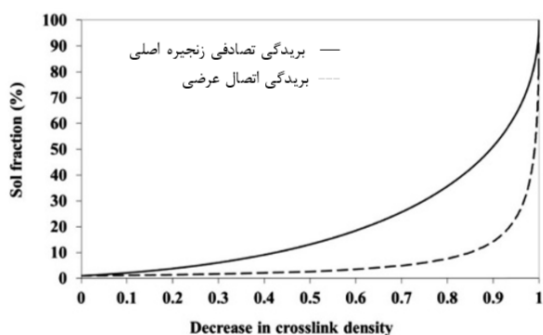
1. Random Chain Scission  
6. Tetrafunctional

2. Selective Scission of the Cross-link  
7. Specific Density

3. Directed Chain Scission  
8. Entanglements

4. Site  
5. Treated  
9. Dangling Chain-ends

پیوند عرضی به کاهش بسیار بیشتری در چگالی پیوند عرضی (CLD) نسبت به بریدگی تصادفی نیاز دارد [۶][۱۱]. شکل ۴ یک نمایش گرافیکی از معادلات ۱۹ و ۲۱ را نشان می‌دهد. منحنی (-) مربوط به وضعیتی است که در آن فقط زنجیره‌های اصلی شکسته می‌شوند و منحنی (---) جایی است که فقط پیوندهای عرضی شکسته می‌شوند. در مورد شکست پیوندهای عرضی، تا زمانی که بیشتر پیوندهای عرضی شکسته نشوند، تقریباً هیچ سُلی تولید نمی‌شود. تنها در این صورت زنجیره‌های بلند را از شبکه حذف می‌شوند. در مورد شکست زنجیره اصلی، سُل در مراحل بسیار اولیه تولید می‌شود، زیرا بریدگی تصادفی پلیمرها در شبکه منجر به تکه زنجیره‌های سُل کوچک می‌شود که به راحتی جدا می‌شوند [۶].



شکل ۴- بریدگی تصادفی زنجیره اصلی و بریدگی اتصال عرضی در منحنی هوریکس [۶]

در مطالعه انجام شده توسط وربراگن<sup>۳</sup> و همکاران [۱۱]، آزمایش‌های ولکانش واقعی بر روی نمونه‌های ولکانیزه شده انجام می‌شود که کسر محلول اولیه  $s_i$  از آن استخراج شده است. بنابراین، همانطور که توسط هوریکس تعریف شده است، کسر محلول اضافی ایجاد شده توسط شکست شبکه، باید به کسر محلول اولیه اضافه شود تا با  $s_f$  مطابقت داشته باشد. برای جلوگیری از سردرگمی، از نمادهای  $s_i$  و  $s_f$  (حروف کوچک) برای تعریف هوریکس و  $S_i$  و  $S_f$  (حروف بزرگ) برای نتایج تجربی استفاده شده که به موجب آن  $s_i = S_i$  و  $s_f = S_i + S_f$  است. این نیاز به تعدیل جزئی معادلات ۱۹ و ۲۱ دارد. بنابراین

قبل و بعد از بریدگی بیان نمود:

$$1 - \frac{v_f}{v_i} = 1 - \frac{(1 - \sqrt{s_f})^2}{(1 - \sqrt{s_i})^2} \quad (19)$$

که در آن کسر محلول و تعداد زنجیره‌های مؤثر الاستیک شبکه در هر سانتی‌متر مکعب از نمونه ولکانیزه آماده نشده،  $s_i$  و  $v_i$  نیز همین مقادیر پس از اصلاح می‌باشند [۶][۱۱].

بریدگی انتخابی پیوند عرضی

برای تعیین کسر محلول در مورد بریدگی پیوند عرضی،  $N$  ثابت و  $\gamma$  کاهش می‌یابد. در این حالت از معادله خارج نمی‌شود. کاهش نسبی در چگالی پیوند عرضی اکنون به شاخص پیوند عرضی  $\gamma$  بستگی دارد:

$$v_e = v_{o\ gel} - 2N_{gel} = v_o(1 - \sqrt{s})^2 = \gamma N(1 - \sqrt{s})^2 \quad (20)$$

اکنون رابطه بین تعداد مؤثر زنجیره شبکه قبل و بعد از

اصلاح به شرح زیر است:

$$1 - \frac{v_f}{v_i} = 1 - \frac{\gamma_f(1 - \sqrt{s_f})^2}{\gamma_i(1 - \sqrt{s_i})^2} \quad (21)$$

در اینجا  $\gamma_i$  به عنوان شاخص پیوند عرضی قبل از اصلاح و  $\gamma_f$  به عنوان شاخص پیوند عرضی پس از بریدگی انتخابی پیوند عرضی است.

تعیین  $\gamma_i$  نیاز به جزئیات بیشتری دارد. هوریکس از اندازه‌گیری چگالی زنجیره شبکه در ژل با بهره‌گیری از تورم تعادلی، همراه با مقدار اندازه‌گیری شده برای  $\bar{M}_n$  با استفاده از کروماتوگرافی ژل تراوایی<sup>۲</sup> (GPC)، معادله ۱۱ و همچنین  $N = \rho / \bar{M}_n$  برای محاسبه  $\gamma_i$  به شرح زیر استفاده کرد:

$$\gamma_i = v_i \frac{\bar{M}_n}{\rho} \quad (22)$$

که در آن  $\rho$  چگالی است. روش دیگر برای تعیین  $\gamma_i$  این است که مقدار سُل باقیمانده بلافاصله پس از ولکانش اندازه‌گیری و سپس از معادله ۸ استفاده شود. مقایسه معادلات ۱۹ و ۲۱ نشان می‌دهد که معادله ۲۱ دارای فاکتور اضافی  $\frac{\gamma_f}{\gamma_i}$  است که همواره  $< 1$  است. در نتیجه، در مورد بریدگی پیوندهای عرضی نسبت به بریدگی تصادفی، کسر سُل  $s_f$  با  $(1 - \frac{v_f}{v_i})$  بالاتر متناظر است. برای تولید مقدار خاصی از سُل، بریدگی

1. Untreated Vulcanizate

2. Gel Permeation Chromatography

3. Verbruggen

معادلات معادل عبارتند از:

$$1 - \frac{v_f}{v_i} = 1 - \frac{\gamma_f(1-\sqrt{S_i+S_f})^2}{\gamma_i(1-\sqrt{S_i})^2} \quad (23)$$

برای بریدگی پیوند عرضی و

$$1 - \frac{v_f}{v_i} = 1 - \frac{(1-\sqrt{S_i+S_f})^2}{(1-\sqrt{S_i})^2} \quad (24)$$

برای بریدگی تصادفی

برای ساخت منحنی‌های نظری برای بریدگی پیوند عرضی و تصادفی، مقدار  $\gamma_f$  در مراحل کوچک کاهش می‌یابد و  $S_f$  با معادله‌های ۲۳ و ۲۴ و همچنین با استفاده از مقادیر تجربی تعیین شده برای  $S_i$  و  $\gamma_i$  محاسبه می‌شود [۱۱].

### مراحل میانی بین شکست پیوند عرضی و بریدگی زنجیره اصلی (یاشین و ایزایف)<sup>۱</sup>

نقطه ضعف اصلاح هوریکس این است که فقط دو حد را توصیف می‌کند: شکستگی خالص پیوند عرضی یا بریدگی خالص زنجیره اصلی. برای موارد میانی، یاشین و ایزایف از مدل دابسون و گوردون برای توصیف تشکیل سُل-ژل لاستیک‌های ولکانیزه استفاده کردند. دابسون و گوردون بر اساس شبیه‌سازی پلیمرهای شاخه‌دار، مدلی را برای شبکه لاستیکی توسعه دادند [۲۱][۲۳]. این شبکه با یک درخت نشان داده می‌شود که از یک زنجیره اولیه یا نسل اول به نام ساقه شروع می‌شود که زنجیره‌های نسل دوم به آن شاخه‌ها متصل می‌شوند و همین‌طور شاخه‌های بعدی نسل سوم و غیره. پیوندهای عرضی جفت زنجیره‌های از نسل‌های بعدی را به هم متصل می‌کنند. دابسون و گوردون همچنین رابطه‌ای بین کسر سُل و کسر متوسط مونومرهای ی ایجاد کردند که پیوندهای عرضی مشابه چارلزبی را تشکیل می‌دهند. برای زنجیره‌های اولیه ناپراکنده تصادفی، آنها دقیقاً به همان معادله ۵ رسیدند. برای زنجیره‌های پلیمری با توزیع وزن مولکولی فلوری یا پواسون، آنها به کسرهای سُلی رسیدند که در معادله زیر آورده شده است:

$$s = \frac{2p+(1+p)[q(1-p)-(q^2\{1-p\}^2-4q\{1-p\})^{\frac{1}{2}}]}{2q(1-p)^2} \quad (25)$$

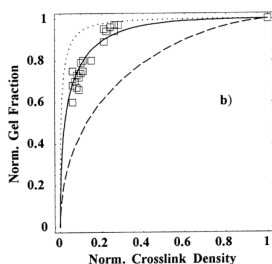
این معادله از معادله اصلی گوردون انحراف دارد به این معنا که صورت گرایبی<sup>۲</sup> که چارلزبی برای p استفاده می‌کند، برخلاف p است که معمولاً توسط گوردون برای میزان واکنش پلیمریزاسیون استفاده می‌شود [۶].

یاشین و ایزایف فرض می‌کنند که در شرایط بریدگی زنجیره اصلی، یک توزیع پواسون از قطعات زنجیره تولید می‌شود و برای پارامترهای p و q یک تنزل نمایی را به صورت زیر پیشنهاد می‌کنند:

$$1 - p(t) = (1 - p_0)exp(-k_p t) \quad (26)$$

$$q(t) = q_0 exp(-k_q t) \quad (27)$$

که در آن  $k_p$  و  $k_q$  به ترتیب ثابت‌های سرعت برش برای شکست زنجیره اصلی و شکستگی پیوندهای عرضی هستند. به همان روشی که هوریکس انجام داد، یاشین و ایزایف  $e_p$  را به چگالی زنجیره شبکه برای نمونه هنوز کاملاً ولکانیزه شده نرمال کردند و همین کار را برای کسر سُل انجام دادند. با شبیه‌سازی تخریب شبکه در زمان و تنظیم نسبت ثابت‌های شکست، همان نوع منحنی‌ها را مانند منحنی‌های هوریکس ترسیم می‌شوند. وقتی  $k_p/k_q$  به بی‌نهایت نزدیک می‌شود، عملاً فقط زنجیره‌های پلیمری شکسته می‌شوند و وقتی به صفر نزدیک می‌شود، فقط پیوندهای عرضی شکسته می‌شوند. با گرفتن نسبت‌های مختلف بین  $k_p$  و  $k_q$  منحنی‌های میانی ساخته می‌شوند [۶].



شکل ۵- کسر ژل برحسب دانسیته اتصالات عرضی [۲۴].

شیمی شارش شناسی<sup>۳</sup>

توصیف آسودگی از تنش ناشی از اثرات شیمیایی، به اصطلاح "شیمی شارش شناسی" برای تشخیص بین بریدگی تصادفی

1. Yashin and Isayev

2. Formalism

3. Chemorheology

و بریدگی اتصال عرضی در طول فرایندهای پیرش ایجاد شد [۲۵]. باتوجه به شباهت نزدیک تخریب با پیرش و شکست شبکه کنترل شده / واولکانش، این روش به همان اندازه می‌تواند به کار گرفته شود. این تئوری مبتنی بر آسودگی از تنش مداوم یا اندازه گیری تنش- کرنش متناوب شبکه‌های لاستیکی در طول پیرش است. بر اساس این ایده است که تنش در هر حالتی از تخریب متناسب با چگالی زنجیره شبکه است [۶]:

$$\sigma = v_e kT(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (28)$$

که در آن  $\sigma$  تنش کششی است (بر اساس سطح مقطع اولیه، "تنش مهندسی")،  $e v$  چگالی زنجیره شبکه مؤثر آنی است،  $\lambda$  نسبت کشش<sup>۱</sup> طول ثانویه به طول اولیه،  $k$  ثابت بولتزمن و  $T$  دمای مطلق است. مستقیماً پس از اعمال تغییر شکل در یک شبکه، معمولاً به دلیل چینش فیزیکی زنجیره‌های پلیمری و لغزش گره خوردگی‌ها، نیروی انقباض<sup>۲</sup> کاهش می‌یابد. پس از مدتی این اثرات فیزیکی به پایان می‌رسد. کاهش بیشتر نیروی انقباض به دلیل تخریب شیمیایی شبکه است. با حذف اثرات فیزیکی، نسبت تنش در یک زمان معین به تنش در زمان نرمال شده، لحظه‌ای که تمام اثرات فیزیکی تمام می‌شود، با نسبت بین چگالی زنجیره شبکه در همان زمان اندازه گیری و چگالی زنجیره شبکه در زمان نرمال شده، یکسان خواهد بود [۶]:

$$\sigma_f / \sigma_i = v_f / v_i \quad (29)$$

که در آن  $\sigma_f$  تنش پس از پیرش یا اصلاح واولکانش است،  $\sigma_i$  تنش قبل از پیرش یا اصلاح واولکانش است و  $v_f$  و  $v_i$  همانند معادلات ۱۶ و ۱۷ هستند. توبولسکی نشان داد که تعداد شکاف‌های پیوند<sup>۳</sup>،  $n(t)$  که در زمان  $t$  در هر سانتی‌متر مکعب ولکانیزه رخ داده است برابر:

$$n(t) = v_i \ln (\sigma_t / \sigma_i) \quad (30)$$

که در آن  $\sigma_t$  تنش کششی در زمان  $t$  است. توبولسکی<sup>۴</sup> و همکاران [۲۶]، بیورک<sup>۵</sup> و همکاران [۲۷] نشان دادند که هنگام مقایسه آمیزه‌های لاستیکی که در چگالی زنجیره شبکه متفاوت هستند، معادله ۲۶ شکست پیوند عرضی و شکست تصادفی را از هم تفکیک می‌نماید. در مورد شکست پیوندهای عرضی،  $n(t)$  متناسب با  $v_i$  است. منحنی‌های نرمال شده برای آسودگی از تنش مداوم در مقابل زمان برای چگالی‌های مختلف زنجیره شبکه منطبق خواهند شد. در مورد شکست تصادفی،  $n(t)$  مستقل از  $v_i$  است، زیرا پیوندهای عرضی نسبت به پیوندهای زنجیره‌ای بسیار پراکنده هستند. زمانی که چگالی زنجیره اولیه شبکه کم باشد، شکستن یک زنجیره محتمل‌تر و مضرتر خواهد بود. بنابراین، در مورد شکست تصادفی، هرچه چگالی پیوند عرضی اولیه کمتر باشد، آسودگی از تنش نرمال شده بیشتر خواهد بود. از نقطه نظر سینتیک، سرعت شکاف پیوند ثابت است، زیرا زنجیره‌های شبکه غیرفعال الاستیک نیز در صورت بریدگی تصادفی شکسته می‌شوند. این منجر به کاهش تنش ماکسول در طی زمان می‌شود: نمودار تنش نسبی در برابر زمان لگاریتمی باید یک خط مستقیم باشد. با این حال، تأیید این رابطه مستقیم برای لاستیک‌ها دشوار بوده است، زیرا بسیاری از واکنش‌های بریدگی زنجیره‌ای توسط ترکیبات آمیزه‌کاری تسریع<sup>۶</sup> می‌شوند، در این مورد، سرعت شکاف پیوند ثابت نیست [۶].

زوال تنش در کشش‌های ثابت، واکنش بریدگی را به‌تنهایی اندازه گیری می‌کند. هنگامی که نمونه در دمای بالا در شرایط آسودگی نگهداری می‌شود و تنش لازم برای دستیابی به یک کشش معین به‌طور متناوب اندازه گیری می‌شود، اثر خالص واکنش‌های پیوند عرضی و شکست اندازه گیری می‌شود. هنگامی که نمونه در یک شرایط کششی در دماهای بالا نگهداری می‌شود، به دلیل پیوند عرضی یک مانایی دائمی<sup>۱</sup>

1. Extension ratio  
4. Tobolsky

2. Retractive force  
5. Björk

3. Bond Cleavages  
6. Catalyzed

وجود خواهد داشت. این امر فرض را باطل می‌کند [۶].

### نتیجه‌گیری

در بازیافت به‌روش احیا علاوه بر شکست پیوندهای عرضی، زنجیره اصلی پلیمر که تأمین کننده خواص مکانیکی است نیز شکسته می‌شود و ماده با افت خواص مواجه می‌شود. در حالی که در بازیافت به‌روش واولکانش سعی بر حفظ جرم مولکولی زنجیره اصلی پلیمر تا حد امکان به‌منظور دستیابی به خواص بالاتر لاستیک بازیافتی است و در این حالت صرفاً تمرکز بر تخریب انتخابی پیوندهای عرضی گوگردی بین زنجیره‌های پلیمر است. در این مقاله روش‌ها و مدل‌های توسعه یافته از جمله تشکیل شبکه از طریق پیوندهای عرضی (مدل چارلزبی)، شکست شبکه (مدل هوریکس)، مراحل میانی بین شکست پیوند عرضی و بریدگی زنجیره اصلی (یاشین و ایزایف) و شیمی شارش‌شناسی مورد بررسی قرار گرفت. از بین مدل‌های موجود مدل یاشین و ایزایف به این دلیل که نقطه ضعف مدل هوریکس را نداشته و این قابلیت را دارد تا علاوه بر توصیف شکستگی پیوند عرضی و یا بریدگی زنجیره اصلی برای موارد میانی نیز پیش بینی ارائه دهد، مدل کامل و مطلوب تری جهت استفاده محققین می‌باشد.

### سپاسگزاری IRM

ایجاد می‌کند. هر پیوند عرضی که در حالت کشش ایجاد می‌شود، به تنش در حالت کشش کمک نمی‌کند و بنابراین اندازه‌گیری آسودگی از تنش را به دلیل واکنش‌های بریدگی مختل نمی‌کند [۶].

مولینز و توماس توصیف توبولسکی را برای مقدار پیوندهای عرضی حذف شده از شبکه تطبیق دادند. بر این اساس، مولینز و ترنر احتمالات  $p$  و  $q$  را به ترتیب ارزیابی کردند و با ترکیب اندازه‌گیری‌های آسودگی از تنش با تورم تعادلی برای تعیین  $N$ ، تعداد زنجیره‌های اولیه، یک پیوند عرضی ایجاد کردند [۶]. بر همین اساس، اونیو نسبت  $\sigma_f/\sigma_i$  را با نسبت چگالی زنجیره شبکه جایگزین کرد. با استفاده از اینها، او  $\sigma$  را از کسرهای  $\sigma$  و  $t$  محاسبه کرد. برای تخریب شبکه‌های NR پخت شده با پراکسید، او نشان داد که نسبت تنش‌ها و ترم‌های حاوی کسرهای محلول کاملاً با یکدیگر همخوانی دارند. او همچنین نشان داد که تخریب در زمان از نوع ماکسول پیروی نمی‌کند، اما تنش به‌شدت در نزدیکی نقطه ژل کاهش می‌یابد (یا کسر  $\sigma$  به‌شدت افزایش می‌یابد). این به این واقعیت نسبت داده شد که در مرحله بعدی تخریب، همه زنجیره‌های شبکه دیگر از نظر الاستیک فعال نیستند. توبولسکی فرض کرد که تمام زنجیره‌های شبکه‌ای که شکسته نشده‌اند هنوز از نظر الاستیک مؤثر هستند [۶].

با این حال، این فقط برای مرحله اولیه تخریب اعمال می‌شود. مشخص شد که NR پخت شده با گوگرد در واقع این نوع رفتار تخریب را نشان می‌دهد، اما NR پخت شده با پراکسید به وضوح زوال تسریع شده‌ای را نشان می‌دهد. هنگامی که فرض می‌شود ولکانیزه‌های پراکسیدی از طریق بریدگی زنجیره اصلی واکنش نشان می‌دهند، در مرحله بعدی تخریب، تعداد زیادی خوشه<sup>۲</sup> از زنجیره‌های شبکه که به‌اندازه کافی کوچک هستند برای حل شدن و در نهایت تعلق به  $\sigma$

1. Permanent set

2. Clusters

## منابع

1. P. Grammelis, N. Margaritis, P. Dallas, D. Rakopoulos, and G. Mavrias, "A Review on Management of End of Life Tires (ELTs) and Alternative Uses of Textile Fibers," *Energies*, vol. 14, no. 3. 2021, doi: 10.3390/en14030571.
2. R. Saputra, R. Walvekar, M. Khalid, N. M. Mubarak, and M. Sillanpää, "Current progress in waste tire rubber devulcanization," *Chemosphere*, vol. 265. Elsevier Ltd, Feb. 01, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129033.
3. A. J. (Kuno A. J. Dijkhuis, *Recycling of vulcanized EPDM-rubber: mechanistic studies into the development of a continuous process using amines as devulcanization aids*. 2008.
4. S. Saiwari, *Post-consumer tires back into new tires: de-vulcanization and re-utilization of passenger car tires*. Enschede, The Netherlands, 2013.
5. W. Hofmann, *Rubber technology handbook*. Hanser Gardner Publications, 1989.
6. J. K. Kim, P. Saha, S. Thomas, J. T. Haponiuk, and M. K. Aswathi, *Rubber recycling: challenges and developments*. Royal Society of Chemistry, 2018.
7. O. Buitrago-Suescún and R. Britto, "Devulcanization of ground tire rubber: thermo-oxidation followed by microwave exposure in the presence of devulcanizing agent," *Iran. Polym. J. (English Ed.)*, vol. 29, no. 7, pp. 553–567, Jul. 2020, doi: 10.1007/s13726-020-00818-4.
8. L. Asaro, M. Gratton, N. Poirot, S. Seghar, and N. Aït Hocine, "Devulcanization of natural rubber industry waste in supercritical carbon dioxide combined with diphenyl disulfide," *Waste Manag.*, vol. 118, pp. 647–654, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.wasman.2020.09.026.
9. V. V. Rajan, W. K. Dierkes, R. Joseph, and J. W. M. Noordermeer, "Science and technology of rubber reclamation with special attention to NR-based waste latex products," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 31, no. 9, pp. 811–834, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2006.08.003.
10. D. W. Edwards, B. Danon, P. van der Gryp, and J. F. Görgens, "Quantifying and comparing the selectivity for crosslink scission in mechanical and mechanochemical devulcanization processes," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, no. 37, Oct. 2016, doi: 10.1002/app.43932.
11. M. A. L. Verbruggen, L. Van Der Does, W. K. Dierkes, and J. W. M. Noordermeer, "Experimental validation of the Charlesby and Horikx models applied to de-vulcanization of sulfur and peroxide vulcanizates of NR and EPDM," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 89, no. 4, pp. 671–688, Dec. 2016, doi: 10.5254/rct.16.83776.
12. V. V. Rajan, W. K. Dierkes, R. Joseph, and J. W. M. Noordermeer, "Recycling of NR based cured latex material reclaimed with 2,2'-dibenzamidodiphenyldisulphide in a truck tire tread compound," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 102, no. 5, pp. 4194–4206, Dec. 2006, doi: 10.1002/app.24563.

13. K. A. J. Dukhuis, I. Babu, J. S. Lopulissa, J. W. M. Noordermeer, and W. K. Dierkes, "A mechanistic approach to EPDM devulcanization," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 81, no. 2, pp. 190–208, 2008, doi: 10.5254/1.3548204.
14. J. Choi and A. I. Isayev, "Ultrasonic aided extrusion of carbon black-filled sbr compounds," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 84, no. 1, pp. 55–73, Mar. 2011, doi: 10.5254/1.3525244.
15. A. Charlesby, "Gel formation and molecular weight distribution in long-chain polymers," *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 222, no. 1151, pp. 542–557, Mar. 1954, doi: 10.1098/rspa.1954.0094.
16. A. Charlesby, "Solubility and molecular size distribution of crosslinked polystyrene," *J. Polym. Sci.*, vol. 11, no. 6, pp. 513–520, Dec. 1953, doi: 10.1002/pol.1953.120110601.
17. M. M. Horikx, "Chain scissions in a polymer network," *J. Polym. Sci.*, vol. 19, no. 93, pp. 445–454, Mar. 1956, doi: 10.1002/pol.1956.120199305.
18. P. J. Flory, "Molecular size distribution in three dimensional polymers. III. Tetrafunctional branching units," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 63, no. 11, pp. 3096–3100, Nov. 1941, doi: 10.1021/ja01856a063.
19. P. J. Flory, "Network Structure and the Elastic Properties of Vulcanized Rubber.," *Chem. Rev.*, vol. 35, no. 1, pp. 51–75, Aug. 1944, doi: 10.1021/cr60110a002.
20. P. J. Flory and J. Rehner, "Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling," *J. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 11, pp. 521–526, Nov. 1943, doi: 10.1063/1.1723792.
21. M. Gordon, "Good's theory of cascade processes applied to the statistics of polymer distributions," *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 268, no. 1333, pp. 240–256, Jul. 1962, doi: 10.1098/rspa.1962.0136.
22. G. R. Dobson and M. Gordon, "Configurational statistics of highly branched polymer systems," *J. Chem. Phys.*, vol. 41, no. 8, pp. 2389–2398, 1964, doi: 10.1063/1.1726276.
23. G. R. Dobson and M. Gordon, "Theory of branching processes and statistics of rubber elasticity," *J. Chem. Phys.*, vol. 43, no. 2, pp. 705–713, 1965.
24. V. V. Yashin and A. I. Isayev, "A model for rubber degradation under ultrasonic treatment: Part II. Rupture of rubber network and comparison with experiments," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 73, no. 2, pp. 325–339, 2000, doi: 10.5254/1.3547594.
25. A. V Tobolsky, "Stress relaxation studies of the viscoelastic properties of polymers," *J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. 7, pp. 673–685, 1956.
26. A. V Tobolsky, D. J. Metz, and R. B. Mesrobian, "Low temperature autoxidation of hydrocarbons: the phenomenon of maximum Rates<sup>1, 2</sup>," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 72, no. 5, pp. 1942–1952, 1950.
27. F. Björk, O. Dickman, and B. Stenberg, "Long-term studies of rubber materials by dynamic mechanical stress relaxation," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 62, no. 3, pp. 387–425, 1989.

***IRM***

R

## Review of methods and models for evaluating the efficiency of devulcanization of cured rubbers

Hossein Roshanaei<sup>1</sup>, Mohammad Reza Pourhossaini<sup>\*2</sup>, Mahmoud Razavizadeh<sup>3</sup>, Mohammad Khabiri<sup>4</sup>

1. Director of research and development of Iran Yasa Tire and Rubber Company

2. Faculty of Materials and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Iran

3. Faculty of Materials and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Iran

4. Faculty of Materials and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Iran

\*Corresponding author Email:mr\_pourhossaini@yahoo.com

### Abstract

Recycling of rubber materials and tires around the world is becoming increasingly important due to rising raw material costs, declining resources, and growing awareness of environmental issues. There are currently two main methods to recycle common tires and rubber parts. The first method is reuse as a secondary application of used parts and the second method is the recycling of raw materials of parts in the form of reuse of rubber powder or regenerated polymer materials. The second method of recycling rubber parts or recycling raw materials of parts includes two main methods of reclaim and devulcanization. Reclaim method refers to the macroscopic recycling of materials in the form of rubber powder particles without a distinct base separation for the powdered rubber material, and devulcanization is the microscopic and selective recycling method for breaking the sulfur cross-links in rubber compounds. In other words, in the reclaimed rubbers method, the main polymer chain, which provides mechanical properties, is broken and the loss of raw material properties is accepted. While in devulcanization, the main polymer chain is tried to maintain the length and molecular weight of the polymer chain as much as possible in order to use the higher properties of the recycled rubber polymer, in which case the focus is solely on destroying the sulfur cross-links between the polymer chains. In this paper, methods and models developed for this purpose by researchers have been studied.

**Keywords:** Model, Rubber, Recycling, Reclaim, Devulcanization