

اثرات گوگردهای محلول و پلیمری بر پخت آمیزه‌های لاستیکی

T The effects of soluble and polymeric sulfur on curing of rubber compounds

چکیده:

برای ایجاد یک شبکه سه‌بعدی از پیوندهای عرضی در آمیزه‌های لاستیکی، ولکانش گوگردی متداول‌ترین روش است. پایدارترین شکل گوگرد در شرایط محیطی رومبیک است که بصورت حلقه هشت‌تایی بوده و با عنوان گوگرد محلول شناخته می‌شود و قبلاً از آن برای ولکانش آمیزه‌های لاستیکی استفاده می‌شد. این ماده می‌تواند به سطح آمیزه مهاجرت کند و باعث مشکلاتی شود. برای رفع این مشکلات، گوگرد پلیمری جایگزین آن شده است. در این تحقیق، اثر مقدار گوگرد محلول و همچنین گوگرد پلیمری بر نمودارهای رئومتر در دو دما بررسی، و با یکدیگر مقایسه شدند. نتایج نشان داد که افزایش مقدار گوگرد زمان پیش پخت را کوتاه کرده و تفاوت بین کمینه و بیشینه مقدار گشتاور را زیاد می‌کند علاوه بر این گوگرد پلیمری کارایی بالاتری داشته و خصوصیات نمودار رئومتر آن مشابه آمیزه‌هایی با مقدار گوگرد بالاتر است. علاوه بر این، مشخص شد که اثرات دما بر نمودارهای رئومتر در هر دو نوع گوگرد مشابه هم است. این نمودارها با کمک معادله ریاضی، شبیه‌سازی شده و پارامتر مربوط به آن در هر حالت به کمک برازش محاسبه شد.

واژه‌های کلیدی: گوگرد پلیمری، نمودارهای رئومتر، مراحل پخت

نوع مقاله: پژوهشی

علی نیک‌اختر^{۱*}، مهدی کامکار^۲، حسن احوارکی^۳

۱- دکترای تخصصی، استادیار، مدرس دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

۲- کارشناسی ارشد، مربی، شرکت کویرتایر واحد تکنولوژی، بیرجند، ایران

۳- کارشناسی ارشد، دانشکده علوم-گروه شیمی-دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

ایمیل نویسندگان و عهده‌دار مکاتبات:

1- * anikakhtar@birjand.ac.ir

2- kamkar.mehdi@yahoo.cim

3- ahvarakihasan@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۶/۱۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۰/۲۰

مقدمه

برای ایجاد یک شبکه سه بعدی از پیوندهای عرضی در آمیزه‌های لاستیکی روش‌های گوناگونی وجود دارد که از این جمله می‌توان استفاده از پرتوهای پرانرژی، بکارگیری معرف‌هایی مثل گوگرد و پراکسیدها و ... را ذکر کرد. در میان این روش‌ها پخت گوگردی به لحاظ ایجاد خواص مکانیکی بهتر، انعطاف پذیری بیشتر در فرایند، امکان کنترل طول پیوند های عرضی و بالاخره به دلایل اقتصادی نسبت به سایر روش‌ها ارجحیت دارد [۱].

پایدارترین شکل گوگرد در شرایط محیطی رومبیک است که بصورت حلقه هشت تایی S_8 است. با حرارت دادن گوگرد رومبیک ابتدا در دمای $95/6^\circ C$ به گوگرد مونوکلنیک تبدیل می‌شود، پس از آن در $119^\circ C$ مونوکلنیک به همراه رومبیک باقیمانده ذوب می‌شود و مایعی با ویسکوزیته کم را ایجاد می‌کند، در این مایع گوگرد هنوز ساختار حلقه هشت تایی را دارد. در بالاتر از دمای $159^\circ C$ برای حلقه‌های هشت تایی گوگرد، فرایند پلیمریزاسیون حلقه‌گشا انجام شده و رادیکال دوتایی و پس از آن گوگرد پلیمری با رنگ قرمز ایجاد می‌شود. با متوقف کردن واکنش از طریق سرد کردن سریع مخلوط پلیمریزه شده تا دمای اتاق، محصول گوگرد پلیمری (گوگرد نامحلول) به همراه گوگرد واکنش نداده (گوگرد محلول) که بصورت S_8 می‌باشد، تولید می‌شود. با این حال گوگرد پلیمری به سرعت به S_8 در شکل رومبیک آن تبدیل می‌شود. بنابراین استفاده از روش‌هایی برای رسیدن به محصول قابل استفاده ضروری است [۲-۵].

ساختار گوگرد پلیمری با روش‌های طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس و FT-IR و همچنین DSC [۶, ۷] مطالعه شده است و نشان می‌دهد که این ساختار با گوگرد پلاستیکی و گوگرد الیافی متفاوت است اگرچه این دو ساختار، اطلاعات پراش اشعه ایکس آن‌ها شبیه هم هستند. همچنین آنالیز DSC نشان داد که این ساختار مشابه گوگردهای رومبیک و مونوکلنیک نیز نمی‌باشد. با تجزیه ESR نیز می‌توان تعداد رادیکال‌های پلیمری را در این ساختار شمارش

کرد [۷].

عامل اصلی مرسوم در پخت گوگردی لاستیک، فرم هشت تایی آن یعنی رومبیک بوده است که این عامل به همراه شتاب‌دهنده‌ها و دیگر عوامل، سامانه‌ی پخت شتاب داده شده را می‌سازند. اما انحلال پذیری کم گوگرد در لاستیک در دمای محیط باعث مهاجرت آن به سطح و پدیده شکفته شدن گوگردی می‌شود. این پدیده باعث می‌شود که یک پودر زرد رنگ سطح آمیزه را بپوشاند. مضرات این پدیده بدین صورت است که اولاً شکفته شدن باعث کاهش چسبیدن لایه‌ها بهم می‌شود. دوماً به دلیل مهاجرت گوگرد به سطح، یکنواختی پیوندهای عرضی آمیزه کم شده و در نتیجه خواص فیزیکی - دینامیکی لاستیک پخت شده افت می‌کند. سوماً کیفیت ظاهر آمیزه نیز افت می‌کند. شکفته شدن گوگرد پس از ولکانش نیز می‌تواند اتفاق بیفتد که باعث ظاهر نامناسب آمیزه لاستیکی می‌شود. به کمک جایگزین کردن گوگرد محلول با گوگرد پلیمری (غیرمحلول) می‌توان از این پدیده جلوگیری کرد. گوگرد پلیمری ماده شکل پلیمری گوگرد است که در حلال‌ها و الاستومرها نامحلول است. فرایندهایی که بر روی آمیزه‌هایی با گوگرد پلیمری انجام می‌شود باید در دمای کمتر از $110^\circ C$ و ترجیحاً در $105^\circ C$ باشد، چرا که در این دما گوگرد پلیمری به گوگرد رومبیک تجزیه می‌شود. مشخص شده که در ولکانش با گوگرد پلیمری این ماده ابتدا به گوگرد رومبیک تبدیل شده و سپس فرایند بصورت معمول ادامه می‌یابد [۲, ۳]. نمونه‌های گوگرد پلیمری بخاطر تجزیه این پلیمر به صورت مخلوطی از دو نوع گوگرد هستند. بررسی‌ها نشان داده است که در انتهای زنجیرهای گوگرد پلیمری رادیکال وجود دارد که باعث قطعه قطعه کردن زنجیر گوگردهای پلیمری شده و گوگرد محلول ایجاد می‌کند. لذا گوگردهای پلیمری نیز تا حدی مشکلات گوگرد محلول را نشان می‌دهند، بنابراین افزایش پایداری حرارتی این گوگرد از دیدگاه صنعتی مهم است و علاوه بر افزودن پایدارکننده‌ها از جمله کارهایی که برای افزایش پایداری حرارتی صورت گرفته حرارت دادن گوگرد پلیمری به عنوان فرایند تکمیلی

که در آن واکنش شیمیایی آهسته‌ای بین زنجیرهای پلیمری و شتاب‌دهنده‌ها و فعال‌کننده‌ها انجام می‌گیرد. در این مرحله خصوصیات جریانی آمیزه تغییر نمی‌کند، لذا این فرصت را فراهم می‌آورد که فرایند قالب‌گیری بخوبی انجام گیرد. در مرحله دوم، پخت، زنجیرهای لاستیکی با هم واکنش می‌دهند و نتیجه آن ایجاد ساختار شبکه‌ای است. آخرین مرحله، پخت تکمیلی است. این مرحله به نوع لاستیک، نوع معرف‌ها و دما وابسته است. در حالت ایده‌آل تعادل در ولکانش ایجاد می‌شود و نمودار گشتاور بر حسب زمان بصورت مسطح خواهد بود با این وجود در بعضی از آمیزه‌ها بواسطه حرارت زیاد در فرایند شبکه پیوندهای عرضی گوگردی شکسته شده و گشتاور کاهشی را نشان می‌دهد. در مقابل زمانی که معرف‌های ولکانش‌کننده فعالیت بالایی دارند مانند هایپراکسیدها، ممکن است پیوندهای عرضی افزوده شود که نتیجه آن افزایش گشتاور است. پخت تکمیلی نقش قابل ملاحظه‌ای در کیفیت محصول لاستیکی ندارد. لذا تعیین دقیق زمان پخت برای رسیدن به بهترین عملکرد در کمترین زمان، که باعث کاهش هزینه‌ها می‌گردد، مساله بسیار مهمی است [۱۳].

شبیه‌سازی فرایند ولکانش شتاب‌داده شده گوگردی به کمک مطالعه سینتیک ولکانش امکان‌پذیر است. بعلاوه، این نوع مطالعات اطلاعات بسیار باارزشی را جهت طراحی فرایند فراهم می‌آورد و به کمک آن می‌توان نمودارهای پخت را مدلسازی کرد. سه رویکرد بکار رفته برای مدلسازی، فرایند مدلسازی مکانیسمی، مدلسازی شبه مکانیسمی و مدلسازی تجربی است. مدل دینک جزء مدل‌های مکانیسمی است [۱۴]. مدل میلانو از جمله مدل‌های شبه مکانیسمی است [۱۵] و مدل‌های کمال سرور و قریشی جزء مدل‌های تجربی هستند [۱۶، ۱۷]. در مدل‌های تجربی، برخلاف دو نوع مدل‌های دیگر که بر پایه معادلات سرعت می‌باشند، یک معادله ریاضی ارائه می‌شود. این مدل‌ها با توجه به پارامترهای قابل تنظیمی که دارند می‌توانند بر داده‌های تجربی برازش شده و نمودارهای تجربی را شبیه‌سازی کنند.

پس از تولید است. شواهد نشان می‌دهد که حرارت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد اگرچه پایداری حرارتی را زیاد می‌کند، ولی سهم گوگرد پلیمری را در مخلوط کاهش می‌دهد، اما چنانچه حرارت دهی در زمان طولانی و در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد صورت گیرد ضمن کم نکردن سهم بخش پلیمری پایداری حرارتی را نیز زیاد می‌کند و این فرایند از طریق افزایش طول زنجیرها انجام می‌گیرد که مطالعات ESR موید این واقعیت است [۶].

برای آن که این نوع گوگرد پلیمری بتواند به صورت یکنواخت در آمیزه پخش شود، باید اندازه ذرات آن را کوچک کرد. علاوه‌براین، گوگرد بصورت نامحلول بیشتر به همراه عامل پخش‌کننده در الاستومر استفاده می‌شود و یا اینکه به صورت خمیر به کار می‌رود. مطالعات خواص فیزیکی، حرارتی و رئولوژیکی دو نوع آمیزه‌های ساخته شده از الاستومر استایرین بوتادین با گوگرد پلیمری و گوگرد محلولی نشان داد که این دو نوع آمیزه مشابه هم هستند، اما در آزمون‌های مونی و پیرسازی، گوگرد پلیمری بهتر عمل می‌کند. اگرچه نتایج آزمون‌های سختی، استحکام کششی و استحکام پارگی و آزمون تراکم نتایج گوگرد محلولی بهتر بود، با این حال، کاهش فرایند مضر شکستگی در آمیزه‌هایی با گوگرد پلیمری، دلیل کافی برای جایگزین شدن این نوع گوگرد است [۸، ۹].

برای بررسی فرایند ولکانش روش‌های مختلفی وجود دارد، که از جمله این روش‌ها می‌توان به روش‌های رئومتري، روش‌های آنالیز حرارتی، آنالیز دینامیکی مکانیکی و روش‌های شیمیایی مانند آزمون تورم و همچنین روش‌های اسپکتروسکوپی مثل IR اشاره کرد. در بین این روش‌ها، روش رئومتري بیشترین استفاده را دارد سه نوع از این رئومترها MDR، ODR و RPA می‌باشد [۴، ۱۰-۱۲].

در رئومتر (ODR) فرایند ولکانش شتاب‌داده شده گوگردی انجام می‌شود، و نتیجه آن داده‌های گشتاور است که با رسم آن‌ها بر حسب زمان نمودار پخت بدست می‌آید [۱۲]. نمودار پخت سه مرحله را نشان می‌دهد. مرحله اول پیش پخت است

می‌شود نیز از دیگر موارد این بخش است که بدان پرداخته شده است. در بخش چهارم این مطالعه، شبیه‌سازی فرایند توسط مدل قریشی انجام گرفته و ثابت‌های این معادله برای آمیزه‌های مختلف محاسبه شده است.

بخش تجربی

مواد اصلی مورد استفاده در این تحقیق، کائوچوی طبیعی (کشور مالزی گرید SMR20)، و کائوچوی مصنوعی (BR-Cis SKD) دوده N-375 (شرکت دوده صنعتی فام ایران)، شتاب‌دهنده‌ها (شرکت Hebi Huaxia Henan King Way چین)، گوگرد روغنی (شرکت OCCL هند) و گوگرد معمولی (شرکت کیا پلیمر دماوند ایران) تهیه شدند.

آمیزه مستر خط تولید بر پایه NR/SBR برای اهداف این تحقیق در نظر گرفته شد. در فرمولاسیون آمیزه‌ها تنها میزان گوگرد و نوع آن متغیر بود. جدول (۱) فرمولاسیون آمیزه‌های مورد استفاده را نشان می‌دهد.

در این تحقیق، در بخش اول، از نمودارهای رئومتر (ODR) برای بررسی فرایند ولکانش آمیزه‌های لاستیکی استفاده شده، و با کمک این داده‌ها تفسیری از سه مرحله پیش پخت، پخت و پخت تکمیلی ارائه می‌شود. آمیزه بکار رفته در این مطالعه مربوط به رویه تایر بوده و از مخلوطی از کائوچوهای طبیعی و مصنوعی تشکیل می‌شود. اثر تغییر در دما و میزان گوگرد بر این سه مرحله موضوع مهمی است که در بخش دوم بدان توجه می‌شود. برای این مطالعه، ابتدا اثر مقدار گوگرد با توجه به ثابت بودن مقدار شتاب‌دهنده و بقیه عوامل پخت بررسی شده، سپس اثر دما بر روی نمودارهای رئومتر و اثرات آن بر روی سه مرحله بررسی می‌شود. اثر گوگرد پلیمری بر فرایند پخت بخش سوم این تحقیق است آمیزه‌هایی با ترکیب مشابه آمیزه‌های بخش قبلی ساخته شد. البته با این تفاوت که گوگرد بکار رفته در آن‌ها گوگرد پلیمری بود. در ادامه، اثر مقدار گوگرد بر نمودارهای رئومتر آن‌ها مورد مطالعه قرار خواهد گرفت. علاوه بر این، تاثیر دما نیز بر سه مرحله پخت در آمیزه‌هایی با گوگرد پلیمری بررسی می‌شود. مقایسه اثرات دما و غلظت بر خصوصیات نمودار رئومتر آمیزه که از این دو نوع گوگرد حاصل

جدول ۱- ترکیب درصد آمیزه‌های استفاده شده با گوگرد پلیمری (pS) و گوگرد محلول (S)

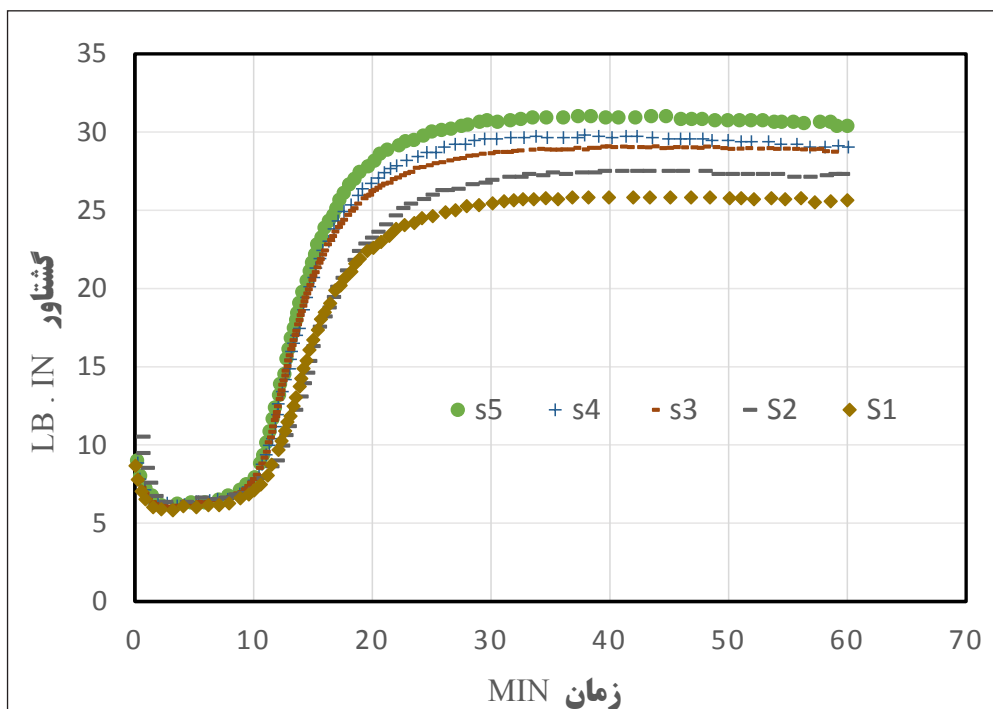
نوع ماده	Phr				
	1	2	3	4	5
کائوچو طبیعی-SMR20	45	45	45	45	45
کائوچو مصنوعی-(BR-Cis) SKD	55	55	55	55	55
دوده-۳۷۵N	45	45	45	45	45
روغن آروماتیک	7	7	7	7	7
اسید استتاریک	2	2	2	2	2
اکسید روی	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
گوگرد عنصری	S1	S2	S3	S4	S5
TBBS	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
گوگرد معمولی	1.5	1.2	1.35	1.65	1.8
گوگرد پلیمری	pS1	pS2	pS3	pS4	pS5
TBBS	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
گوگرد پلیمری	1.5	1.2	1.35	1.65	1.8

گوگرد با مولکول‌های شتاب‌دهنده و فعال‌کننده واسطه‌های لازم برای ایجاد پیوندهای عرضی را می‌سازند، می‌توان چنین نتیجه گرفت که اگر چه تعداد در واحد حجم مولکول‌های گوگرد زیادتر شده و ظاهراً زمان بیشتری برای مصرف آنها لازم است ولی بایستی توجه کرد که واکنش بین آنها نیز بواسطه غلظت بالاتر سریع‌تر شده و در نتیجه، زیادتر بودن این واسطه‌ها در واحد حجم، احتمال برخورد آنها با زنجیرهای پلیمری افزایش می‌دهد که نتیجه آن تشکیل پیوندهای عرضی بوده و نشان‌دهنده شروع مرحله پخت است. زیادتر بودن گوگرد باعث زیادتر شدن واسطه‌های فعال و در نتیجه افزایش پیوندهای عرضی بستر می‌شود. این باعث افزایش گشتاور و ورود به مرحله پخت خواهد بود. مجدداً به دلیل زیادتر بودن این واسطه‌ها در واحد حجم، تغییرات شیب منحنی در ناحیه پخت در مقدار گوگرد بیشتر، سریع‌تر است به عبارت دیگر، تمایز ناحیه پخت و پیش‌پخت مشخص‌تر می‌شود. سرعت ناحیه پخت نیز با افزایش مقدار گوگرد، افزایشی را نشان می‌دهد. در مرحله پخت نیز چون غلظت واسطه‌ها که همان مواد اولیه

با توجه به فرمولاسیون گزارش شده در جدول (۱)، از یک بیج از آمیزه مستر خط تولید برای هر آمیزه مقدار ثابتی برداشته شده و بر روی میل آزمایشگاهی (مدل Battagion Mce N-225X450 ساخت کشور ایتالیا) مقدار لازم از عوامل پخت بدان اضافه گشته و آمیزه‌های نهایی با شرایط یکسان از نظر دما، فاصله دو غلتک و سرعت چرخش آنها و همچنین تعداد و نوع برش‌ها، تولید شدند. از آمیزه‌های تولیدی با دستگاه رئومتر ODR (مدل مدل ODR 2000 E ساخت شرکت آلفا انگلستان) در دو دمای ۱۴۵ و ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد آزمون رئومتر انجام شد و نمودارها و داده‌های مربوط به آمیزه‌ها ثبت شد.

نتایج و بحث

شکل (۱) نشانگر نمودارهای گشتاور بر حسب زمان مربوط به آمیزه‌هایی حاوی گوگرد محلول است. همانطور که ملاحظه می‌شود، ناحیه پیش‌پخت در این نمودارها با افزایش میزان گوگرد کاهش می‌یابد. با توجه به این واقعیت که در این مرحله مولکول‌های

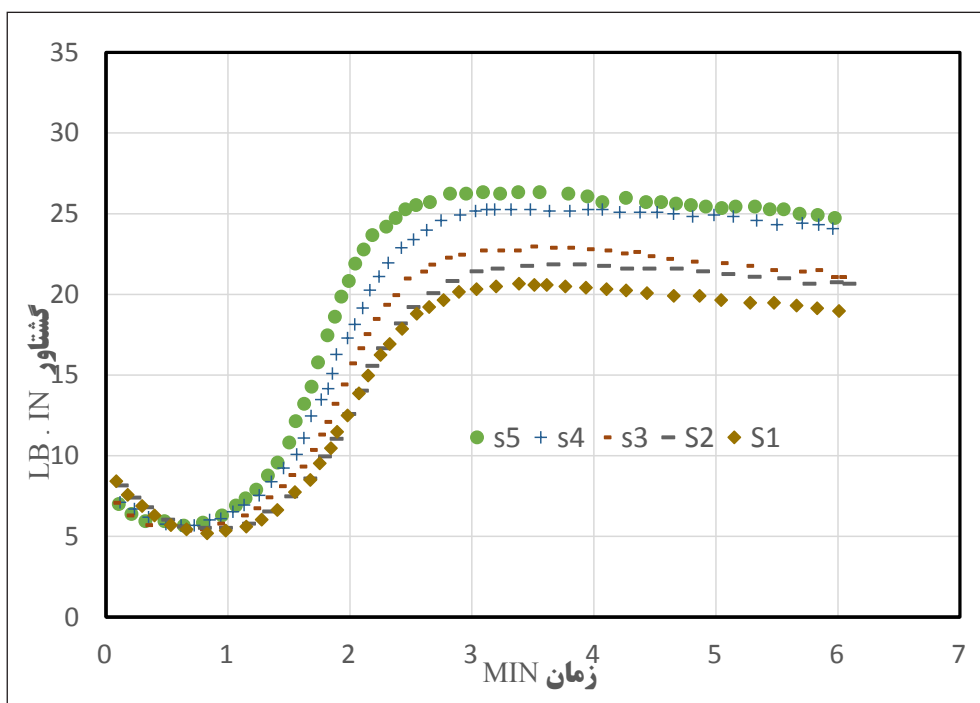


شکل ۱- نمودارهای گشتاور بر حسب زمان مربوط به آمیزه‌هایی با گوگرد پودری در دمای ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد

شکل (۱) می‌توان اثر دما را بر ولکانش مشاهده کرد. همان‌طور که در این نمودارها مشخص است. افزایش دما باعث زیادتر شدن سرعت واکنش‌های پیش‌پخت می‌شود و لذا زمان رسیدن به غلظت موردنیاز ایجاد ساختار سه‌بعدی کم می‌شود و در نتیجه مرحله پیش‌پخت در زمان کمتری انجام خواهد شد. افزایش سرعت فرایندها در ناحیه پیش‌پخت، علاوه‌براین، باعث زیادتر شدن غلظت واسطه‌های فعال می‌شود، و این واقعیت سرعت ناحیه پخت را افزایش می‌دهد. علاوه‌براین، چون افزایش دما بصورت ذاتی سرعت واکنش‌های تشکیل پیوندهای عرضی را نیز افزایش می‌دهد، لذا سرعت در ناحیه پخت بصورت مضاعف زیاد خواهد شد. در دمای بالا علاوه بر افزایش تعداد برخوردها، شدت برخوردها هم زیادتر بوده و منطقی است که بپذیریم که این برخوردها چنانچه با پیوندهای عرضی صورت گیرد باعث شکستن آن‌ها گردد. علاوه بر این احتمال واکنش‌های جانبی که نتیجه آن مصرف واسطه‌های فعال و شکستن پیوندهای عرضی است در دمای بالا بیشتر خواهد

واکنش می‌باشند زیادتر است سرعت فرایند نیز بیشتر خواهد بود. علاوه‌براین، آنچه بیشتر مشهود است افزایش گشتاور نهایی با افزایش میزان گوگرد است که این پدیده نشانگر افزایش تعداد پیوندهای عرضی است. در این نمودارها، کاهش در خواص و یا برگشت مشاهده نمی‌شود، که این موضوع با توجه به دمای ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد، دور از انتظار نیست. با این وجود، در نمونه‌های S۴ و S۵ به صورت بسیار ناچیزی کاهش مشاهده می‌شود چرا که اگرچه موقعیت‌های پیوندهای عرضی بر روی زنجیرهای پلیمری در حالت‌های معمول عامل محدودساز واکنش نیست، اما در غلظت‌های بیشتر حدواسطه‌های فعال، امکان برخورد آن‌ها با پیوندهای عرضی تشکیل شده و شکستن آن‌ها و همچنین ایجاد حلقه‌هایی از گوگرد، بیشتر می‌شود. و این کاهش کم می‌تواند نتیجه این گونه فرایندها باشد.

شکل (۲) نمودار گشتاور بر حسب زمان در دمای ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. با مقایسه این نمودارها با نمودارهای



شکل ۲- نمودارهای گشتاور بر حسب زمان مربوط به آمیزه‌هایی با گوگرد پودری در دمای ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد

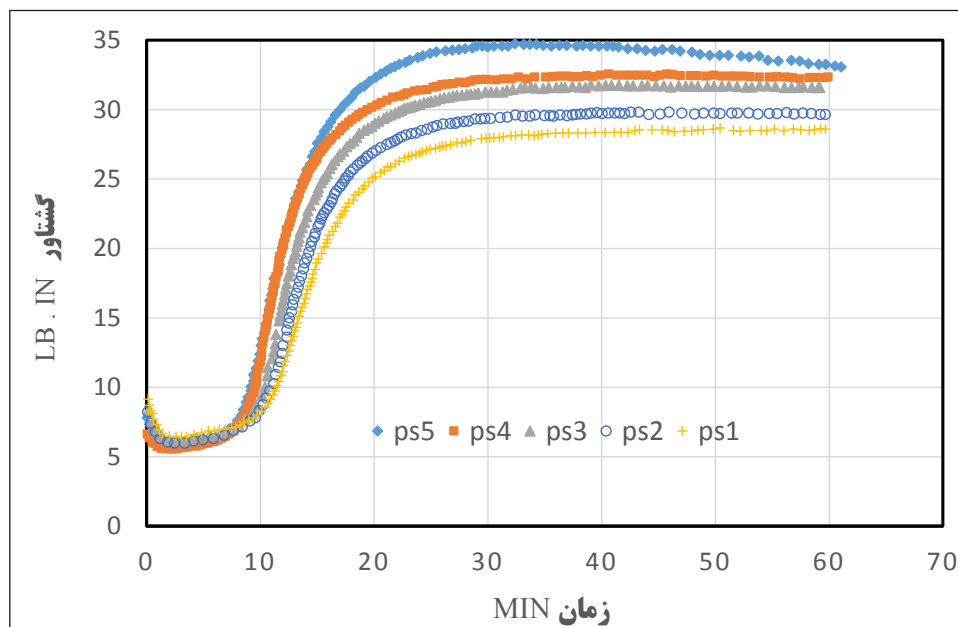
گوگرد پلیمری

شکل (۳) اثر گوگرد پلیمری را در مقادیر مختلف آن بر روی منحنی‌های رئومتر نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار گوگرد، مقدار تراکم پیوندهای عرضی افزایش می‌یابد و زمان شروع ناحیه دوم کمتر می‌شود. در این سری از نمودارها، در نمونه (PS۵) که بیشترین مقدار گوگرد را دارد در پایان ۶۰ دقیقه، مقداری کاهش پیوندهای عرضی مشاهده می‌شود. نمودارها در بقیه خصوصیات مانند آمیزه‌هایی با گوگرد محلول است.

مقایسه شکل‌های (۱) و (۳) که به ترتیب به گوگرد محلول و گوگرد پلیمری مربوط است، نشان می‌دهد که مقدار گشتاور که نشانگر پیوندهای عرضی است به صورت قابل ملاحظه‌ای در آمیزه‌هایی با گوگرد پلیمری افزایش می‌یابد، همانطور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود، آمیزه‌ای با گوگرد پلیمری نسبت به آمیزه مشابه با گوگرد محلول زمان پیش‌پخت کمتری دارد. این موضوع نشانگر این است که مانند متغیر افزایش مقدار گوگرد

بود، لذا انتظار می‌رود که در ناحیه پخت تکمیلی، کاهش در مقدار گشتاور مشاهده شود.

همچنین شکل (۲) نشانگر این است که زمان پیش‌پخت با افزایش مقدار گوگرد کم شده و مقدار گشتاور نهایی افزایش می‌یابد که بدین ترتیب اثر افزایش مقدار گوگرد بر افزایش تراکم پیوندهای عرضی تایید می‌شود. مسئله قابل ذکر دیگر در این نمودار این است که مقادیر گشتاور نسبت به دمای ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد کاهشی را نشان می‌دهد که این مشاهده نیز با توجه به زیاد شدن سرعت واکنش‌های ولکانش قابل انتظار است. چون که زمان برای تشکیل پیوندهای عرضی کم می‌شود و واسطه‌های فعال به جای شرکت در واکنش تشکیل پیوند عرضی، در فرایندهای جانبی مصرف می‌شوند. نکته دیگر قابل توجه زمان فرایند است که در این دما بسیار کمتر (یک دهم) است و موضوع نبود زمان لازم برای تشکیل پیوندهای عرضی را تایید می‌کند. با این وجود، در این دما، مقدار کمی برگشت خواص یعنی شکست پیوندهای عرضی مشاهده می‌شود که این می‌تواند ناشی از دمای بالای فرایند باشد.



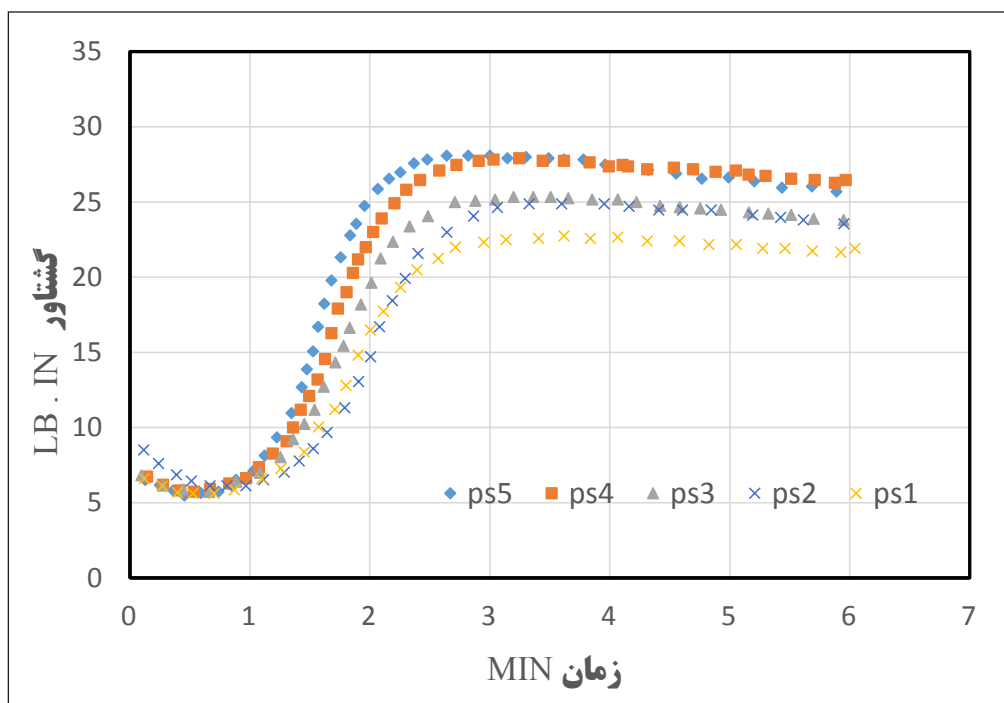
شکل ۳- نمودارهای گشتاور بر حسب زمان مربوط به آمیزه‌هایی با گوگرد پلیمری در دمای ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد

پیوندهای عرضی به صورت قابل توجهی اتفاق می‌افتد و گوگردهای پلیمری از این نظر با گوگردهای محلول تفاوتی ندارند. به علاوه، مقداری کاهش در مقادیر گشتاور و در نتیجه پیوندهای عرضی در این حالت مشاهده می‌شود که علت آن مشابه با آنچه در خصوص گوگردهای پودری ذکر شده، است، این نمودارها نیز از الگوی قابل انتظاری پیروی می‌کنند، یعنی سرعت ناحیه پخت تقریباً وابسته به میزان گوگرد نیست.

مقایسه‌ی شکل‌های (۲) و (۴) مربوط به دو نوع گوگرد محلولی و پلیمری است که نمودارهای پخت آن در دمای ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد است. در این دو شکل زیاده‌تر بودن گشتاور در گوگرد پلیمری کاملاً آشکار است، و این مشابه با نمودارهای دمای ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد است. بطور کلی اثرات دما و میزان گوگرد در هر دو نوع آمیزه گوگرد پلیمری و محلولی تقریباً یکسان است چرا که ممکن است هر دو نوع گوگرد در محیط آمیزه و در دمای فرایند در ابتدا به گونه یکسانی تبدیل شوند.

در حالت تغییر گوگرد محلولی به گوگرد پلیمری، مقدار گوگرد بیشتری جهت فرایند در دسترس بوده و واسطه‌های فعال بیشتری تشکیل می‌شوند و این به معنی کارایی بیشتر گوگرد پلیمری است. افزایش زنجیره‌های پلیمری در محیط باعث می‌شود که پیوندهای عرضی پلی‌سولفیدی بیشتری در نمونه ایجاد شود. علاوه بر این، احتمالاً تعداد اتم‌های گوگرد در این پل‌ها بیشتر است که این باعث آمادگی بیشتر برای شکستن خواهد بود. و افت گشتاور را نتیجه می‌دهد. البته تایید این مطلب احتیاج به آزمایش بیشتر دارد.

شکل‌های (۳) و (۴) نیز نشانگر اثر مقدار گوگرد پلیمری بر نمودارهای پخت در ۱۸۵ °C است. با افزایش سهم گوگرد پلیمری مشابه گوگرد محلولی کاهش در زمان پیش‌پخت و افزایش گشتاور مشاهده می‌شود. علاوه بر این، افت گشتاور در ناحیه پخت تکمیلی به صورت بارزتری دیده می‌شود که با توجه به زمان ۶ دقیقه برای پخت نسبت به ۶۰ دقیقه در دمای ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد نشانگر این خصوصیت است که برای گوگردهای پلیمری نیز شکست



شکل ۴- نمودارهای گشتاور بر حسب زمان مربوط به آمیزه‌هایی با گوگرد پلیمری در دمای ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد

گوگرد باعث افزایش این کمیت می‌شود. این افزایش در گوگرد پلیمری نسبت به گوگرد محلول اندکی بیشتر است که این مشاهده با این واقعیت که کارایی گوگرد پلیمری بیشتر است مطابقت دارد. بعلاوه، این روند در هر دو دمای ۱۴۵ و ۱۸۵ با هم مشابه است و البته در دمای ۱۴۵ مشهودتر است، که با تشکیل موثرتر پیوندهای عرضی در دمای ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد مطابقت دارد.

۵- زمان رسیدن به ۹۰ درصد پخت با افزایش مقدار گوگرد به میزان کمی کاهش می‌یابد که این پدیده در گوگرد محلولی و گوگرد پلیمری مشاهده می‌شود و این نتیجه‌ی افزایش واسطه‌های ایجادکننده پیوندهای عرضی و متعاقب آن افزایش سرعت پخت است، در همین راستا چون کارایی گوگرد پلیمری بیشتر است تعداد واسطه‌ها نیز بیشتر بوده و زمان رسیدن به این زمان کمتر خواهد بود. بعلاوه، با افزایش دما، سرعت واکنش پخت افزایش یافته و همانطور که مشاهده می‌شود این زمان کاهش می‌یابد.

به منظور بررسی سینتیک پخت، از معادله تجربی زیر که به دو ثابت n و k وابسته است، استفاده شد [۱۷].

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

در جداول (۲) و (۳) اطلاعات مربوط به نمودارهای رئومتری آمیزه‌های ساخته شده با گوگرد محلولی در مقادیر مختلف نمایش داده شده است. از مقایسه داده‌ها می‌توان به نتایج زیر اشاره کرد
۱- با افزایش مقدار گوگرد، گشتاور کمینه کاهش و گشتاور بیشینه افزایشی را نشان می‌دهد. اگرچه این تغییرات منظم نبوده اما آنچه به‌طور معنی‌داری افزایش را نشان می‌دهد Mh-MI است. این افزایش نشان می‌دهد که با افزایش مقدار گوگرد تراکم پیوندهای عرضی زیاد شده و در نتیجه این اختلاف افزایش خواهد یافت.

۲- با مقایسه کمیت Mh-MI در دمای ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد با مقدار آن در دمای ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد مشخص می‌شود که اثر افزایش گوگرد بر این کمیت در ۱۴۵ درجه بیشتر است و این واقعیت که زمان بیشتر برای تشکیل پیوند عرضی معادل با دمای کمتر است، علت این پدیده خواهد بود.

۳- مقایسه کمیت Mh-MI در آمیزه‌هایی ساخته شده با گوگرد پلیمری نسبت به گوگرد محلولی نشان می‌دهد که گوگرد پلیمری در تشکیل پیوندهای عرضی موثرتر عمل کرده و باعث بروز تغییرات بیشتری در شبکه اتصالات عرضی می‌شود.

۴- مقایسه ۹۰m در این جداول نشان می‌دهد که افزایش مقدار

جدول ۲- داده‌های رئومتری و پارامترهای مدل‌سازی مربوط به گوگرد محلولی و گوگرد پلیمری در دمای ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد

185 C	s1	s2	s3	s4	s5	ps1	ps2	ps3	ps4	ps5
ml	5.9	5.9	5.53	5.89	5.9	5.91	5.59	5.89	5.7	5.84
mh	22.06	22.61	23.57	25.2	26.23	23.2	24.82	25.74	27.07	28.93
mh-ml	16.16	16.71	18.04	19.31	20.33	17.29	19.23	19.85	21.37	23.09
m90	20.44	20.94	21.76	23.26	24.19	21.46	22.93	23.75	24.93	26.62
t90	2.39	2.39	2.3	2.28	2.19	2.31	2.36	2.2	2.19	2.05
t2	1.29	1.29	1.19	1.18	1.13	1.18	1.27	1.12	1.11	1.03
k	1.992	2.053	1.895	1.858	1.734	1.858	2.014	1.755	1.695	1.567
n	7.481	7.609	7.047	6.937	7.423	6.997	7.818	6.922	6.901	7.516
RMS	0.9875	0.9938	0.987	0.996	0.9925	0.997	0.9956	0.991	0.9933	0.986

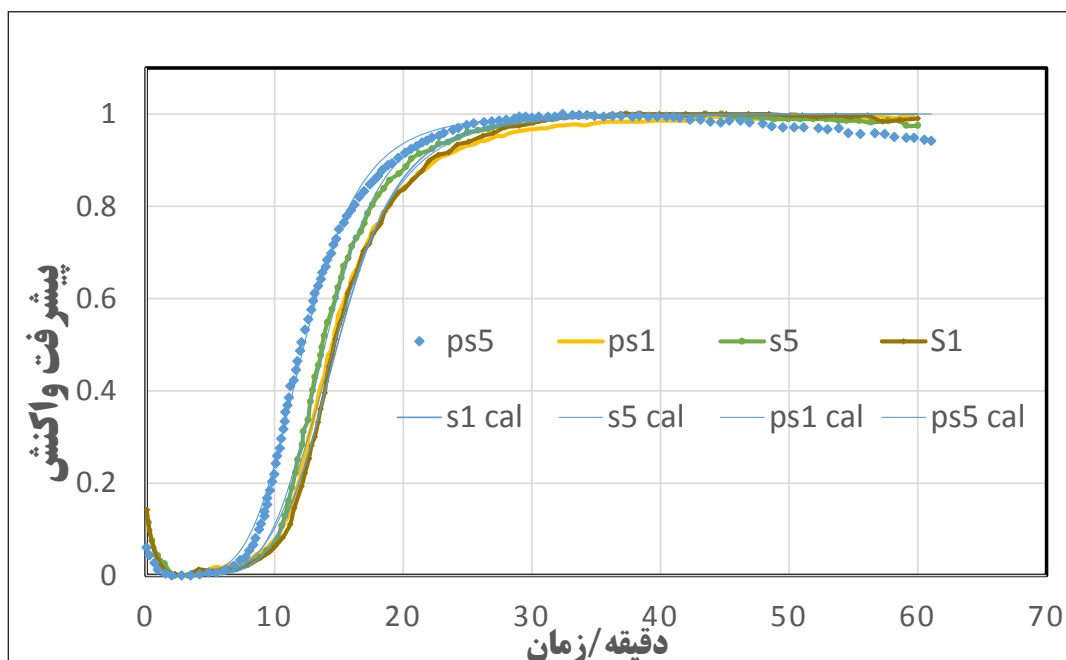
جدول ۳- داده‌های رئومتر و پارامترهای مدل‌سازی مربوط به گوگرد محلولی و گوگرد پلیمری در دمای ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد

145 C	s1	s2	s3	s4	s5	ps1	ps2	ps3	ps4	ps5
ml	6.13	6.09	6.09	6.13	6.11	6.16	5.8	5.8	5.69	5.91
mh	26.51	26.92	28.4	29.68	30.71	27.75	28.88	30.32	31.73	32.37
mh-ml	20.38	20.83	22.31	23.55	24.6	21.59	23.08	24.52	26.04	26.46
m90	24.47	24.84	26.17	27.32	28.24	25.59	26.57	27.86	29.12	29.73
t90	22.47	22.22	20.51	20.3	20.15	21.15	19.47	19.28	19.1	19.16
t2	11.02	10.49	10.1	10.05	10	9.59	9.26	9.08	8.47	8.4
k	14.88	15.69	13.65	14.14	13.92	14.63	13.74	13.04	11.93	12.3
n	6.164	6.175	6.101	6.417	6.322	5.673	5.944	5.678	5.947	5.517
RMS	0.9982	0.9981	0.9971	0.9972	0.9977	0.99	0.995	0.9959	0.99	0.99

شده‌اند. علاوه‌براین، مقایسه داده‌های تجربی و محاسباتی در شکل (۵) آمده است. از داده‌های گزارش‌شده و نمودار (۵) که برای آمیزه‌های ساخته شده با گوگرد پلیمری و گوگرد محلولی است می‌توان موارد زیر را نتیجه گرفت:

مطابقت داده‌های تجربی با محاسباتی بسیار خوب است زیرا که مقادیر بسیار خوب انحراف استانداردهای محاسبه شده گویای این

در این رابطه α ضریب پیشرفت واکنش بوده و با توجه به گشتاور بیشینه و گشتاور کمینه مقیاس آن بین صفر تا یک محاسبه شد. α_0 و b دو ثابتی هستند که به ترتیب برابر یک و صفر انتخاب شدند. سپس معادله (۱) با داده‌های تجربی α بر حسب زمان برازش شده و مقادیر k ، n و انحراف استاندارد محاسبه شده که این مقادیر در جداول (۲) و (۳) برای آمیزه‌های مختلف گزارش



شکل ۵- نمودارهای پیشرفت فرایند بر حسب زمان مربوط به آمیزه‌هایی با گوگرد پلیمری و گوگرد محلولی و مقایسه داده‌های محاسباتی با این داده‌ها در دمای ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد

محلولی مشخص می‌شود، مقدار k و n مربوط به آمیزه‌های با گوگرد پلیمری از آمیزه‌هایی با گوگرد محلولی کمتر است و این روند در دمای ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد مشهودتر است.

سپاسگزاری

بدین وسیله از مسئولین شرکت کویرتایر و به‌ویژه از جناب آقای مهندس ضیاء‌تبار، مدیر تکنولوژی این شرکت جهت همکاری صمیمانه‌شان کمال تقدیر و تشکر را داریم *IRM*

واقعیت است و این تطابق برای هر دو دمای ۱۴۵ و ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود.

با افزایش دما مقدار n افزایش یافته و مقدار k کاهش می‌یابد، که این روند با آنچه مراجع گزارش داده‌اند، همخوانی دارد [۱۷].

مقدار n و k با تغییر مقدار گوگرد روند محسوسی نشان نمی‌دهند و این موضوع برای گوگرد پلیمری و گوگرد محلولی تکرار می‌شود.

این روند در هر دو دما مشاهده می‌شود، لذا این ثوابت وابستگی به مقدار گوگرد نشان نمی‌دهند

با مقایسه مقادیر n و k در نمونه‌های گوگرد پلیمری با گوگرد

مراجع

1. A. Ciesielski, An introduction to rubber technology. iSmithers Rapra publishing, 1999.
2. E. Koczorowska, B. Jurkowska, and B. Jurkowski, "Studies of sulfur behavior in rubber compounds," Journal of applied polymer science, vol. 69, no. 8, pp. 1531-1536, 1998.
3. B. Jurkowski and B. Jurkowska, "On the mechanism of sulfur behavior in rubber compounds," Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, vol. 37, no. 2, pp. 135-142, 1998.
4. 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.
5. M. A. Kader and C. Nah, "Influence of clay on the vulcanization kinetics of fluoroelastomer nanocomposites," Polymer, vol. 45, no. 7, pp. 2237-2247, 2004.
6. N. Terada, K. KOGE, K. Komaguchi, S. Hayakawa, and H. Tsutsumi, "Thermal stability change of insoluble sulfur by heat treatment and its mechanism study," Analytical Sciences, p. 19SAP05, 2019.
7. F. Cataldo, "A study on the structure and properties of polymeric sulfur," Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics, vol. 249, no. 1, pp. 137-149, 1997.
8. H. Shahrampour and A. Motavalizadehkakhky, "The effects of sulfur curing systems (insoluble-rhombic) on physical and thermal properties of the matrix polymeric of styrene butadiene rubber," Petroleum Chemistry, vol. 57, no. 8, pp. 700-704, 2017.
9. H. Shahrampour, "Comparison of Sulfur Curing Systems (Insoluble-Rhombic) on Physical and Thermal Properties of the Matrix Polymeric of Styrene-Butadiene Rubber and Natural Rubber," Petroleum Chemistry, vol. 58, no. 8, pp. 721-726, 2018.
10. T. Saleesung, D. Reichert, K. Saalwächter, and C. Sirisinha, "Correlation of crosslink densities using solid state

- NMR and conventional techniques in peroxide-crosslinked EPDM rubber," *Polymer*, vol. 56, pp. 309-317, 2015.
11. P. J. Flory, "Molecular Theory of Rubber Elasticity," *Polymer Journal*, Regular Article vol. 17, p. 1, 01/15/online 1985.
 12. H. A. Yasir, M. H. Al Maamori, and H. M. Ali, "Effect of carbon black types on curing behavior of natural rubber," *European Journal of Advances in Engineering and Technology*, vol. 2, no. 5, pp. 77-80, 2015.
 13. P. Ghosh, S. Katare, P. Patkar, J. M. Caruthers, V. Venkatasubramanian, and K. A. Walker, "Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: from reaction mechanisms to a rational kinetic model," *Rubber chemistry and technology*, vol. 76, no. 3, pp. 592-693, 2003.
 14. R. Ding and A. Leonov, "A kinetic model for sulfur accelerated vulcanization of a natural rubber compound," *Journal of applied polymer science*, vol. 61, no. 3, pp. 455-463, 1996.
 15. G. Milani and F. Milani, "Kinetic finite element model to optimize sulfur vulcanization: Application to extruded epdm weather strips," *Polymer Engineering & Science*, vol. 53, no. 2, pp. 353-369, 2013.
 16. A. Isayev and J. Deng, "Nonisothermal vulcanization of rubber compounds," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 61, no. 2, pp. 340-361, 1988.
 17. M. Rafei, M. Ghoreishy, and G. Naderi, "Development of an advanced computer simulation technique for the modeling of rubber curing process," *Computational Materials Science*, vol. 47, no. 2, pp. 539-547, 2009.

T

The effects of soluble and polymeric sulfur on curing of rubber compounds

A. Nikakhtar^{1,*}, M.Kamkar², H. Ahvarakih³

1. PhD, Assistant Professor, Lecturer, Birjand University, Birjand, Iran

2. Master, Instructor, Queer Tire Technology Unit, Birjand, Iran

3. Master, Faculty of Science, Department of Chemistry, Birjand University, Birjand, Iran

*Corresponding author Email: anikakhtar@birjand.ac.ir

Abstract: Sulfur vulcanization is the most common method for creating crosslinks in rubber compounds and creating a three-dimensional network. The most stable form of sulfur in the environment is rhombic ($S\alpha$), which is an octahedral ring and known as soluble sulfur. Soluble sulfur was previously used for vulcanization. This substance can migrate to the surface of rubber and this causes problems. It has been replaced by polymeric sulfur to solve problems. In this study, the effect of amount of soluble sulfur and polymeric sulfur on rheometric diagrams at two temperatures was investigated and compared with each other. The results showed that increasing the amount of sulfur decreases the scorch time and increases the difference between the minimum and maximum torque. In addition, polymeric sulfur has a higher efficiency, and the properties of its rheometric diagram are similar to those with higher sulfur content. In addition, the effects of temperature on rheometric diagrams in both sulfurs are similar. These diagrams are simulated with the help of mathematical equation and the related parameter in each case is calculated with the curve fitting.

Keywords: Polymeric sulfur, rheometric plot, cure steps