

Polymerization
Quarterly, 2014
Volume 4, Number 3
Pages 71-81
ISSN: 2252-0449

Population Balance Methods for Modeling of Sulfur Vulcanization of Natural Rubber Compounds

Maryam Sabetzadeh, Rouhollah Bagheri

Chemical Engineering Department, Polymer Group, Isfahan University of Technology,
Postal code: 84156-83111, Isfahan, Iran

Received: 6 December 2013, Accepted: 22 September 2014

Abstract

The population balance methods are employed to model sulfur vulcanization process of natural rubber (NR) compounds. The proposed primary models are so far empirical and/or mechanistic and have various limitations that do not embody all reactions and formation of all the process products. In this work, the models are developed, using population balance methods that explicitly acknowledge the nature of all the formed species and the various types of reactions. The kinetic model can also accurately describe the complete cure responses including the scorch delay, cure time and the reversion for a wide range of compositions, using a single set of rate constants. In addition, the concentration profiles of all the reaction intermediates as a function of polysulfidic lengths are predicted. The population balance model provides a quantitative framework for explicitly incorporating mechanistically reasonable chemistry of the vulcanization process of different natural rubber compounds.

Key Words

vulcanization process,
modeling,
prediction,
population balance methods,
natural rubber

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.sabetzadeh@ce.iut.ac.ir

روش‌های تعادل جمعیت برای مدل‌سازی وولکانش گوگردی آمیزه‌های لاستیک طبیعی

مریم ثابت زاده*، روح الله باقری

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، کد پستی ۸۳۱۱۱-۸۴۱۵۶

دریافت: ۱۳۹۲/۹/۱۵، پذیرش: ۱۳۹۳/۶/۳۱

در این مقاله، روش‌های تعادل جمعیت برای مدل‌سازی فرایند وولکانش گوگردی شتاب یافته آمیزه‌های لاستیک طبیعی بررسی می‌شود. مدل‌های اولیه ارائه شده توسط پژوهشگران، به‌طور تجربی یا سازوکاری بوده و محدودیت‌های بسیاری داشته است، به‌گونه‌ای که همه واکنش‌ها و تشکیل همه محصولات فرایندی را دربرنگرفته است. در این مقاله، مدل‌هایی توسعه یافته، که در آنها از روش‌های تعادل جمعیت استفاده می‌شود. به طوری که به وضوح ماهیت همه گونه‌های تشکیل شده و انواع واکنش‌ها را تأیید می‌کنند. این مدل‌های سینتیکی می‌توانند به دقت واکنش وولکانش کامل از قبیل زمان برشتگی، زمان وولکانش و بازگشت‌پذیری را برای محدوده وسیعی از ترکیب درصدها، با استفاده از مجموعه‌ای از ثابت‌های سرعت منفرد توصیف کنند. افزون بر این، تغییرات غلظت همه حدواسط‌های واکنش را نیز پیش‌بینی می‌کنند. این مدل‌ها، چهارچوب کمی برای آگاهی بیشتر از فرایند وولکانش گوگردی آمیزه‌های لاستیک طبیعی را فراهم می‌کنند.

چکیده



مریم ثابت‌زاده



روح‌الله باقری

واژگان کلیدی

فرایند وولکانش،
مدل‌سازی،
پیش‌بینی،
روش‌های تعادل جمعیت،
لاستیک طبیعی

مقدمه

کشف فرایند وولکانش گوگردی لاستیک طبیعی توسط گودیر بیش از ۱۵۰ سال پیش، پیدایش یکی از دسته‌های مهم مواد مهندسی را دربرداشت. تلاش‌های پژوهشی گسترده تا به امروز برای توسعه درک اساسی از این فرایند شیمیایی پیچیده ادامه داشته است. در این باره، شتاب‌دهنده‌ها، فعال‌کننده‌ها و بازدارنده‌های مختلفی برای کنترل بهتر سرعت و بازدهی فرایند وولکانش به کار گرفته شدند [۱].

در بررسی وولکانش گوگردی شتاب‌یافته آمیزه‌های لاستیک طبیعی، بیان یک سازوکار پذیرفته شده کلی برای آن مفید است و توافقی کلی درباره مراحل اصلی واکنش‌های وولکانش وجود دارد که طرح کلی آن در شکل ۱ نشان داده شده است [۲،۳].

بر اساس طرح نشان داده شده در این شکل، واکنش‌های وولکانش می‌توانند به سه دسته تقسیم شوند:

۱- واکنش‌های شتاب‌دهنده که منجر به تشکیل عامل فعال ترکیب شده با گوگرد می‌شوند،

۲- واکنش‌های شیمیایی که تشکیل پیوندهای عرضی را دربردارند و

۳- تشکیل پس‌پیوندهای عرضی (post crosslinking) که باعث ادامه و کوتاه شدن طول پیوندهای عرضی می‌شوند [۲،۳].

از انواع مدل‌های وولکانش گوگردی، مدل‌های تجربی هستند. آنها مدل‌های رگرسیونی هستند که داده‌ها را با در نظر گرفتن شکل تابعی خاص منطبق می‌کنند، به گونه‌ای که پارامترها با استفاده از روش‌های تخمین غیرخطی از داده‌های تجربی تخمین زده می‌شوند. از جمله مدل‌های تجربی می‌توان به مدل‌های مرتبه

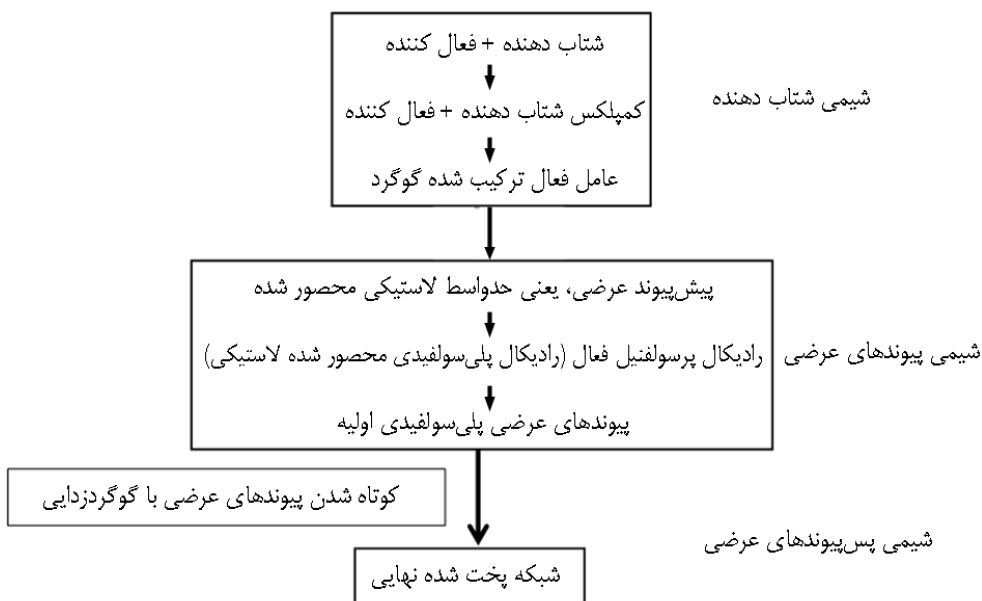
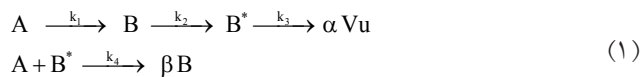
ام، مدل Isayev-Deng، مدل Piloyan و مدل Kamal-Rayan اشاره کرد. این مدل‌ها در جدول ۱ آورده شده است. با استفاده از این مدل‌ها، که بر مبنای نتایج آزمایشگاهی به دست آمده‌اند، می‌توان تغییرات درجه وولکانش (α) و سرعت واکنش وولکانش را برحسب زمان به شکل معادلات ریاضی بیان کرد. این معادلات ریاضی بر مبنای فرضیات زیر هستند [۴،۵]:

الف- به دلیل اینکه وولکانش فرایندی گرمازاست، درجه وولکانش، با نسبت گرمای ایجاد شده در لحظه t به کل گرمای ایجاد شده به ازای واحد وزن یا حجم آمیزه، برابر است.

ب- در همه معادلات ریاضی بیان شده، ثابت سرعت واکنش یک تابعیت آرنیوسی با دما دارد.

این مدل‌های تجربی قابلیت آن را دارند که قسمت شروع و وولکانش فرایند را کنترل کنند. با این وجود، به دلیل محدودیت‌های زمانی، درجه وولکانش به یک نزدیک می‌شود و این مدل‌ها نمی‌توانند منحنی فاز بازگشت‌پذیری فرایند وولکانش را انطباق دهند. به علاوه، این مدل‌های تجربی برای بیان سازوکارهای مولکولی مفید نیستند و نمی‌توانند سینتیک وولکانش را برحسب ترکیب درصد سامانه توصیف کنند [۶-۹].

از دیگر مدل‌های فرایند وولکانش آمیزه‌های لاستیک طبیعی، مدل‌های سینتیکی سازوکاری هستند. Coran و همکاران اولین قدم‌ها را برای توسعه یک مدل سازوکاری مناسب برداشتند. مطابق با این مدل:



شکل ۱- مراحل اصلی وولکانش گوگردی شتاب یافته آمیزه‌های کائوچوی طبیعی [۲،۳].

جدول ۱- مدل‌های تجربی برای سینتیک‌های وولکانش [۹-۶].

مشخصات پاسخ	مدل	نام مدل
$\alpha = 1 - e^{-kt}, (n=1)$ $\alpha = 1 - \frac{1}{[1+kt(n-1)]^{1/(n-1)}}, (n > 1)$	$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n, n \geq 1$	مرتبه n ام
$\alpha = \frac{kt^n}{1+kt^n}$	$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{n}{k} t^{-(n+1)} \alpha^2, n \geq 1$	ایسایف و دینگ
$t = k \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{\alpha^m (1-\alpha)^n}$	$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m (1-\alpha)^n$ $n \geq 1, m < 1$	پیلویان
$t = k \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(k_1 + k_2 \alpha^m)(1-\alpha)^n}$	$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1-\alpha)^n$ $n \geq 1, m < 1$	کمال - رایان

α : درجه وولکانش، n, m و k پارامترهای سینتیکی وولکانش.

معادلات تعادل جمعیت (PBEs) برای مدل‌سازی وولکانش

گوگردی آمیزه‌های لاستیک طبیعی

همان‌طور که از نام تعادل جمعیت برمی‌آید، معادلات سینتیکی برای جمعیت‌های بسیاری نوشته می‌شود. جمعیت به وسیله مجموع گونه‌های مختلف ترکیب شده با گوگرد، پیش‌پیوندهای عرضی، رادیکال‌های پرسولفنیل، پیوندهای عرضی و سایر حدواسط‌های شرکت کننده تعریف می‌شود. تعادل برای گونه‌ای به دست می‌آید که شامل همه احتمالات برای تشکیل و شکست پیوندهای پلی‌سولفیدی مختلف باشد. فرضیات زیر برای ساده‌سازی تحلیل در نظر گرفته شده است:

۱- فرض می‌شود، غلظت مکان‌های غیراشباع لاستیک در مقایسه با سایر گونه‌های واکنش‌پذیر بیشتر باشد. بنابراین، حتی اگر واکنش با لاستیک ذاتاً از مرتبه دوم باشد، آنها به شکل واکنش‌های مرتبه اول مدل‌سازی می‌شوند.

۲- فرض می‌شود، سرعت تشکیل یا شکست همه پیوندهای S-S، به ویژه مولکول پلی‌سولفید، مستقل از موقعیت پیوندی انتها‌های مولکول باشد.

۳- فرض می‌شود، واکنش‌پذیری همه مولکول‌های پلی‌سولفید مشابه باشند.

۴- فرض می‌شود، سرعت واکنش برای روی و ساختارهای بدون روی یکسان باشد.

۵- حداکثر تعداد اتم‌های گوگرد در هر گونه پلی‌سولفیدی به ۱۶

که A شتاب دهنده، B یک پیش‌ماده برای تشکیل پیوندهای عرضی، B* شکل فعال شده Vu ، پیوند عرضی پلی‌سولفیدی و α و β ضرایب استوکومیتری هستند. این مدل دوره‌های شروع، وولکانش و پس از وولکانش را به طور پیوسته توصیف می‌کند، اما قابلیت بیان تغییرات مدول تعادلی را با دما و بازگشت‌پذیری ندارد [۱۰]. یک مدل سینتیکی توسط Ding و همکاران توسعه یافته که تغییر مدول تعادلی با دمای وولکانش را در نظر می‌گیرد. در واقع، این مدل برای زمان برشتگی و وولکانش در شرایط هم‌دما و غیرهم‌دما بیان شده است، اما بازگشت‌پذیری را در برنمی‌گیرد. همچنین، آنها یک واکنش جانبی را برای بازگشت‌پذیری در نظر گرفتند [۱۱]:



نقص مهمی که در مدل‌های سینتیکی وجود دارد، این است که ماهیت محصولات مختلف به وضوح بیان نشده است. روش مفیدی برای به دست آوردن اطلاعات درباره ماهیت گونه‌های مختلف، مدل‌های تعادل جمعیت است که توسط Ghosh و همکاران مطرح شده است. آنها از این روش برای بررسی سینتیک وولکانش گوگردی آمیزه‌های لاستیک طبیعی شتاب یافته با بنزوتیازول‌ها استفاده کردند [۳]. Krajinic و Likoazar. نیز این روش را برای مدل‌سازی سینتیکی آمیزه‌های لاستیک طبیعی - بوتادی‌ان حاوی شتاب دهنده بنزوتیازول سولفنامید به کار بردند [۱۲، ۱۳].

$$\frac{d}{dt} [MBS] = -k_{MBS} [MBS] - k_{MBS-MBT} [MBT] [MBS] \quad (3)$$

اولین گونه‌ای که باید در فرایند وولکانش در نظر گرفته شوند، شتاب دهنده ۲- مورفولینوتیوبنزیوتیازول (MBS) است. سپس، معادلات برای گونه‌های ترکیب شده با گوگرد توسعه می‌یابد. هر دو گونه BtS-Sx-SBt و BtS-Zn-Sx-SBt گونه‌های ترکیب شده با گوگرد هستند. با این وجود با استفاده از فرض ۴، واکنش‌پذیری برای هر دو گونه یکسان در نظر گرفته شده است. از این رو، برای A_x دربرگرفتن گونه‌های حاوی روی و گونه‌های بدون آن تعریف می‌شود. اولین گونه‌هایی که باید در A_x در نظر گرفته شوند، ۲، ۲- دی تیوبنزیوتیازول (MBTS) است که در علامت‌گذاری‌ها، A_0 است. گونه A_0 از راه واکنش ۲- مرکاپتوبنزیوتیازول (MBT) و MBS تشکیل می‌شود (واکنش ۲ در جدول ۳) و به وسیله:

$$1- \text{ ترکیب با گوگرد (واکنش ۳)}$$

۲- واکنش‌های تبادلی با سایرگونه‌های ترکیب شده با گوگرد (واکنش ۴)،

۳- تشکیل پیش‌پیوند عرضی غیرفعال (واکنش ۵) و

۴- غیرفعال کردن رادیکال‌های پرسولفنیل (واکنش ۱۴) که در نهایت با واکنش گوگردزدایی در واکنش‌های شیمیایی بازگشت‌پذیری (واکنش ۹) مصرف می‌شود. همچنین، A_0 می‌تواند مجدداً با ترکیب مجدد دو رادیکال E_0^* (واکنش ۱۵) ایجاد شود [۳]. بنابراین:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [A_0] = & -k_{MBS-MBT} [MBT] [MBS] - k_{A-A} [A_0] \sum_{r=2}^{14} (r-1) A_r \\ & - k_{A-S} [A_0] [S_8] - k_{A-R} [A_0] - k_{A-BST} [A_0] \sum_{r=1}^{16} B_r^* + \frac{1}{2} k_{E-E} [E_0^*]^2 \\ & - k_{DESULF} [A_0] \sum_{r=2}^{16} V u_r + k_{A-A} \sum_{x=1}^{13} \sum_{y=1}^{13-x} A_x A_y \end{aligned} \quad (4)$$

محدود شده است [۳، ۱۳].

فهرست علائم و اختصارات برای گونه‌های مختلف در PBEs در جدول ۲ آورده شده است. گونه‌های پلی‌سولفیدی مختلف، گونه‌های ترکیب شده با گوگرد A_x ، پیش‌پیوندهای عرضی B_x ، رادیکال‌های پرسولفنیل B_x^* ، پیوندهای عرضی Vu_x و انتهای مرده D_x هستند.

یک قطعه ساختاری برای حدواسط‌های مختلف در BtS، PBEs است که Bt گروه بنزیوتیازول و S اتم گوگرد متصل به آن از راه پیوند C-S است. از آنجا که پیوند C-S نسبت به پیوند S-S قویتر است، فرض شده که شکسته نمی‌شود، بنابراین کمترین جزئیات را در این مدل دارد. همچنین، زیرنویس x به تعداد اتم‌های گوگرد فعال در ساختار گونه‌ها اشاره می‌کند.

در این بررسی، دو مدل مختلف در نظر گرفته شده است. در مدل اول، گوگرد به شکل S_8 با شتاب دهنده ترکیب می‌شود. در مدل دوم، ترکیب گوگرد با شتاب دهنده به‌طور متوالی است. مدل اول، نتایج سازوکاری قابل توجهی دارد، زیرا توزیع طول زنجیر پلی‌سولفیدی در گونه‌های فعال را معین می‌کند. توزیع طول زنجیر همه گونه‌های بعدی در فرایند وولکانش به توزیع طول زنجیر گونه‌های فعال بستگی دارد. خلاصه‌ای از سازوکارهای واکنش مربوط برای مدل اول در جدول ۳ و برای مدل دوم در جدول ۴ داده شده است [۳، ۱۳].

معادلات تعادل جمعیت برای مدل اول: ترکیب با گوگرد به شکل S_8

مطابق با واکنش‌های ۱ تا ۱۵ در جدول ۳ و معادلات موازنه جرم برای گونه‌های مختلفی که در فرایند وولکانش وجود دارند، برای مدل اول، معادلات به شکل زیر نوشته می‌شوند:

جدول ۲- تعریف علائم در مدل تعادل جمعیت [۳].

علامت	نام شیمیایی	ساختار شیمیایی
Bt	گروه بنزیوتیازول	C_7H_4NS
A_x	پلی‌سولفیدهای شتاب دهنده یا کمپلکس‌های روی- شتاب دهنده	BtS-Zn-S _x -SBt یا BtS-S _x -SBt
B_0	پیش‌پیوند عرضی غیرفعال	Rubber-SBt
B_x	پیش‌پیوند عرضی فعال	Rubber-S _x -SBt
B_x^*	ماده فعال شده از پیش‌پیوند عرضی	Rubber-S _x [*]
Vu_x	غلظت پیوند عرضی	-S _x Rubber -Rubber
D_x	انتهای مرده	
E_x	رادیکال پلی‌سولفیدی با انتهای شتاب دهنده	BtS _x [*]
S_8	گوگرد عنصری	

جدول ۳- طرح واکنش و ثابت‌های سرعت مرتبط با آن در مدل اول [۳].

ثابت سرعت	نوع واکنش	شماره واکنش
	واکنش‌های شتاب دهنده:	
k_{MBS}	$MBS \rightarrow MBT + A \text{ min } e$	۱
$k_{MBS-MBT}$	$MBS + MBT \rightarrow A_0 + A \text{ min } e$	۲
k_{A-S}	$A_x + S_8 \rightarrow A_{x+8} : 0 \leq x \leq 6$	۳
k_{A-A}	$A_0 + A_x \leftrightarrow A_y + A_z : x = y + z, 1 \leq x, y, z \leq 14$	۴
	واکنش‌های تشکیل پیوندهای عرضی:	
k_{A-R}	$A_x + Rubber \rightarrow B_x + MBT : 0 \leq x \leq 6$	۵
k_{B-R}	$B_x \rightarrow B_y^* + E_z^* : 1 \leq x, y, z \leq 16$	۶
k_{Vu}	$B_x^* + Rubber \rightarrow Vu_x : 1 \leq x \leq 16$	۷
	واکنش‌های تشکیل پس‌پیوندهای عرضی:	
k_{DEG}	$Vu_x \rightarrow \text{Dead Ends} : 1 \leq x \leq 16$	۸
k_{DESULF}	$Vu_x + A_0 \rightarrow Vu_{x-1} + A_1 : 1 \leq x \leq 16$	۹
	سایر واکنش‌ها:	
k_{E-S}	$E_x^* + S_8 \rightarrow E_{x+8} : 0 \leq x \leq 8$	۱۰
k_{E-R}	$E_x^* + Rubber \rightarrow B_x : 0 \leq x \leq 16$	۱۱
k_{BST-S}	$B_x^* + S_8 \rightarrow B_{x+8}^* : 1 \leq x \leq 8$	۱۲
k_{LOOP}	$B_x^* + Rubber \rightarrow L_x : 1 \leq x \leq 16$	۱۳
k_{A-BST}	$B_x^* + A_0 \rightarrow B_x + E_0 : 1 \leq x \leq 16$	۱۴
k_{E-E}	$E_x^* + E_0^* \rightarrow A_x : 1 \leq x \leq 14$	۱۵

عبارت $k_{DESULF}[A_0] \sum_{r=2}^{16} Vu_r$ به دلیل تشکیل A_1 از راه واکنش‌های گوگردزدایی اضافه شده است که این واکنش‌ها در مرحله بازگشت‌پذیری وولکانش رخ می‌دهند. به علاوه، برای PBEs، گونه‌های با طول‌های پلی‌سولفیدی دیگر به شکل زیر است:

$$\frac{d}{dt}[A_x] = -2k_{A-R}[A_x] - k_{A-S}[A_x][S_8] + 2k_{A-A}[A_0] \sum_{r=x+1}^{14} A_r - (x-1)k_{A-A}[A_0][A_x] - 2k_{A-A}[A_x] \sum_{r=1}^{14-x} A_r + k_{E-E}[E_0^*][E_x^*] + k_{A-A} \sum_{r=1}^{x-1} [A_r][A_{x-r}] \quad (6)$$

برای $x=7$:

$$\frac{d}{dt}[A_7] = -2k_{A-R}[A_7] + 2k_{A-A}[A_0] \sum_{r=8}^{14} A_r - 6k_{A-A}[A_0][A_7] - 2k_{A-A}[A_7] \sum_{r=1}^7 A_r + k_{E-E}[E_0^*][E_7^*] + k_{A-A} \sum_{r=1}^6 [A_r][A_{7-r}] \quad (7)$$

برای $8 \leq x \leq 14$:

اکنون با استفاده از ساده‌سازی‌های زیر معادلات برای سایر گونه‌های ترکیب شده با گوگرد توسعه می‌یابد:

- فرض می‌شود، بلندترین گونه‌های پلی‌سولفیدی به طول ۱۶ محدود شود، بنابراین A_{14} بلندترین A_x است. در نتیجه، A_x می‌تواند با S_8 واکنش دهد تا برای $6 \leq x < 8$ به دست آید.

- واکنش‌های تبدیلی به تحرک نسبی گونه‌های ترکیب شده با گوگرد با طول‌های مختلف و فراوانی نسبی آنها بستگی دارد. از آنجا که A_0 متحرک‌ترین و فراوان‌ترین گونه ترکیب شده با گوگرد است، فرض خواهد شد که واکنش‌های تبدیلی واکنش‌های غالبی هستند که A_0 در آنها شرکت می‌کند [۳]. با استفاده از واکنش‌های PBE برای $x=1$ در حالتی که $x=1$ است، A_1 به شکل زیر است:

$$\frac{d}{dt}[A_1] = -2k_{A-R}[A_1] - k_{A-S}[A_1][S_8] + 2k_{A-A}[A_0] \sum_{r=2}^{14} A_r + k_{DESULF}[A_0] \sum_{r=2}^{16} Vu_r - 2k_{A-A}[A_1] \sum_{r=1}^{13} A_r + k_{E-E}[E_0^*][E_1^*] \quad (8)$$



جدول ۴- طرح واکنش و ثابت‌های سرعت مرتبط با آن در مدل دوم [۳،۱۳].

ثابت سرعت	نوع واکنش	شماره واکنش
	واکنش‌های شتاب دهنده:	
k_{MBS}	$MBS \rightarrow MBT + A \text{ min } e$	۱
$k_{MBS-MBT}$	$MBS + MBT \rightarrow A_0 + A \text{ min } e$	۲
k_{A-S}	$A_x + S_y \rightarrow A_{x+1} + S_{y-1} : 0 \leq x \leq 14, 1 \leq y \leq 8$	۳
k_{A-A}	$A_0 + A_x \leftrightarrow A_y + A_z : x = y + z, 1 \leq x, y, z \leq 14$	۴
	واکنش‌های تشکیل پیوندهای عرضی:	
k_{A-R}	$A_x + Rubber \rightarrow B_x + MBT : 0 \leq x \leq 6$	۵
k_{B-R}	$B_x \rightarrow B_y^* + E_z^* : 1 \leq x, y, z \leq 16$	۶
k_{Vu}	$B_x^* + Rubber \rightarrow Vu_x : 1 \leq x \leq 16$	۷
	واکنش‌های تشکیل پس پیوندهای عرضی:	
k_{DEG}	$Vu_x \rightarrow Dead \text{ Ends} : 1 \leq x \leq 16$	۸
k_{DESULF}	$Vu_x + A_0 \rightarrow Vu_{x-1} + A_1 : 1 \leq x \leq 16$	۹
	سایر واکنش‌ها:	
k_{E-S}	$E_x^* + S_y \rightarrow E_{x+1}^* + S_{y-1} : 1 \leq x \leq 16, 1 \leq y \leq 8$	۱۰
k_{E-R}	$E_x^* + Rubber \rightarrow B_x : 0 \leq x \leq 16$	۱۱
k_{BST-S}	$B_x^* + S_8 \rightarrow B_{x+8}^* + S_{y-1} : 1 \leq x \leq 16, 1 \leq y \leq 8$	۱۲
k_{LOOP}	$B_x^* + Rubber \rightarrow L_x : 1 \leq x \leq 16$	۱۳
k_{A-BST}	$B_x^* + A_0 \rightarrow B_x + E_0 : 1 \leq x \leq 16$	۱۴
k_{E-E}	$E_x^* + E_0^* \rightarrow A_x : 1 \leq x \leq 14$	۱۵

$$\frac{d}{dt}[S_8] = -k_{A-S}[A_0][S_8] - k_{E-S}[S_8] \sum_{r=0}^8 E_r^* - k_{BST-S}[S_8] \sum_{r=1}^8 [B_r^*] \quad (9)$$

معادلات PBEs برای پیش پیوندهای عرضی، B_x توسعه داده شده است. گونه B_0 یک گونه غیرفعال یا مرده است، زیرا به دلیل پایداری پیوند C-S نمی شکند. با این وجود، B_x از گونه‌های ترکیب شده با گوگرد، (واکنش ۵) و همچنین از افزودن رادیکال‌های پلی سولفیدی با انتهای بنزوتیازول (E_x^*) به یک موقعیت آلیلی در لاستیک، (واکنش ۱۱) تشکیل می‌شود. واکنش‌های غیرفعال کردن رادیکال (واکنش ۱۴) نیز به تشکیل B_x مرتبط است. افزون بر این، گونه‌های B_x از راه واکنش ۶ هم مصرف می‌شوند. B_x به یک رادیکال B_x^* و یک رادیکال بنزوتیازول E_x^* شکسته می‌شود. موازنه کلی برای B_x و B_0 در معادلات زیر داده شده است [۳،۱۳].

$$\frac{dB_0}{dt} = k_{A-R}[A_0] + k_{E-R}[E_0^*] \quad (10)$$

برای $1 \leq x \leq 14$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[A_x] = & -2k_{A-R}[A_x] + k_{A-S}[A_{x-8}][S_8] + 2k_{A-A}[A_0] \sum_{r=x+1}^{14} A_r \\ & - (x-1)k_{A-A}[A_0][A_x] - 2k_{A-A}[A_x] \sum_{r=1}^{14-x} A_r + k_{E-E}[E_0^*][E_x^*] \\ & + k_{A-A} \sum_{r=1}^{x-1} [A_r][A_{x-r}] \quad (8) \end{aligned}$$

علت اختلاف بین معادلات ۴، ۵ و ۶ کم کردن طول گونه‌های ترکیب شده با گوگرد در A_{14} است که با استفاده از فرض ۵ حداکثر پیوندهای عرضی را تا طول ۱۶ محدود می‌کند. با این وجود لازم است تا PBEs در برخی موارد کاهش یابد که در نتیجه منجر به شکل‌های مختلف برای A_x در معادلات PBEs می‌شود [۳،۱۳].

اکنون رویکرد PBE برای گوگرد توسعه می‌یابد. گوگرد از راه واکنش ۳ (جدول ۳) با A_x ، به کمک واکنش ۱۰ با E_x^* و با استفاده از واکنش ۱۲ با B_x^* ترکیب می‌شود. محدودیت حداکثر طول پلی سولفیدها به ۱۶ اتم گوگرد، مشخص می‌کند که A_x فقط تا A_6 ، B_x^* فقط تا B_8^* و E_x^* فقط تا E_8^* با S_8 ترکیب می‌شوند. موازنه برای گوگرد به شکل زیر است [۳،۱۳]:

مرده تخریب شوند. بنابراین، موازنه دیفرانسیلی مونوسولفیدها به شکل زیر است:

$$\frac{d}{dt} [Vu_1] = k_{VU} [B_1^*] + k_{DESULF} [A_0] [Vu_2] \quad (16)$$

در حالی که برای پلی‌سولفیدها، PBE به شکل زیر است: برای $2 \leq x \leq 16$:

$$\frac{d}{dt} [Vu_x] = k_{VU} [B_x^*] - k_{DEG} [Vu_x] - k_{DESULF} [A_0] [Vu_x] + k_{DESULF} [A_0] [Vu_{x+1}] \quad (17)$$

عبارت آخر $k_{DESULF} [A_0] [Vu_{x+1}]$ برای حالت $x=16$ وجود ندارد [۳،۱۳].

اکنون، معادلات PBEs برای رادیکال‌های پلی‌سولفیدی با انتهای شتاب دهنده (E_x^*) توسعه می‌یابد. این رادیکال‌ها در واکنش ۶ به وسیله شکست پیش‌ماده و در واکنش ۱۴ به وسیله فرونشانی رادیکال پرسولفنیل تشکیل می‌شوند. همچنین در واکنش ۱۵، با ترکیب رادیکال‌ها، در واکنش ۱۰ با ترکیب با گوگرد S_8 و در واکنش ۱۱ با واکنش با هیدروژن آلیلی لاستیک مصرف می‌شوند تا پیش‌پیوندهای عرضی تشکیل شود. معادلات برای E_x^* به شکل زیر هستند [۳،۱۳]: برای $x=0$:

$$k_{B-R} \sum_{r=1}^{16} B_r + k_{A-BST} [A_0] \sum_{r=1}^{16} B_r^* - k_{E-R} [E_0^*] - k_{E-E} [E_0^*] \sum_{r=0}^{16} E_r^* - k_{E-S} [E_0^*] [S_8] \quad (18)$$

برای $1 \leq x \leq 7$:

$$\frac{d}{dt} [E_x^*] = k_{B-R} \sum_{r=x+1}^{16} B_r - k_{E-R} [E_x^*] - k_{E-S} [E_x^*] [S_8] - k_{E-E} [E_x^*] [E_0^*] \quad (19)$$

برای $x=8$:

$$\frac{d}{dt} [E_8^*] = k_{B-R} \sum_{r=9}^{16} B_r - k_{E-R} [E_8^*] - k_{E-S} [E_8^*] [S_8] + k_{E-S} [E_0^*] [S_8] - k_{E-E} [E_8^*] [E_0^*] \quad (20)$$

برای $9 \leq x \leq 14$:

$$\frac{d}{dt} [E_x^*] = k_{B-R} \sum_{r=x+1}^{16} B_r - k_{E-R} [E_x^*] + k_{E-S} [E_{x-8}^*] [S_8] - k_{E-E} [E_x^*] [E_0^*] \quad (21)$$

برای $x=15$ و 16 :

$$\frac{d}{dt} [E_{15}^*] = k_{B-R} [B_{16}] - k_{E-R} [E_{15}^*] + k_{E-S} [E_7^*] [S_8] \quad (22)$$

$$\frac{d}{dt} [B_x] = 2k_{A-R} [A_x] - xk_{B-R} [B_x] + k_{E-R} [E_x^*] + k_{A-BST} [A_0] [B_x^*] \quad (11)$$

برای $x=15$ و 16 :

$$\frac{d}{dt} [B_x] = -xk_{B-R} [B_x] + k_{E-R} [E_x^*] + k_{A-BST} [A_0] [B_x^*] \quad (12)$$

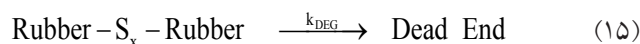
در اینجا مجدداً سه شکل مختلف PBE در نتیجه فرض ۵ وجود دارد که طول زنجیرهای پلی‌سولفیدی را به ۱۶ محدود می‌کند. پیش‌پیوندهای عرضی B_x از راه واکنش ۶، رادیکال‌های پرسولفنیل (B_x^*) را تشکیل می‌دهند، به گونه‌ای که سپس B_x^* با یک موقعیت آلیلی در زنجیر ایزوپرن مجاور واکنش می‌دهد تا یک سولفید حلقوی یا یک حلقه با واکنش ۱۳ تشکیل شود. به دلیل اینکه B_x^* یک رادیکال پلی‌سولفیدی فعال است، در واکنش‌های ترکیب با گوگرد (واکنش ۱۲) و واکنش‌های غیرفعال‌سازی رادیکال (واکنش ۱۴) شرکت می‌کند. موازنه کلی برای گونه‌های B_x^* به شکل زیر داده شده است [۳،۱۳]: برای $1 \leq x \leq 8$:

$$\frac{d}{dt} [B_x^*] = k_{B-R} \sum_{r=x}^{16} [B_r] - (k_{VU} + k_{LOOP}) [B_x^*] - k_{BST-S} [B_x^*] [S_8] - k_{A-BST} [A_0] [B_x^*] \quad (13)$$

برای $9 \leq x \leq 16$:

$$\frac{d}{dt} [B_x^*] = k_{B-R} \sum_{r=x}^{16} [B_r] - (k_{VU} + k_{LOOP}) [B_x^*] - k_{BST-S} [B_{x-8}^*] [S_8] - k_{A-BST} [A_0] [B_x^*] \quad (14)$$

گونه‌های B_x^* می‌توانند از راه واکنش ۷ به پیوندهای عرضی مونو، دی و پلی‌سولفیدی تبدیل شوند. مادامی که گوگردزایی شامل حذف گوگرد از پیوندهای عرضی پلی‌سولفیدی به وسیله $(BtS)_2Zn$ یا $BtS-SBt$ است و با ثابت سرعت k_{DESULF} بیان می‌شود، واکنش تخریب با ثابت سرعت k_{DEG} نشان داده می‌شود، به طوری که:



که انتهای مرده شامل تیول‌ها، دی‌ان‌ها و تری‌ان‌های مزدوج و غیره است. توجه به این نکته لازم است که پیوندهای عرضی مونوسولفیدی در برابر این واکنش‌های تخریب گرمایی نسبتاً مصون هستند، زیرا استحکام زیادی دارند. با این وجود، پیوندهای عرضی پلی‌سولفیدی از نظر گرمایی ناپایدارند و ممکن است به انتهای



برای محدوده وسیعی از ترکیب درصدهای شتاب دهنده و گوگرد بیان کنند. زمان برشتگی پیش‌بینی شده با مدل اول نشان می‌دهد که در ابتدا ایجاد پیوندهای عرضی وجود ندارد. با این وجود، داده‌های تجربی ابتدا افزایش آهسته، اما پایدار در غلظت پیوندهای عرضی نشان می‌دهند [۳].

معادلات تعادل جمعیت برای مدل دوم: ترکیب با گوگرد به‌طور متوالی

در مدل اول فرض شد، گونه‌های مختلفی که قابلیت فعال کردن گوگرد را دارند، یعنی A_x و E_x^* و B_x^* با گوگرد به شکل S_8 واکنش می‌دهند تا به ترتیب A_{x+8}^* ، E_{x+8}^* و B_{x+8}^* تشکیل شود. اکنون معادلات PBES برای مدل دوم توسعه داده می‌شود. معادلات PBES برای گونه‌های ترکیب شده با گوگرد، Ax به شکل زیر هستند:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[A_0] = & k_{MBS-MBT}[MBT][MBS] - k_{A-A}[A_0] \sum_{r=2}^{14} (r-1)A_r \\ & - k_{A-S}[A_0] \sum_{y=1}^8 [S_y] - k_{A-R}[A_0] k_{A-BST}[A_0] \sum_{r=1}^{16} B_r^* \\ & + \frac{1}{2} k_{E-E}[E_0]^2 - k_{DESULF}[A_0] \sum_{r=2}^{16} Vu_r + k_{A-A} \sum_{x=1}^{13} \sum_{y=1}^{13-x} A_x A_y \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[A_1] = & -2k_{A-R}[A_1] - k_{A-S}([A_1] - [A_0]) \sum_{y=1}^8 [S_y] + 2k_{A-A}[A_0] \sum_{y=1}^8 A_r \\ & + k_{DESULF}[A_0] \sum_{r=2}^{16} Vu_r - 2k_{A-A}[A_1] \sum_{r=1}^{13} A_r + k_{E-E}[E_0][E_1^*] \end{aligned} \quad (27)$$

برای $2 \leq x \leq 13$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[A_x] = & -2k_{A-R}[A_x] - k_{A-S}([A_x] - [A_{x-1}]) \sum_{y=1}^8 [S_y] \\ & + 2k_{A-A}[A_0] \sum_{r=x+1}^{14} A_r - (x-1)k_{A-A}[A_0][A_x] \\ & - 2k_{A-A}[A_x] \sum_{r=1}^{14-x} A_r + k_{E-E}[E_0][E_x^*] + k_{A-A} \sum_{r=1}^{x-1} [A_r][A_{x-r}] \end{aligned} \quad (28)$$

برای $x=14$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[A_{14}] = & -2k_{A-R}[A_{14}] + k_{A-S}[A_{13}] \sum_{y=1}^8 [S_y] - 13k_{A-A}[A_0][A_{14}] \\ & + k_{E-E}[E_0][E_{14}^*] + k_{A-A} \sum_{r=1}^{13} [A_r][A_{14-r}] \end{aligned} \quad (29)$$

از آنجا که بلندترین A_x به شکل A_{14} در نظر گرفته می‌شود، واکنش‌های ترکیب با گوگرد برای A_x که x بزرگتر از ۱۴ است، با

$$\frac{d}{dt}[E_{16}^*] = -k_{B-R}[E_{16}^*] + k_{E-S}[E_8^*][S_8] \quad (23)$$

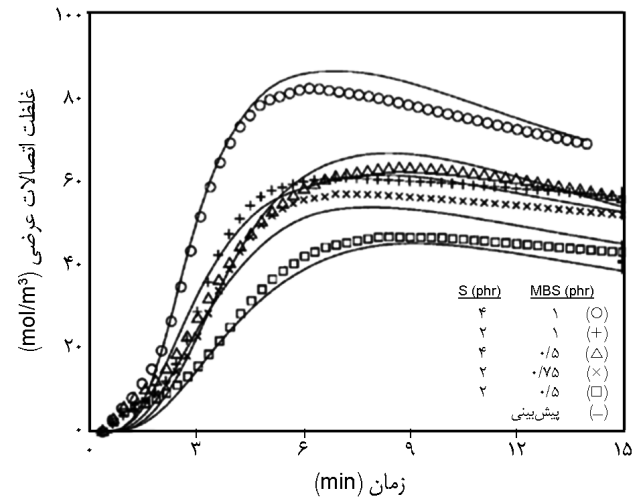
در اینجا مجدداً دلیل اینکه ۵ شکل مختلف از معادلات PBES برای E_x^* وجود دارد، این است که طول زنجیر پلی‌سولفیدی در $x=16$ خاتمه پیدا کرده است. در نهایت، PBES با انجام موازنه سرعت روی MBT و انتهای‌های مرده تکمیل می‌شود، به طوری که [۳، ۱۳]:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[MBT] = & k_{MBS}[MBS] - k_{MBS-MBT}[MBT][MBS] \\ & + k_{A-R}[A_0] + 2k_{A-R} \sum_{r=1}^{14} A_r \end{aligned} \quad (24)$$

$$\frac{d}{dt}[Dead - Ends] = k_{DEG} \sum_{r=1}^{16} Vu_r + k_{LOOP} \sum_{r=1}^{16} B_r^* \quad (25)$$

معادلات بیان شده در بالا، مجموعه کاملی از PBES برای مدل اول را نشان می‌دهند. برای این دسته از معادلات دیفرانسیل، شرایط اولیه با غلظت‌های اولیه شتاب دهنده $[MBS]_{t=0}$ و گوگرد $[S_8]_{t=0}$ ، در فرمول‌بندی مشخص می‌شوند، به طوری که غلظت همه گونه‌های دیگر صفر است [۳].

در شکل ۲، تغییر غلظت کل پیوندهای عرضی پیش‌بینی شده با روش تعادل جمعیت با داده‌های تجربی به دست آمده از رئومتر صفحه نوسانی (ODR) در دمای $330^\circ F$ برای ۵ فرمول‌بندی مختلف، مقایسه شده است. معادلات PBES مدل اول قابلیت آن را دارند تا ویژگی‌های مهم پیوندهای عرضی در فرایند وولکانشن را



شکل ۲- مقایسه افزایش غلظت کل اتصالات عرضی پیش‌بینی شده به کمک مدل اول با گذشت زمان، با داده‌های تجربی ODR برای فرمول‌بندی‌های مختلف آمیزه کائوچوی طبیعی و وولکانیده در $330^\circ F$.

$$\frac{d}{dt}[E_x^*] = k_{B-R} \sum_{r=x+1}^{16} B_r - k_{E-R}[E_x^*] - k_{E-S}([E_x^*] - [E_{x-1}^*]) \sum_{y=1}^8 [S_y] - k_{E-E}[E_x^*][E_0^*] \quad (34)$$

$$\frac{d}{dt}[E_{15}^*] = k_{B-R}[B_{16}] - k_{E-R}[E_{15}^*] - k_{E-S}([E_{15}^*] - [E_{14}^*]) \sum_{y=1}^8 [S_y] \quad (35)$$

$$\frac{d}{dt}[E_{16}^*] = -k_{E-R}[E_{16}^*] + k_{E-S}[E_{15}^*] \sum_{y=1}^8 [S_y] \quad (36)$$

و در نهایت، معادلات PBES برای گوگرد به شکل زیر هستند:
برای $17 \leq x \leq 1$:

$$\frac{d}{dt}[S_x] = -k_{A-S} \sum_{r=0}^{13} [A_r](S_x - S_{x+1}) - k_{E-S} \sum_{r=0}^{15} [E_r^*](S_x - S_{x+1}) - k_{BST-S} \sum_{r=1}^{15} [B_r^*](S_x - S_{x+1}) \quad (37)$$

برای $x=8$:

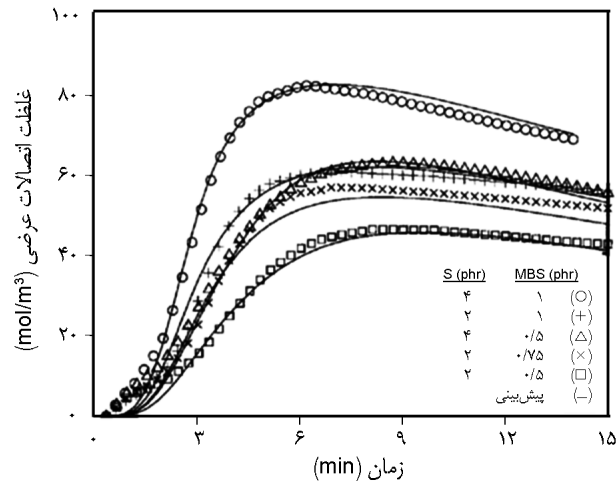
$$\frac{d}{dt}[S_8] = -k_{A-S} \sum_{r=0}^{13} [A_r][S_8] - k_{E-S} \sum_{r=0}^{15} [E_r^*][S_8] - k_{BST-S} \sum_{r=1}^{15} [B_r^*][S_8] \quad (38)$$

معادلات PBES برای گونه‌های باقی‌مانده MBT، Vu_x و انتهاهای مرده همان معادلات مدل اول هستند و شرایط اولیه نیز همان شرایط است [۳، ۱۳].

پیش‌بینی‌ها برای مدل دوم، به همراه داده‌های تجربی ODR برای ۵ فرمول‌بندی یکسان که قبلاً در شکل ۲ نشان داده شد، در شکل ۳ نیز آورده شده است. در اینجا، پیش‌بینی‌ها برای مدل دوم همان روندی را نشان می‌دهند که قبلاً برای مدل اول مشاهده شد. اما برای این مدل اصلاح شده و به ویژه خطا به مقدار ۳۰٪ از ۵۱/۶ تا ۳۵/۴ کاهش پیدا کرده است. مهم‌تر از کاهش خطا، برخی تغییرات دیگر است، مثلاً شکل منحنی‌های وولکانشن در حداکثر و شیب پاسخ در زمان‌های طولانی به طور قابل ملاحظه‌ای بهتر هستند [۳].

نتیجه‌گیری

روش‌های بسیاری برای مدل‌سازی فرایند وولکانشن آمیزه‌های لاستیک طبیعی پیشنهاد شده است. مدل‌های تجربی قابلیت آن را



شکل ۳- مقایسه افزایش غلظت کل اتصالات عرضی پیش‌بینی شده به کمک مدل دوم با گذشت زمان، با داده‌های تجربی ODR برای فرمول‌بندی‌های مختلف آمیزه کائوچوی طبیعی و وولکانیده در $330^\circ F$.

فرض ۵ مطابقت ندارد. معادلات PBES برای B_x همانند معادلات مدل اول است. معادلات PBES جدید برای گونه‌های B_x^* به شکل زیرند:

$$\frac{d}{dt}[B_1^*] = k_{B-R} \sum_{r=1}^{16} [B_r] - (k_{VU} + k_{LOOP})[B_1^*] - k_{BST-S}[B_1^*] \sum_{y=1}^8 [S_y] - k_{A-BST}[A_0][B_1^*] \quad (30)$$

برای $2 \leq x \leq 15$:

$$\frac{d}{dt}[B_x^*] = k_{B-R} \sum_{r=x}^{16} [B_r] - (k_{VU} + k_{LOOP})[B_x^*] - k_{BST-S}([B_x^*] - [B_{x-1}^*]) \sum_{y=1}^8 [S_y] - k_{A-BST}[A_0][B_x^*] \quad (31)$$

برای $x=16$:

$$\frac{d}{dt}[B_{16}^*] = k_{B-R} \sum_{r=x}^{16} [B_{16}] - (k_{VU} + k_{LOOP})[B_{16}^*] + k_{BST-S}[B_{15}^*] \sum_{y=1}^8 [S_y] - k_{A-BST}[A_0][B_{16}^*] \quad (32)$$

معادلات موازنه برای گونه‌های E_x^* به شکل زیر است:

$$\frac{d}{dt}[E_0^*] = k_{B-R} \sum_{r=1}^{16} B_r - k_{E-R}[E_0^*] - k_{E-E}[E_0^*] \sum_{r=0}^{16} [E_r^*] - k_{E-S}[E_0^*] \sum_{y=1}^8 [S_y] + k_{A-BST}[A_0] \sum_{r=1}^{16} B_r \quad (33)$$

برای $1 \leq x \leq 14$:

می‌توانند به وضوح فازهای شروع، وولکانش و بازگشت‌پذیری فرایند وولکانش را برای غلظت‌های مختلف گوگرد و شتاب دهنده توصیف کنند. این مدل‌ها منحنی وولکانش را به طور کامل و سازوکارهای مولکولی پایه‌ای را به طور صریح بیان می‌کنند و فقط از یک مجموعه ثابت‌های سرعت، برای محدوده گسترده‌ای از ترکیب درصد استفاده می‌کنند. بنابراین، روش‌های تعادل جمعیت که در این مقاله بررسی شده‌اند، به طور موثری با استفاده از روش‌های محاسباتی موجود برای مدل‌سازی فرایند وولکانش گوگردی به کار می‌روند.

دارند تا قسمت شروع و وولکانش فرایند را کنترل کنند. با این وجود، به دلیل محدودیت‌های زمانی، این مدل‌ها قابلیت پیش‌بینی فاز بازگشت‌پذیری فرایند وولکانش را ندارند. افزون بر این، این مدل‌های تجربی برای بیان سازوکارهای مولکولی مفید نیستند و نمی‌توانند سینتیک وولکانش را برحسب ترکیب درصد سامانه توصیف کنند. از سوی دیگر، مدل‌های سینتیکی سازوکاری قابلیت توصیف دوره‌های شروع، وولکانش و پس از وولکانش را به طور پیوسته دارند. اما، واکنش‌های رقابتی جانبی را که گونه‌های غیرفعال ایجاد می‌کنند، نادیده می‌گیرند. مدل‌های تعادل جمعیت

مراجع

1. Brydson J.A., *Rubber Chemistry*, Applied Science, 1978.
2. Ding R. and Leonov A.I., A Kinetic Model for Sulfur Accelerated Vulcanization of a Natural Rubber Compound, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 455-463, 1996.
3. Prasenjeet Ghosh S.K., Patkar P., Caruthers J.M., Venkatasubramanian V., and Walker K.A., Sulfur Vulcanization of Natural Rubber for Benzothiazole Accelerated Formulations: From Reaction Mechanisms to a Rational Kinetic Model, *Rubber Chem. Technol.*, **76**, 592-693, 2003.
4. Hsich H.S.Y., Kinetic Model of Cure Reaction and Filler Effect, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3265-3277, 1982.
5. قریشی میرحمیدرضا و اصغری غلامحسین، بررسی تجربی سینتیک پخت ناهمدمای آمیزه لاستیک با اندازه‌گیری مستقیم دما و دستگاه تحلیل فرایند لاستیک، *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، **۱**، ۲۳-۱۱، ۱۳۸۶.
6. Choi D., Kader M.A., Cho B.H., Huh Y.I., and Nah C., Vulcanization Kinetics of Nitrile Rubber/layered Clay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 1688-1696, 2005.
7. López-Manchado M.A., Arroyo M., Herrero B., and Biagiotti J., Vulcanization Kinetics of Natural Rubber-Organoclay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1-15, 2003.
8. Sui G., Zhong W.H., Yang X.P., and Ty T.H., Curing Kinetics and Mechanical Behavior of Natural Rubber Reinforced with Pretreated Carbon Nanotubes, *Mater. Sci. Eng.: A*, **85**, 524-531, 2008.
9. Isayev A.I. and Deng J. S., Nonisothermal Vulcanization of Rubber Compounds, *Rubber Chem. Technol.*, **61**, 340-361, 1988.
10. Coran A.Y., Vulcanization. Part VI. A Model and Treatment for Scorch Delay Kinetics, *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 689-697, 1964.
11. Ding R., Leonov A.I., and Coran A.Y., Study of the Vulcanization Kinetics of an Accelerated-Sulfur SBR Compound, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 81-91, 1996.
12. Likozar B. and Krajnc M., Modeling the Vulcanization of Rubber Blends, *Macromol. Sympos.*, **243**, 104-113, 2006.
13. Likozar B. and Krajnc M., Kinetic and Heat Transfer Modeling of Rubber Blends' Sulfur Vulcanization with N-t-butylbenzothiazole-sulfenamide and N,N-di-t-butylbenzothiazole-sulfenamide, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 293-307, 2007.