

# A Study on Kinetics and Modeling of Rubber Curing Process by Method of Moments

S. Jallal Hosseini and Mohammad Reza Pourhossaini

Polymer and Composite Material Engineering Department, Malek Ashtar University,  
Tehran, Iran

Received: 16 February 2014, Accepted: 12 May 2014

## Abstract

A study has been conducted on the kinetics and modeling of the curing process of a rubber blend. Different models are discussed on the basis of curing kinetics, mechanism and the mathematical relationship, application and their compatibility with mechanistic and real curing kinetics. The population balance equations as a modeling method have been considered because in the curing process and similar processes such as the polymerization reactions the balance of the number of reaction components<sup>⌈</sup> becomes dramatically important and noticeable. Among the several methods for solving the population balance equations, the method of moments is one of the most unique methods. In solving these equations using the method of moments, it has been tried to reduce the computation costs and increase the prediction accuracy through fewer structural variables in the reaction system. The main advantage of the method of moments is its simple calculations and higher accuracy compared to the other similar methods. Its disadvantage is the inability to estimate the parameters of the probability distribution of a given family.

## Key Words

modeling,  
vulcanization,  
curing kinetic,  
moment equations,  
population balance equations

(\*) To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jhosseini1347@yahoo.com

# مطالعه سینتیک و مدل سازی فرایند پخت آمیزه های لاستیکی به روش معادلات ممان

سید جلال حسینی، محمدرضا پورحسینی

تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده مهندسی مواد مرکب- پلیمر

دریافت: ۱۳۹۲/۱۱/۲۷، پذیرش: ۱۳۹۳/۲/۲۲

در این مقاله، ابتدا مروری بر پژوهش های انجام شده در زمینه سینتیک و مدل سازی فرایند پخت آمیزه های لاستیکی ارائه شده است. سپس، به بیان مدل های مختلف پیرامون سینتیک پخت، سازوکار و روابط، کاربرد این مدل ها و مقدار همخوانی مدل ها با سازوکار و سینتیک واقعی پخت لاستیک پرداخته شده است. از آنجا که در فرایند پخت و فرایندهای مشابه مانند پلیمر شدن، موازنه تعداد اجزای واکنش به شکل چشم گیری قابل تامل و بحث برانگیز است، از این رو جایگاه معادلات موازنه تجمعی در این عرصه به عنوان یک روش مدل سازی مورد توجه و تحلیل قرار گرفته است. برای حل معادلات موازنه تجمعی، روش های مختلفی وجود دارد که یکی از این روش ها روش ممان هاست. در حل این معادلات به روش ممان ها سعی شده است تا با کاهش متغیرهای ساختاری در سامانه واکنش، هزینه محاسبات را کاهش و دقت پیش گویی را افزایش داد. مهم ترین مزیت روش ممان ها نیز همین سادگی محاسبات و دقت زیاد آن نسبت به سایر روش های مشابه است. از معایب آن می توان به ناتوانی آن در تخمین پارامترهای خانواده مشخصی از توزیع احتمال اشاره کرد.

بسیار ش

فصلنامه علمی- ترویجی

سال چهارم، شماره ۴

صفحه ۷۶-۶۶، ۱۳۹۳

ISSN: 2252-0449

## چکیده



سید جلال حسینی



محمدرضا پورحسینی

## واژگان کلیدی

مدل سازی،  
ولکانش،  
سینتیک پخت،  
معادلات ممان،  
معادلات موازنه تجمعی

\* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

jhosseini1347@yahoo.com

## مقدمه

پخت، واکنش پیچیده شیمیایی است که طی آن پیوندهای عرضی بین زنجیرهای پلیمری به وجود می آید [۱]. پیچیدگی فرمول بندی، علت اصلی عدم شناخت کامل فرایند ولکانش است. مشکلات و سختی های دیگری که در درک این فرایند رخ می دهد، احتمالا ناشی از تعداد زیاد اجزای شیمیایی مشابه با تعداد زیادی از اتم های سولفور در زنجیرهای پلی سولفیدی است [۲].

توجه به سینتیک پخت یا ولکانش، به دلیل نیاز به بهره مندی از پخت یکنواخت در قطعات لاستیک پدید می آید. توجه به پخت مشابه و رسیدن به پخت مناسب در مقاطع ضخیم لاستیک نیز به آگاهی از سینتیک پخت وابسته است [۳]. از طرفی، تقاضا برای آمیزه های لاستیکی در صنایع رو به افزایش است، بنابراین مطالعه ساز و کار، سینتیک و مدل سازی فرایند پخت آمیزه های لاستیکی در کنترل و بهینه سازی فرایند تولید اهمیت دارد [۴، ۵]. نرم افزارهای کامپیوتری و قابلیت آنها در شبیه سازی فرایندهای صنعتی، تمایل جدیدی برای مدل سازی رفتار پخت حین فرایندهای دمای زیاد، مانند قالب گیری تزریقی و ولکانش پیوسته به وجود آورده است [۳، ۶]. در این مطالعه، کارهای انجام شده پیرامون بررسی رفتار و خواص پخت آمیزه های لاستیکی با مدل های ساز و کاری و نیز تجربی مرور می شود. همچنین، سعی بر آن بوده است تا با مقایسه این مدل ها مقدار صحت و دقت نتایج حاصل از این مدل ها با نتایج تجربی بررسی و روش مناسبی برای شبیه سازی فرایند پخت بیان شود.

## مدل سازی

مدل سازی و شبیه سازی دو ابزار قوی برای تعیین مراحل هستند که از نظر سینتیک در یک ساز و کار با اهمیت قرار دارند. نتایج حاصل از این دو، زمانی مفید هستند که ساز و کار انتخابی و ثابت های به کار رفته در آنها صحیح باشند [۷].

مدل های گوناگونی برای توصیف رفتار پخت توسعه یافته اند. این مدل ها به دو گروه تقسیم می شوند: مدل های ساز و کاری و مدل های تجربی. تلاش شده است تا به کمک مدل های ساز و کاری، واکنش های شیمیایی طی فرایند پخت توصیف و مدل شوند. این مدل ها توازن گونه های شیمیایی درگیر در واکنش را به شکل معادلات ریاضی و به طور کمی بیان می کنند و از معادلات پیچیده ای برخوردار هستند. در حالی که مدل های تجربی شکل ساده تری دارند و در مطالعات شبیه سازی به طور گسترده استفاده می شوند.

در این مدل ها، جزئیات سامانه نادیده گرفته می شود و از معادلات تقریبی بر مبنای نوع واکنش به کار رفته بهره می برند [۱، ۳].

## مدل سازی تجربی

مدل های تجربی، مدل های رگرسیونی هستند که داده های فرض شده را به شکل تابعی خاص برازش می کنند. جایی که عوامل از اطلاعات تجربی با روش های تخمین متغیرهای غیرخطی تخمین زده می شوند، مدل سازی تجربی به طور متداول برای بیان تحلیلی سینتیک پخت و گرانیوی به کار می رود. این مدل سازی تقریبی موثر با روندی ساده و دقتی رضایت بخش را برای سامانه به همراه می آورد. در مدل سازی تجربی، جزئیات شیمیایی سامانه واکنش نادیده گرفته شده و رابطه ای تقریبی برحسب نوع واکنش بیان می شود. سپس، پارامترها در مدل ریاضی با نتایج آزمایشگاهی برازش می شوند.

مدل های تجربی گوناگونی برای مدل سازی ولکانش گوگردی استفاده می شوند. در همه این مدل ها، اگر پخت برای مدت زمان طولانی ادامه یابد، درجه پخت ( $\alpha$ ) در شروع پخت از صفر به یک افزایش پیدا می کند. این مدل های تجربی قابلیت آن را دارند تا بخش های مختلفی از فرایند ولکانش، همچون مرحله پخت و القا را در برگیرند. هر چند که در محدوده زمان های طولانی، وقتی که درجه پخت به یک می رسد، این مدل ها از برازش مرحله برگشت فرایند ولکانش ناتوان هستند. از این رو، مدل های تجربی مزبور در فهم ساز و کارهای مولکولی و همچنین برای توصیف چگونگی سینتیک ولکانش، بسته به نوع سامانه ناموفق هستند. اگرچه این مدل ها ممکن است، مقادیری را برای توصیف شکل منحنی پخت ODR فراهم کنند، ولی قابلیت ارائه اطلاعات اساسی پیرامون تغییرات و سایر کمیت ها را تا جزئیات ساز و کار فرایند ولکانش ندارند. به کمک این مدل ها می توان ویژگی های شیمی پیوند دهنده عرضی را توصیف کرد [۸].

تاکنون مدل های تجربی گوناگونی برای توصیف رفتار و سینتیک پخت آمیزه های لاستیکی ارائه شده اند. ساده ترین نوع آنها معادله مرتبه ام است که برای توصیف سینتیک پخت به کار می رود:

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

که در آن،  $k$  ثابت سرعت واکنش و  $n$  مرتبه معادله سینتیک را نشان می دهد. معادله کامل تری نسبت به معادله (۱) وجود دارد که توسط پیلیوان ارائه شده است:

حالت ناهمدمای بررسی شوند [۱۵]. روش های مختلفی برای حل این مسئله وجود دارد. در این باره می توان به معادله بیان شده توسط دینگ و آیزایو [۱۱] اشاره کرد. در این معادله، زمان القا به وسیله زمان شاخص جایگزین شده است:

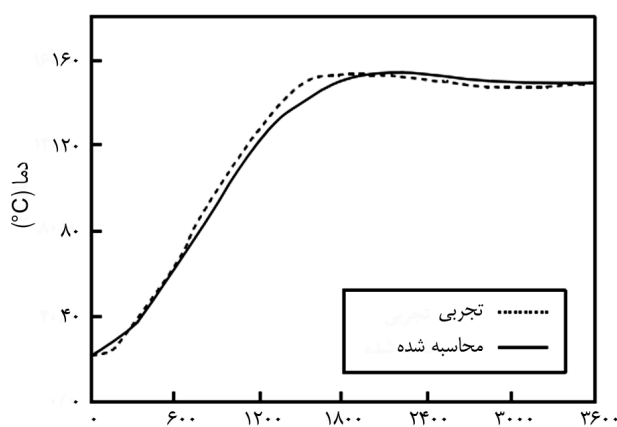
$$t^- = \int_0^t \frac{dt}{t_i(t)} \quad (9)$$

که در آن،  $t_i$  زمان القا در شرایط همدمای در زمان  $T$  است. هنگامی که  $t$  مساوی یک است، واکنش پخت شروع می شود. در پژوهش دیگری نادری و قریشی [۵] برای حل این موضوع روش زمان کاهش یافته را به عنوان بهترین راه پیشنهاد داده اند. در این پژوهش، ابتدا معادله انتقال گرمای رسانشی سه بعدی در یک جسم جامد برای قطعه لاستیکی نوشته می شود. سپس، به وسیله نرم افزار FEH3D به روش اجزای محدود حل می شوند. افزون بر حل معادله انتقال گرما، مقدار پیشرفت و سرعت واکنش بر اساس مدل کمال و سرور و درجه  $n$  با استفاده از توزیع دمایی به دست آمده در این نرم افزار محاسبه شده است. در این کار با بهره گیری از مدل کمال و سرور، کل زمان فرایند به زمان های کوچکتر  $\Delta t$  تقسیم شده و مقدار درجه پخت به شکل زیر محاسبه می شود:

$$\left( \frac{\alpha_{i+1}}{1-\alpha_{i+1}} \right)^{1/n} = \left( \frac{\alpha_i}{1-\alpha_i} \right)^{1/n} + \int_{t_i}^{t_{i+1}} k^{1/n} dt \quad (10)$$

و برای محاسبه سرعت پخت نیز از همین معادله استفاده می شود:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\alpha_{i+1} - \alpha_i}{\Delta t} \quad (11)$$



شکل ۱- نیم رخ دمایی محاسبه شده و اندازه گیری شده به روش تجربی [۵].

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\alpha_{i+1} - \alpha_i}{\Delta t} \quad (2)$$

که در اینجا ثابت واکنش،  $k$ ، خود تابعی از دماست که به شکل آرنیوسی بیان می شود:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

در این معادله،  $k_0$  کمیتی ثابت،  $E$  انرژی فعال سازی،  $T$  دمای مطلق و  $R$  ثابت عمومی گازهاست [۵۸]. کلکستون و لیسکا [۹] به بیانی آرنیوسی برای تعریف ناحیه القا پرداختند. این مدل فقط برای شرایط همدمای در فرایند پخت به کار می رود:

$$t_i = A \exp(B/T) \quad (4)$$

مدل دیگری برای شرایط همدمای حین پخت آمیزه های لاستیکی استفاده می شود که توسط کارام بیان شده است:

$$\ln t_i = A \exp(B/T) \quad (5)$$

معادله دیگری نیز توسط کمال و سرور [۱۰] بیان شده است که برای محاسبه درجه پخت به کار می رود:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{n}{k} t^{-1-n} \alpha^2 \quad (6)$$

درجه پخت،  $\alpha$ ، بیانگر مقدار پیشرفت واکنش در هر لحظه است که مقداری بین صفر و یک دارد. این کمیت با یکی از دو روش گشتاورهای حاصل از پخت سنج و گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) معین می شوند:

$$\dot{\alpha} = \frac{M_t - M_0}{M_h - M_0} \quad (7)$$

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_\infty} \quad (8)$$

که در آن  $M_0$ ،  $M_t$  و  $M_h$  به ترتیب مقادیر گشتاور در زمان صفر، پخت و در انتهای پخت است.  $\Delta H_t$  و  $\Delta H_\infty$  گرمای ایجاد شده در زمان  $t$  و در طول واکنش است [۱۱، ۳، ۱].

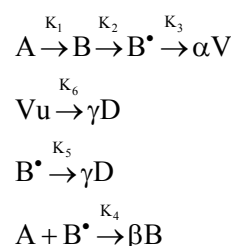
فرایند پخت لاستیک در قالب گیری تزریقی فرایندی ناهمدمایست. بنابراین، برای در نظر گرفتن همدمای در زمان در فرایند پخت و اثر آن روی سرعت و حالت پخت باید برای معادلات سینتیکی در

آنها دریافتند که مدل ریاضی و نرم افزار به کار رفته از قابلیت خوبی برای پیش بینی پخت آمیزه های لاستیکی در حین فرایند پخت برخوردارند. همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود، سازگاری عالی بین نتایج تجربی و مقادیر پیش گویی شده با مدل وجود دارد.

### مدل سازی سازوکار

این مدل ها به بیان تمام آنچه که در جریان فرایند پخت از جمله سازوکار پخت و واکنش اجزاء، شیمی پیونددهنده عرضی و سینتیک پخت می پردازند.

کوران [۱۲] به بیان یک طرح سینتیکی سازوکار ساده برای لاستیک طبیعی (NR) اقدام کرد. سینتیک مزبور با شیمی شتاب دهنده، شیمی اتصال دهنده عرضی و زمان برشتگی بیان شده و دربرگیرنده مراحل القا، پخت و فراپخت است. دینگ و همکاران [۱۳] دریافتند، برای لاستیک های استیرن- بوتادیان لازم است تا یک واکنش جانبی رقابتی هم زمان با شکل گیری پیونددهنده عرضی لحاظ شود. آنها توضیحاتی پیرامون شکل گیری محصولات جانبی بی اثر ارائه کردند که به طور کلی تعداد پیوند دهنده های عرضی را کاهش می دهند. این پیوندها مستقیماً دلیل کشسانی شبکه لاستیک هستند. آنها با اصلاح مدل کوران توانستند به خوبی پخت لاستیک استیرن-بوتادیان را مدل سازی کنند. سپس، طرح کوران توسط دینگ و لنو [۱۴] به کار گرفته شد. این نویسندگان با افزودن واکنش پیاپی به پیوند دهنده عرضی مطابق سازو کار، مدل سینتیکی را پیشنهاد دادند که به خوبی برای شرایط هم دما ترکیبات لاستیک نیتریل و لاستیک طبیعی صادق است:



آنها در این مدل، واکنش تجزیه پیونددهنده عرضی را در نظر گرفتند که منجر به تخریب شبکه می شود. این مدل ها به طور موفقیت آمیز فقط مرحله فراپخت در حالت تعادل را توصیف می کنند. در مدل های یاد شده رابطه دقیقی بین غلظت شتاب دهنده و چگالی پیوندهای عرضی، طول های مختلف زنجیرهای پلی سولفیدی بیان نشده است. فان ودوستان [۱۵] مدلی جدید برای تعیین خواص ناحیه برگشت ارائه کردند.

گوش و همکاران [۸] به مرور کامل واکنش ها و سازوکارهای ولکانش لاستیک طبیعی در مجاورت شتاب دهنده بنزوسیزول پرداختند. آنها مدلی را شامل معادلات موازنه تجمعی برای اجزای مختلف موجود، در طول پخت توسعه دادند. در این مدل فرض شده است، سرعت شکل گیری پیوندهای s-s با شکسته شدن آنها مستقل از موقعیت پیوند در انتهای مولکول است که این فرض کاملاً دقیق نیست. فرض دیگر این است که واکنش پذیری همه مولکول های پلی سولفیدی نوع خاص، بدون توجه به گروه انتهایی برای یک واکنش خاص یکسان است. این فرض مگر در باره رادیکال های سولفور یا شکل های فعال دیگری از اجزای واکنش دهنده صادق است که خیلی به گروه انتهایی نزدیک هستند. خلا موجود در مدل های یاد شده این است که انتقال گرما در حین فرایند پخت در نظر گرفته نشده است. دیبر و چندی از همکاران [۱۶] مدلی پیشنهاد دادند که مبحث انتقال گرما در طول پخت را در محاسبات خود لحاظ کردند. این مدل از توافق خوبی بین نتایج تجربی و مقادیر پیش بینی شده برخوردار است.

واشینگتن و همکاران [۱۷] مدل ریاضی برای سینتیک و سازوکار واکنش کوپلیمر شدن براساس آزمایش های طرح Bayesian برای کوپلیمر شدن امولسیون لاستیک نیتریل در یک راکتور بسته ارائه کردند. این مدل، بعدها توسط مدحورنکام و پنلیدس اصلاح شده است. نتایج حاکی از توافق خوب مقادیر تجربی و پیش گویی شده با مدل بود.

دستیابی به زمان پخت بهینه، محمد رضا عرفانیان [۱] را بر آن داشت که به بیان مدل سه بعدی برای شبیه سازی فرایند قالب گیری تزریقی در حین پرشدن قالب و پخت آمیزه های لاستیکی با نرم افزار فلوئنت بپردازد. در این پژوهش، پارامترهای سینتیک پخت مدل کمال و سرور از نتایج رئومتر و نیز ضرایب موجود در مدل گرانشی غیرنیوتنی-توانی به کمک داده های آزمایش گرانشی سنجی برای آمیزه معین می شود. تطابق نتایج عددی و تجربی، موید دقت و صحت مدل پخت و گرانشی و سازگار بودن آنها با ماهیت ناهم دما بودن مسئله است. رامورینو [۱۸] نیز کارمشابهی در زمینه شبیه سازی فرایند قالب گیری تزریقی در حین پرشدن حفره و پخت آمیزه های لاستیکی ارائه داد. در این پژوهش، از خواص پیش فرض در نرم افزار Mold Flow استفاده شده است. چوی و همکاران [۱۹]، سینتیک پخت نانوکامپوزیت های لاستیک نیتریل-خاک رس را بررسی کردند. آنها با ارائه یک مدل تجربی (پیلویان) مناسب به توصیف ویژگی های سینتیک پخت نانوکامپوزیت های لاستیک نیتریل-خاک رس پرداختند که این مدل

متوسط، واریانس، میانگین و.... است. در این روش فرض می شود، مسئله شامل تخمین  $p$  پارامتر مجهول  $(\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_p)$  با تابع توزیع  $f_w(w, \theta)$  است. همچنین،  $p$  ممان توزیع واقعی می تواند به شکل زیر بیان شود [۲۱]:

$$\begin{aligned}\mu_1 &\equiv E[W^1] = g_1(\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_p) \\ \mu_2 &\equiv E[W^2] = g_2(\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_p) \\ &\vdots \\ \mu_p &\equiv E[W^p] = g_p(\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_p)\end{aligned}\quad (12)$$

ایده روش ممان، ایده ای قدیمی است، ولی کاربردهای آن در مهندسی شیمی تا سال های ۱۹۸۰ اندک بود. پس از آن احتمالاً بیشترین و مهم ترین کاربرد روش ممان در مهندسی شیمی در حل معادلات موازنه تجمعی (PBE) بوده است.

در مطالعه ای که توسط روین اینن [۲۲] در سال ۲۰۱۰ انجام شد به کاربردهای گسترده روش ممان و معادلات ممان در مهندسی شیمی اشاره و پرداخته شده است. در همه مراحل طراحی و پژوهش فرایند شیمیایی، به مدل های تجهیزاتی فرایند نیاز است. این مدل ها شامل معادلات دیفرانسیل جزئی برای موازنه جرم و انرژی و مدل های پیچیده ای برای انتقال جرم، سینتیک شیمیایی و خواص فیزیکی هستند.

هدف از به کارگیری روش ممان در مهندسی شیمی، توسعه این روش برای کاربردهای مدل سازی بر اساس یک مدل پراکندگی محوری یک بعدی (one-dimensional axial dispersion model) است. این مدل فراگیر برای بیشتر تجهیزات فرایندی مانند راکتورهای شیمیایی، جاذب ها و ستون های کروماتوگرافی و ستون های جذب و تقطیر استفاده می شود. این روش در مدل سازی تجهیزات فرایندی همچون نیم رخ های فعالیت کاتالیزور (catalyst activity profiles) در راکتورهای بستر ثابت، مدل سازی دینامیکی راکتورهای شیمیایی، مدل سازی جاذب های بستر ثابت با پراکندگی محوری و حالت پایدار و مدل سازی دینامیکی و شبیه سازی فرایندهای جداسازی تماسی پیوسته با یا بدون پراکندگی محوری به کار می رود. از زمینه های نو در باب کاربرد روش ممان، فرایندهای جداسازی تماسی پیوسته (continuous-contact separation processes) است. مزایای روش ممان در مقایسه با مدل مرحله غیر تعادلی فعلی (state-of-the-art nonequilibrium stage) برای مدل سازی فرایندهای جداسازی تماسی پیوسته این است که همان دقت عددی،

نسبت به مدل درجه  $n$  ام از توافق بهتری برای برازش اطلاعات تجربی و نتایج پیش بینی شده روی منحنی های سرعت پخت در برابر درجه پخت برخوردار است.

عاریف و خانگ [۲۰] به مطالعه سینتیک ولکانش آمیزه های لاستیک طبیعی با فرمول بندی های مختلف به کمک تقریب های تجربی داده های پخت حاصل از گرانروی سنج مونی از نوع MDR پرداخته اند. پارامترهای سینتیک پخت با مدل های دینگ و آیزایو و کلکستون و لیسکا با نرم افزار برازش منحنی معین می شوند. همچنین، اثر مقدار شتاب دهنده ها، سولفور و سیلیکا در فرمول بندی ها روی خواص پخت و پارامترهای سینتیک در دماهای بیش از پخت بررسی شده است. نتایج نشان می دهند، دو مدل یاد شده قابلیت توصیف رفتار پخت آمیزه های لاستیک طبیعی مورد مطالعه را به خوبی دارند.

آریلاگا و همکاران [۳] فرایند پخت را در آلیاژ لاستیک نیتریل و آلیاژ لاستیک اتیلن-پروپیلن با ضخامت یک نواخت به روش قالب گیری تزریقی در مدل های مختلف بیان کرده اند. آنها در مدل خود از مدل گرانروی غیر نیوتنی توانی و از ضرایب پیش فرض موجود در نرم افزار Mold Flow برای نوع خاصی از لاستیک استفاده کرده اند. در این مطالعه، تلاش شده است تا مقایسه ای بین فنون گوناگون از جمله رئومتری صفحه نوسانی (ODR)، رئومتری صفحه لغزنده (MDR) و گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) برای تعیین ویژگی ها و پارامترهای سینتیک پخت و نیز مدل های تجربی موجود، همچون کمال و سرور برای توصیف سینتیک پخت انجام شود. همچنین، از مدل دینگ و آیزایو برای تعیین ویژگی های دوره القا در شرایط ناهم دما استفاده شده است. نتایج حاکی از آن است که ODR در میان سه فن موجود، آهسته ترین سرعت پخت را به دست می دهد. در طول مرحله القا، MDR و DSC رفتار سینتیکی مشابهی نشان می دهند. این در حالی است که در درجه های پخت بیش از ۰/۶، DSC نسبت به MDR سرعت پخت بیشتری را ارائه می دهد. زمانی که مدل دینگ و آیزایو به کار می رود، دستگاه MDR کمترین اختلاف بین نتایج تجربی و پیش گویی شده را نشان می دهد، در حالی که به هنگام استفاده از مدل کمال و سرور ODR کمترین اختلاف بین نتایج تجربی و پیش گویی شده را عرضه می کند.

### مدل سازی موازنه ممانی

روش ممان، فنی عددی برای معادلات دیفرانسیل جزئی (PDE) بوده و از دسته روش های باقی مانده وزنی (WRE) است. در علم آمار، روش ممان ها شیوه ای برای تخمین پارامترهای تعدادی مانند



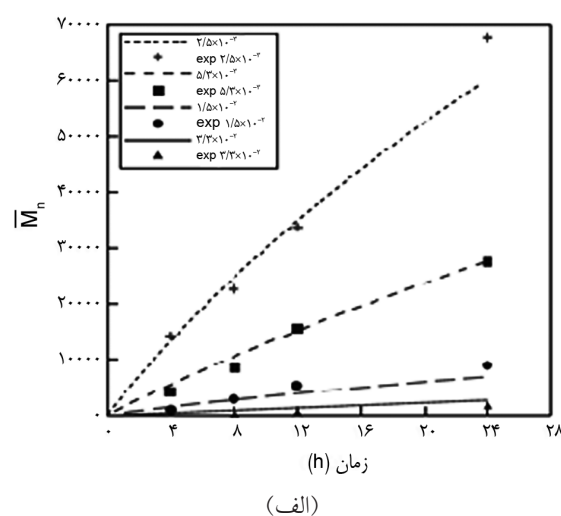
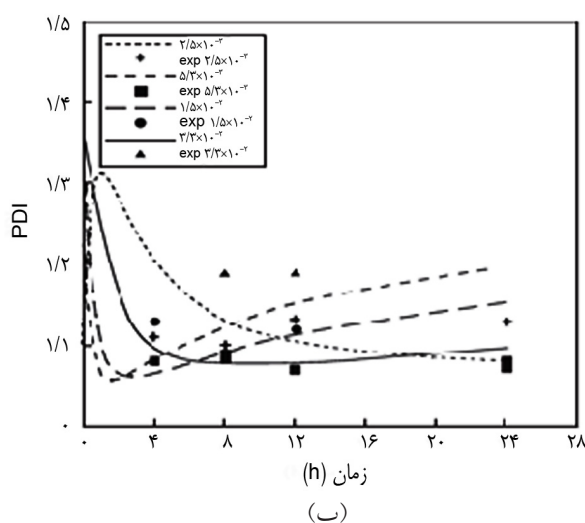
ولی با متغیرهای کمتری میسر می شود. همچنین، درجه پراکندگی محوری می تواند به طور دقیق کنترل شود، زیرا فقط پراکندگی محوری فیزیکی در برابر ضریب پراکندگی محوری مطرح می شود. روش ممان ها مشابه سایر روش ها، دارای مزایا و معایبی است که می توان به تعدادی از آنها اشاره کرد. این روش در تخمین پارامترهای خانواده مشخصی از توزیع احتمال با روش حداکثر درست نمایی فیشر (Fisher's method of maximum likelihood) جایگزین می شود. زیرا، برآوردکننده های حداکثر درست نمایی احتمالات بیشتری نزدیک به کمیت های تخمینی نسبت به روش ممان ها ارائه می دهند. برخلاف معادلات حداکثر درست نمایی، که برای محاسبات از کامپیوتر استفاده می شود، برآوردکننده های روش ممان به آسانی و با سرعت به طور دستی محاسبه می شوند. تخمین های روش ممان، به عنوان تقریب های اولیه برای حل معادلات حداکثر درست نمایی به کار می روند. در بسیاری از موارد تخمین های انجام شده با روش ممان ها خارج از فضای پارامتری است و برای استفاده معقول نیست. در حالی که این مشکل هرگز در روش حداکثر درست نمایی به وجود نمی آید. از سوی دیگر، تخمین های انجام شده با روش ممان ها برای لحاظ کردن کل اطلاعات مربوط به نمونه گاهی اوقات با شکست روبه رو می شوند. برای تخمین سایر متغیرهای ساختاری (مانند پارامترهای تابع مطلوبیت) توزیع های احتمال مناسب ممکن است که موجود نباشند. از این رو، تخمین های انجام گرفته براساس روش ممان ها به جای تخمین حداکثر درست نمایی ترجیح داده می شوند [۲۲].

برای به دست آوردن معادلات ممان براساس سینتیک شیمیایی مورد نظر کافی است که معادلات موازنه جرم برای اعضای واکنش

دهنده موجود در سامانه نوشته شود. سپس، معادلات ممان براساس معادلات یاد شده نوشته می شود و هر متغیر فیزیکی یا هر واکنش دهنده در سامانه بر حسب ممان های مرتبه صفرم، اول و دوم و ... تعریف می شوند [۲۱]. مدل سازی به روش ممان ها با نرم افزارهایی چون PREDICI و Matlab انجام می شود. برای حل معادلات از زبان برنامه نویسی ++C واز روش حل معادلات رانگ-کوتا و نیز تفاضل محدود می توان استفاده کرد. مجتبی باقری جاقرق و همکاران [۷] سازوکار کاملی برای بررسی سینتیک واکنش RAFT استیرن، طبق نظریه اختتام رادیکال حد واسط تعریف و سپس با معادلات ممان سازوکار آن را مدل سازی کرده اند. برای تعیین صحت مدل سازی، نتایج حاصل با نتایج تجربی مقایسه شد که از هم خوانی زیادی برخوردار بودند. این نتایج در شکل ۲ آورده شده که خود بیانگر درستی مدل پیشنهاد شده است.

کاهش سرعت پلیمر شدن با افزایش غلظت RAFT، خطی شدن منحنی درصد تبدیل و توزیع وزنی باریک تر و نزدیک شدن شاخص پراکندگی به یکی از نتایج مدل سازی هستند. در کار دیگری نیز کیشمشکی [۲۳] مدل سازی بستر دوفازی تولید پلی اتیلن را بررسی کرد. وی با تعیین سینتیک پلیمر شدن و معادلات موازنه جرم در دو فاز امولسیون و حباب از روش ممان ها برای حل معادلات سینتیک بهره گرفته است. این مدل قابلیت زیادی در بررسی رفتار پلیمر تولیدی در دو فاز امولسیون و حباب و پیش بینی عوامل متفاوت روی رفتار راکتور و پلیمر تولیدی دارد و از دقت زیادی برخوردار است.

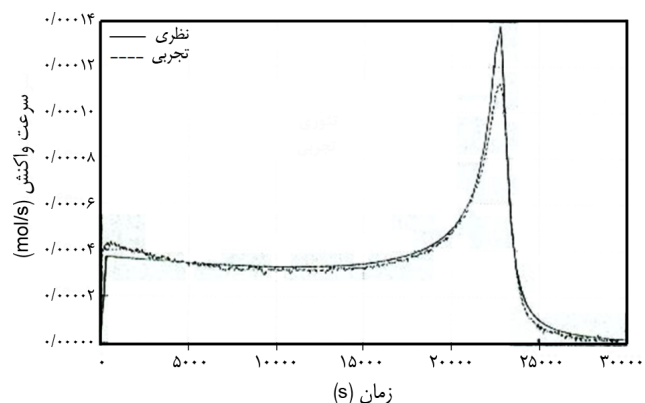
زانگ چن و همکاران [۲۴] مدلی مناسب برای توصیف موازنه اندازه ذرات در یک راکتور پلیمر شدن امولسیون ارائه کرده اند.



شکل ۲- مقایسه نتایج تجربی و مدل سازی در غلظت های مختلف عامل RAFT: (الف) متوسط عددی وزن مولکولی و (ب) شاخص پراکندگی [۷].

سازوکار با روش معادلات ممان انجام شده است. ثابت‌های مدل با رگرسیون غیرخطی به روش مارکوات و اطلاعات تجربی با برازش محاسبه شده‌اند. برای حل معادلات موازنه تجمعی از فن تفاضل محدود استفاده شده است. این مدل در برازش اطلاعات تجربی و پیشگویی شده مطابق شکل ۳ از موفقیت زیادی برخوردار است.

**کاربرد معادلات موازنه تجمعی در فرایند پخت آمیزه‌های لاستیکی**  
بلاز لیکوزار و ماتجاز کراجنک [۲] در کار خود برای مطالعه سینتیک ولکانش گوگردی آلیاژهای لاستیک طبیعی-لاستیک بوتیل (BR) در مجاورت شتاب‌دهنده‌های بنزوسیزولی از مدل پیشنهاد شده توسط گوش استفاده کرده‌اند. این مدل سینتیکی از توافق زیادی در مدل‌سازی ولکانش گوگردی این مواد در مجاورت



شکل ۳- محاسبه نظری و تجربی سرعت واکنش پلیمر شدن استیرن در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  [۲۴].

در این کار، سینتیک واکنش در راکتور نوشته شده و مدل‌سازی

جدول ۱- سینتیک ولکانش گوگردی آلیاژهای لاستیک طبیعی-لاستیک بوتیل در مجاورت شتاب‌دهنده‌های TBBS و TBSI [۲].

| شیمی شتاب‌دهنده                                                                    |                         |                                     |      |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|------|
| $\text{TBBS} \rightarrow \text{MBT} + \text{Amine}$                                | $k_{\text{TBBS}}$       |                                     | (۱)  |
| $\text{TBSI} \rightarrow \text{MBT} + \text{Amine}$                                | $k_{\text{TBSI}}$       |                                     | (۲)  |
| $\text{TBBS} + \text{MBT} \rightarrow \text{A}_0 + \text{Amine}$                   | $k_{(\text{TBBS-MBT})}$ |                                     | (۳)  |
| $\text{TBSI} + \text{MBT} \rightarrow \text{A}_0 + \text{Amine}$                   | $k_{(\text{TBSI-MBT})}$ |                                     | (۴)  |
| $\text{A}_x \rightarrow \text{E}_Y^* + \text{E}_Z^*$                               | $k_B$                   | $0 \leq X \leq 14, Z+Y=X$           | (۵)  |
| $\text{A}_x + \text{A}_0 \rightarrow \text{A}_Y + \text{A}_Z$                      | $k_{(\text{A-A})}$      | $1 \leq X, Y, Z \leq 14$            | (۶)  |
| شیمی پیوندهای عرضی                                                                 |                         |                                     |      |
| $\text{A}_x + \text{Rubber} \rightarrow \text{B}_x + \text{MBT}$                   | $k_{(\text{A-R})}$      | $0 \leq X \leq 14$                  | (۷)  |
| $\text{B}_x + \text{Rubber} \rightarrow \text{B}_x^*$                              | $k_{(\text{B-R})}$      | $1 \leq X, Y, Z \leq 16$            | (۸)  |
| $\text{B}_x^* + \text{Rubber} \rightarrow \text{Vu}_x$                             | $k_{\text{Vu}}$         | $1 \leq X \leq 16$                  | (۹)  |
| شیمی تخریب پیوندهای عرضی                                                           |                         |                                     |      |
| $\text{Vu}_x \rightarrow \text{Dead Ends}$                                         | $k_{\text{DEG}}$        | $1 \leq X \leq 16$                  | (۱۰) |
| $\text{Vu}_x + \text{A}_0 \rightarrow \text{Vu}_{x-1} + \text{A}_1$                | $k_{\text{DESULF}}$     | $2 \leq X \leq 16$                  | (۱۱) |
| شیمی تاخیرانداز                                                                    |                         |                                     |      |
| $\text{CTP} + \text{MBT} \rightarrow \text{CDB} + \text{phtalimide}$               | $k_{\text{RET}}$        |                                     | (۱۲) |
| $\text{CDB} + \text{MBT} \rightarrow \text{A}_0 + \text{cyclohexylhydrodisulfide}$ | $k_{\text{CDB}}$        |                                     | (۱۳) |
| واکنش‌های دیگر                                                                     |                         |                                     |      |
| $\text{E}_x^* + \text{S}_Y \rightarrow \text{E}_{x+1}^* + \text{S}_{Y-1}$          | $k_{\text{E-S}}$        | $0 \leq X \leq 15, 1 \leq Y \leq 8$ | (۱۴) |



برای حل معادلات موازنه تجمعی روش های مختلفی وجود دارد که یکی از آنها روش ممان هاست. همان طور که پیشتر اشاره شد. زانگ چن نیز از همین روش در حل این معادلات بهره برده است. از دلایلی که پژوهشگرانی چون چن به این روش ها روی آورده اند، دقت زیاد آن در محاسبات و کاهش تعداد متغیرها در حل مسئله است [۲۵].

از آنجا که فرایند پخت پیچیده است و گونه های واکنشگر بسیاری در جریان سامانه پخت درگیراند و بررسی تمام عوامل و متغیرهای اثرگذار بر ولکانش خواه مستقیم یا غیرمستقیم نیز کاری غیرممکن و بس دشوار است، بنابراین روش ممان ها در عین سادگی می تواند گزینه خوبی برای حل معادلات سینتیکی پخت باشد. روش ممان ها با کاهش متغیرها و عوامل ساختاری درگیر در فضای واکنش، معادلات سینتیکی را به معادلات ممان تبدیل می کند که همین امر هزینه محاسبات را کاهش و دقت پیش گویی را دوچندان می کند.

### نتیجه گیری

در این کار، پژوهش های انجام شده در زمینه مدل های مختلف سینتیک پخت، سازوکار، کاربرد این مدل ها و مقدار هم خوانی مدل ها با سازوکار و سینتیک پخت مرور شده است. برای تعیین سینتیک پخت و معادلات حاکم بر آن، مدل های تجربی و سازوکاری مختلف به کار رفته است. ولی در میان آنها، دو مدل معادله درجه nام و کمال و سرور از اعتبار و دقت زیادی برای مدل سازی فرایند پخت و ولکانش برخوردار هستند و بیشترین کاربرد را دارند. از آنجا که واکنش پخت واکنشی ناهمدماست، بنابراین باید معادلات سینتیکی در شرایط ناهمدمای بررسی شوند. برای حل این معادلات روش زمان کاهش یافته، بهترین روش به کار رفته است که با روش اجزای محدود حل می شود. برای حل معادلات موازنه تجمعی روش های گوناگونی وجود دارد. روش ممان ها، یکی از این شیوه هاست. روش های ممان ها و معادلات ممان برای مدل سازی سازوکاری روش های جدیدی هستند. در این مطالعه سعی شده است تا به کاربرد، مزایا و معایب و نیز روش ممان ها به طور کلی پرداخته شود.

معادلات ممان از جایگاه ویژه ای در مدل سازی فرایندها و تجهیزات فرایندی در مهندسی شیمی برخوردار است. به کمک این روش، می توان سازوکار شیمیایی آنها را به خوبی مدل

دو شتاب دهنده t-N-بوتیل بنزوسیزول- سولفونامید (TBBS) و N,N-دی-ت-بوتیل بنزوسیزول- سولفونامید (TBSI) برخوردار است. در این پژوهش، برای سازوکار شیمیایی پخت لاستیک های نامبرده سازوکاری پیشنهاد شده است که در جدول ۱ نشان داده شده است و بر اساس آن معادلات موازنه تجمعی نوشته شده اند. معادلات موازنه تجمعی (PBE) برخی از واکنش های موجود در جدول ۱ در معادلات (۱-۱) تا (۷-۱) بیان شده است:

$$\frac{d[TBBS]}{dt} = -k_{TBBS}[TBBS] - k_{TBBS-MBT}[TBBS][MBT] + k_{TBSI}[TBSI] - k_{TBSI-MBT}[TBSI][MBT] \quad (13)$$

$$\frac{d[TBSI]}{dt} = -k_{TBSI}[TBBS] - k_{TBSI-MBT}[TBSI][MBT] \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[MBT]}{dt} = & k_{TBBS}[TBBS] + k_{TBSI}[TBBS] - k_{TBBS-MBT}[TBBS][MBT] - k_{TBSI-MBT}[TBSI][MBT] \\ & + [MBT] + K_{A-R,0}[A_0] + 2 \sum_{i=1}^{14} K_{A-R,i} [MBT] - k_{RET}[CTP][MBT] - K_{CDB}[CDB][MBT] \end{aligned} \quad (15)$$

برای  $2 \leq x \leq 13$ :

$$\begin{aligned} \frac{d[A_x]}{dt} = & -2k_{A-R,x}[A_x] + 2[A_0] \sum_{i=x+1}^{14} k_{A-A,0,i,x}[A_i] - [A_0][A_x] \sum_{i=1}^{x-1} k_{A-A,0,x,0,i} - 2[A_x] \sum_{i=1}^{14-x} k_{A-A,x,i,0,0}[A_i] \\ & + \sum_{i=1}^{x-1} k_{A-A,i,x-i,0,0}[A_i][A_{x-i}] - [A_x] \sum_{i=0}^x k_{B,i,x-i} + \sum_{i=0}^x k_{E-E,i,x-i}[E_i^*][E_{x-i}^*] \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[E_i^*]}{dt} = & \sum_{i=x+1}^{16} k_{B-R,i-x,x}[B_i] - k_{E-R,x}[E_x^*] - [E_x^*] \sum_{i=1}^8 k_{E-S,x,i}[S_i] + [E_{x-1}^*] \sum_{i=1}^8 k_{E-S,x-1,i}[S_i] \\ & - [E_x^*] \sum_{i=x}^{14-x} (k_{E-E,x,i} + k_{E-E,i,x})[E_i^*] + \sum_{i=x}^{14-x} (k_{B,x,i-x} + k_{E-E,i-x,x})[A_i] \end{aligned} \quad (17)$$

برای  $2 \leq x \leq 15$ :

$$\begin{aligned} \frac{d[B_x^*]}{dt} = & \sum_{i=x}^{16} k_{B-R,x,i-x}[B_i] - (k_{Vu,x} + k_{Loop,x})[B_x^*] - [B_x^*] \sum_{i=1}^8 k_{BST-S,x,i}[S_i] + [B_{x-1}^*] \sum_{i=1}^8 k_{BST-S,x-1,i}[S_i] \\ & - k_{A-BST,x}[A_0][B_x^*] \end{aligned} \quad (18)$$

$$\frac{d[Vu_x]}{dt} = k_{Vu,x}[B_x^*] - k_{DEG,x}[Vu_x] - k_{DESULF,x}[A_0][Vu_x] + k_{DESULF,x}[A_0][Vu_{x+1}] \quad (19)$$

## علائم و اختصارات

|                                                                   |                                          |
|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Bt(C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> NS)                              | گروه بنزوسیزول                           |
| A <sub>x</sub> (BtS-S <sub>x</sub> -SBt)                          | شتاب دهنده پلی سولفید                    |
| B <sub>0</sub> (Rubber-SBt)                                       | پیشران پیوند دهنده عرضی غیرفعال          |
| B <sub>x</sub> (Rubber-S <sub>x</sub> -SBt)                       | پیشران پیونددهنده عرضی فعال              |
| B <sub>x</sub> <sup>*</sup> (Rubber-S <sub>x</sub> <sup>0</sup> ) | رادیکال آزاد پیشران پیونددهنده عرضی فعال |
| Vu <sub>x</sub> (Rubber-S <sub>x</sub> -Rubber)                   | پیوندهای عرضی                            |
| D <sub>x</sub>                                                    | انتهای مرده                              |
| E <sub>x</sub> (BtS <sub>x</sub> <sup>0</sup> )                   | شتاب دهنده انتهایی رادیکال پلی سولفید    |
| S <sub>8</sub>                                                    | گوگرد                                    |

کرد. مهم ترین مزیت روش ممان ها، سادگی و سرعت زیاد محاسبات و دقت زیاد آن نسبت به سایر روش های مشابه است. از معایب روش ممان ها، می توان به جایگزینی آن با روش حداکثر درست نمایی فیشر در تخمین پارامترهای خانواده مشخصی از توزیع احتمالات اشاره کرد. زیرا برآوردکننده های حداکثر درست نمایی، نسبت به روش ممان ها احتمالات بیشتری نزدیک به کمیت های تخمین زده ارائه می دهند. در بسیاری از موارد تخمین های انجام شده با روش ممان ها، خارج از فضای پارامتری است و برای استفاده معقول نیست. در حالی که این مشکل هرگز در روش حداکثر درست نمایی به وجود نمی آید. از سوی دیگر، تخمین های انجام شده با روش ممان ها برای لحاظ کردن کل اطلاعات مربوط به نمونه گاهی اوقات با شکست روبه رو می شوند.

## مراجع

1. Erfanian M.R., Javadi S.M., and Moghiman M., Simulation of Injection Molding Process Including Mold Filling and Compound Curing, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **24**, 317-327, 2011.
2. Likoza B. and Krajnc M., Kinetic and Heat Transfer Modeling of Rubber Blends Sulfur Vulcanization with N-t-Butylbenzothiazole-sulfenamide and N,N-Di-tbutylbenzothiazole-sulfenamide, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 293-307, 2007.
3. Arrillaga A., Zaldua A.M., Atxurra R.M., and Farid A.S., Techniques Used for Determining Cure Kinetics of Rubber Compounds, *J. Eur. Polym.*, **43**, 4783-4799, 2007.
4. Worldwide Long Term New Rubber Consumption Forecast by Elastomer Type, IISRP Worldwide Rubber Statistics, 2001.
5. Goreishy M.H.R. and Naderi G., The Three Dimensional Simulation and Development of Computer Software for Rubber Curing Process By Finite Element Method, *J. Polym. Sci. Technol.*, **17**, 21-28, 2004.
6. Gregory I.H., Muhr A.H., and Imizan A.B., Prediction of State of Cure throughout Rubber Components, *J. Rubber Res.*, **1**, 1-22, 1999.
7. Baqeri-Jagharq M., Salami-Kalajahi M., Najafi M., Haddadi-Asl V., Ghafelebashi-Zarand S.M., Intermediate Radical Termination Theory in Elucidation of RAFT Kinetics and Comparison to Experimental Data, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **21**, 503-513, 2008.
8. Ghosh P., Katore S., and Patkar P., Sulfur Vulcanization of Natural Rubber for Benzothiazole Accelerated Formulations: From Reaction Mechanisms to a Rational Kinetic Model, *Rubber Chem. Technol.*, **76**, 592-693, 2003.
9. Claxton W.E. and Liska J.W., Calculation of State of Cure in Rubber under Variable Time-temperature Conditions, *Rubber Age*, **2**, 95-237, 1964.
10. Kamal M. and Sourour S., Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Cure, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 590-599, 1973.
11. Isayev A.I. and Deng J.S., Non-Isothermal Vulcanization of Rubber Compounds, *Rubber Chem. Technol.*, **61**, 340-361, 1988.
12. Coran A.Y., Vulcanization, Part VI. A Model and Treatment for Scorch Delay Kinetics, *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 689-720, 1964.
13. 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.
14. Ding R., Leonov A.I., and Coran A.Y., Study of the Vulcanization Kinetics of an Accelerated-sulphur SBR Compound, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 81-91, 1996.

15. Fan R.L., Zhang Y., Huang C., Gong P., and Zhang Y., Simulation and Verification for sulphur Accelerated Vulcanisation of Gum Natural Rubber Compound, *Rubber Chem. Technol.*, **75**, 287-297, 2002.
16. Deiber J.A., Bortolozzi R.A., and Pierotti M.B., Modelling The Vulcanization of Rubbers In An Oscillating Bicone Cell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 967-977, 1995.
17. Nabifar A., Bayesian Experimental Design Framework Applied To Complex Polymerization Processes, *Chem. Eng. Sci.*, **64**, 304-312, 2012.
18. Ramorino G., Girardi M., Agnelli S., Franceschini A., Baldi F., Vigano F., and Ricco T., Injection Molding of Engineering Rubber Components: A Comparison between Experimental Results and Numerical Simulation, *Int. J. Mater. Form.*, **3**, 551-554, 2010.
19. Choi D., Kader M.A., Cho B.H., Huh Y.I., and Nah C., Vulcanization Kinetics of Nitrile Rubber/Layered Clay Nanocomposites, *J. Polym. Sci.*, **98**, 1688-1696, 2005.
20. Khang T.H. and Ariff Z.M., Vulcanization Kinetics Study of Natural Rubber Compounds having Different Formulation Variables, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **109**, 1545-1553, 2012.
21. <http://www.wikipedia.com>
22. Roininen J., *Process Equipment Modeling Using The Moment Method*, Chemical Engineering Report Series, Aalto University, Finland, 2010.
23. کیاشمشکی علی، مستوفی نوید و ستوده قره‌باغ رحمت، مدل‌سازی دو فازي بستر سيال توليد پلی‌اتیلن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۶۰-۵۱، ۱۳۸۶.
24. Chen Z., Pauer W.P., Moritz H.U., and Warnecke H.J., Modelling of The Suspension Polymerization Process Using A Particle Population Balance, *Chem. Eng. Technol.*, **22**, 1-13, 1999.
25. Alopaeus A., Laakkonen M., and Aittamaa J., Solution of Population Balances with Breakage and Agglomeration by High-order Moment-conserving Method of Classes, *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 6732 - 6752, 2006.