

بازیافت آمیزه لاستیکی اتیلن پروپیلن دیان تکپار، در شرایط فرایندی متفاوت: بررسی فرایند واولکانش و ویژگی‌های لاستیک واولکانیده پس از بازیخت

سمیه محمدیان گزاز^{۱*}، محمد کرابی^۲ و فاطمه پاشایی^۳

- ۱- استادیار رشته مهندسی پلیمر، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران
- ۲- استاد رشته مهندسی پلیمر، پژوهشکده فرایند، گروه لاستیک، پژوهشگاه بسپار و پتروشیمی ایران، تهران
- ۳- دکتری مهندسی پلیمر، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

دریافت: مهر ۱۳۹۶، بازنگری: آبان ۱۳۹۶، پذیرش: آذر ۱۳۹۶

چکیده: لاستیک ضایعاتی از جنس اتیلن پروپیلن دیان تکپار (EPDM) تحت شرایط متفاوت فرایندی، به صورت مکانیکی- گرمایی با اکسترودر دوماریچ بازیافت شد. برای مطالعه تأثیر عامل‌های فرایندی، چهار دمای ۲۲۰، ۲۸۰، ۳۴۰ و ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد و سه دور ماریچ ۶۰، ۱۰۰ و ۱۴۰ دور بر دقیقه به صورت متغیر فرایند بازیافت در نظر گرفته شدند. ویژگی‌های پیش از یخت لاستیک بازیافت شده مورد بررسی قرار گرفت و ویژگی‌های پس از یخت آمیزه حاوی لاستیک بازیافتی با نمونه مرجع مقایسه شد. تأثیر شرایط فرایندی اکسترودر بر ویژگی‌های لاستیک بازیافتی مورد بحث قرار گرفت. نتایج از تأثیر قابل توجه شرایط فرایندی بر چگونگی واولکانش و ویژگی‌های نهایی لاستیک بازیافتی حاکی بود. در دما و دور ماریچ پایین، بازدهی کم بوده و میزان واولکانش پایین بود، درحالی‌که با افزایش سرعت ماریچ و دمای بازیافت، واولکانش بهتر انجام شده و میزان تورم حلال و درصد واولکانش افزایش یافت. درصد وزنی سل با سرعت ماریچ و دما معادله صعودی داشت و در مقدار درصد وزنی سل بیشتر، گرانیروی مونی کمتری نیز مشاهده شد. وجود عامل واولکانش، سبب بهبود فرایند بازیافت و افزایش درصد واولکانش شد که با افزایش دما این اثر چشمگیرتر بود. با بالا رفتن دما و دور ماریچ بازیافت مکانیکی- گرمایی بهتری صورت گرفت. بنابراین، ویژگی‌های نمونه به دست آمده که شامل ۳۰ قسمت از نمونه واولکانیده و ۷۰ قسمت از نمونه مرجع بود، بهبود یافته و به ویژگی‌های نمونه مرجع نزدیک شد. با افزایش دور ماریچ و دمای سیلندر، ویژگی‌های کششی بالاتر و مانایی فشاری و خزش کمتر مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: آمیزه لاستیکی، واولکانش، روش مکانیکی- گرمایی، یخت دوباره

مقدمه

شیمیایی، به راحتی قادر به برگشت به حالت اولیه و استفاده دوباره نیستند. همچنین، وجود انواع ترکیبات که برای فراورش و تولید فراورده‌های لاستیکی استفاده می‌شوند، خود منبع دیگری برای آلودگی‌های محیط‌زیست به حساب می‌آیند. امروزه سعی می‌شود تا

انباشت ضایعات بسپاری در محیط‌زیست به صورت یک تهدید برای جوامع بشری و حیات سایر موجودات کره زمین درآمده است. قطعات لاستیکی به علت دارا بودن پیوندهای عرضی در ساختار

در حاللی آروماتیک، در یک محیط بازی و در حضور کاتالیست قرار گرفته و سپس لاستیک از مخلوط جدا، شسته و خشک می‌شود. بیشتر پیوندهای عرضی در این فرایند شکسته می‌شود بدون این که زنجیر اصلی دچار تخریب شود [۷]. در اولکانش به روش فیزیکی با اعمال یک انرژی خارجی که فقط ماهیت فیزیکی دارد، ساختار شبکه‌ای بسیار شکسته می‌شود و چون شبکه لاستیک شکسته شده است دوباره می‌توان آن را با لاستیک خام مخلوط کرد. روش‌های فیزیکی خود به چهار دسته قابل تقسیم هستند: روش‌های مکانیکی، روش‌های گرمایی، روش فراصوت و روش مکانیکی- گرمایی. روش‌های فیزیکی- شیمیایی نسبت به روش فیزیکی کامل تر بوده و به سه شیوه متفاوت قابل انجام است: شیمیایی- مکانیکی [۸]، شیمیایی- گرمایی [۹]، شیمیایی- مکانیکی- گرمایی [۱۰ و ۱۱]. در این روش‌ها از انرژی مکانیکی، انرژی گرمایی و یا عوامل اولکانش [۱۲]، برای اولکانش ضایعات لاستیک استفاده می‌شود.

با توجه به کلیه موارد مطرح‌شده، شامل مسائل زیست‌محیطی، صرفه‌جویی در منابع (مواد و انرژی) و مصارف اقتصادی، انجام پژوهش در زمینه بازیافت لاستیک، ضروری و اجتناب‌ناپذیر است. هدف از این پژوهش بررسی و تبیین روشی مناسب برای بازیابی ضایعات لاستیکی و استفاده دوباره از این مواد در تولید فرآورده‌های جدید است. در اینجا یک آمیزه بر پایه لاستیک EPDM^۲ با اکسترودر به روش مکانیکی- گرمایی در دماهای متفاوت و سرعت‌های متفاوت ماریچ اولکانش شد. به‌منظور مشاهده تأثیر عامل شیمیایی در بازیافت برخی نمونه‌ها از عامل اولکانش نیز استفاده شد. سپس این لاستیک بازیافتی برای تهیه آمیزه‌های جدید مورد استفاده قرار گرفت. مقدار اولکانش در نمونه‌های متفاوت لاستیک بازیافتی از طریق آزمون تورم و محاسبه درصد اولکانش و کسر وزنی سل بررسی شد. افزون بر ویژگی‌های رئومتر و مکانیکی و کشسانی^۴ آمیزه‌های حاوی ۳۰ قسمت EPDM اولکانش‌شده در شرایط فرایندی متفاوت با همدیگر و همچنین با نمونه مرجع (دارای ۱۰۰ قسمت EPDM نو) مقایسه شد و تأثیر شرایط فرایندی بازیافت مورد بررسی قرار گرفت.

با پیدا کردن راه‌های مناسب، از انباشتن شدن این مواد در طبیعت جلوگیری و آن‌ها دوباره به چرخه مصرف مواد برگردانده شوند [۱]. در بازیافت انواع ضایعات لاستیکی مشکلاتی وجود دارد. از آنجایی که این مواد ساختار شبکه‌ای دارند، قابلیت ذوب شدن و فرایندپذیری دوباره را ندارند. در کشورهای صنعتی و پیشرفته مسأله بازیافت مواد لاستیکی دارای فناوری توسعه‌یافته و شناخته شده است. به دلیل ایجاد فناوری‌های مناسب برای فرآوری این فرآورده‌ها، این مواد بازار جهانی خاص خود را دارند که برای مثال، می‌توان به استفاده از آن‌ها به‌عنوان سوخت، کاربرد در مهندسی عمران، کف‌پوش‌های ورزشی، تاپرسازی و غیره اشاره کرد. برای استفاده دوباره از ضایعات لاستیکی سه روش عمده وجود دارد:

- تفکافت^۱ ضایعات لاستیکی و استفاده از مواد به‌دست آمده
- پودر کردن ضایعات لاستیکی و استفاده از پودر لاستیک در آسفالت، قطعات لاستیکی و چندسازه‌های پلاستیکی- لاستیکی
- اولکانش^۲ ضایعات لاستیکی و استفاده از آن‌ها در فرآورده‌های لاستیکی یا پلاستیکی

نخستین مرحله در تولید لاستیک بازیافتی، خرد کردن لاستیک ضایعاتی است، زیرا با کاهش اندازه ذرات، سطح افزایش می‌یابد و واکنش‌ها در حین فرایند بازیافت کامل‌تر انجام می‌شود [۲]. همچنین، از لاستیک پودر شده می‌توان در آمیزه و فرآورده‌های پلاستیکی استفاده کرد. روش‌های متفاوتی برای خرد کردن لاستیک و کاهش اندازه ذرات وجود دارد که شامل خرد کردن در دمای محیط [۳]، خرد کردن در محیط خیس [۴]، خرد کردن در محیط سرد [۵ و ۶] و خرد کردن با برش ازونی [۵] هستند.

در فرایند اولکانش شبکه‌های سه‌بعدی نامحلول و غیرقابل ذوب لاستیک به ساختار دوبعدی محلول، فرایندپذیر، نرم، قابل پخت دوباره و با مدول پایین تبدیل می‌شود که بسیاری از ویژگی‌های لاستیک خام را دارد. اولکانش لاستیک را به سه روش فیزیکی، شیمیایی و فیزیکی- شیمیایی می‌توان انجام داد. در اولکانش شیمیایی مخلوطی از لایه‌های نازک لاستیک،

1. Pyrolysis 2. Devulcanization 3. Ethylene-Propylene-Diene monomer 4. Elasticity

بخش تجربی

مواد

مقدار واولکانش، دو عامل دمای سیلندر و دور ماریچ در سه سطح به‌عنوان متغیرهای فرایند در نظر گرفته شد و ۱۰ نمونه مطابق جدول ۲ با شرایط متفاوت بازیافت شدند. به‌منظور مشاهده تأثیر عامل شیمیایی در بازیافت برخی از نمونه‌ها، از ۲ phr عامل واولکانش دی‌بیوتیل دی‌سولفید ساخت شرکت آلدريج استفاده شد. سرعت خوراک‌دهی در انجام این آزمون‌ها ثابت و برابر ۰/۸ kg/h بود. نمونه‌های واولکانیده که به‌صورت خمیر استوانه‌ای و یا پودر به هم چسبیده از اکسترودر خارج می‌شدند، در مرحله بعدی در تهیه آمیزه لاستیکی مورد استفاده قرار گرفتند.

جدول ۲ شرایط بازیافت متفاوت اعمال شده

نمونه شماره	دور (rpm)	دما (°C)
۱	۶۰	۲۲۰
۲	۱۰۰	۲۲۰
۳	۱۴۰	۲۲۰
۴	۶۰	۲۸۰
۵	۱۰۰	۲۸۰
۶	۱۴۰	۲۸۰
۷	۶۰	۳۴۰
۸	۱۰۰	۳۴۰
۹	۱۴۰	۳۴۰
۱۰	۶۰	۳۸۰
۱۱	۱۰۰	۳۸۰
۱۲	۱۴۰	۳۸۰

آمیزه بر پایه الاستومر اتیلن-پروپیلن دی‌ان تکپار (EPDM) برای بازیافت مورد استفاده قرار گرفت. دوده، روغن، مواد شتاب‌دهنده، مواد فعال‌کننده و گوگرد با توجه به فرمولاسیون آمیزه در تهیه آمیزه لاستیکی به‌کار گرفته شدند. جدول ۱ انواع مواد مصرفی و شرکت‌های سازنده آن‌ها را نشان می‌دهد. برای استخراج مواد کوچک مولکول و روغن از نمونه‌ها، از استون صنعتی و برای انجام آزمایش تورم نیز از تولوئن ساخت شرکت مرک استفاده شد.

جدول ۱ مواد پرکننده، مواد افزودنی و مواد پخت مصرفی در آمیزه لاستیکی و شرکت‌های تأمین‌کننده

مواد	نقش	شرکت تولیدکننده و کشور
EPDM (KEP 270)	پایه الاستومری	Kumho Polychem Co., Ltd. کره
N 330 دوده	پرکننده تقویتی	پارس-ایران
Oil 840	نرم‌کننده	بهران-ایران
روی اکسید	فعال‌کننده	رنگینه پارس-ایران
استئاریک اسید*	فعال‌کننده	Unichema int.
TMTD	شتاب‌دهنده	آلمان-Bayer
MBTS	شتاب‌دهنده	آلمان-Bayer
گوگرد	پخت‌کننده	رنگینه پارس-ایران

* Stearic acid

نمونه‌سازی

واولکانش نمونه‌ها با اکسترودر

واولکانش دوباره نمونه‌های واولکانیده

نمونه‌های واولکانیده شکل‌دهی شده برای تهیه آمیزه‌های رابری مطابق با جدول ۳ به لاستیک EPDM نو افزوده شدند. در فرمول‌بندی نمونه مرجع ۱۰۰ phr رابر EPDM نو استفاده شد. مواد با استفاده از گلنتک (مدل Polymix 200L ساخت شرکت Schwabenthan) باهم مخلوط شدند و سپس پس از بررسی رفتار پخت آن‌ها با دستگاه رئومتر و به‌دست آوردن زمان پخت،

برای واولکانش لاستیک از اکسترودر دوماریچ در هم‌رونده همسوگرد ساخت شرکت Brabender مدل TSE20 استفاده شد. دو منطقه گرمایی اول به‌منظور گرم کردن مقدماتی ۱۰ تا ۲۰°C کمتر از سه منطقه بعدی تنظیم شدند. دمای سه منطقه گرمایی آخر یکسان بوده و به‌عنوان دمای واولکانش در نظر گرفته شدند. برای تهیه نمونه‌های واولکانیده و بررسی اثر شرایط فرایندی بر

تحت فشار و دمای ۱۶۰ درجه پرس، پخت شدند.

جدول ۳ فرمولاسیون آمیزه لاستیکی EPDM واولکانیده شده

مقدار (phr)	اجزای فرمولاسیون
۷۰	EPDM (Kep ۲۷۰)
۳۰	R-EPDM* (شماره‌های ۱ تا ۱۲)
۲۰	N 330
۱۰	Oil 840
۲۰	گوگرد
۱	MBTS
۱	TMTD

لاستیک واولکانیده: R-EPDM*

وزنی حلال جذب‌شده را شاخص تورم می‌نامند. پس از محاسبه درصد وزنی جذب حلال، نمونه‌ها در داخل آون و در دمای $70 \pm 2^\circ C$ به مدت یک شبانه‌روز قرار داده شدند تا حلال جذب‌شده از آن‌ها خارج شود. با محاسبه وزن نهایی نمونه مشخص می‌شود که درصدی از وزن نمونه (نسبت به وزن آن قبل از آزمون تورم) کاهش پیدا کرده است. در حقیقت این مقدار کاهش یافته بخش سل شبکه واولکانیده شده را نشان می‌دهد که همان زنجیره‌های خطی‌ای هستند که در اثر واولکانش شبکه بسیاری ایجاد و با حلال از درون شبکه خارج شده‌اند. مقدار باقیمانده نیز بخش ژل شبکه است که هنوز دارای پیوندهای عرضی بوده و نامحلول است.

برای محاسبه چگالی پیوندهای عرضی ابتدا لازم است که کسر حجمی بسیار در شبکه متورم شده محاسبه شود. برای محاسبه کسر حجمی بسیار از معادله ۱ استفاده می‌شود.

$$V_r = \frac{\frac{W_r}{\rho_r}}{\frac{W_r}{\rho_r} + \frac{W_s}{\rho_s} + \frac{W_f}{\rho_f}} \quad (1)$$

در این معادله V_r , W_r , W_s , W_f , ρ_r , ρ_s , ρ_f به ترتیب وزن نمونه لاستیکی خشک، چگالی لاستیک، وزن حلال جذب‌شده، چگالی حلال، وزن فیلر، چگالی فیلر و کسر حجمی بسیار در حالت متورم است. در ادامه نیاز به ضریب برهم‌کنش بین بسیار و حلال (χ) است. با قرار دادن ضریب برهم‌کنش، کسر حجمی بسیار و حجم مولی حلال در معادله فلوری-رینر (۲) چگالی پیوندهای عرضی محاسبه می‌شود.

$$V_e = \frac{-[\ln(1 - V_r) + V_r + \chi_1 V_r^2]}{[V_1(V_r^{1/3} - V_r/2)]} \quad (2)$$

در این معادله V_e چگالی پیوندهای عرضی، V_r کسر حجمی بسیار، χ_1 عامل برهم‌کنش و V_1 حجم مولی حلال است. نکته‌ای

آزمون بررسی مقدار تورم و کسر وزنی سل

این آزمایش به منظور بررسی ساختار شبکه لاستیک به کار می‌رود و با انجام آن مقدار چگالی پیوندهای عرضی و کسر وزنی سل یا ژل مشخص می‌شود. برای محاسبه چگالی پیوندهای عرضی از استاندارد ASTM D 6814-02 استفاده شد که مطابق استاندارد ۱۰ گرم از خرده‌های لاستیک بازیافت شده در داخل سوکسوله قرار گرفت و با استفاده از استون داغ، روغن و مواد محلول در استون از آن خارج شد. سپس نمونه‌ها به مدت 1 ± 16 ساعت در داخل آون با دمای $70 \pm 2^\circ C$ قرار داده شدند تا استون باقیمانده در آن‌ها خارج شود. نمونه‌ها از آون بیرون آورده شدند و در داخل خشکانه^۱ تا دمای محیط سرد و تغییرات وزن آن‌ها ثبت شد. در مرحله بعدی حدود ۲۰۰ میلی‌لیتر حلال مناسب داخل بشر ریخته شد و نمونه‌ها به مدت ۷۲ ساعت در داخل حلال قرار داده شدند. این حلال هر ۲۴ ساعت یک‌بار با حلال تازه عوض شد، پس از گذشت ۷۲ ساعت نمونه‌ها به حداکثر تورم خود در حلال رسیدند. در این هنگام نمونه‌ها از داخل حلال بیرون آورده شدند و سطح آن‌ها بی‌درنگ با یک دستمال کاغذی خشک و در داخل یک ظرف دردار قرار داده شدند. داشتن وزن نمونه‌ها پیش و پس از آزمون تورم، مقدار حلال جذب‌شده را نشان می‌دهد. درصد

1.Desiccator

آزمون گرانیروی مونی

اندازه‌گیری گرانیروی مونی طبق استاندارد ASTM D1646 از طریق گرانیروی سنج Zwick 4309 انجام شد.

آزمون کشش

برای بررسی ویژگی‌های کششی نمونه‌های دمبلی شکل لاستیکی از دستگاه Instron مدل 6025 ساخت کشور انگلیس و مطابق با استاندارد ASTM 412 استفاده شد.

آزمون مانایی فشاری

آزمون مانایی فشاری مطابق با استاندارد ASTM 395-method B و به مدت ۷۲ ساعت در دمای محیط بر نمونه‌ها انجام شد.

آزمون خزش

آزمون خزش به‌منظور بررسی برهم‌کنش لاستیک تحت بار ثابت و بررسی مقدار تغییرات طول آن با زمان انجام شد. در این آزمون که در محفظه‌ای با دمای 30°C انجام شد، قطعه‌ای نواری شکل از بسیار به ابعاد $20 \times 5 \times 2$ mm از تکیه‌گاه آویزان شده و وزنه‌ای به وزن ۵۰N به آن وصل شد. سپس از دید طول نمونه در زمان‌های مشخص با دوربینی مشاهده و ثبت شد و در نهایت نمودار تغییرات طول نمونه با زمان رسم شد.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی ویژگی‌های نمونه‌های واولکانیده

ویژگی‌های پیش از پخت نمونه‌های واولکانیده برحسب شرایط فرایندی واولکانش برای تمام نمونه‌ها بررسی شد که این موارد در این بخش مورد بررسی قرار می‌گیرد.

نتایج رئومتر

به‌منظور بررسی قابلیت پخت دوباره نمونه‌های واولکانیده شده، بدون افزودن مواد پخت به آن‌ها، آزمون رئومتري در 160°C بر

که در محاسبه چگالی پیوندهای عرضی باید در نظر گرفته شود عدد عامل برهم‌کنش است. زیرا این عامل خود تابعی از مقدار کسر حجمی بسیار است و با در نظر گرفتن این نکته چگالی پیوندهای عرضی محاسبه شده به عدد واقعی نزدیک‌تر خواهد بود [۱۳ و ۱۴]. از آنجایی که در انجام این پژوهش تغییرات پیوندهای عرضی پس از انجام فرایند واولکانش اهمیت داشت (نه مقادیر مطلق چگالی پیوندهای عرضی) مقدار χ ، از معادله $218.4 + 0.429\chi$ ، از معادله $V_1 = \chi$ تخمین زده شد [۱۵].

کسر وزنی سل را می‌توان با استفاده از آزمون تورم و بر اساس معادله ۳ محاسبه کرد.

$$\text{کسر وزنی سل} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (3)$$

در این معادله W_1 و W_2 به ترتیب وزن نمونه پیش از انجام آزمون تورم و پس از اتمام آزمون تورم و خشک شدن در آن است. لازم به ذکر است که برای اطمینان از خارج شدن تمام بخش سل از نمونه و برای به‌دست آوردن کسر وزنی سل از حلال داغ و دستگاه سوکوله استفاده می‌شود اما انجام آزمون‌ها بر این نمونه‌ها نشان داد که تفاوت ناچیزی بین کسر وزنی سل به‌دست آمده از این دو روش وجود دارد (۲ تا ۳ درصد).

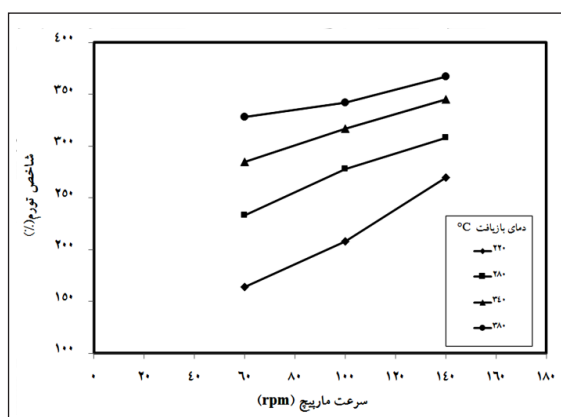
بررسی مقدار واولکانش - استاندارد ASTM D6814-02 فقط مقدار کاهش چگالی پیوندهای عرضی را معیاری برای درصد واولکانش در نظر گرفته است که از معادله ۴ به‌دست می‌آید.

$$\text{مقدار کاهش درصد واولکانش} = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times 100 \quad (4)$$

آزمون رئومتري

این آزمون مطابق با استاندارد ASTM D2084، برای بررسی نحوه پخت آمیزه لاستیکی و محاسبه عامل‌های پخت با دستگاه رئومتر انجام شد. رئومتر مورد استفاده در این پروژه ساخت شرکت Zwick آلمان و مدل B - 4308 بود. از این دستگاه برای بررسی رفتار پخت آمیزه‌های لاستیکی در دمای 160°C استفاده شد.

عرضی می‌شود. اما در دماهای بالا به دلیل کاهش گرانیوی مواد و کاهش تنش برشی وارده، افزایش دور ماریپیج به تقریب بر شکست پیوندهای عرضی بی‌تأثیر است. در مقابل، در دور ماریپیج پایین با افزایش دمای سیلندر، شاخص تورم افزایش یافته که بیانگر مؤثر بودن عامل دما در شکست پیوندهای عرضی است. افزون بر آن، شاخص تورم می‌تواند مقدار تغییرات چگالی پیوندهای عرضی را پس از اولکانش نشان دهد.

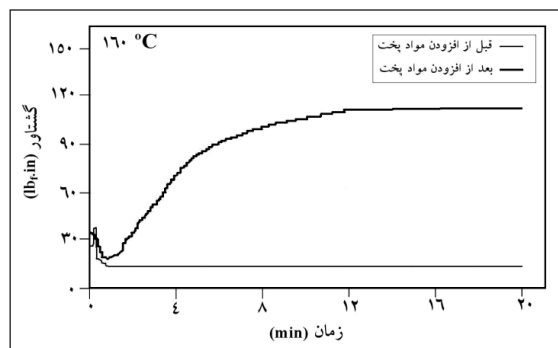


شکل ۲ تغییرات شاخص تورم با سرعت ماریپیج و دمای بازیافت لاستیک

درصد اولکانش

مقایسه نتایج مربوط به درصد اولکانش برحسب شرایط فرایندی در شکل ۳ نشان می‌دهد که دور ماریپیج اثر زیادی بر تغییرات درصد اولکانش به‌ویژه در دماهای پایین دارند. علت این امر، افزایش شدید تنش برشی با افزایش دور ماریپیج در دماهای پایین است. در دمای کمتر، به علت بالا بودن گرانیوی آمیزه، دور ماریپیج بالاتر منجر به تنش برشی بیشتری می‌شود. نتایج نشان می‌دهد، بیشترین درصد اولکانش ۸۲٪ است که در شرایط فرایندی دمای ۳۸۰ °C و دور ۱۴۰ rpm به دست آمده است. در این شرایط مقدار بالای دمای سیلندر و تنش برشی منجر به کارایی بالای فرایند اولکانش و بیشترین شکست مقدار پیوندهای عرضی در لاستیک می‌شود. همچنین، کمترین درصد اولکانش ۲۳٪ است که در شرایط فرایندی دمای ۲۲۰ °C و دور ۶۰ rpm

روی نمونه‌ها انجام شد. همان‌طور که به‌عنوان نمونه در شکل ۱ نشان داده شده، هیچ‌گونه افزایشی در گشتاور با گذشت زمان مشاهده نمی‌شود و این نشانگر عدم وجود مواد پخت یا عدم فعالیت این مواد در صورت باقی ماندن در لاستیک اولکانیده است. در واقع این رفتار مشابه رفتار یک آمیزه خام لاستیکی بدون مواد پخت و قابل جریان در آزمون رئومتری است. با افزودن مواد پخت به نمونه اولکانیده، رفتار پخت آن تغییر کرده و با گذشت زمان، افزایش گشتاور مشاهده می‌شود که مشابه رفتار پخت آمیزه‌های لاستیکی در آزمون رئومتری است. قابلیت پخت دوباره نمونه‌های اولکانیده این موضوع را اثبات می‌کند که با انجام فرایند اولکانش، زنجیره‌های آزاد الاستومری دوباره ایجاد می‌شوند و قابلیت پخت دوباره لاستیک احیاء شده وجود دارد. نتایج مشابه توسط پژوهشگران دیگر نیز به دست آمده است [۱۶ و ۱۷].



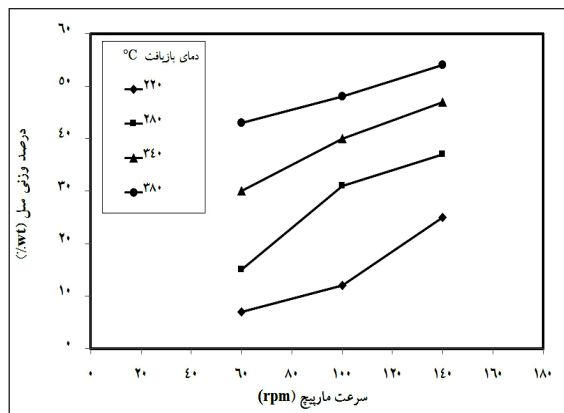
شکل ۱ نمونه‌ای از رفتار رئومتری مربوط به نمونه‌های اولکانیده (نمونه شماره ۸)

شاخص تورم

همان‌طور که شکل ۲ نشان می‌دهد، با افزایش دور ماریپیج، به‌ویژه در دماهای پایین، شاخص تورم به شدت افزایش می‌یابد. یعنی نمونه‌هایی که در سرعت ماریپیج بالاتر بازیافت شده‌اند، توان جذب حلال بیشتری داشته و پیوندهای عرضی بیشتری در آن‌ها شکسته شده است. این امر به این دلیل است که در دماهای پایین گرانیوی مواد بالاست و با افزایش دور، تنش برشی به شدت افزایش می‌یابد که منجر به شکست انتخابی پیوندهای

کسر وزنی سل

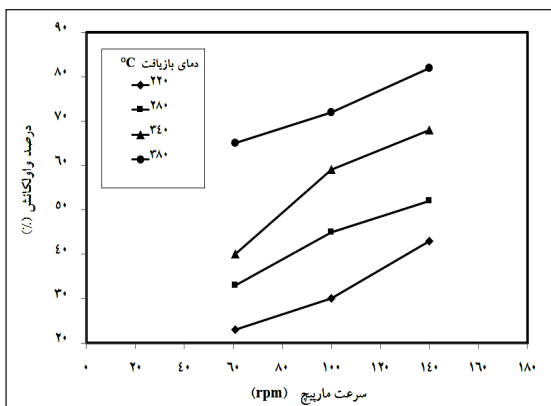
شکل ۵ تغییرات کسر وزنی سل را با افزایش دما و دور ماریج نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که این عامل پیروی صعودی با دما و دور ماریج دارد که اثر دمای سیلندر بیشتر از اثر دور ماریج است. بدین ترتیب که کسر وزنی سل به شدت با افزایش دما افزایش می‌یابد، درحالی‌که اثر دور ماریج بر آن کمتر است. نتیجه مشابه توسط Mouri و همکارانش گزارش شده است [۲۰]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بیشترین مقدار کسر وزنی سل ۵۴ درصد وزنی است که در شرایط فرایندی دمای °C ۳۸۰ و دور rpm ۱۴۰ به دست آمده است. کمترین مقدار کسر وزنی سل نیز ۷ درصد وزنی است که مربوط به شرایط فرایندی دمای °C ۲۲۰ و دور rpm ۶۰ است. مقادیر کم کسر وزنی سل در دو نمونه ۱ و ۲ منجر به عدم فرایندپذیری این دو نمونه شد، به‌صورتی که پخت دوباره این نمونه‌ها با مشکل روبه‌رو بود. دو عامل کسر وزنی سل و درصد اولکانش در کنار هم فرایندپذیری نمونه اولکانیده شده را تعیین می‌کنند.



شکل ۵ تغییرات کسر وزنی سل با سرعت ماریج و دمای بازیافت لاستیک

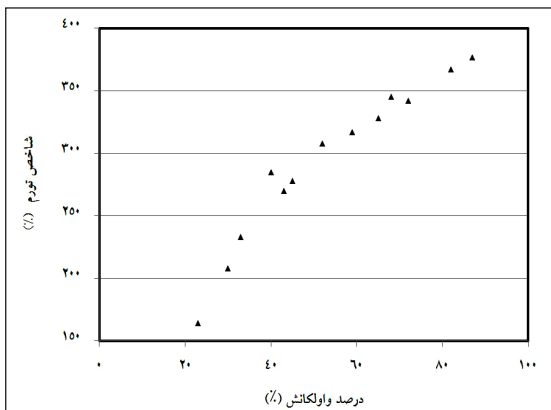
تغییرات گرانشی مونی با کسر وزنی سل در شکل ۶ آورده شده است. همان‌طور که انتظار می‌رود با افزایش کسر وزنی سل در نمونه‌ها، گرانشی مونی نیز کاهش می‌یابد، به این دلیل که هر چه بخش سل بیشتر باشد، جریان‌پذیری بهتر بوده و گرانشی کمتر است. همچنین، مقادیر بزرگ‌تر از ۲۰۰ مربوط به گرانشی مونی

به دست آمده است. به نظر می‌رسد در این شرایط، تنش برشی لازم برای شکسته شدن پیوندهای عرضی اعمال نشده است. افزایش درصد اولکانش با افزایش دور ماریج و دمای سیلندر توسط Janssen و همکارانش گزارش شده است [۱۸]. نکته قابل توجه دیگر در این نتایج این است که در دما و دورهای مناسب امکان شکسته شدن پیوندهای عرضی و افزایش درصد اولکانش وجود دارد که توسط Mouri و همکارانش نیز گزارش شده است [۱۹].



شکل ۳ تغییرات درصد اولکانش با سرعت ماریج و دمای بازیافت لاستیک

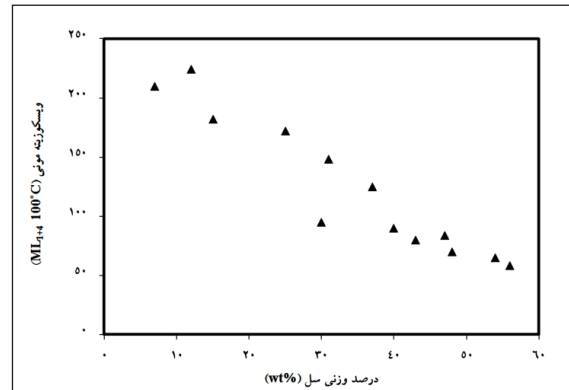
نتایج رسم شده در شکل ۴ نشان می‌دهد که شاخص تورم با درصد اولکانش معادله مستقیم داشته و با افزایش درصد اولکانش افزایش می‌یابد. هرچه که درصد اولکانش بیشتر شود، میزان شکستن پیوندهای شبکه‌ای نیز بیشتر بوده، بنابراین، امکان نفوذ حلال بالا رفته و میزان توانایی جذب حلال و میزان تورم افزایش پیدا می‌کند.



شکل ۴ تغییرات شاخص تورم با درصد اولکانش

پایه EPDM است. افزون بر آن، همان‌طور که پیش از این گفته شد، در دماهای بالا، انرژی لازم برای شکست پیوندهای عرضی تأمین و شبکه‌های لاستیکی بیشتری شکسته می‌شود، در نتیجه شاخص تورم افزایش می‌یابد. همچنین، استفاده از عامل واولکانش در بازیافت نمونه‌ها سبب افزایش درصد وزنی سل شده است. تأثیر این عامل با افزایش دما بیشتر می‌شود که این مسئله احتمالاً به دلیل افزایش فعالیت این ماده شیمیایی در دماهای بالاتر است. از طرفی این عامل تابعیت صعودی با دما دارد که حاکی از تأثیر مثبت دما در گستره انتخابی بر فرایند بازیافت است. وجود عامل واولکانش، سبب بهبود فرایند بازیافت شده و درصد واولکانش را بالا می‌برد که با افزایش دما این اثر چشمگیرتر است. بالا رفتن دما در حالت فاقد عامل واولکانش نیز موجب شده است تا درصد واولکانش بیشتر شود. نتایج نشان می‌دهد که بیشترین درصد واولکانش در دمای 380°C و با حضور عامل واولکانش به دست آمده است که در حدود ۸۵٪ بوده و درصد قابل توجهی است. در این شرایط، بالا بودن دمای فرایند و عامل واولکانش منجر به کارایی بالای واولکانش شده و بیشترین شکست پیوندهای عرضی در لاستیک به دست می‌آید. افزایش انرژی گرمایی ناشی از دمای بیشتر، افزون بر شکستن پیوندهای عرضی می‌تواند سبب تخریب در زنجیر اصلی لاستیک نیز شود؛ ولی با استفاده از عامل واولکانش در دمای کمتر درصد واولکانش بالا رفته، درحالی‌که احتمال شکست زنجیر اصلی کم است. یکی دیگر از ویژگی‌های متأثر از واولکانش، گرانروی مونی است که در جدول ۴ آورده شده

در گستره معمول این آزمون نیست، این مقادیر در نمونه‌های ۱ و ۲ به دلیل کسر وزنی بالای ژل به دست آمده است و در واقع، عدد گزارش شده از دستگاه ناشی از نیرویی است که از طرف چرخاننده برای خردکردن این نمونه‌ها اعمال شده است.



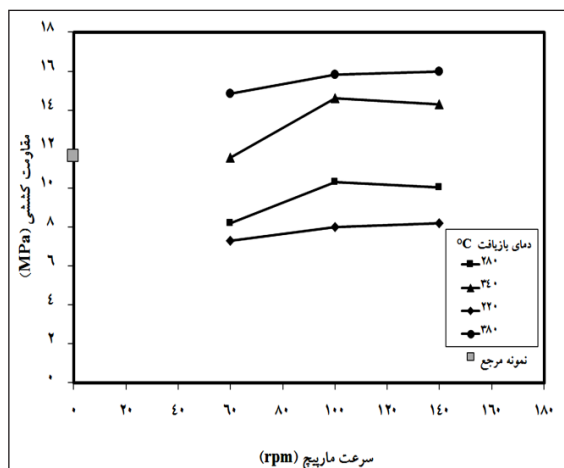
شکل ۶ تغییرات گرانروی مونی با کسر وزنی سل

اثر عامل واولکانش

در این بخش، اثر استفاده از عامل واولکانش در دماهای متفاوت بررسی می‌شود. جدول ۴ عامل‌های گرانروی مونی، شاخص تورم، درصد وزنی سل و درصد واولکانش را در دو مقدار ۰ و ۲ phr از عامل واولکانش در دماهای بازیافت متفاوت نشان داده است. در حضور دی‌بیوتیل دی‌سولفید، شاخص تورم لاستیک واولکانیده بیشتر می‌شود که این افزایش در دماهای بالاتر به دلیل فعالیت بیشتر این عامل شیمیایی مشهودتر است. نتایج این بخش تأییدکننده نقش مؤثر عامل واولکانش بر واولکانش لاستیک بر

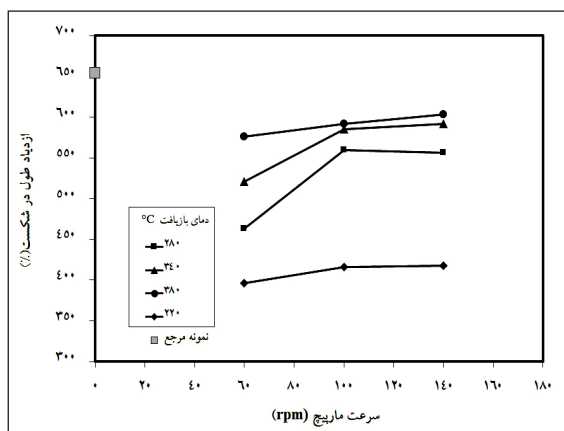
جدول ۴ اثر استفاده از عامل واولکانش بر واولکانش در دماهای متفاوت

نتایج				شرایط واولکانش		
مونی ML(1+4)100°C	واولکانش (%)	کسر سل (%Wt)	شاخص تورم (%)	عامل واولکانش (phr)	دما (°C)	دور (rpm)
۱۴۸	۴۵	۳۱	۲۷۸	۰	۲۸۰	۱۰۰
۹۰	۵۹	۴۰	۳۱۷	۰	۳۴۰	۱۰۰
۷۰	۷۲	۴۸	۳۴۲	۰	۳۸۰	۱۰۰
۱۲۴	۴۷	۳۵	۲۸۳	۲	۲۸۰	۱۰۰
۸۰	۷۰	۴۷	۳۴۵	۲	۳۴۰	۱۰۰
۶۲	۸۵	۵۶	۳۸۱	۲	۳۸۰	۱۰۰



شکل ۷ تغییرات استحکام کششی آمیزه‌ها با سرعت ماریپیچ و دمای بازیافت لاستیک

شکل ۸ تغییرات درصد ازدیاد طول در نقطه شکست با دمای سیلندر و دور ماریپیچ را نشان می‌دهد. همان‌طوری که از شکل مشخص است، با افزایش دما درصد ازدیاد طول در نقطه شکست افزایش می‌یابد. در واقع نمونه‌هایی که در دماهای بالاتر واولکانیده می‌شوند درصد وزنی سل بیشتری دارند و پخت دوباره آن‌ها موفق‌تر انجام می‌شود و در نتیجه دارای درصد ازدیاد طول بیشتری هستند. این عامل با افزایش دور ماریپیچ ابتدا افزایش می‌یابد و سپس به تقریب ثابت می‌ماند که به دلیل اثر همزمان افزایش دور ماریپیچ بر افزایش کسر وزنی سل و احتمال شکست در زنجیر اصلی الاستومر است.



شکل ۸ تغییرات ازدیاد طول در شکست با سرعت ماریپیچ و دمای بازیافت لاستیک

است. شکستن پیوندهای عرضی در طی عملیات بازیافت حرکت زنجیرها را راحت‌تر کرده و موجب کاهش گرانروی می‌شود. در اصل برای لاستیک پخت شده گرانروی معنی ندارد، ولی با از بین رفتن شبکه پیوندهای عرضی در طی بازیافت، جریان پذیری میسر شده و گرانروی مفهوم پیدا می‌کند. در اینجا، گرانروی مونی نمونه‌ها بازیافتی تا 100°C ML_{1+4} ۶۰-۸۰ کاهش پیدا کرده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزودن عامل شیمیایی و افزایش دما، گرانروی پایین آمده است که مؤید واولکانش بیشتر بوده و شاهد دیگری بر اثر مثبت این دو عامل بر فرایند بازیافت آمیزه‌های لاستیکی است.

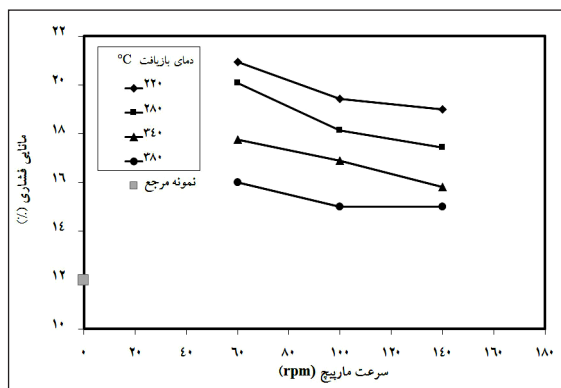
بررسی ویژگی‌های نمونه‌های دوباره وولکانش یافته

در این بخش، ویژگی‌های پس از پخت آمیزه‌های حاوی ۳۰ قسمت لاستیک واولکانیده و ۷۰ قسمت لاستیک نو برحسب شرایط فرایندی واولکانش بررسی می‌شود.

ویژگی‌های کششی

کمیت‌های استحکام کششی، ازدیاد طول در شکست و مدول ۳۰۰٪ از این آزمون بررسی شده است. همان‌طوری که در شکل ۷ مشاهده می‌شود با افزایش دمای سیلندر، استحکام کششی افزایش می‌یابد. از آن‌جا که با افزایش دما، کسر وزنی سل افزایش می‌یابد، بنابراین زنجیره‌های آماده پخت بیشتری ایجاد شده و پخت دوباره نمونه‌ها آسان‌تر صورت می‌گیرد و در نتیجه ویژگی‌های کششی بهتری به دست می‌آید. تا آنجا که آمیزه‌هایی که در فرمولاسیون آن‌ها از EPDM بازیافت شده در دماهای بیشتر از 280°C استفاده شده است، نسبت به نمونه مرجع از استحکام کششی بالاتری برخوردار هستند. حال آن‌که با افزایش دور ماریپیچ، استحکام کششی ابتدا افزایش و سپس ثابت می‌ماند. بالا رفتن سرعت ماریپیچ در ابتدا باعث بازیافت بهتر و کسر وزنی سل بیشتر می‌شود و سپس می‌تواند موجب افزایش بیش از اندازه تنش برشی و بروز تخریب در زنجیره اصلی شود. بنابراین، با زیاد شدن سرعت ماریپیچ، استحکام کششی نمونه‌ها ابتدا افزایش یافته و سپس به تقریب ثابت مانده یا کاهش اندکی می‌یابد.

از ۲۰ درصد کاهش پیدا می‌کند، که به دلیل بازیافت مناسب‌تر و پخت کامل‌تر در این نمونه‌هاست. با دلیلی مشابه، با افزایش سرعت ماریپیج هم، مانایی فشاری کاهش یافته و به نمونه مرجع کمی نزدیک‌تر می‌شود. به عبارت دیگر، هر چه عملیات واولکانش لاستیک بازیافتی و پخت دوباره آن موفق‌تر صورت گیرد، مانایی فشاری کمتر و به نمونه مرجع نزدیک‌تر خواهد بود. با افزایش دما و افزایش برش، مانایی فشاری کمتر شده که نشان‌دهنده بهبود فرایند واولکانش است که البته همان‌طور که پیش از این، گفته شد، تأثیر دما بیشتر است.



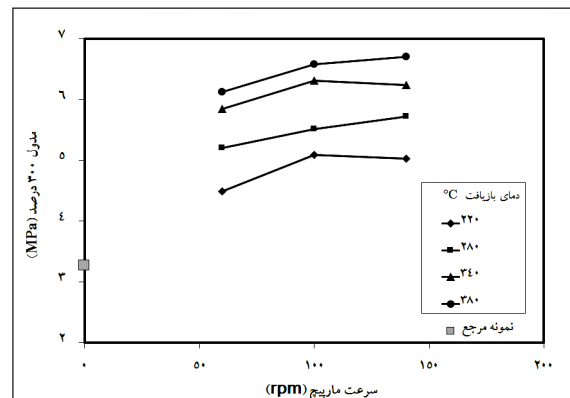
شکل ۱۰ تغییرات مانایی فشاری با سرعت ماریپیج و دمای بازیافت لاستیک

خزش

نتایج آزمون خزش نمونه‌های ۵ و ۸ و ۱۱ و ۱۲ در شکل ۱۱ آمده است. نمونه‌های ۵ و ۸ و ۱۱ مربوط به واولکانش در دور ۱۰۰ rpm و به ترتیب دماهای ۲۸۰°C، ۳۴۰ و ۳۸۰ هستند و نمونه ۱۲ دارای EPDM واولکانیده در سرعت ماریپیج ۱۴۰ rpm و دمای ۳۸۰°C است.

هر چه مقدار خزش نمونه کمتر باشد، به معنی واولکانش موفق و پخت دوباره مطلوب نمونه است. در اینجا مقایسه نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش دمای واولکانش نتیجه مطلوب‌تری به دست آمده است و مقدار خزش نمونه‌ها با افزایش ۱۰۰°C در دمای بازیافت کاهش چشمگیری یافته است. همچنین، در نمونه ۱۲ که در دور و دمای بالا تهیه شده است، تأثیر مثبت دور بر واولکانش

شکل ۹ تغییرات مدول کششی ۳۰۰ درصد با سرعت ماریپیج و دمای بازیافت لاستیک را نشان می‌دهد. همان‌طوری که انتظار می‌رود، روند تغییرات در مدول کششی، مشابه با روند استحکام کششی است و با تحلیل مشابه، قابل توجیه است. نکته جالبی که در این شکل می‌توان بدان توجه کرد آن است که مدول تمامی آمیزه‌های حاوی لاستیک بازیافتی نسبت به آمیزه مرجع (فاقد لاستیک بازیافتی) بیشتر است. در اینجا باید به این مطلب اشاره داشت که بخش ولکانیده نشده لاستیک بازیافتی و دوده موجود در آن، می‌تواند در آمیزه نقش پرکننده را ایفا کند که این مطلب سبب افزایش مقدار مدول می‌شود.



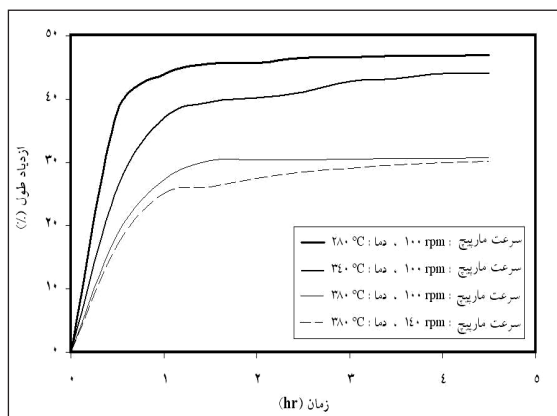
شکل ۹ تغییرات مدول کششی ۳۰۰ درصد با سرعت ماریپیج و دمای بازیافت لاستیک

درصد مانایی فشار

شکل ۱۰ درصد مانایی فشاری در دمای ۲۵°C را برای نمونه‌های دوباره پخت شده نشان می‌دهد. به دلیل ایجاد زنجیرهای کوتاه‌تر (نسبت به زنجیرهای نمونه اصلی) که در اثر واولکانش در نمونه‌ها، مقدار کشسانی آمیزه کاهش می‌یابد. بنابراین، همان‌طوری که در شکل مشهود است، درصد مانایی فشاری نمونه‌های واولکانیده شده پس از پخت دوباره همواره از نمونه اصلی بیشتر است. ولی در دمای واولکانش کمتر تفاوت مقادیر مانایی فشار با نمونه اصلی بیشتر می‌شود. با افزایش دمای واولکانش از ۲۲۰ تا ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد، مانایی فشاری بیش

- واولکانش افزایش یافت.
- در دور ماریپیج و دمای بالا، کسر وزنی سل در نمونه‌های بازیافتی بالا بود. درحالی‌که، دمای سیلندر تأثیر بیشتری بر روی کسر وزنی سل داشت.
- با افزایش کسر وزنی سل، گرانروی مونی کاهش یافت.
- بدون افزودن مواد پخت به نمونه‌های واولکانیده امکان پخت دوباره آن‌ها وجود ندارد. پس از افزودن مواد پخت به نمونه‌های واولکانیده با کسر وزنی سل بیش از ۱۰٪ و پخت دوباره آن‌ها، رفتار منحنی پخت به‌دست آمده از آزمون رئومتر، مشابه رفتار پخت معمول لاستیک‌ها بود.
- استحکام کششی و درصد ازدیاد طول در نقطه شکست تابعی از شرایط فرایندی بودند. نمونه‌های دارای لاستیک بازیافتی در دماها و برش‌های بالاتر، پخت بهتری داشته و ویژگی‌های مکانیکی مناسب‌تری داشتند. درصد مانایی فشار نمونه‌هایی که در سرعت ماریپیج و دمای بالاتر واولکانیده شده بودند، کمتر از سایر نمونه‌ها و نزدیک به نمونه مرجع بود.
- مقدار خزش آمیزه‌های حاوی EPDM واولکانیده در سرعت‌های ماریپیج بیشتر و دمای بالاتر، کمتر بود.

لاستیک مشاهده می‌شود. نتایج آزمون خزش در واقع نتایج به‌دست آمده از سایر آزمایش‌ها را تأیید می‌کند. در گستره دما و سرعت ماریپیج انتخابی در این پژوهش، افزایش دما و دور، هر دو بر بهبود واولکانش تأثیر گذارند، ولی تأثیر دما چشمگیرتر است.



شکل ۱۱ نمودار خزش نمونه‌های ۵ و ۸ و ۱۱ و ۱۲ با زمان

نتیجه‌گیری

- با افزایش دور ماریپیج و دمای سیلندر، شاخص تورم و درصد

مراجع

- [۱] بخشنده، غلامرضا؛ پروین، علی؛ مجله صنعت لاستیک ایران، شماره ۴۲، ۳۳-۲۴، ۱۳۸۵
- [۲] رضانی، الهه؛ "بازیافت لاستیک و استفاده از مواد بازیافتی"، انتشارات شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک، صفحه 67-27، 1391.
- [3] Lee, T.; Millns, W.; U. S. Patent 4049588, 1997.
- [4] Klingensmith, W.; Rubber World 203, 16-21, 1991.
- [5] Myhre, M.; MacKillop, D. A.; Rubber Chemistry and Technology 75, 429-474, 2002.
- [6] Leyden, J. J.; Rubber World 203, 28-29, 1991.
- [7] Nicholas, P.; Rubber Chemistry and Technology 55, 1493-1499, 1992.
- [8] Martiznes, D. F.; U. S. Patent 5304576, 1994.
- [9] Banbury, F. H.; Comes, D. A.; Chmuck, C. S.; U. S. Patent 2461192, 1999.
- [10] Mouri, M.; Okamoto, H.; Matsushita, M.; Honda, H.; Owaki, M.; International Polymer Science and Technology 27, 23-28, 2002.
- [11] Maridass, B.; Gupta, B. R.; Polymer Testing 23, 377-385, 2004.
- [۱۲] کرابی، محمد؛ محمدیان، سمیه؛ مجله صنعت لاستیک ایران، شماره ۵۹، ۱۴۷-۱۴۳، ۱۳۸۹.
- [13] Murgic, Z.; Jelencic, J.; Bravar, M.; Marovic, M.; Journal of Applied Polymer Science

- 65, 991-999, 1997.
- [14] Hergenrother, W. L., Hilton, A. S., Rubber chemistry and Technology 76, 832-845, 2013.
- [15] Baldwin, F. P.; Verstrate, G., Rubber chemistry and Technology 45, 709-881, 2012.
- [16] Sutanto, P.; Picchioni, F.; Janssen, L.P.B.M.; Dijkhuis, K.A.J.; Dierkes, W.K.; Noordermeer, J.W.M.; Journal of Applied Polymer Science 102, 5948-5957, 2006.
- [17] مطیعی، فرشته، ملک زاده، مرسته؛ نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی، شماره ۸، ۳۲-۲۵، ۱۳۹۳
- [18] Sutanto, P.; Picchioni, F., Janssen, M.; Journal of Applied Polymer Science 102, 5028-5038, 2006.
- [19] Mouri, M.; Okamoto, H.; Matsushita, M.; Honda, H.; Nakashima, K.; International