بررسی اثر نانو ذرات اکسید روی (ZnO) بر رفتار پیرشدگی حرارتی لاستیک نیتریل بوتادین (NBR)

*لیلا هارون آبادی[۱] ، مهسا ناجی پور[۱] ، علی دشتی [۲]

[۱]دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

[۲] استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

در این پژوهش، لاستیک نیتریل بوتادین (NBR) با مقادیر مختلفی از نانو ذرات اکسید روی و اکسید روی متداول پخت شد. سپس نمونه های ولکانیده به مدت یک هفته در دمای $100\ ^0C$ در آون دارای سیستم گردش هوا تحت پیر شدگی حرارتی قرار گرفتند. به منظور بررسی اثر نانو ذرات اکسید روی بر رفتار پیر شدگی حرارتی، خواص مکانیکی از جمله ازدیاد طول تا نقطه شکست، مدول، استحکام کشش و خواص فیزیکی-شیمیایی از قبیل دانسیته اتصالات عرضی، قبل و بعد از پیر شدگی حرارتی برای نمونه های ولکانیده با نانو ذرات اکسید روی و اکسید روی متداول اندازه گیری شد. نتایج نشان داد که به طور کلی برای همه نمونه های ولکانیده پس از پیر شدگی حرارتی مدول و دانسیته اتصالات عرضی افزایش و ازدیاد طول تا نقطه شکست کاهش یافت. استحکام کشش نیز پس از رسیدن به یک مقدار بیشینه، روند کاهشی از خود نشان داد. اندازه گیری های کمی نشان داد که میانگین تغییرات ازدیاد طول تا نقطه شکست، مدول، دانسیته اتصالات عرضی و استحکام کشش پس از پیرشدگی حرارتی برای نمونه های دارای نانو ذرات اکسید روی و اکسید روی متداول به ترتیب ۳۱% و ۴۲%، ۵۵% و ۴۸%، ۲۳% و ۱۷%، ۲/۶% و ۹/۶% می باشد. به دلیل افت کم تر ازدیاد طول در نقطه شکست و استحکام کشش و افزایش بیشتر مدول و دانسیته اتصالات عرضی، استفاده از نانو ذرات باعث بهبود خواص NBR بعد از پیرشدگی حرارتی شد.

کلمات کلیدی

لاستیک نیتریل بوتادین، پیرشدگی حرارتی، نانو ذرات اکسید روی، دانسیته اتصالات عرضی.

* dashti@um.ac.ir

۱- مقدمه

قطعات الاستومری معمولا در معرض محیط هایی مانند گاز طبیعی، میعانات گازی، سیالات مختلف و شرایط عملیاتی از قبیل دما و فشار بالا قرار می گیرند. در نتیجه تخریب و پیرشدگی الاستومرها می تواند در اثر عوامل مختلف محیطی و شرایط عملیاتی ایجاد شود. پیرشدگی حرارتی از متداول ترین عوامل موثر بر طول عمر قطعات لاستیکی است که فرآیند قابل توجهی می باشد. در بین الاستومرهای مورد استفاده در صنعت نفت و گاز NBR به دلیل خواص مکانیکی مطلوب و مقاومت بالا در محیط های روغنی کاربردهای گسترده ای دارد. اما به دلیل وجود ساختارهای غیر اشباع (C=C) مستعد پیرشدگی حرارتی است [۳-۱]. مطالعات زیادی در زمینه بررسی اثر پیرشدگی حرارتی بر روی خواص الاستومر NBR ولکانیده با اکسید روی متداول صورت گرفته است [۶-۴]. اما امروزه توسعه ی نانو پرکننده ها به رویکردی جذاب برای دستیابی به خواص مطلوب تبدیل شده است. پرکننده های مختلفی در مقیاس نانو از قبیل مونت موریلونیت[1]، سیلیس، کلسیم کربنات، اکسید آلومینیوم، اکسید تیتانیوم وغیره به منظور بهبود خواص مکانیکی و حرارتی پلیمرها از جمله چقرمگی، سختی و مقاومت حرارتی تا کنون گزارش شده است [۷]. استفاده از نانو ذرات اکسید روی به عنوان یکی از بهترین نانو پرکننده های غیرآلی به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی خاص از قبیل پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، ثابت دی الکتریک پایین، فعالیت کاتالیستی بالا مورد توجه قرار گرفته است. از طرفی به دلیل پراکندگی بهتر در ماتریس پلیمری و سطح فعال بالاتر، با کاهش مصرف اکسید روی مسئله زیست محیطی و کاهش هزینه های اقتصادی در صنعت لاستیک پوشش داده می شود [۸].

نتایج پژوهش Sahoo و همکارانش در سال ۲۰۰۷ نشان داد که استفاده از نانو ذرات اکسید روی به جای اکسید روی متداول مقاومت حرارتی الاستومر NR را افزایش می دهد و پایداری حرارتی را بهبود می بخشد [۹]. در کار Wacharawichanant و همکارانش تاثیر اندازه ذرات اکسید روی بر مورفولوژی، خواص مکانیکی و حرارتی نانو کامپوزیت POM/ZnO مورد مطالعه قرار گرفت [۷]. آنالیز وزنی حرارتی (TGA) نشان داد که با افزایش مقدار نانو ذرات اکسید روی دمای تخریب حرارتی و پایداری حرارتی این نانو کامپوزیت افزایش یافت. همچنین اثر نانو ذرات اکسید روی به عنوان فعال کننده پخت روی رفتار تخریب حرارتی، خواص مکانیکی و دینامیکی آمیزه ی EPDM توسط کلایی و همکارانش مطالعه شد [۱۰]. نتایج این مطالعه نشان داد که استفاده از نانو ذرات اکسید روی به جای اکسید روی متداول عملکرد نهایی و پایداری حرارتی الاستومر EPDM را به طور قابل توجهی بهبود می بخشد. در پژوهشی دیگر افزودن نانو ذرات اکسید روی به لاستیک طبیعی تا حد زیادی توانست مقدار استفاده از اکسید روی را کاهش دهد تا جایی که استفاده از ۰/۸ phr نانو ذرات اکسید روی در مقایسه با ۵ phr اکسید روی، خواص مکانیکی و قابلیت ضد پیرشدگی برابر یا بیشتری را به لاستیک طبیعی ولکانیده داد [۱۱].

طبق مطالعات صورت گرفته تاکنون اثر نانو ذرات اکسید روی بر رفتار پیرشدگی حرارتی الاستومر NBR بررسی نشده است و از آنجا که پیرشدگی حرارتی نقش مهمی در تعیین خواص و طول عمر قطعات لاستیکی دارد ارائه راهکاری برای بهبود خواص بعد از پیرشدگی حرارتی مسئله حائز اهمیتی است. به همین دلیل در کار حاضر تاثیر نانو ذرات اکسید روی بر رفتار پیرشدگی حرارتی الاستومر NBR مورد بررسی قرار گرفت.

[1] Montmorillonit

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد، فرمولاسیون و آمیزه سازی

مواد مورد استفاده در این مطالعه، لاستیک نیتریل بوتادین (NBR, 35L, Kumho Co)، دوده N330 با متوسط اندازه ذرات ۳۱ nm (شرکت کربن پارس، ساوه، ایران)، گوگرد (America Struktol Co)، نانو ذرات اکسید روی (US Nano material)، اکسید روی متداول (پارس شیمی،ایران) و سایر مواد از جمله CBS، TMTD، IPPD و اسید استئاریک از نوع متداول می باشند. کلیه مواد مطابق با فرمولاسیون جدول ۱ توسط غلتک آزمایشگاهی منطبق با استاندارد ASTM D3182-89 مخلوط شدند. سپس آمیزه ها توسط پرس هیدرولیک (سنتام، ایران) در فشار ۱۵۰ بار و دمای ^{0}C ۱۶۰ در زمان بهینه (t_{90}) به دست آمده توسط رئومتر دیسک چرخان (MDR[1])، پخت شدند. کلیه دستگاه ها در محل آزمایشگاه تحقیقاتی آزمون های قطعات پلیمری دانشگاه فردوسی مشهد می باشند.

جدول ۱: فرمولاسیون آمیزه NBR در پژوهش حاضر، مقادیر برحسب phr.

شماره آمیزه / اجزاء	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰
NBR	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
دوده	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰
گوگرد	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱
روغن	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵
CBS	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵
TMTD	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵
اسید استئاریک	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱
IPPD	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱
Nano-ZnO	۱	۲	۳	۴	۵	۰	۰	۰	۰	۰
CRG-ZnO	۰	۰	۰	۰	۰	۱	۲	۳	۴	۵

۲-۲- آزمون ها

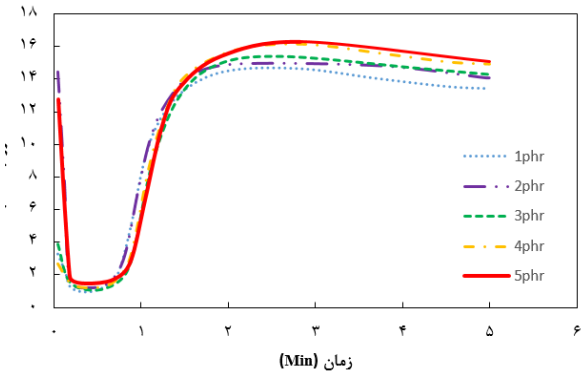
از رئومتر MDR (سنتام، ایران) برای تعیین رفتار پخت آمیزه های تهیه شده از الاستومر NBR استفاده شد. آزمون کشش برای تعیین ازدیاد طول تا نقطه شکست، مدول و استحکام کشش برای نمونه های ولکانیده توسط دستگاه کشش ۲ تن (سنتام، ایران، STM20) مطابق با استاندارد ASTM D412 به دست آمد. دانسیته اتصالات عرضی توسط استاندارد ASTM D6814 اندازه گیری شد. به این منظور نمونه های ولکانیده به مدت سه روز در حلال تولوئن غوطه ور شدند و سپس به مدت ۲۰ ساعت در آون حرارتی تحت دمای ^{0}C ۷۰ خشک شدند و در نهایت مقادیر دانسیته توسط رابطه فلوری-رینر به دست آمد. همچنین، آزمون پیر شدگی حرارتی طبق استاندارد ASTM D573 در دمای ^{0}C ۱۰۰ انجام شد. نمونه ها به مدت ۷۲

[1] Moving Die Rheometer (MDR)

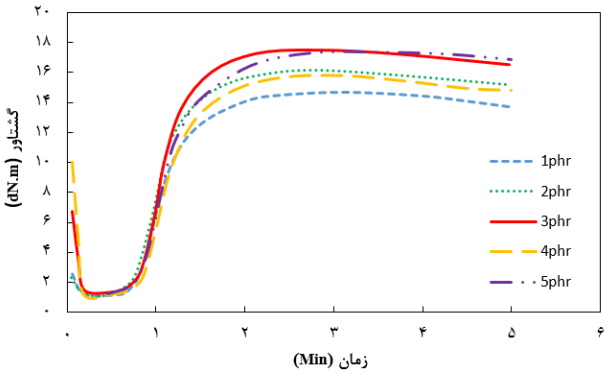
ساعت در داخل آون دارای سیستم گردش هوا و سپس به مدت ۲۴ ساعت به منظور انـدازه گیـری خـواص مربوطـه در دمـای محیط قرار داده شدند.

۳- بحث و نتایج

شکل های ۱ و ۲ گشتاور نمونه های پخت شده با اکسید روی متداول (CRG-ZnO[1]) و نانو ذرات اکسید روی را نشان می دهند. برای نمونه های ولکانیده با CRG-ZnO با افزایش مقدار اکسید روی از ۱ به phr ۵ گشتاور افزایش یافته و در phr ۵ به بیشینه مقدار خود می رسد. در آمیزه های دارای نانو ذرات اکسید روی از ۱ تا phr ۳ گشتاور افزایش و سپس کاهش یافت. این کاهش به دلیل اندازه بسیار ریز نانو ذرات،کلوخه شدن و توزیع نامطلوب آن ها در ماتریس پلیمری در مقایسه با مقادیر کم تر نانو ذرات، قابل توجیه می باشد. از طرفی با توجه به نتایج نمودارها، گشتاور همه نمونه های ولکانیده با نانو ذرات اکسید روی در مقایسه با آمیزه های دارای CRG-ZnO بیشتر می باشد به این دلیل که نانو ذرات اکسید روی پراکندگی و توزیع بهتری در ماتریس پلیمری دارند و اتصالات عرضی بیشتر و گشتاور بالاتری را در آمیزه های NBR ایجاد می کنند.



شکل ۱: گشتاور نمونه های ولکانیده با CRG-ZnO قبل و بعد از پیر شدگی حرارتی.

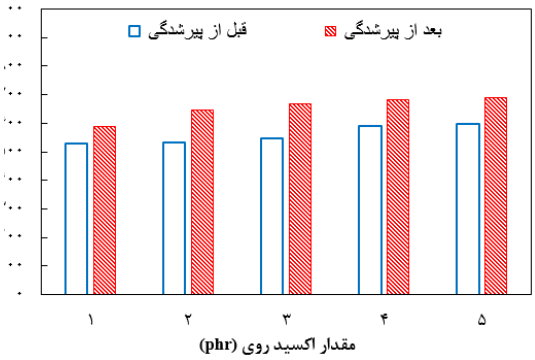


شکل ۲: گشتاور نمونه های ولکانیده با نانو ذرات اکسید روی قبل و بعد از پیر شدگی حرارتی.

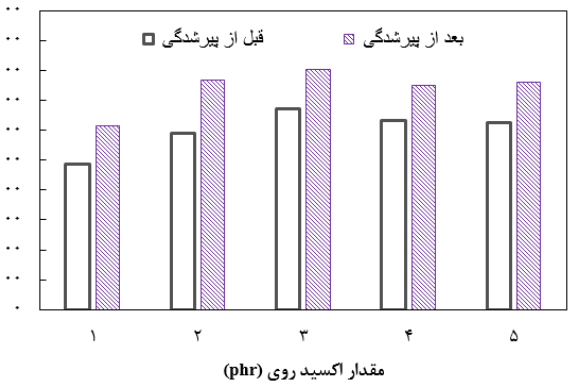
مطابق شکل های ۳ و ۴، پیرشدگی حرارتی باعث ایجاد اتصالات عرضـی جدیـد در لاسـتیک نیتریـل شـده و دانسـیته اتصالات عرضی در همه مقادیر آمیزه های ولکانیده با CRG-ZnO و نانو ذرات اکسید روی افزایش یافته است. به دلیـل وجـود پیوندهای غیر اشباع در ساختار شیمیایی NBR، پیوندهای C=C در اثر اکسیژن موجود در هوا و حرارت شکسته مـی شـوند و رادیکال های آزاد را جهت انجام واکنش های اکسیداسیونی فراهم می کنند. از طرفی دمای بالا زمینه ساز گسسـتگی اتصـالات گوگردی ضعیف پلی سولفیدی و تبدیل آن ها به اتصالات کوتاه تر و قوی مونو و دی سولفیدی مـی شـود. پـس در پیرشـدگی حرارتی الاستومر NBR رقابتی بین تشکیل اتصالات عرضی جدید و گسستگی اتصالات موجود در شبکه پلیمری به وجـود مـی آید که در نهایت تشکیل اتصالات عرضی جدید غالب شده و دانسیته اتصالات عرضی بـالا مـی رود. در مقایسـه ی آمیـزه هـای ولکانیده با نانو ذرات اکسید روی و CRG-ZnO، نانو ذرات اکسید روی به دلیل پراکندگی بهتر و سطح ویژه بالاتر، گوگردهـای بیش تری را در فرآیند پخت فعال کرده و اتصالات عرضی بیش تری را قبل و بعد از پیرشدگی حرارتی در آمیـزه NBR ایجـاد

[1] Conventional Rubber Grade (CRG)

می کنند به طوری که میانگین افزایش اتصالات عرضی نمونه هـای دارای CRG-ZnO بعـد از پیرشـدگی حرارتـی ۱۷/۴۱٪ و نمونه های دارای نانو ذرات اکسید روی ۲۳/۱۶ ٪ می باشد که استفاده از نانو ذرات اکسید روی ۶٪ دانسیته اتصالات عرضـی را در شرایط یکسان پیرشدگی حرارتی افزایش داده است.

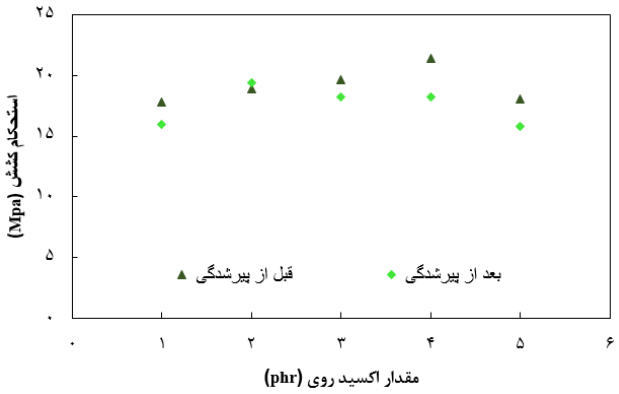


شکل ۳: دانسیته اتصالات عرضی نمونه های ولکانیده با CRG-ZnO قبل و بعد از پیر شدگی حرارتی.

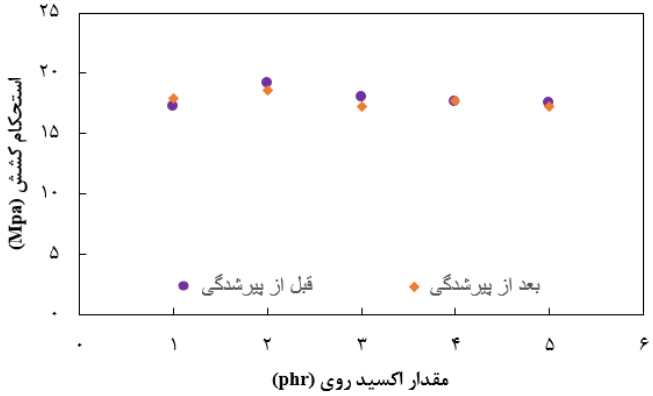


شکل ۴: دانسیته اتصالات عرضی نمونه های ولکانیده با نانو ذرات اکسید روی قبل و بعد از پیر شدگی حرارتی.

تغییرات استحکام کشش بعد از پیرشدگی حرارتی برای نمونه های ولکانیده با CRG-ZnO و نانو ذرات اکسید روی به ترتیب در شکل ۵ و ۶ نشان داده شده است. به طور کلی با افزایش مقدار اکسید روی به عنوان فعال کننده گوگرد اتصالات عرضی افزایش یافته و به دنبال آن استحکام کشش نیز افزایش می یابد. از طرفی با افزایش بیش از حد دانسیته اتصالات عرضی جرم مولی متوسط بین دو نقطه متصل شده مجاور در شبکه پلیمری افزایش یافته و تمرکز تنش به وجود آمده باعث کاهش استحکام کشش می شود، پس استحکام کشش بعد از رسیدن به یک مقدار بیشینه کاهش می یابد [۱]. در اثر فرآیند پیرشدگی حرارتی عوامل پخت باقی مانده و گوگرد پخت نشده حین ولکانش، پخت شده و دانسیته اتصالات عرضی بالاتر می رود به همین دلیل پیرشدگی حرارتی باعث افت استحکام کشش می شود. میانگین افت استحکام کشش در نمونه های دارای نانو ذرات اکسید روی و اکسید روی متداول به ترتیب ۲/۶ ٪ و ۹/۶ ٪ می باشد که استفاده از نانو ذرات اکسید روی حدود ۷ ٪ افت استحکام کشش را طی فرآیند پیرشدگی حرارتی کمتر کرده است.

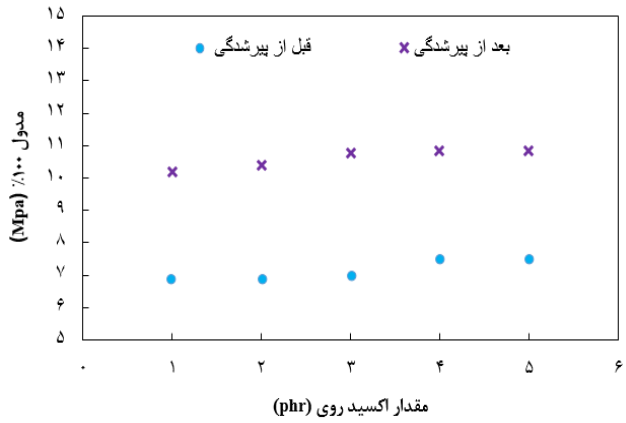


شکل ۵: استحکام کشش نمونه های ولکانیده با CRG-ZnO قبل و بعد از پیر شدگی حرارتی.

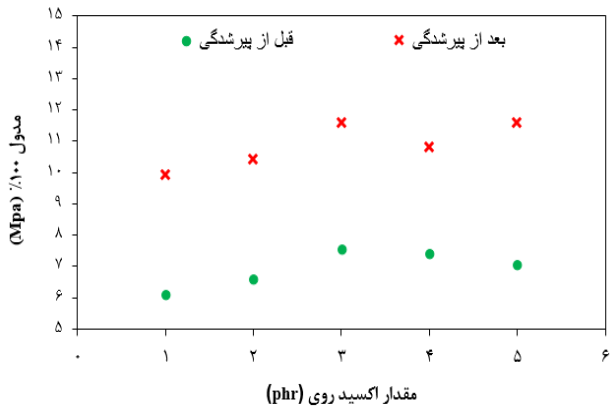


شکل ۶: استحکام کشش نمونه های ولکانیده با نانو ذرات اکسید روی قبل و بعد از پیر شدگی حرارتی.

شکل های ۷ و ۸ به ترتیب تغییرات مدول را پس از پیر شدگی حرارتی برای نمونه های ولکانیده با CRG-ZnO و نانو ذرات اکسید روی نشان می دهند. به دنبال افزایش دانسیته اتصالات عرضی پس از پیر شدگی حرارتی آمیزه های NBR سخت تر شده و مدول برای همه نمونه های ولکانیده با CRG-ZnO و نانو ذرات اکسید روی افزایش می یابد. این تغییرات برای نمونه های ولکانیده با CRG-ZnO، ۴۸٪/۲۵ و برای نمونه های ولکانیده با نانو ذرات اکسید روی ۵۵/۲۲ ٪ می باشد.



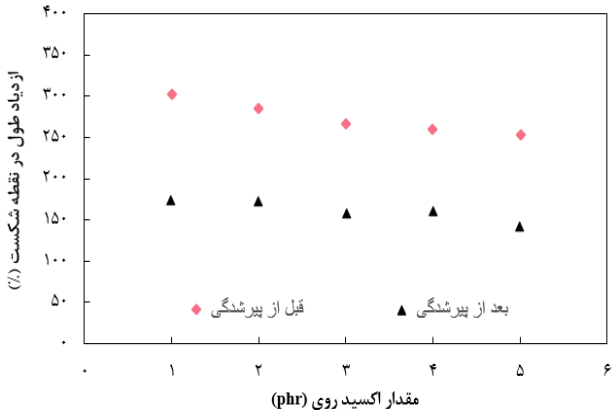
شکل ۷: مدول نمونه های ولکانیده با CRG-ZnO قبل و بعد از پیر شدگی حرارتی.



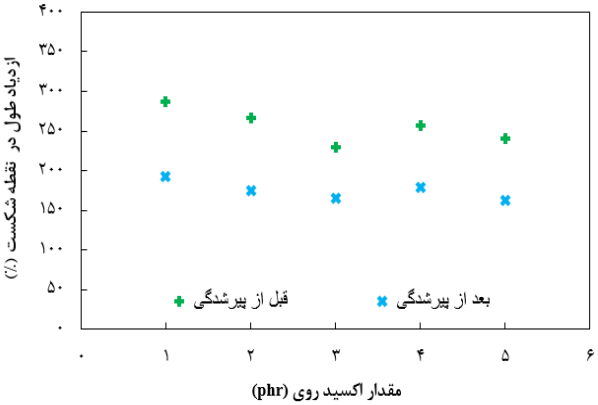
شکل ۸: مدول نمونه های ولکانیده با نانو ذرات اکسید روی قبل و بعد از پیرشدگی حرارتی.

شکل های ۹ و ۱۰ کاهش پیوسته ازدیاد طول در نقطه شکست را برای نمونه های ولکانیده با CRG-ZnO و نانو ذرات اکسید روی پس از پیرشدگی حرارتی به مدت یک هفته در دمای $۱۰۰^{0}C$ نشان می دهند. به طور کلی در پیرشدگی حرارتی به دلیل افزایش دانسیته اتصالات عرضی و مدول قابلیت کشش، انعطاف پذیری و ازدیاد طول در نقطه شکست الاستومر NBR

کاهش می یابد. میانگین کاهش ازدیاد طول تا نقطه شکست برای آمیزه های دارای نانو ذرات اکسید روی و CRG-ZnO به ترتیب ۳۱/۷۰ ٪ و ۴۲/۰۲ ٪ محاسبه شده است.



شکل ۹: ازدیاد طول در نقطه شکست نمونه های ولکانیده با CRG-ZnO قبل و بعد از پیر شدگی حرارتی.



شکل ۱۰ : ازدیاد طول در نقطه شکست نمونه های ولکانیده با نانو ذرات اکسید روی قبل و بعد از پیر شدگی حرارتی.

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، اثر نانو ذرات اکسید روی بر پیرشدگی حرارتی لاستیک نیتریل ولکانیده با نانو ذرات اکسید روی و CRG-ZnO مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور خواص مکانیکی و فیزیکی-شیمیایی نمونه های ولکانیده از جمله ازدیاد طول تا نقطه شکست، استحکام کشش، مدول و دانسیته اتصالات عرضی قبل و بعد از پیر شدگی حرارتی اندازه گیری شد. برای تمامی نمونه های ولکانیده پس از پیر شدگی حرارتی مدول و دانسیته اتصالات عرضی افزایش، استحکام کشش پس از رسیدن به یک مقدار بیشینه کاهش و ازدیاد طول به طور پیوسته کاهش یافت. طبق نتایج به دست آمده، تغییرات مدول و دانسیته اتصالات عرضی برای نمونه های ولکانیده با نانو ذرات اکسید روی بیشتر از نمونه های ولکانیده با CRG-ZnO بود. همچنین افت استحکام کشش و ازدیاد طول تا نقطه شکست برای این نمونه ها کمتر بود. که این تغییرات می توانند ناشی از اندازه کوچک نانو ذرات اکسید روی، توزیع و برهم کنش بهتر این ذرات با ماتریس لاستیک باشد که منجر به فعال شدن بیشتر گوگردهای پخت نشده در طی فرآیند پیرشدگی حرارتی می شود. به طور کلی، استفاده از نانو ذرات اکسید روی نسبت به نمونه های ولکانیده با CRG-ZnO منجر به بهبود خواص الاستومر NBR پس از پیرشدگی حرارتی می شود.

۵- مراجع

[1] Liu J., Li X., and Zhang P., Investigation of Aging Behaviour and Mechanism of Nitrile-Butadiene Rubber (NBR) in the Accelerated Thermal Aging Environment, *J. Polymer Testing*, 2016, 54: 59-66.
[2] Yahya Y.R., Azura A., and Ahmad Z., Effect of Curing Systems on Thermal Degradation Behaviour of Natural Rubber (SMR CV 60)", *J. Physical Science*, 2011, 22: 1-14.
[3] Scully C., *The Effect of Hydrocarbon Exposure and Temperature on the Behaviour of Elastomeric Seals*, MSc Thesis, University of Cape Town, 2013.
[4] Zhao J., Yang R., Iervolino R., and Barbera S., Investigation of Crosslinking in the Thermooxidative Aging of Nitrile–Butadiene Rubber, *J. Applied Polymer Science*, 2015, 132.

[5] Choi S., Kim J.C ., Lifetime Prediction and Thermal Aging Behaviors of SBR and NBR Composites Using Crosslink Density Changes, *J. Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18: 1166-1170.

[6] Hakkarainen M., Albertsson A.C., and Karlsson S., Migration and Emission of Plasticizer and Its Degradation Products During Thermal Aging of Nitrile Rubber, *J. Polymer Analysis and Characterization*, 2003, 8: 279-293.

[7] Wacharawichanant S., Thongyai S., Phutthaphan A., Eiamsam-ang C., Effect of particle sizes of zinc oxide on mechanical, thermal and morphological properties of polyoxymethylene/zinc oxide nanocomposites. *Polymer Testing*, 2008**,** *27* (8): 971-976.

[8] Vatansever N., Polat Ş., Effect of zinc oxide type on ageing properties of Styrene Butadiene Rubber compounds. *Materials & Design* 2010**,** *31* (3): 1533-1539 .

[9] Sahoo S., Maiti M., Ganguly A., Jacob George J., Bhowmick A. K., Effect of zinc oxide nanoparticles as cure activator on the properties of natural rubber and nitrile rubber. *Journal of applied polymer science*, 2007. 105(4): 2407-2415.

[10] Kalaee M., Akhlaghi S., Mazinani S., Sharif A., Jarestani Y. C., Mortezaei M., Effect of ZnO nanoparticles on kinetics of thermal degradation and final properties of ethylene–propylene–diene rubber systems. *Journal of thermal analysis and calorimetry* 2011**,** *110* (3): 1407-1414.

[11] Li L., Liu L., In Effect of High-Dispersed Nano-ZnO on the Properties of Vulcanized Natural Rubber, *Materials Science Forum, Trans Tech Publ*, 2010, 367-373.

Investigation of Effect of Zinc Oxide nanoparticles on Thermal Aging Behaviour of Nitrile Butadiene Rubber (NBR)

Leila Haroonabadi[1], Mahsa Najipoor,[2]Ali Dashti[3]*

[1]Department of chemical engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Iran, E-mail: l.h.chemical.e@gmail.com
[2]Department of chemical engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Iran, E-mail:Mahsa.najipoor@stu.um.ac.ir
[3*]Department of chemical engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Iran, E-mail: dashti@um.ac.ir

Abstract

In this research, nitrile butadiene rubber (NBR) with varying amount of conventional grade ZnO and ZnO nanoparticles were cured. Then, the vulcanized samples were thermally aged for a week at 100 ^{0}C in an air circulating oven. In order to investigate the effect of ZnO nanoparticles on thermal aging behavior, the mechanical properties such as elongation at break, modulus, tensile strength and physico-chemical properties as crosslink density before and after thermal aging for samples of cured by ZnO nanoparticles and conventional grade ZnO were measured. The results showed that after thermal aging, generally for all vulcanized samples modulus and crosslink density increased and elongation at break decreased. Tensile strength after reaching a maximum value, decreased. Quantitative measurements indicated that the average changes of elongation at break, modulus, crosslink density and tensile strength after thermal aging for samples containing ZnO nanoparticles and conventional grade ZnO were 31% and 42%, 55% and 48%, 23% and 17%, 6.2% and 6.9% respectively. Due to lower loss of elongation at break and tensile strength and further increase of crosslink density and modulus, the use of ZnO nanoparticles improve the properties of NBR after thermal aging.

Keywords:
Nitrile butadiene rubber (NBR), Thermal aging, Nanoparticle, Zinc oxide (ZnO), Crosslink density.