اولین کنفرانس ملی
فرآیندهای گاز و پتروشیمی

بسمه تعالی

گواهی ارائه

بدین وسیله گواهی می شود مقاله با عنوان

تاثیر نانو ذرات اکسید روی بر دانسیته اتصالات عرضی الاستومر NBR

توسط نویسندگان

مهسا ناجی پور، لیلا هارون آبادی و علی دشتی

در اولین کنفرانس ملی فرآیندهای گاز و پتروشیمی (اردیبهشت ماه ۱۳۹۶) در دانشگاه بجنورد ارائه شد.

دکتر ابوالفضل محمدی
دبیر علمی کنفرانس

دکتر احمد محقر
رئیس کنفرانس

1 St GPP
National Conference on Gas and Petrochemical Processes

۱۳-۱۴ اردیبهشت ۹۶- دانشگاه بجنورد

دفتر دبیرخانه: بجنورد، کیلومتر ٤ جاده اسفراین، دانشگاه بجنورد، کتابخانه مرکزی
تلفن و فاکس: ۳۶-۰۵۸ ۳۲۲ ۱۱۳۵
سایت کنفرانس: www.gppconf.ir

دانشگاه بجنورد

تاثیر نانو ذرات اکسید روی بر دانسیته اتصالات عرضی الاستومر NBR

مهسا ناجی پور[۱] ، لیلا هارون آبادی[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، اثر نانو ذرات اکسید روی به عنوان عامل فعال کننده در پخت گوگردی بر روی دانسیته اتصالات عرضی الاستومر نیتریل بوتادین (NBR) مورد بررسی قرار گرفت. آمیزه های NBR با مقادیر مختلف از نانو ذرات اکسید روی و اکسید روی متداول تهیه گردید و سپس رفتار پخت، خواص فیزیکی-شیمیایی و مکانیکی نمونه های ولکانیده از جمله ازدیاد طول تا نقطه شکست، سختی و دانسیته اتصالات عرضی برای هر دو نوع از آمیزه ها اندازه گیری شد. نتایج حاصله نشان داد که با افزایش مقدار نانو ذرات اکسید روی از ۱ به ۳phr، دانسیته اتصالات عرضی افزایش و پس از آن کاهش یافت. اما در نمونه های حاوی ذرات اکسید روی متداول از مقدار ۱ تا ۵ phr روند افزایشی داشت. همچنین، اختلاف گشتاور و سختی نمونه های دارای نانو ذرات اکسید روی بیشتر و ازدیاد طول تا نقطه شکست کمتر از نمونه های دارای اکسید روی متداول بود. نتایج حاصله نشان داد استفاده از نانو ذرات اکسید روی، خواص مکانیکی و فیزیکی-شیمیایی را به علت اندازه ذرات کوچکتر، سطح موثر بالاتر و پراکندگی بهتر در ماتریس لاستیک بهبود می بخشد. بعلاوه، مقدار اکسید روی در فرمولاسیون آمیزه های NBR کاهش یافت که موضوع مهمی از نظر الزامات محیط زیستی می باشد.

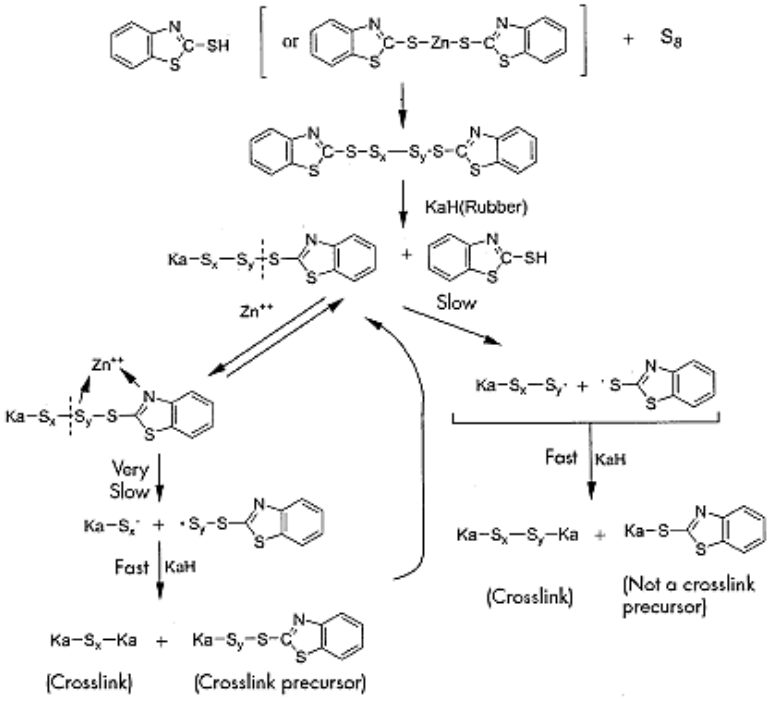
کلمات کلیدی

دانسیته اتصالات عرضی، لاستیک نیتریل بوتادین، نانو ذرات، اکسید روي.

* dashti@um.ac.ir

۱- مقدمه

به طور کلی، اتصالات عرضی در آمیزه های تهیه شده از لاستیک نیتریل بوتادین (NBR) توسط پخت گوگردی ایجاد می شوند. این نوع پخت، اتصالات عرضی متفاوت از جمله مونو، دی و پلی سولفیدی ایجاد می کند. نوع اتصالات عرضی و درجه آنها خواص فیزیکی لاستیک ولکانیده از جمله: سختی، مدول، استحکام کشش، جهندگی، ازدیاد طول تا نقطه شکست و سایر خواص الاستومر را تعیین می کند[۱]. اکسید روی (ZnO) یکی از مهمترین مواد در فرآیند آمیزه سازی لاستیک می باشد که به منظور فعال کردن شتاب دهنده ها برای ایجاد اتصالات عرضی، افزایش سرعت پخت و بهبود خواص فیزیکی استفاده می شود [۲]. این ماده یک فعال کننده غیر آلی است که با شتاب دهنده ترکیب شده و کمپلکس واسطه ای ایجاد می کند که این ماده واسط، گوگرد موجود در آمیزه را فعال کرده و آماده فرآیند پخت می کند [۳]. شکل ۱ شماتیکی از واکنش پخت با ZnO و شتاب دهنده را نشان می دهد.



شکل ۱: مکانیسم پخت با شتاب دهنده MBT و فعال کننده ZnO [٤]

به طور معمول phr ۵-۸ اکسید روي معمولي در phr ۱۰۰ لاستیک جهت پخت مورد استفاده قرار مي گيرد[۵]. با توجه به اثرات مضر زيست محيطي ZnO ، اتحاديه اروپا بيان كرده است كه كاربرد اين ماده در صنايع لاستيک بايد به طرز چشمگيري كاهش يابد و مقدار آن كنترل شود[۱]. لذا، مطالعاتی در زمینه کاهش مقدار اکسید روی در طی فرآیند آمیزه سازی صورت گرفته است[۵و۶]. کاهش مقدار استفاده از اکسید روی منجر به کاهش هزینه های اقتصادی در توليدات لاستيک و كاهش آلودگي هاي زيست محيطي ناشي از حضور اكسيد روي در طبيعت مي شود. يكي از راه هاي كاهش مقدار استفاده از اكسيد روي در صنعت لاستيک، استفاده از نانو ذرات اكسيد روي مي باشد[۹-۷]. نانو ذرات اکسید روی کاربردهای بسیار گسترده ای از جمله: صنعت سرامیک، داروسازی، کشاورزی، پارچه بافی و منسوجات، الکترونیک، رنگ، کاربردهای فتوکاتالیستی و صنایع لاستیکی دارد [۱۰].

درسال ۲۰۰۷ ساهو و همکارانش [۷]، اثر استفاده از نانو ذرات اکسید روی با اندازه ذرات ۳۰-۷۰ nm را به عنوان فعال کننده بر روی لاستیک طبیعی (NR) و لاستیک نیتریل بوتادین (NBR) مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که ذرات اکسید روی به دلیل کاهش اندازه و افزایش مساحت سطح، به طور موثر با شتاب دهنده ترکیب شده و به راحتی درون ماتریس لاستیک توزیع می شوند که این امر منجر به بهبود استحکام کشش، افزایش مدول و بیشینه گشتاور برای NR و NBR می شود. اما ازدیاد طول تا نقطه شکست تغییر محسوسی پیدا نمی کند و تقریبا ثابت باقی می ماند. همچنین مقاومت در برابر تخریب حرارتی NR، نشان دهنده پایداری حرارتی NR در هنگام استفاده از نانو ذرات اکسید روی می باشد. حامد و همکارانش [۱۱]، رفتار پخت لاستیک نیتریل بوتادین کربوکسیله شده (XNBR) و استایرن بوتادین کربوکسیله شده (XSBR) حاوی ذرات اکسید روی با مساحت سطح ویژه مختلف را در دمای ۱۶۰ ^{o}C مورد بررسی قرار دادند. مشاهده شد برای الاستومر XNBR هرچقدر مساحت سطح ویژه ذرات اکسید روی افزایش یابد، به دلیل برهم کنش بهتر بین الاستومر و ذرات اکسید روی، اتصالات عرضی سریعتر و زمان پخت کوتاهتر می شود. به طوری که برای نمونه های دارای ذرات با سطح ویژه ۳۵ m^2/gr، ۳/۵ و ۰/۵ به ترتیب، زمان پخت ۱۰ دقیقه، ۱ ساعت و ۱۰ ساعت به طول انجامید. در مقابل برای الاستومر XSBR، زمان پخت، وابستگی کمتری به مساحت سطح ویژه اکسید روی داشت و برای کلیه ذرات با سطح ویژه های مختلف پس از ۳۰ دقیقه پخت به طور کامل صورت گرفت. در سال ۲۰۱۳ پانمپیلی و توماس [۹]، در ابتدا نانو ذرات اکسید روی را با اندازه ذرات ۲۰-۹۰ nm و مساحت سطح ویژه ۹/۵٦ m^2/gr سنتز نمودند و سپس در آمیزه سازي لاستیک طبیعي (NR) استفاده کردند. طبق نتایج در مقایسه با مقدار بهینه ۵ phr ذرات اکسید روی به عنوان فعال کننده در پخت NR با اندازه میکرو، مقدار نانو ذرات اکسید روی ۰/۵ phr می باشد.

از آن جا که اتصالات عرضی نقش مهمی در تعیین کیفیت و خواص لاستیک ولکانیده دارد و تا کنون اثر نانو ذرات اکسید روی بر خاصیت مهم دانسیته اتصالات عرضی الاستومر NBR مورد بررسی قرار نگرفته است. لذا، در پژوهش حاضر تاثیر نانو ذرات اکسید روی بر روی دانسیته اتصالات عرضی، خواص مکانیکی و فیزیکی الاستومر NBR مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و فرمولاسیون

لاستیک نیتریل بوتادین (NBR, ۳۵□ □□□,Kumho) با مقدار ۱۰۰ phr، دوده N330 با مساحت سطحی ۷۸ m^2/gr و متوسط اندازه ذرات ۳۱ nm (شرکت کربن پارس،ساوه،ایران) مقدار ۵۰ phr، اسید استئاریک و IPPD به مقدار ۱ phr، گوگرد (America Struktol co,) با مقدار ۱ phr، روغن DOP مقدار ۵ phr، شتاب دهنده ثانویه TMTD مقدار ۰/۵ phr، شتاب دهنده اولیه CBS به مقدار ۱/۵phr و مقادیر نانو ذرات اکسید روی با اندازه ذرات ۱۰-۳۰ nm (US Nano material, America) و اکسید روی متداول با خلوص ۹۹% (پارس شیمی، ایران) مطابق با جدول ۱ توسط غلتک آزمایشگاهی منطبق با استاندارد ASTM D3182-89 مخلوط شدند. همچنین تولوئن صنعتی (شرکت ایران شیمی) جهت تست دانسیته اتصالات عرضی خریداری شد. پخت آمیزه ها توسط پرس هیدرولیک(شرکت سنتام،ایران) تحت دمای ۱۶۰ ^{o}C و فشار ۱۵۰ بار به مدت ۵ دقیقه صورت گرفت. کلیه دستگاه ها شامل غلتک، پرس، رئومتر پخت و تجهیزات اندازه گیری خصوصیات فیزیکی-شیمیایی و مکانیکی لاستیک در محل آزمایشگاه تحقیقاتی آزمون های قطعات پلیمری دانشگاه فردوسی مشهد می باشد.

جدول ۱: فرمولاسیون آمیزه هاي NBR در مطالعه حاضر، مقادیر بر حسب phr

شماره آمیزه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰

Nano ZnO	۱	۲	۳	۴	۵	۰	۰	۰	۰	۰
Conventional ZnO	۰	۰	۰	۰	۰	۱	۲	۳	۴	۵

۲-۲- آزمون ها

رفتار پخت آميزهاي NBR، توسط رئومتر MDR (شركت سنتام، ايران) بررسي شد. نمودار تنش- كرنش، ازدياد طول تا نقطه شكست براي ۳ تا ۵ آزمونه دمبلي شكل، به ازاي هر نمونه لاستيک ولكانيده، با دستگاه كشش ۲ تن (سنتام،ايران) طبق استاندارد ASTM D412 به دست آمدند. آزمون سختي نمونه ها، در دماي محيط طبق استاندارد ASTM D2240 توسط دستگاه سختي سنج shore A (شركت سنتام، ايران) صورت گرفت. به منظور اندازه گيري دانسيته اتصالات عرضي از حلال تولوئن استفاده شد به اين صورت كه نمونه هاي ولكانيده به مدت سه روز طبق استاندارد ASTM D6814 در دماي محيط در حلال تولوئن غوطه ور شده و سپس در آون حرارتي تحت دماي ^{o}C ۱۰۰ خشک شدند. مقادير دانسيته توسط رابطه فلوري-رينر مطابق زير محاسبه شدند [۱۲] :

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

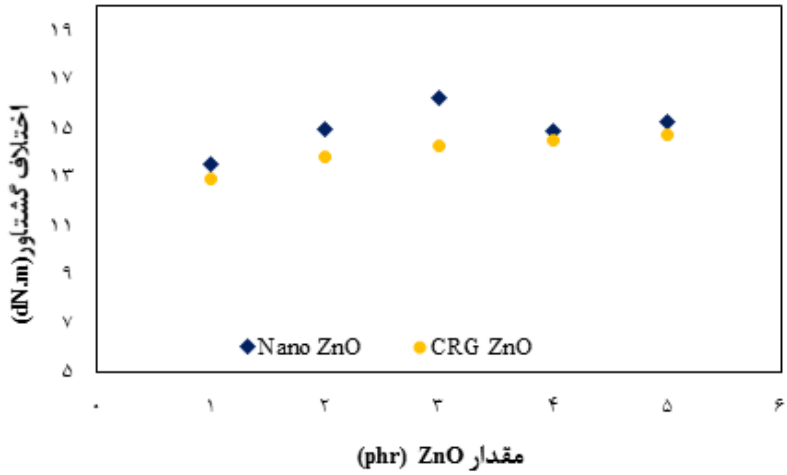
كه در آن ν دانسيته اتصالات عرضي، χ_1 پارمتر برهم كنش پليمر- حلال، V_s حجم مولكولي حلال و V_r كسر حجمي لاستيک در ژل غوطه ور شده مي باشد كه توسط رابطه زير به دست مي آيد :

$$V_r = \frac{\text{Weight of dry rubber}/\text{Density of dry rubber}}{\frac{\text{Weight of dry rubber}}{\text{Density of dry rubber}} + \frac{\text{Weight of solvent absorbed by sample}}{\text{Density of solvent}}} \quad (2)$$

۳- بحث و نتايج

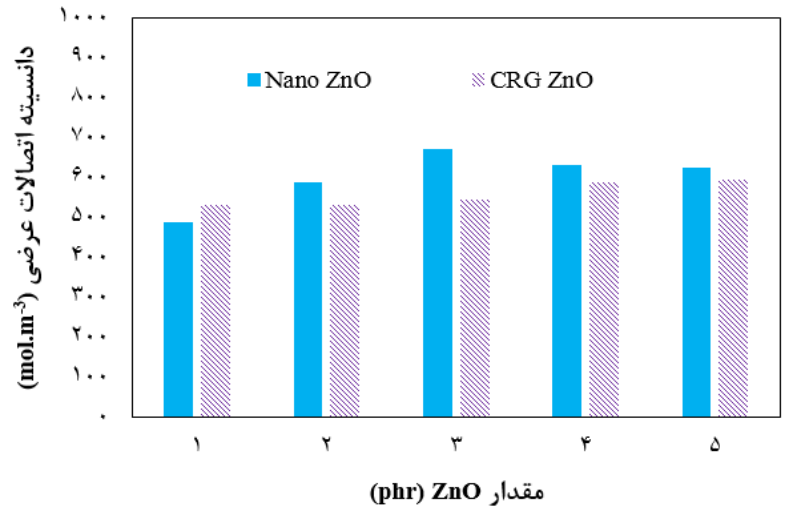
شكل ۲ اختلاف گشتاور ($\Delta M = M_h - M_l$) آميزه هاي داراي نانو ذرات اكسيد روي و اكسيد روي متداول (CRG[1]ZnO) را نشان مي دهد. در آميزه هاي داراي CRG-ZnO با افزايش مقدار اكسيد روي از ۱ به ۵ phr، اختلاف گشتاور روند صعودي را از خود نشان داد و در آميزه هاي شامل نانو ذرات اكسيد روي با افزايش مقدار نانو ذرات از ۱ به ۳ phr اختلاف گشتاور افزايش و سپس كاهش يافت. طبق نتايج حاصله بالاترين مقدار اختلاف گشتاور در آميزه هاي داراي CRG-ZnO و نانو ذرات اكسيد روي به ترتيب در ۵ phr (۱۴/۷۳ dN.m) و ۳ phr (۱۶/۲۵dN.m) مشاهده شد. در مقايسه با آميزه هاي داراي CRG-ZnO، با استفاده از نانو ذرات اكسيد روي بيشينه اختلاف گشتاور ۹/۳۵٪ افزايش يافت. با توجه به شكل، بالاتر بودن اختلاف گشتاور در همه نمونه هاي داراي نانو ذرات اكسيد روي نسبت به CRG-ZnO مشهود است كه اين امر نشان دهنده ي ايجاد اتصالات عرضي بيشتر هنگام استفاده از نانو ذرات اكسيد روي مي باشد.

[1] Conventional Rubber Grade (CRG)



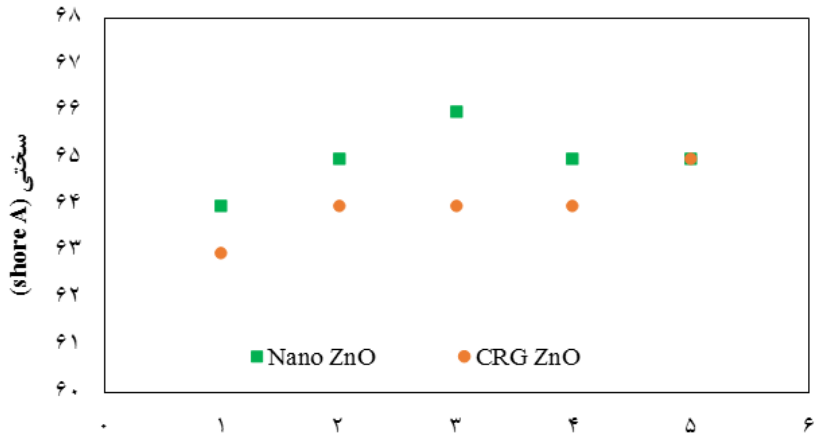
شكل ۲: اختلاف گشتاور براي مقادير مختلف نانو ذرات اكسيد روي و اكسيد روي متداول (CRG-ZnO) در آميزه NBR

مطابق شكل ۳، به طور كلي دانسيته اتصالات عرضي نمونه هاي داراي نانو ذرات اكسيد روي بالاتر از نمونه هاي داراي CRG-ZnO مي باشد كه اين امر به دليل كاهش اندازه ذرات اكسيد روي و بر هم كنش بهتر بين نانو ذرات اكسيد روي و ماتريس لاستيک است كه موجب مي شود اكسيد روي به خوبي نقش خود را به عنوان فعال كننده گوگرد ايفا كرده و در نتيجه اتصالات عرضي بيشتري تشكيل شود. با افزايش مقدار نانو ذرات اكسيد روي از ۱ به ۳ phr دانسيته اتصالات عرضي افزايش مي يابد و به مقدار بيشينه (۶۲۶ $mol.m^{-3}$) مي رسد و پس از آن روند كاهشي دارد كه اين كاهش به دليل بسيار كوچک بودن اندازه ذرات اكسيد روي و قابليت كلوخه شدن ذرات ريز، مي تواند قابل توجيه باشد. در مقابل براي نمونه هاي داراي CRG-ZnO با افزايش مقدار اكسيد روي از ۱ به ۵ phr، دانسيته اتصالات عرضي به طور يكنواخت افزايش مي يابد به طوري كه در ۵ phr به مقدار بيشينه خود (۵۹۵ $mol.m^{-3}$) مي رسد. در نتيجه، با استفاده از ۳ phr نانو ذرات اكسيد روي مي توان به دانسيته اتصالات عرضي بالاتري نسبت به ۵ phr CRG-ZnO دست يافت.



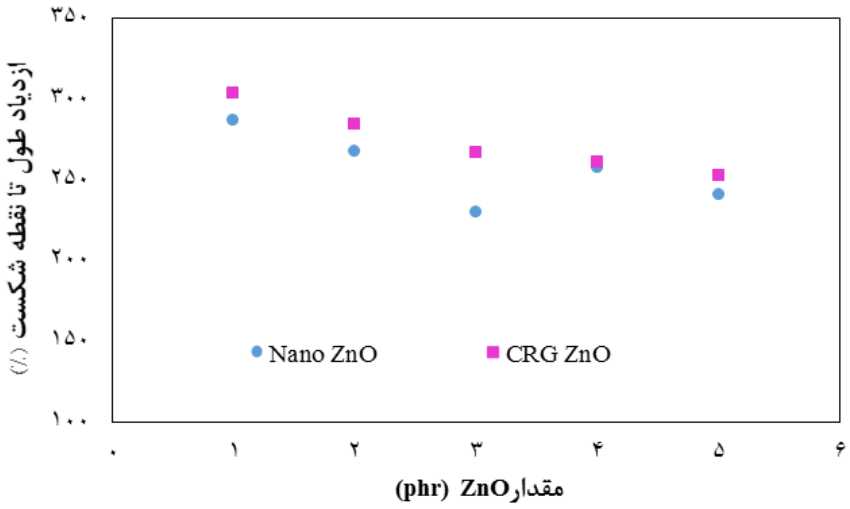
شكل ۳ :دانسيته اتصالات عرضي براي مقادير مختلف نانو ذرات اكسيد روي و اكسيد روي متداول (CRG-ZnO) در آميزه NBR

شکل ٤، سختي نمونه هاي داراي مقادير مختلف از نانو ذرات اکسيد روي و CRG-ZnO را نشان مي دهد. نمونه هاي داراي نانو ذرات اکسيد روي به دليل اتصالات عرضي بيشتر، سخت تر از نمونه هاي داراي CRG-ZnO مي باشند به طوري که بيشينه سختي در ۳ phr نانو ذرات اکسيد روي با مقدار ٦٦ shore A مشاهده شد.



شکل ٤: سختي براي مقادير مختلف نانو ذرات اکسيد روي و اکسيد روي متداول (CRG-ZnO) در آميزه NBR

مطابق شکل ٥، با توجه به افزايش دانسيته اتصالات عرضي و سختي نمونه هاي داراي نانو ذرات اکسيد روي، حرکت زنجيره هاي پليمري براي اين نمونه ها سخت تر شده در نتيجه قابليت کشش براي اين نمونه ها کاهش يافته و ازدياد طول کمتري نسبت به نمونه هاي داراي CRG-ZnO دارند. به طور کلي بهبود خواص مکانيکي و فيزيکي-شيميايي براي الاستومر NBR در هنگام استفاده از نانو ذرات اکسيد روي مي تواند توسط افزايش دانسيته اتصالات عرضي، توزيع بهتر و افزايش برهم کنش ميان ذرات اکسيد روي و ماتريس لاستيک به خاطر کاهش اندازه و افزايش مساحت سطح بيان شود.



شکل ٥: ازدياد طول تا نقطه شکست براي مقادير مختلف نانو ذرات اکسيد روي و

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش اثر نانو ذرات اکسید روی بر روی دانسیته اتصالات عرضی الاستومر NBR مورد بررسی قرار گرفت. نمونه ها با مقادیر مختلفی از نانو ذرات اکسید روی و اکسید روی متداول تهیه شدند. سپس دانسیته اتصالات عرضی، سختی، ازدیاد طول تا نقطه شکست و مشخصات پخت برای این نمونه ها اندازه گیری شد. نتایج نشان داد که با استفاده از نانو ذرات اکسید روی به علت کاهش اندازه ذرات و افزایش نسبت سطح به حجم، اکسید روی به خوبی با شتاب دهنده ترکیب شده و گوگرد را فعال می کند. به همین دلیل دانسیته اتصالات عرضی برای نمونه های دارای نانو ذرات اکسید روی بالاتر از نمونه های دارای اکسید روی متداول می باشد. اختلاف گشتاور و سختی نیز به علت افزایش دانستیه اتصالات عرضی برای نمونه های دارای نانو ذرات اکسید روی بیشتر و ازدیاد طول کمتر از نمونه های ولکانیده با اکسید روی متداول می باشد. طبق نتایج به دست آمده، با استفاده از ۳ phr نانو ذرات اکسید روی می توان به خواص مکانیکی و فیزیکی-شیمیایی بهتر از ۵ phr اکسید روی متداول دست یافت. مساله مهمی دیگری که از نظر الزامات محیط زیستی روز به روز اهمیت بیشتری یافته است، کاهش مواد مضر می باشد. نتایج پژوهش حاضر نشان داد با استفاده از نانوذرات اکسید روی، مقدار این ماده در فرمولاسیون آمیزه های NBR کاهش می یابد که موضوع جالب توجهی به حساب می آید. همچنین، با تولید نانوذرات اکسید روی به روش های سبز می توان در جهت کاهش مضرات محیط زیستی این ماده مهم در صنعت لاستیک گام برداشت.

مراجع

[1] Choi, S.-S. and E. Kim, A novel system for measurement of types and densities of sulfur crosslinks of a filled rubber vulcanizates, *Polymer Testing*, 2015. 42: p. 62-68.
[2] Standard Test Methods for Rubber Property, *zinc Oxide*, Annual Book of ASTM Standards volume information, D4295-89, 1999.
[3] Vergnaud, J.-M., Rosca, I.-D., *Rubber Curing and Properties*, CRC Press, 2008.
[4] Komatsu, T., Vulcanization accelerators. *International Polymer Science and Technology*, 2009. 36(7): p. T49.
[5] Heideman, G., Reduced zinc oxide levels in sulphur vulcanisation of rubber compounds: mechanistic aspects of the role of activators and multifunctional additives. 2004: Ph.D. Thesis, University of Twente.
[6] Henning, S.K., Reduced zinc loading: using zinc monomethacrylate to activate accelerated sulfur vulcanization. Cray Valley USA: Cleveland, 2007.
[7] 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): p. 2407-2415.
[8] Lin, Y., Chen, Y., Zeng, Z., Zhu, J., Wei, Y., Li, F., Liu, L., Effect of ZnO nanoparticles doped graphene on static and dynamic mechanical properties of natural rubber composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015. 70: p. 35-44.
[9] Panampilly, B. and S. Thomas, Nano ZnO as cure activator and reinforcing filler in natural rubber. *Polymer Engineering & Science*, 2013. 53(6): p. 1337-1346.
[10] Kołodziejczak-Radzimska, A. and T. Jesionowski, Zinc oxide—from synthesis to application: a review. *Materials*, 2014. 7(4): p. 2833-2881.
[11] Hamed, G. and K.-C. Hua, Effect of ZnO particle size on the curing of carboxylated NBR and carboxylated SBR. *Rubber chemistry and technology*, 2004. 77(2): p. 214-226.

[12] Standard Test Method for Determination of Percent Devulcanization of Crumb Rubber Based on Crosslink Density1, Annual Book of ASTM Standards volume information, D6814-02, 2013.

Effect of Zinc Oxide nanoparticles on crosslink density of Nitrile Butadiene Rubber (NBR)

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

[1]Department of chemical engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Iran, E-mail: Mahsa.najipoor@stu.um.ac.ir

[2]Department of chemical engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Iran, E-mail: l.h.chemical.e@gmail.com

[3*]Department of chemical engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Iran, E-mail: dashti@um.ac.ir

Abstract

In this study, effect of zinc oxide nanoparticles as the activator agent in sulfur curing system on crosslink density of nitrile butadiene rubber (NBR) was investigated. The NBR compounds with different amounts of ZnO nanoparticles and conventional grade ZnO were prepared, and then the curing behavior, mechanical and physico-chemical properties of the vulcanized samples, such as elongation at break, hardness and crosslink density of both types of prepared compounds were measured. The results showed that by increasing Nano-ZnO content from 1 to 3 phr, the crosslink density increased and then decreased, however in the case of conventional grade ZnO from 1 to 5 phr crosslink density was increased. Furthermore, torque difference and hardness of Nano-ZnO samples were higher and elongation at break was lower than conventional grade ZnO ones. Obtained results indicated that use of ZnO nanoparticles improves physico-chemical and mechanical properties because of smaller particle size, effective surface area and higher dispersion in rubber matrix. In addition, the ZnO content was decreased in the formulation of NBR compounds which is important issue in terms of environment requirements.

Keywords:
Crosslink density, nitrile butadiene rubber, Nanoparticle, Zinc oxide (ZnO).