

# بررسی جایگزینی کامپوزیت اکسید روی نانو متخلخل (ZCF) به جای اکسید روی معمول در تایرسازی با صرفه اقتصادی

سلمان امام جمعه زاده<sup>1</sup>، یعقوب فرهنگ<sup>2</sup>، چنگیز جبرایلی پور<sup>3</sup>  
مدیر تکنولوژی مجتمع صنعتی آرتاویل تایر<sup>1</sup>، دکترای مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران<sup>2</sup>، رئیس ترکیب مواد و آزمایشگاههای مجتمع صنعتی آرتاویل تایر<sup>3</sup>  
محور مقاله: شیمی مواد اولیه نوین در راستای توسعه فن آوری  
عهده دار مکاتبات: سلمان امام جمعه زاده Peyman\_10173@yahoo.com

## چکیده:

اخیراً از مواد بر پایه نانوتکنولوژی برای بهبود خواص تایر استفاده شده است. در این پژوهش نیز کامپوزیت اکسید روی (ZCF) بر پایه نانو تکنولوژی سنتز شد و در آمیزه لاستیکی به جای اکسید روی معمولی مورد استفاده قرار گرفت. برای تعیین خواص کامپوزیت تست های ICP، BET و دانسیته بالک صورت گرفت نتایج نشان داد که این کامپوزیت به دلیل سطح ویژه بالا، حجم تخلخل بالا و قابلیت توزیع پذیری بسیار بالا در بهبود خواص کامپاند به عنوان فعال کننده موثر می باشد و علاوه بر افزایش سرعت پخت و کاهش زمان پخت باعث افزایش استحکام کششی، سختی و مدول در آمیزه های لاستیکی آزمایشی F1 و F2 شد.

**کلمات کلیدی:** اکسید روی، کامپوزیت، آمیزه لاستیکی، نانوتکنولوژی

**محور مقاله:** در این مقاله نانوکامپوزیت اکسید روی معرفی و مزیت های آن در آمیزه لاستیکی مورد بررسی قرار می گیرد.

## مقدمه:

مصارف زیاد اکسید روی مربوط به عایق بودن آن در مقابل جریان الکتریسیته و هدایت الکتریکی، ظرفیت حرارتی زیاد، خاصیت چسبندگی خوب، قدرت پوشش عالی، مقاومت کافی در مقابل اشعه مخصوصاً اشعه ماوراء بنفش و داشتن ثابت دی الکتریک متوسط آن است. اکسید روی در صنعت لاستیک سازی نقش شایانی داشته و یکی از معمول ترین فعال کننده ها است و سبب کاهش زمان پخت شده و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است و در ضمن فعال کنندگی مقاومت حرارتی را نیز افزایش می دهد. استفاده از مواد جدید جهت بهبود خواص تایر، در شرکت های بزرگ تایرسازی در حال انجام است. شرکت Lanxess شروع به تولید مواد با خواص جدید نموده است که اولین مشتریان آن، شرکت Toyo tire & Rubber می باشد. از جمله این مواد، مواد بر پایه نانوتکنولوژی، با خواص جهت دار، یا نانو لوله های کربنی و یا نانورس ها و بسیاری مواد کامپوزیتی می باشند که تمامی این مواد جدید، باعث بهبود خواص تایر شده است. برای مثال، شرکت مذکور ادعا نموده که با استفاده از 10٪ نانو سیلیکا و 3٪ نانو تیوب کربن، توانسته 600٪ استحکام کششی، 250٪ استحکام پارگی و 70٪ سختی را افزایش دهد.

اما در مورد خواص اکسید روی بعنوان عامل فعال کننده، خواص توزیع پذیری مناسب، مورفولوژی مناسب، سطح ویژه بالا که باعث فراهم آوردن امکان تماس بیشتر بین ذرات اتصال دهنده<sup>1</sup> و زنجیره های الاستومرها می شود. و در نتیجه فعالیت بیشتری برای بهبود ولکانیزاسیون از خود نشان خواهد داد. هدف از این مقاله، بررسی محصولی جدید با هزینه پایینتر (حدود 30 درصد) جهت جایگزینی اکسید روی معمولی می باشد که از تکنولوژی نانو استفاده شده و کامپوزیت اکسید روی می باشد و مجموعه خواص ذکر شده را در بر گرفته است.

## بخش تجربی:

در این کار برای سنتز کامپوزیت اکسید روی، از مواد اولیه فلز روی و بوهمیت استفاده شده است و روش کار به این صورت است که مذاب فلز روی به جای قرار گرفتن تحت تاثیر اکسیژن در معرض ترکیب هوا و سولفور و بوهمیت قرار می گیرند، نتیجه حاصله کامپوزیت ZCF، با ترکیبی از اکسید روی-آلومینا - سولفور می باشد. پس از تهیه پودر مورد نظر، تست های خواص پودر شامل

<sup>1</sup> - crosslinks agent

BET, ICP و دانسیته بالک انجام گرفت و این پودر در تهیه آمیزه لاستیکی مورد استفاده قرار گرفت. این آمیزه ها در بنبوری 2.5 لیتری آزمایشگاه با PHR گزارش شده در جدول 1 تولید گردید.

جدول شماره 1: فرمولاسیون مربوط به تهیه آمیزه های لاستیکی

Ingradiant	F1(phr)	F2(phr)	F3(phr)	F4(phr)
SMR 20	65	65	65	65
SBR1502	35	35	35	35
Carbon N660	50	50	50	50
Aromatic Oil	10	10	10	10
ZnO	-	-	1.67	5
TMQ	1	1	1	1
Stearic Acid	3	3	3	3
SP 1068	2	2	2	2
MBS	1	1	1	1
MBTS	0.1	0.1	0.1	0.1
PVI	0.2	0.2	0.2	0.2
OT 20	3	3	3	3
ZCF	5	1.67	-	-

### نتایج و بحث:

جدول 2 نتایج حاصل از آنالیز تست های مربوط به تعیین خواص مواد برای اکسید روی معمولی و کامپوزیت ZCF را آورده است. با توجه به نتایج جدول 2 مشخص است که سطح ویژه در کامپوزیت ZCF شدیداً افزایش پیدا نموده و بیش از چهار برابر افزایش یافته است که به معنای افزایش واکنش پذیری این ماده می باشد. حضور ترکیب آلومینا در کامپوزیت باعث شده است که تا حدودی از خواص منت موری لونیت<sup>2</sup> (ترکیبی از  $SiO_2$  و  $Al_2O_3$ ) که دارای خواص جهت دار می باشد بهره داشته باشد. اما از طرفی حجم تخلخل های کامپوزیت بسیار بالا بوده و به معنای افزایش سطوح قابل تماس و در نتیجه افزایش سرعت ولکانیزاسیون میباشد، بهمین منظور و برای افزایش میزان سولفور قابل دسترس (سولفور بصورت مولکول های گاز توزیع شده و لذا از یکنواختی و ابعاد مولکولی در کامپوزیت برخوردار است) در کامپوزیت از سولفورهای مولکولی استفاده شده است تا ولکانیزاسیون افزایش یابد. لذا با توجه به افزایش خواص مورد نظر انتظار می رود که درصد خلوص پایینتر کامپوزیت ZCF، تاثیر بر فعالیت نداشته و همان خواص قبلی با قیمت پایین تر بدست آید.

جدول 2- مقایسه خواص کامپوزیت ZCF و اکسید روی معمولی

ماده	ZnO (%)	$Al_2O_3$ (%)	Sulfur (%)	Cu (ppm)	PbO (%)	BET ( $m^2/g$ )	Pore volume ( $cm^3/g$ )	Bulk density (kg/lit)
ZCF	91.2	4.6	4.7	10	0.18	23.1	0.176	1.14
ZnO	99.2	0.1	0.01	14	0.22	5.2	0.075	0.78

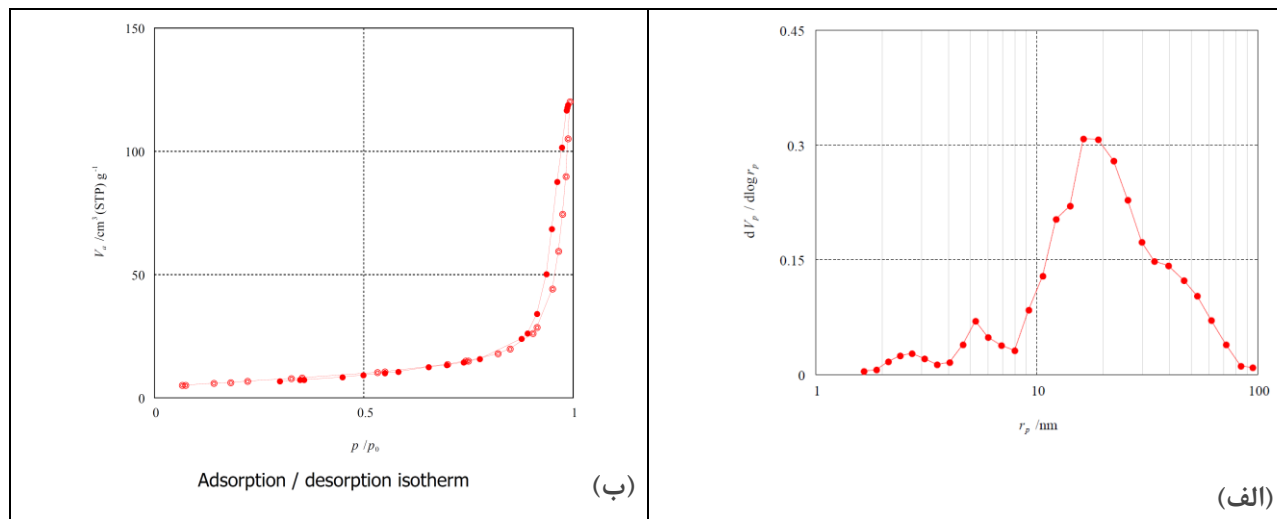
شکل های 1الف و 1ب به ترتیب توزیع اندازه تخلخل های پودر کامپوزیت ZCF و منحنی جذب-واجذب توسط گاز نیتروژن برای پودر کامپوزیتی را نشان می دهد. با توجه به توزیع اندازه تخلخل ها، تمامی تخلخل ها زیر 100 نانومتر بوده و از میانگین اندازه تخلخل 32 نانومتر برخوردار است. با توجه به توزیع تخلخل ها میتوان کامپوزیت مورد نظر را جزء مواد مزومتخلخل<sup>3</sup> به شمار آورد. منحنی جذب-واجذب گاز نیتروژن برای این پودر را می توان طبق دسته بندی استاندارد جزء گروه ایزوترم های نوع IV طبقه بندی کرد که نوعاً مربوط به مواد مزومتخلخل می باشند. بر طبق طبقه بندی<sup>4</sup> IUPAC، حلقه پسماند آن ها نیز از نوع H3 است. این نوع

<sup>2</sup> - Montmorillonite

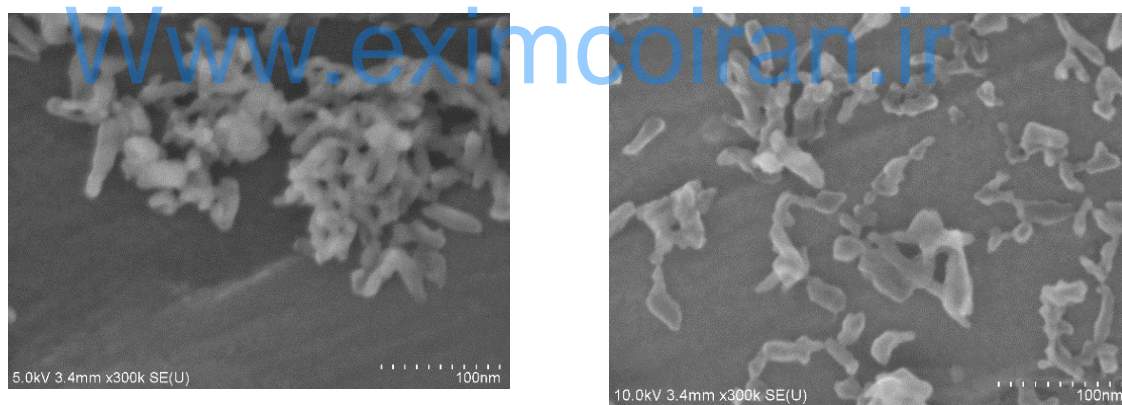
<sup>3</sup> - mesoporous

<sup>4</sup> - International Union of Pure and Applied Chemistry

حلقه پسماند معمولاً برای جامداتی که در آن‌ها ذرات به صورت شکافدار روی هم تجمع یافته‌اند (ذرات صفحه مانند یا صفحه‌دار) با اندازه و شکل‌های غیر یکنواخت مشاهده می‌گردد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر کامپوزیتی ZCF، در شکل 3 آورده شده است. با توجه به شکل مشخص است که پودرها نسبتاً حالت کرمی<sup>5</sup> شکل داشته و از خواصی جهت دار برخوردار هستند.



شکل 1: (الف) توزیع اندازه تخلخل های کامپوزیت ZCF (ب) منحنی جذب- و جذب گاز نیتروژن پودر کامپوزیتی ZCF



شکل 2- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) از پودرهای کامپوزیتی ZCF

داده های مربوط به نتایج تست های انجام شده بر روی آمیزه های لاستیکی در جدول 3 ارائه شده است. بر طبق نتایج این جدول، t5، ts2، t50، t90 در نمونه های F1 و F2 کمتر می باشند یعنی زمان پخت کاهش و سرعت واکنش ولکانیزاسیون در نمونه های حاوی ZCF افزایش یافته است. همچنین این نمونه ها ویسکوزیته مناسبی داشته و در صد پراکنش، سختی، مدول و استحکام کششی در نمونه های F1 و F2 نسبت به نمونه های F3 و F4 بیشتر می باشد که دلیل بر اثر بخشی ZCF در بهبود خواص آمیزه های لاستیکی می باشد.

جدول 3: داده های مربوط به نتایج تست های انجام شده بر روی آمیزه های لاستیکی

Item	F1	F2	F3	F4
ML1+4(130 °C)	26.2	29.9	25.9	28.9
t5(min)	18:35	17:21	17:55	20:30
ts2(min)	0.88	0.88	0.89	0.96
t50(min)	1.50	1.42	1.43	1.63
t90(min)	2.05	1.86	1.94	2.23
ML(KgF-cm)	4.50	5.26	4.41	5.19
MH(KgF-cm)	29.92	26.11	28.23	31.52
Dispersion	98	97.2	94.9	87.4
Hardness	59	56	55	54
Tensile (KgF/cm <sup>2</sup> )	197	196	190	182
Elongation	542	594	576	533
M300%(KgF/cm <sup>2</sup> )	89	82	81	81

#### نتیجه گیری و جمع بندی:

- داشتن دانسیته بالک بالا در کنار توزیع پذیری مناسب، سطح ویژه و حجم تخلخل بالای ZCF نسبت به ZnO باعث افزایش سرعت ولکانیزاسیون و کاهش زمان پخت و بهبود خواص آمیزه های لاستیکی می شود.
- استفاده از ZCF به عنوان فعال کننده جایگزین مناسبی برای ZnO بوده و علاوه بر بهبود خواص کامپاند نسبت به ZnO قیمت مناسبی داشته و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است.

#### مراجع:

- 1- G. Heideman, Rabin N. Datta, Jacques W. M “Activators in Accelerated Sulfur Vulcanization” Rubber Chemistry and Technology: July 2004, Vol. 77, No. 3, pp. 512-541.
- 2- M. Przybyszewska, M. Zaborski “The effect of zinc oxide nanoparticle morphology on activity in crosslinking of carboxylated nitrile elastomer” eXPRESS Polymer Letters Vol.3, No.9 (2009) 542–552.
- 3- D. Giftson Felix, G.SivaKumar “Nano particles in Automobile Tires” IOSR-JMCE, Volume 11, Issue 4 ,Ver. I (Jul- Aug. 2014), PP 07-11.
- 4- N. Vatansever, Ş. Polat “Effect of zinc oxide type on ageing properties of Styrene Butadiene Rubber compounds” Materials & Design, Volume 31, Issue 3, March 2010, Pages 1533-1539.
- 5- Gujel, A.A, Bandeira, M. Menti, C. “Evaluation of vulcanization nanoactivators with low zinc content: characterization of zinc oxides, cure, physico-mechanical properties, Zn<sup>2+</sup> release in water and cytotoxic effect of EPDM compositions” Polymer Engineering and Science, Volume 58, Issue 10, October 2018, Pages 1800-1809.
- 6- Ding, K.H, Wang, G.L, Zhang, M “Characterization of mechanical properties of epoxy resin reinforced with submicron-sized ZnO prepared via in situ synthesis method” Materials and Design, Volume 32, Issue 7, August 2011, Pages 3986-3991.
- 7- Rahman, M.M, Islam, M.S “Development of PLA/CS/ZnO nanocomposites and optimization its mechanical, thermal and water absorption properties” Polymer Testing, Volume 68, July 2018, Pages 302-308.
- 8- F.M.Helaly, S.H.El Sabbagh, O.S.El Kinawy “Effect of synthesized zinc stearate on the properties of natural rubber vulcanizates in the absence and presence of some fillers” Materials & Design ,Volume 32, Issue 5, May 2011, Pages 2835-2843.
- 9- KADLCAK, J., KURITKA, I., KONECNY, P., “The Effect of ZnO Modification on Rubber Compound Properties” Recent Researches in Geography, Geology, Energy, Environment and Biomedicine.
- 10- L. Pysklo, P. Pawlowski, “Influence of the zinc oxide level in rubber compounds on the amount of zinc leaching” KGK rubberpoint 59(6):328-331 · June 2006.
- 11- L. Pysklo, P. Pawlowski “Study on reduction of zinc oxide level in rubber compounds part I” Journal of Applied Sciences, Volume 10 (13): 1345-1348, 2010.
- 12-M. Bijarimi, H. Zulkafli , M. D.H. Beg “Mechanical Properties of Industrial Tyre Rubber Compounds” Journal of Applied Sciences, Volume 10 (13): 1345-1348, 2010