علمی- فنی

بررسی اثر کمپلکس سیلیکا و اکسیدروی در پخت کائوچو

Investigating the Effect of Silica Complex and Zinc Oxide on Rubber Curing

چکیده:

در این پژوهش اثر میزان پُرکننده‌ی سیلیکا بر روی اثر اکسیدروی در پخت و بررسی میزان جذب عنصر روی در حضور سیلیکاژل توسط دستگاه جذب اتمی بررسی‌شده‌است. بدین‌منظور آمیزه‌ها از مخلوط دو کائوچوی استایرن- بوتادین و بوتادی‌ان، به‌همراه سایر اجزای آمیزه‌کاری و مقدارهای گوناگون سیلیکا تهیه شدند. سپس با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون رئومتر و میزان جذب اکسیدروی در دستگاه جذب اتمی در حضور مقدارهای گوناگون سیلیکا، چهار آمیزه‌ی جدید تعریف شد که در آن‌ها مقدارهای گوناگون اکسیدروی مورداستفاده قرارگرفته است. آمیزه‌های یادشده تهیه و پس از آزمون‌های لازم، شامل آزمون‌های مکانیکی (استحکام کششی، درصد ازدیاد طول، سختی و سایش)، برای انجام آنالیز جذب اتمی در مخلوط حلال موردنظر به‌هم زده شدند. نتیجه‌های به‌دست‌آمده حاکی از آن است که بیشترین میزان جذب عنصر روی، در کمترین میزان سیلیکا اتفاق می‌افتد که علت این امر تشکیل کمپلکس پایدار بین روی و سیلیکاژل و جلوگیری از شرکت اکسیدروی در پخت است. همچنین با افزودن حلال فلوئوریک اسید برای حل کردن سیلیکاژل، افزایشی چشم‌گیر در جذب عنصر روی دیده شد. نتیجه‌های آنالیزهای گوناگونی چون آزمون گرانروی‌مونی، آزمون‌های کششی صفحه‌های لاستیکی، سختی، مقاومت سایشی و رئومتر نمونه‌ها نشان می‌دهند که با افزایش میزان سیلیکا، به‌دلیل جذب بیشتر اکسیدروی، پخت آهسته‌تر و میزان پیوندهای عرضی کمتری صورت پذیرفته است. در ادامه بررسی میزان جذب عنصر روی در دستگاه جذب اتمی، تأییدی بر جذب اکسیدروی توسط سیلیکا و ایجاد یک کمپلکس پایدار است.

واژه‌های کلیدی: پخت، کمپلکس اکسیدروی با سیلیکا، جذب اتمی، سیلیکا.

نوع مقاله: پژوهشی

آزاده انجم‌شعاع، فرحناز ابراهیمی، هاجر محمودی
کارشناس اداره‌ی پشتیبانی فرایندهای گروه صنعتی بارز

* عهده دار مکاتبات:
Azadeh_anjomshoa@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۹۶/۸/۱۰
تاریخ پذیرش: ۹۶/۹/۱۹

مقدمه

سیلیکا نام دیگر سیلیکون‌اکسیدهاست. سیلیکای بی‌شکل در انواع صنعتی گوناگونی ازجمله سیلیکا ژل، سیلیکای رسوبی، سیلیکای گازی و سیلیکای کلوئیدی وجود دارد. سیلیکاژل از واحدهای چهاروجهی دی‌اکسید سیلیسیم تشکیل‌شده است. این ماده یک ماده‌ی متخلخل است [۱ و ۲]. موردهای استفاده از سیلیکاژل، کاتالیزور، ماده‌ی خشک‌کن یا ماده‌ی جاذب در

جداسازی است [۳ تا ۵].

سیلیکاژل جاذب خوبی برای آب، الکل، فنول‌ها، آمین‌ها و... است که این کار را از راه پیوندهای هیدروژنی انجام می‌دهد. ظرفیت جذب‌کنندگی سیلیکاژل در دماهای پایین، بیشتر از آلومینا و زئولیت است؛ بااین‌وجود اگر میزان رطوبت کم باشد، نسبت به زئولیت خاصیت جذب‌کنندگی کمتری نشان می‌دهد. در مقابل احیای سیلیکاژل ساده‌تر است و با حرارت دادن آن تا دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس ممکن می‌شود؛ این درحالی‌ست که زئولیت باید تا حدود ۳۵۰ درجه سلسیوس حرارت داده شود. با توجه به این ویژگی‌های سلیکاژل در محیط‌های با دمای پایین، میزان فشار بخار آب متوسط و ظرفیت جذب‌کنندگی زیاد استفاده می‌شود [۶ و ۷].

در صنایع لاستیک‌سازی از سیلیکا به‌عنوان پُرکننده- تقویت‌کننده استفاده می‌شود. سطح سیلیکا دارای گروه‌های عاملی هیدروکسی و کربونیل است که فعالیت بالایی به آن می‌دهند و توانایی جذب عنصرهای فلزی همچون روی را دارند. بنابرهمین ویژگی، نمک‌های فلزهای استفاده‌شده در آمیزه در صنعت لاستیک، جذب سیلیکا شده و فعالیت خود را از دست می‌دهند [۸ تا ۱۰].

اکسیدروی به‌طورعمده در صنعت لاستیک‌سازی استفاده می‌شود. از ویژگی‌های بارز اکسیدروی در صنایع لاستیک می‌توان به ظرفیت حرارتی بالا، خاصیت چسبندگی خوب، قدرت پوشش عالی، مقاومت کافی در برابر اشعه- به‌ویژه اشعه‌ی ماورای‌بنفش- و داشتن ثابت دی‌الکتریک متوسط اشاره کرد. اکسیدروی در پخت لاستیک نقش شایانی داشته و یکی از معمول‌ترین فعال‌کننده‌هاست و سبب کاهش زمان پخت شده و ازنظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه است و در ضمنِ فعال‌کنندگی، مقاومت حرارتی را نیز افزایش می‌دهد [۱۱ و ۱۲].

سیستم پخت عبارت است از ولکانش کائوچو در حضور شتاب‌دهنده، گوگرد، اکسیدروی و یک اسید چرب که با شکستن حلقه‌ی مولکولی گوگرد S_8 آغازشده و با تشکیل یک کمپلکس "گوگرد- شتاب‌دهنده- اکسیدروی" ادامه پیدا می‌کند. این کمپلکس در موقعیت باند دوگانه‌ی کائوچو، با آن وارد واکنش شده و منجر به تشکیل یک کمپلکس "کائوچو- گوگرد- شتاب‌دهنده" می‌شود. این کمپلکس نیز به‌نوبه‌ی خود تجزیه‌شده و پیوند عرضی گوگردی ایجاد می‌کند [۱۳].

باید توجه داشت که شتاب‌دهنده به‌عنوان کاتالیزور عمل نمی‌کند، بلکه درواقع این مواد درعمل وارد واکنش شده و به مصرف می‌رسند.

در سال ۲۰۱۶ میلادی گزارشی برمبنای بررسی اثر حضور سیلیکا بر اکسیدروی ارائه شد [۱۳]. با توجه به این‌که حضور اکسیدروی در پخت لاستیک اهمیت بسزایی دارد، در این پژوهش نیز اثر سیلیکا بر روی حضور اکسیدروی در پخت و همچنین اندازه‌گیری میزان روی در حضور سیلیکاژل توسط جذب اتمی بررسی شده است.

بخش تجربی

فرمول‌بندی و تهیه‌ی آمیزه

فرمول‌بندی آمیزه‌ها در جدول‌های (۱) و (۲) ارائه‌شده است. آمیزه‌ها برحسب مقدار سیلیکای موجود در آن‌ها، با عنوان‌های Zn-G، Zn-F، Zn-E، SiO_2-D، SiO_2-C، SiO_2-B، SiO_2-A و Zn-H نام‌گذاری و هشت آمیزه‌ی لاستیکی طراحی و با اختلاط اولیه‌ی معمول در بنبوری و اختلاط تکمیلی آن روی غلتک تهیه شدند. همچنین میزان جذب این هشت آمیزه در دستگاه جذب اتمی بر اساس روش موجود در گروه صنعتی بارز، با استفاده از خاکستر آمیزه‌ها در مخلوط حلال‌های اسیدی اندازه‌گیری شد.

دستگاه‌ها و روش:

در این پژوهش تأثیر سیلیکا بر عملکرد اکسیدروی در پخت

بررسی‌شده است.

ویژگی‌های رئومتری نمونه‌ها با استفاده از رئومتر مدل (REOMETER ALPHA2000) ساخت شرکت Alpha، بر اساس استاندارد ASTM- D5289 در دمای ۱۶۰ درجه سلسیوس اندازه‌گیری شد.

آزمون اندازه‌گیری گرانروی‌مونی با دستگاه گران‌روی‌سنج مونی (MOONEY ALPHA2000) بر اساس استاندارد ASTM-D1646 انجام شد. برای آزمون‌های کششی، صفحه‌های لاستیکی با ضخامت ۲ mm، به‌وسیله‌ی پرس پخت تهیه و از آن‌ها نمونه‌هایی به‌شکل رینگ تهیه شد.

آزمون کشش بر اساس استاندارد ASTM- D412، با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی انجام شد و مقدارهای مدول و استحکام کششی نمونه‌ها به‌دست آمد. سختی نمونه‌ها با دستگاه سختی‌سنج مدل Shore A H04.3150، ساخت شرکت ZWICK، روی نمونه‌هایی به‌شکل قرص و بر اساس استاندارد DIN- 53505 اندازه‌گیری و مقاومت سایشی نمونه‌ها نیز بر اساس استاندارد ASTM- D2228، روی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه PICO Abrasion اندازه‌گیری شد.

آزمون جذب نمونه‌ها توسط دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی که شامل منبع اولیه‌ی تابش، یک طول‌موج‌گزین برای تولید تابش تک‌فام، یک وسیله برای افشاندن محلول به درون شعله و تولید بخار اتمی، آشکارساز و یک ابزار برای خواندن داده‌ها، بر اساس استاندارد موجود در گروه صنعتی بارز انجام شد.

جدول ۱- آمیزه‌های ساخته‌شده (قسمت به ازای صد قسمت کائوچو)

اجزای آمیزه‌کاری	نام آمیزه			
	SiO_2- A	SiO_2- B	SiO_2- C	SiO_2- D
کائوچوی مصنوعی	۸۰	۸۰	۸۰	۸۰
کائوچوی طبیعی	۲۰	۲۰	۲۰	۲۰
سیلیکا	۳۰	۴۰	۴۵	۵۰
دوده	۲۰	۲۰	۲۰	۲۰
Oil-TDAE	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استئاریک اسید	۴	۴	۴	۴
اکسید روی	۴	۴	۴	۴
DPG	۳	۳	۳	۳
X 50S	۱۴	۱۴	۱۴	۱۴
WAX	۲	۲	۲	۲
6PPD	۲	۲	۲	۲
TMQ	۲	۲	۲	۲
C.B.S	۲	۲	۲	۲
گوگرد	۳٫۵	۳٫۵	۳٫۵	۳٫۵
رزین	۱٫۵	۱٫۵	۱٫۵	۱٫۵
عامل کوپل‌کننده	۵	۵	۵	۵

جدول ۲- فرمول‌بندی آمیزه‌های ساخته‌شده
(قسمت به‌ازای صدقسمت کائوچو)

اجزای آمیزه کاری	نام آمیزه			
	Zn-E	Zn-F	Zn-G	Zn-H
کائوچوی مصنوعی	۸۰	۸۰	۸۰	۸۰
کائوچوی طبیعی	۲۰	۲۰	۲۰	۲۰
سیلیکا	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰
دوده	۲۰	۲۰	۲۰	۲۰
Oil- TDAE	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استئاریک‌اسید	۴	۴	۴	۴
اکسیدروی	۴	۳	۲	۱
DPG	۳	۳	۳	۳
X 50S	۱۴	۱۴	۱۴	۱۴
WAX	۲	۲	۲	۲
6PPD	۲	۲	۲	۲
TMQ	۲	۲	۲	۲
C.B.S	۲	۲	۲	۲
گوگرد	۳.۵	۳.۵	۳.۵	۳.۵
رزین	۱.۵	۱.۵	۱.۵	۱.۵
عامل کوپل‌کننده	۵	۵	۵	۵

غلظت‌های خوانده‌شده در دستگاه جذب اتمی بر اساس روش انجام‌شده در گروه صنعتی بارز در جدول‌های (۴) و (۵) نشان داده‌شده است.

جدول ۳- آزمون‌های مکانیکی آمیزه‌های ساخته‌شده

Resilience	HD (shore A)	Modulus	Elongation	Tensile	Rheometer 20@160	Mooney Viscosity	SPGR	Sample	No.
42	70	4.2	172	8.6	T90:9.5 MH:22.4	35	1.157	SiO_2-A	1
39	73	4.9	178	10.9	T90:9.4 MH:24.1	41	1.171	SiO_2-B	2
37	77	5.5	180	12.0	T90:9.3 MH:25.9	49	1.188	SiO_2-C	3
33	79	6	185	13.2	T90:9.3 MH:27.2	56	1.206	SiO_2-D	4
42	70	4.2	172	8.6	T90:9.5 MH:22.4	35	1.157	Zn-E	5
38	73	4.6	177	10.1	T90:9.1 MH:23.0	59	1.179	Zn-F	6
34	75	5.1	180	11.6	T90:8.9 MH:23.8	57	1.182	Zn-G	7
30	77	5.6	185	12.4	T90:8.7 MH:24.4	62	1.199	Zn-H	8

جدول ۴- میزان جذب روی در دستگاه جذب اتمی

Sample	Concentration (ppm)
SiO_2-A	311.656
SiO_2 -B	265.227
SiO_2-C	128.440
SiO_2- D	60.8198

جدول ۵- میزان جذب روی در دستگاه جذب اتمی

Sample	Concentration (ppm)
Zn-E	338.903
Zn-F	323.7021
Zn-G	316.516
Zn-H	300.054

نتیجه‌ها و بحث

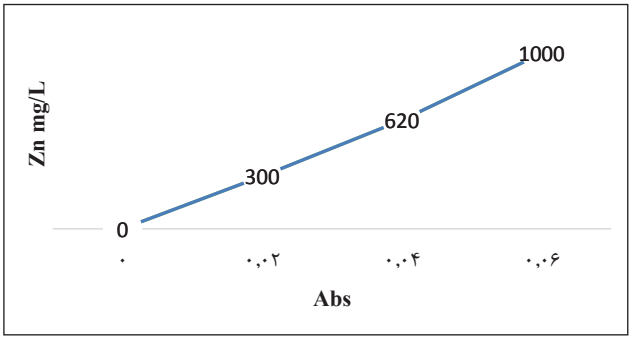
مقدار اکسیدروی، نقش بارز و مهمی در ویژگی‌های فیزیکی کائوچوی پخت‌شده بازی می‌کند که با نتیجه‌های آزمون‌های مکانیک همخوانی دارد. در این پژوهش نشان داده شده‌است که هرچه میزان اکسیدروی افزایش یابد، استحکام کششی محصول کاهش خواهد یافت، زیرا با افزایش میزان اکسیدروی، میزان جذب آن نیز افزایش می‌یابد. بررسی میزان جذب عنصر روی در دستگاه جذب اتمی، تأییدی بر جذب اکسید روی توسط سیلیکا بوده است.

همچنین برای تأیید بیشتر رابطه‌ی مستقیم افزایش جذب اکسید روی با افزایش مقدار آن، آزمون‌های مکانیکی کشش انجام و مقدارهای مدول و استحکام کششی، با افزایش میزان اکسیدروی در نمونه‌ها کاهش یافت (جدول ۳).

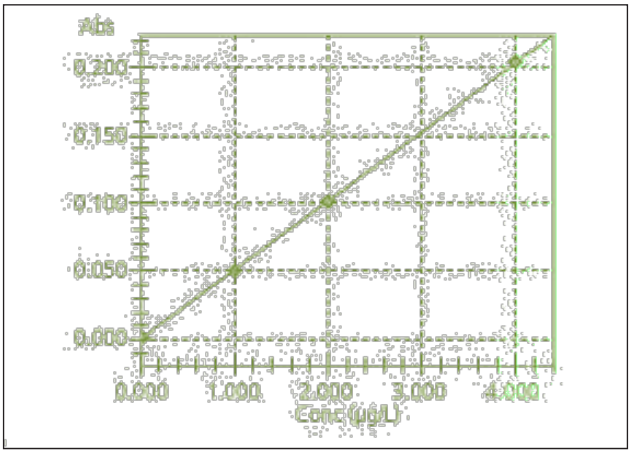
با توجه به اینکه رئومتر وسیله‌ای برای بررسی رفتار پخت یا ولکانش آمیزه‌ی لاستیکی‌ست، نتیجه‌های رئومتر نشان می‌دهند که با افزایش میزان سیلیکا به‌دلیل جذب بیشتر اکسیدروی، پخت آهسته‌تر صورت پذیرفته است.

در ادامه بررسی میزان جذب عنصر روی در دستگاه جذب اتمی، تأییدی بر جذب اکسیدروی توسط سیلیکا و ایجاد یک کمپلکس پایدار است.

با ترسیم منحنی کالیبراسیون برای نمونه‌های استاندارد و با غلظت‌های گوناگون (جذب دربرابر غلظت)، غلظت نمونه‌های مجهول با اندازه‌گیری جذب آن‌ها و استفاده از نمودار کالیبراسیون محاسبه‌شده است (شکل‌های ۱ و ۲).



شکل ۱



شکل ۲

نتیجه‌گیری

با توجه به اینکه حضور اکسیدروی در پخت اهمیت بسزایی دارد، این پژوهش بررسی اثر سیلیکا بر روی حضور اکسیدروی در پخت و همچنین اندازه‌گیری میزان روی در حضور سیلیکاژل توسط جذب اتمی را ارائه داده است. نتیجه‌های به‌دست‌آمده حاکی از آن است که بیشترین میزان جذب عنصر روی، در کم‌ترین میزان سیلیکا اتفاق می‌افتد که علت این امر تشکیل کمپلکس پایدار بین روی و سیلیکاژل و جلوگیری از شرکت اکسیدروی در پخت است IRM

مراجع

1. Rajeshkumar, S. Anilkumar, G. M. Ananthakumar, S. Warrier, K. G. K. Role of Drying Techniques on the Development of Porosity in Silica Gels, Journal of Porous Materials, 5, 59- 63, 1998.
2. Chowdhury, S. C. Haque, B. Z. & Gillespie, J. W. Molecular dynamics simulations of the structure and mechanical properties of Silica glass using ReaxFF, J Mater Sci, 51: 10139- 10159, 2016.
3. Polmanteer, K. E. Lentz, C. W. Reinforcement Studies- Effect of Silica Structure on Properties and Crosslink Density, Rubber Chemistry and Technology, 48, 1975.
4. Bruzzoniti, M. C. De Carlo, R. M. Rivoira, L. et al. Adsorption of Bentazone herbicide onto mesoporous Silica: application to environmental water purification, Environ Sci Pollute Res, 23, 5399- 5409, 2016.
5. Siregar, A. Sipahutar, I. Husnain, H. Wibowo, H. Sato, K. Wakatsuki, T. & Masunaga, T. Influence of Water Management and Silica Application on Rice Growth and Productivity in Central Java, Indonesia. Journal of Agricultural Science, 8 (12), 86- 99, 2016.
6. Han, K.; Zhao, Zh.; Xiang, Zh.; Wang, Ch. Zhang, J.; Yang, B. The sol- gel preparation of ZnO/Silica core- shell composites and hollow silica structure, Materials Letters, 61, 363- 368, 2007.
7. Yan Li, Bingyong Han, Shipeng Wen, Yonglai Lu, Haibo Yang, Liqun Zhang, Li Liu, Effect of the temperature on surface

modification of Silica and properties of modified Silica filled rubber composites, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 62, 52- 59, 2014.

8. Lin SH. Adsorption of disperse dye by various adsorbents. J Chem Tech Biotechnol 58(2), 107- 210, 1993.
9. TenBrinke, J. W.; Debnath, S. C.; Reuvekamp, L. A. E. M.; Noordermeer, J. W. M. Mechanistic aspects of the role of coupling agents in silica- rubber composites, Composites Science and Technology, 63, 1165- 1174, 2003.
10. Konstantin Hadjiivanov, Chapter Two- Identification and Characterization of Surface Hydroxyl Groups by Infrared Spectroscopy, Editor(s): Friederike C. Jentoft, Advances in Catalysis, Academic Press, 57, 99- 318, 2014.
11. Chen, J.; Teo, K. Ch. Determination of cadmium, Copper, Lead and Zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction, Analytica. Chimica. Acta. 450, 215- 222, 2001.
12. Berry, K. Liu, M. Chakraborty, K. N, Pullan; West, A. Sammon, Ch. Topham, P. D. Mechanism For Cross- Linking Polychloroprene With Ethylene Thiourea And Zinc Oxide. Rubber Chemistry and Technology, 88, 80- 97, 2015.
13. Maghami, S. Dierkes, W. K. Noordermeer, J. W. M. Functionalized SBRs In Silica- Reinforced Tire Tread Compounds: Evidence For Interactions Between Silica Filler And Zinc Oxide Rubber Chemistry and Technology, 89:4, 559- 572, 2016.

Investigating the Effect of Silica Complex and Zinc Oxide on Rubber Curing

A. Anjomshoa*, F. Ebrahimi and H. Mahmoudi

Expert at Barez industrial group

*Corresponding author Email: Azadeh_anjomshoa@yahoo.com

Recieved: November 2017, Accepted: December 2017

Abstract: In this paper we discuss the effect of silica filler content on zinc oxide in curing process and the amount of Zn absorbed in the presence of silica gel in atomic absorption spectroscopy instrument. For this purpose the compounds have been made up of the mixture of stearin-butadiene, butadiene rubbers and other components with different contents of silica. Considering the results from rehometer test and the amount of zinc oxide absorbed in atomic absorption spectroscopy instrument for different amounts of silica, 4 new compounds have been introduced containing different amounts of zinc oxide.

After doing some tests like mechanical tests (tensile strength, elongation, stiffness and Abrasion) the new compounds have been added to the solvent mixture for atomic absorption analysis. The results show that the maximum zinc absorption happens with the minimum silica content because a stable complex formed between zinc and silica gel results in preventing zinc oxide from taking part in curing process. Besides that adding the fluoric acid solvent for solving the silica gel will result in considerable increase in Zn absorption.

The results of different analysis like mooney, Tension of rubber, hardness, abrasion resistance and Reometer tests show that increasing the silica content causes the curing process be slower and less cross links will be formed because of the increase in the amount of zinc oxide absorbed. In what follows studying the amount of zinc absorbed in atomic absorption spectroscopy instrument will confirm the absorption of zinc oxide by silica and forming a stable complex.

Keywords: Curing, Complex of zinc oxide and silica, Atomic absorption, Silica.