



سینتیک پخت میکرو و نانوکامپوزیت‌های بر پایه لاستیک استایرن بوتادین حاوی اکسید روی

ندا حبیبی¹، مهدی غفاری^{2*}، ملیحه حسینی¹

1- کارشناسی، مهندسی پلیمر، دانشگاه گلستان، گرگان

2- استادیار، مهندسی پلیمر، دانشگاه گلستان، گرگان

* گرگان، صندوق پستی 491888369 m.ghaffari@gu.ac.ir

چکیده

در مطالعه حاضر، اثر اندازه ذرات در مقیاس میکرو و نانو بر سینتیک واکنش پخت کامپوزیت لاستیک استایرن بوتادین (SBR)/اکسید روی (ZnO) با استفاده از روش کالریتری روبشی تفاضلی (DSC) غیر همدمای در چهار نرخ حرارت دهی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده با هر دو دیدگاه "با استفاده از مدل" و "بدون مدل" مورد آنالیز قرار گرفت و پارامترهای سه گانه سینتیک پخت شامل انرژی فعالسازی، عامل پیش نمایی و توانهای معادله واکنش پخت بدست آمد. نتایج حاصل از روش های اوزاوا، کیسینجر و بورچارت و دانیل اصلاح شده نشان داد که انرژی فعالسازی و عامل پیش نمایی واکنش پخت استایرن بوتادین را بر/اکسیدروی در حضور نانو ذرات کاهش می یابد. همچنین نتایج این روشها کاهش بیشتر انرژی فعالسازی با افزایش درصد نانو اکسید روی را نشان داد. علاوه بر این نتایج حاصل از روش هم تبدیل نیز کاهش انرژی فعالسازی در حضور نانو اکسید روی را تایید کرد. این کاهش می تواند مربوط به خاصیت فعال کنندگی اکسیدروی در حضور یک اسید اشباع و ایجاد کمپلکس ناشی از حضور Zn⁺⁺ و نقش کاتالیزوری اکسیدروی باشد که با کاهش اندازه ذرات اکسید روی و افزایش سطح تماس کارائی آن بیشتر می شود. همچنین نتایج نشان داد که همه مدل های استفاده شده از تطابق خوبی با نتایج تجربی بدست آمده در منحنی های تغییرات نرخ تبدیل با دما برخوردارند و به خوبی می توانند رفتار واکنش پخت را پیش بینی نمایند.

اطلاعات مقاله

دریافت: 96/05/12

پذیرش: 96/06/26

کلیدواژگان:

سینتیک پخت
اکسید روی
نانوکامپوزیت
غیرهمدمای
ولکانیزاسیون

Curing kinetic of micro and nano composites based on styrene butadiene rubber contains zinc oxide

Neda Habibi¹, Mahdi Ghaffari^{1*}, Malihe Hoseyni¹

1- Faculty of Technical and engineering, Golestan university, Gorgan, Iran

* P.O.B. 491888369 Gorgan, Iran, m.ghaffari@gu.ac.ir

Keywords

Curing kinetic
Zinc oxide
Nanocomposite
Nonisothermal
Vulcanization

Abstract

In the present study, the effect of particle size in micro and nano scale on curing reaction kinetic of Styrene Butadiene Rubber (SBR)/Zinc oxide (ZnO) composite was investigated using non-isothermal differential scanning calorimetry (DSC) at four heating rate. The experimental results were analyzed by both "model free" and "model fitting" approaches and curing kinetic triplet, i.e., Pre-exponential factor [A], activation energy [Ea] and reaction orders [n,m] were determined. The results of Ozawa, Kissinger, Borchard and Daniel modified methods revealed that activation energy and pre-exponential factor of the curing reaction of SBR/ZnO decrease in the presence of nano particles. Meanwhile, these results indicated to more decrease in activation energy with increasing of nano-ZnO percent. Similarly, the results of isoconversional method confirmed the activation energy reduction in presence of ZnO too. This reduction can be attributed to activation properties and catalytic effect of ZnO in presence of a saturation acid by forming a complex that exhibited more efficiency with increasing the surface by decreasing the particle size of zinc oxide. Additionally, a good agreement between experimental data and auto-catalytic model is found for all heating rates and the models can predict the behaviour of curing reaction of this composite.

Please cite this article using:

Habibi, N. Ghaffari, M. and Hoseyni, M., "Curing kinetic of micro and nano composites based on styrene butadiene rubber contains zinc oxide", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 05, No. 02, pp. 253-264, 2018.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

1- مقدمه

لاستیک‌ها طبقه خاصی از پلیمرها را تشکیل می‌دهند که به دلیل داشتن خواص مفیدی نظیر کشسانی، انعطاف‌پذیری و چقرمگی از اهمیت زیادی برخوردار هستند. مهم‌ترین ویژگی این مواد، حافظه الاستیک بشمار می‌رود [1]. این نوع از پلیمرها یک محدوده کاربردی وسیعی را دارا هستند بطوری که هم مصارف صنعتی و مهندسی مانند درزگیرها، شلنگ‌ها و یا تایرها را شامل می‌شوند و هم مصارف ویژه چون ابزارهای پزشکی و صنایع هوافضا را دربرمی‌گیرند. امروزه لاستیک ماده حیاتی و ضروری محسوب می‌شود که فقدان آن فن‌آوری این عصر و شماری از دستاوردهای زندگی جدید امروزی را به مخاطره می‌افکند. از مهم‌ترین و پرکاربردترین لاستیک‌های سنتزی، می‌توان به لاستیک استایرن بوتادین (SBR) اشاره کرد. این لاستیک از منظر مقاومت سایشی و مقاومت در برابر ایجاد ترک از لاستیک طبیعی مقاوم‌تر بوده و وجود مقادیر کمتر پیوندهای غیراشباع سبب افزایش مقاومت گرمایی و زمان مندی آن شده است [2].

خواص فرآورده‌های لاستیکی نه تنها به خواص لاستیک‌ها بلکه به خصوصیات سایر افزودنی‌ها و تلفیق آن‌ها باهم نیز بستگی دارد. به همین منظور برای بهبود خواص کامپاند SBR می‌توان از افزودنی‌هایی چون گرافن [3]، نانو ذرات خاکرس [4] و اکسیدروی استفاده کرد. افزودن گرافن به ماتریس SBR سبب افزایش دمای انتقال شیشه‌ای شده است که می‌توان آن را به اثرات متقابل قوی بین گرافن و SBR و سطح تماس بالای گرافن و پیوند $\pi-\pi$ بین آن‌ها نسبت داد. همچنین مشاهده شده است که استحکام کششی کامپوزیت حاصل از SBR و $CB-RG^1$ نسبت به زمانی که فقط دوده وجود دارد، بهتر خواهد شد. از طرفی به دلیل هدایت الکتریکی ذاتی بالا گرافن، مقاومت حجمی کامپوزیت حاصل کاهش یافته است. نتایج پژوهشی دیگر نشان داد که اضافه نمودن نانو ذرات خاکرس به ماتریس SBR افزایش استحکام کششی و تغییر طول تحت بار را سبب می‌شود. در میان افزودنی‌های اکسیدفلزی، اکسیدروی در سال‌های اخیر بیشتر مورد توجه قرار گرفته است که این امر به خواص منحصربفرد آن چون حساسیت بالای هدایت الکتریکی به UV، پایداری شیمیایی، استحکام کششی و مدول بالا، عملکرد محافظتی و خواص ضدباکتری آن برمی‌گردد. علاوه بر این، ذرات اکسیدروی مواد غیرسمی و سازگار با محیط‌زیست محسوب می‌شوند [5].

نانو اکسیدروی عامل فعال‌کننده و تقویت‌کننده در سیستم‌های لاستیکی تلقی می‌شود که علت این امر را می‌توان به اثر کوچک بودن سایز، اثر سطح تماس و اثر کوانتومی آن نسبت داد. در حالت کلی اثر عوامل افزودنی بر خواص مکانیکی و سایر خواص آمیزه لاستیکی بشدت به اندازه ذرات، ویژگی‌های سطح و درجه پراکندگی آن‌ها بستگی دارد [6]. به همین علت اکسیدروی نانومتريک در مقایسه با اکسیدروی معمولی دارای اندازه بسیار کوچک‌تری است و در نتیجه سطح موثر بسیار زیادی را ایجاد می‌کند. افزایش سطح در دسترس نانوذرات اکسیدروی می‌تواند سبب سازگاری بیشتر با ماتریس شده که خود موجب افزایش اتصالات متقابل مواد می‌شود [7].

ولکانیزاسیون و تشکیل شبکه یکی از مراحل مهم در فرآیند تولید ترکیبات لاستیکی است. پخت یک نقش محوری را در تعیین کیفیت و خواص نهایی محصولات لاستیکی بازی می‌کند. بنابراین درک مکانیسم

سینتیک پخت و تعیین پارامترهای مربوطه یک گام ضروری برای ارزیابی خواص و توسعه و کنترل کیفیت آمیزه‌های لاستیکی بشمار می‌رود [6]. واکنش پخت را می‌توان با روش‌های مختلف از جمله کالریمتری روبشی تفاضلی²، انتقال مادون قرمز، آنالیز حرارتی مکانیکی دینامیکی³ و رنومتري اسکن حرارتی⁴ بررسی و مطالعه کرد [8]. در این میان DSC مهم‌ترین و پرکاربردترین روش محسوب می‌شود که به دو روش همدمای و غیرهمدمای استفاده می‌شود [9، 10]. پارامترهای پخت از جمله انرژی فعالسازی و عامل پیش‌نمایی به دو روش با استفاده از مدل⁵ و یا بدون مدل⁶ قابل محاسبه است [11].

همانطور که اشاره شد حضور پرکننده‌ها با سایت‌های فعال، می‌تواند سینتیک پخت لاستیک‌ها را تغییر داده و در نتیجه روی خواص فیزیکی و شیمیایی محصول تاثیرگذارند [12]. در این پروژه اثر اکسیدروی در مقیاس‌های نانو و میکرو بر سینتیک پخت آمیزه لاستیکی بر پایه SBR مطالعه گردید. و پارامترهای سه‌گانه سینتیک پخت با استفاده از آزمایش کالریمتری روبشی تفاضلی غیرهمدمای و مدل‌های مختلف تجربی و برازش روی داده‌های DSC، تعیین و تجزیه و تحلیل شده است.

2- تجربي

SBR مورد استفاده در این مطالعه، SBR-1500 تولیدشده در پتروشیمی بندرامام، شرکت بسپاران است که ویسکوزیته مونی آن 46-58 MU و مدول کششی آن 13.6 مگاپاسکال می‌باشد.

میکرو اکسیدروی با خلوص 99٪ و قطر ذره کمتر از 0.5 میکرومتر از شرکت شیمیایی سیگما-اولدریج خریداری شده است. نانو اکسیدروی مورد استفاده در این پروژه نیز به روش هیدروترمال با جزئیاتی که قبلاً گزارش شده است، تهیه گردید [5].

گوگرد مصرفی از شرکت تسداک ایران، شتاب‌دهنده 1 و 2 بنزوتیازول-سولفونامید از شرکت بایر بلژیک و اسید استتاریک از پالم اولو میندا کوتای مالزی خریداری شده است.

SBR، نانو اکسیدروی، میکرو اکسیدروی و سایر مواد دیگر مطابق جدول 1 روی غلنتک آزمایشگاهی در دمای محیط به مدت 15 دقیقه مخلوط می‌شوند.

سپس هر یک از نمونه‌های تهیه شده، درون دستگاه DSC از دمای 70- تا 250 درجه سانتی‌گراد با نرخ حرارت‌دهی 2.5، 5، 10 و 20 درجه سانتی-گراد بر دقیقه حرارت می‌بیند تا فرآیند پخت صورت گیرد.

3- تئوري

روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری و آنالیز سینتیک پخت به وسیله DSC وجود دارد. یک روش تجربی آنالیز غیرهمدماست که آزمایش در نرخ حرارت-دهی‌های متعدد انجام می‌شود. هم‌چنین روش دیگر، روش تجربی همدماست که آزمایش در دماهای مختلف صورت می‌گیرد. سپس داده‌های روش غیرهمدمای یا روش همدمای ترکیبی از هر دو، با استفاده از مدل‌های تجربی یا

² Differential scanning calorimetry-DSC

³ Dynamic mechanical thermal analysis-DMTA

⁴ Thermal scanning rheometry-TSR

⁵ Model fitting

⁶ Model free

¹ Carbon black-reduced graphene

صحيح پارامترهای سینتیک پخت در گستره‌ای از دما و سرعت‌های حرارت-دهی مختلف را ندارد. در این روش می‌توانیم به جای استفاده از یک سرعت حرارت‌دهی، از نتایج بدست آمده در همه چهار سرعت حرارت‌دهی برای مدل‌سازی و حل معادله (4) بطور همزمان استفاده کرد. این روش که برای اولین بار در سال 2012 توسط غفاری و همکاران ارائه شد به نام روش بورچارت و دانیل اصلاح شده (MBD) نامگذاری شد.

3-2- تجزیه و تحلیل سینتیک داده های DSC به روش غیرهمدما با فرض E_a متغیر

3-2-1- روش فریدمن

در آنالیز سنتیک سیستم غیرهمدما، سرعت براساس فرمول (4) حاصل میشود:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln A - \left(\frac{E}{RT}\right) + \ln f(\alpha) \quad (4)$$

که α درجه تبدیل و t زمان واکنش را نشان می‌دهد. $(d\alpha/dt)$ به معنای سرعت پخت (نرخ تبدیل) است. A فاکتور پیش نمایی، R ثابت گاز ایده‌ال، T دمای مطلق و $f(\alpha)$ وابستگی درجه تبدیل را توصیف می‌کند و به مکانیسم واکنش بستگی دارد. در طول واکنش پخت، سرعت واکنش در هر درجه-تبدیلی تابعی از دما خواهد بود. نمودار $\ln(d\alpha/dt)$ برحسب $1/T$ یک خط راست بوده که شیب آن $-E_a(\alpha)/R$ است که E_a انرژی فعالسازی متناظر با درجه تبدیل است.

4- نتایج و بحث

در یک آزمون غیرهمدما DSC، مساحت زیر پیک حرارت (با استفاده از یک خط پایه مناسب) متناسب با آنتالپی واکنش در طول فرآیند پخت (ΔH) است. مقدار جزئی درجه تبدیل در هر دمایی مانند T بصورت زیر می‌گردد:

$$\alpha = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_{tot}} \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \quad (5)$$

در روش غیرهمدما می‌توان به اطلاعات مفیدی در محدوده گسترده‌تری از دما دست یافت. بدین منظور نمونه تهیه شد و آزمون کالریتری بر روی آن‌ها از دمای 70- تا 250 درجه سانتی گراد با سرعت‌های حرارت دهی 2.5، 5، 10 و 20 درجه سانتیگراد بر دقیقه انجام شد که نتایج آن در شکل 1 ارائه شده است. همچنین مقادیر آنتالپی در نرخ‌های حرارت‌دهی مختلف در شکل 2 نشان داده شده است. براساس اطلاعات بدست آمده مقدار متوسط گرمای واکنش پخت برای سیستم حاوی میکرو اکسیدروی 19.43 ± 1.6 J/g و برای همین سیستم در حضور 0.5 phr اکسیدروی 17.32 ± 3.1 J/g، 1.5 phr اکسیدروی 19.48 ± 4.5 J/g و 2.5 phr اکسیدروی 16.97 ± 1.5 J/g بدست آمد. دمای پیک واکنش پخت نیز با افزایش سرعت حرارت‌دهی به دماهای بالاتر انتقال پیدا کرد.

4-1- بررسی سینتیک پخت با استفاده از روش اوزاوا

دو شرط برای استفاده از روش اوزاوا وجود دارد: ثابت بودن انرژی فعالسازی در کل واکنش و یا ظهور بیشینه نرخ تبدیل در همه‌ی سرعت‌های حرارت‌دهی در یک درجه تبدیل مشخص. شکل 3 منحنی نرخ تبدیل برحسب درجه تبدیل در سرعت‌های حرارت‌دهی مختلف برای هر چهار سیستم مورد مطالعه را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در کلیه سرعت‌های حرارت‌دهی، بیشترین سرعت واکنش برای همه سیستم‌ها در حدود درجه تبدیل 0.45 رخ داده است. بنابراین می‌توان از روش اوزاوا برای محاسبه پارامترهای سینتیک پخت این سیستم‌ها استفاده کرد.

مکانیکی مدل می‌شود. این مدل‌ها که سینتیک واکنش پخت را توصیف می‌کنند، اغلب به اطلاعات جزئی از نمونه نیاز دارند. همچنین روش بدون مدل

جدول 1 فرمولاسیون نمونه‌های تهیه شده بر پایه SBR و اکسید روی

Table 1 Formulation of samples prepared on the basis of SBR and zinc oxide

مواد	نمونه شاهد	SBR-0.5 nZnO	SBR-1.5 nZnO	SBR-2.5 nZnO
SBR(Phr)	100	100	100	100
ZnO(Phr)	2.51	0	0	0
NanoZnO(Phr)	0	0.5	1.5	2.5
اسیداستناریک(Phr)	0.83	0.83	0.83	0.83
شتابدهنده(Phr)CBS	1.30	1.30	1.30	1.30
گوگردمعمولی(Phr)	1.43	1.43	1.43	1.43
مجموع	199.89	197.88	198.88	199.88

درباره‌ی انرژی فعال سازی کلی فرآیند پخت اطلاعاتی را می‌دهد بدون آنکه به جزئیات بیشتر از مدل سنتیک شیمیایی، نیاز باشد [13-15].

در این کار آزمایش غیرهمدما برای بررسی سینتیک پخت آمیزه لاستیکی با اکسیدروی مورد استفاده قرار گرفته است. برای بررسی و آنالیز غیرهمدما داده‌های DSC، می‌توان E_a (انرژی فعالسازی ظاهری) را ثابت در نظر گرفت یا می‌توان آن را در طول واکنش متغیر فرض کرد.

3-1- تجزیه و تحلیل سینتیک داده های DSC به روش غیرهمدما با فرض E_a ثابت

3-1-1- روش اوزاوا¹

روش اوزاوا میتواند از داده های حرارتی استفاده کند که از رابطه (1) پیروی میکند:

$$\text{Log } \beta = \left(\frac{1}{2.303}\right) \ln \beta = -0.4567 \left(\frac{E_a}{RT_p}\right) + [\log\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \log F(\alpha) - 20315] \quad (1)$$

در این فرمول β سرعت حرارت‌دهی، T_p دمای مربوط به پیک حرارتی و $F(\alpha)$ تابع ثابت است که بصورت زیر بیان می‌شود:

$$F(\alpha) = \int \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha \quad (2)$$

روش اوزاوا براساس رابطه خطی بین لگاریتم نرخ حرارت‌دهی و معکوس دمای پیک بیان شده در معادله (1) می باشد. همچنین انرژی فعالسازی کلی واکنش پخت را می‌توان از شیب حاصل از رابطه خطی ذکر شده، تخمین زد.

3-1-2- روش بورچارت و دانیل اصلاح شده²

در روش بورچارت و دانیل (BD) نتیجه یک آزمون غیرهمدما با فرض اینکه از مدل مرتبه n پیروی کند، آنالیز می‌شود. بدین منظور داریم:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln A - \left(\frac{E}{RT}\right) + n \ln(1 - \alpha) \quad (3)$$

اگر واکنش از نوع کاتالیستی باشد ترم $\ln(1 - \alpha)$ نیز به معادله فوق اضافه می‌شود. پارامترهای معادله (3) را می‌توان از طریق پارامترهای غیرخطی روش بهینه‌سازی و از طریق برازش کردن داده‌های DSC برمدل پیشنهادی، بدست آورد. نتایج نشان می‌دهد که E_a و $\ln A$ با افزایش میزان حرارت تغییر می‌کنند. بنابراین نتایجی که تنها با انجام یک آزمون در یک نرخ حرارت‌دهی با این روش بدست می‌آید، قابل اعتماد نبوده و توانایی پیش‌بینی دقیق و

¹ Ozawa method

² Borchardt & Daniels method-BD method

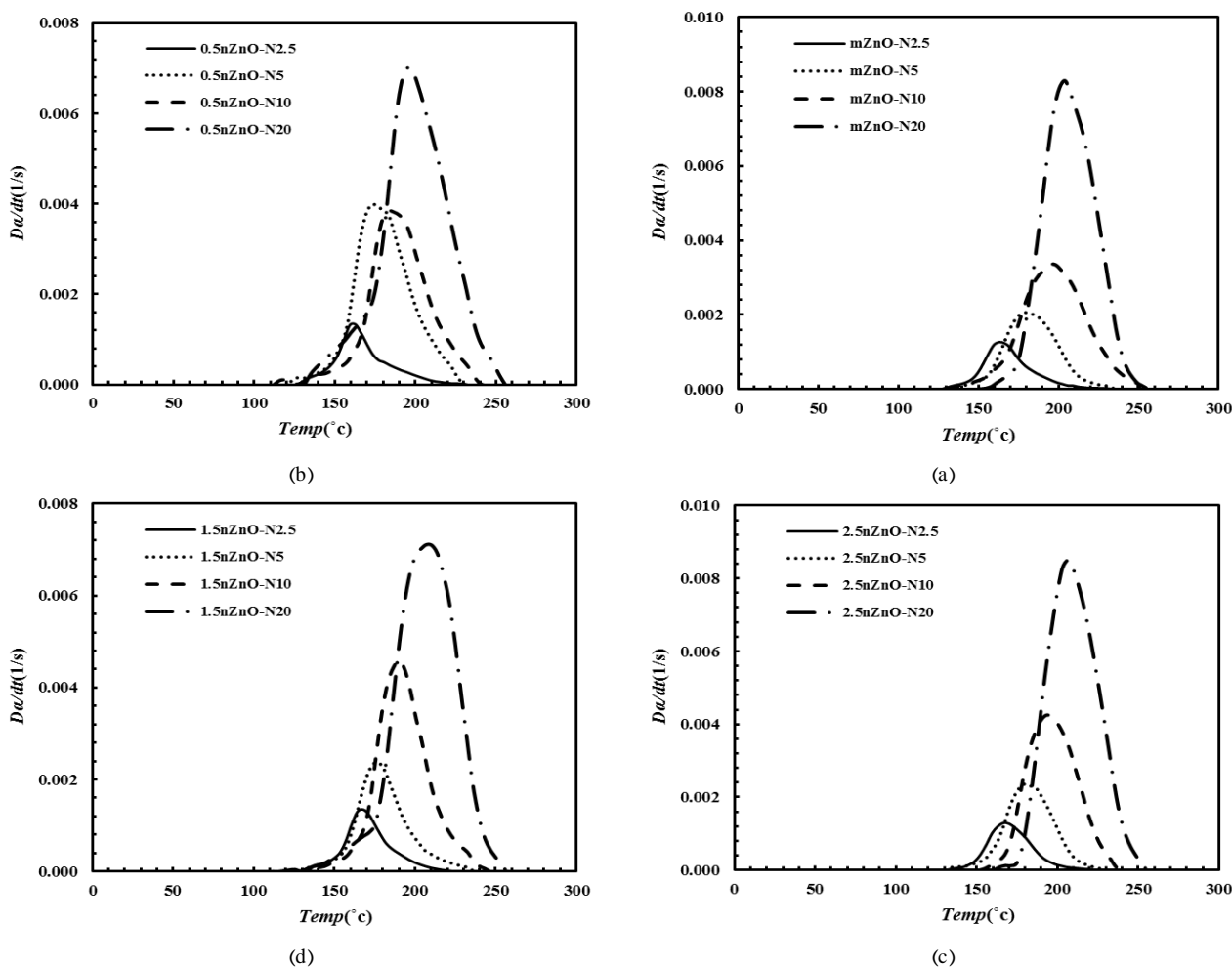


Fig.1 The graph of the temperature conversion factor for the control sample (a), the sample with 0.5 phr ZnO (b), the sample with 1.5 phr ZnO (c) and the sample with 2.5 phr ZnO (d) at the heating rates of 2.5, 5, 10 and 20 degrees Celsius per minute

شکل 1 نمودار نرخ درجه تبدیل برحسب دما شاهد (a) نمونه با 0.5 phr ZnO (b) نمونه 1.5 phr ZnO (c) و نمونه با 2.5 phr ZnO (d) در نرخهای حرارت دهی 2.5، 5، 10 و 20 درجه سانتیگراد بر دقیقه

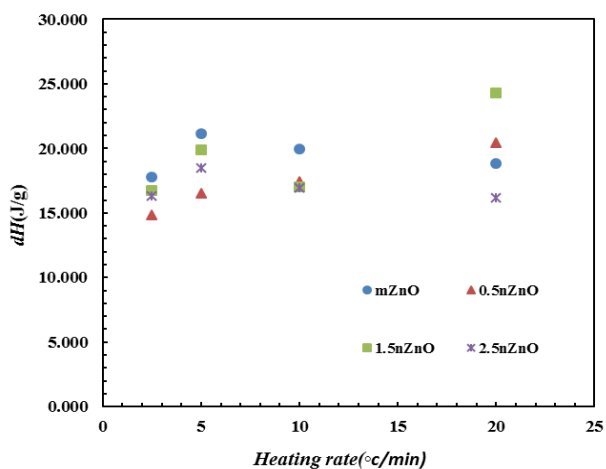


Fig. 2 The plot of the enthalpy variation in terms of heating rate in the four studied systems

شکل 2 نمودار تغییرات انتالپی برحسب نرخ حرارت‌دهی در چهار سیستم مورد مطالعه

همانطور که می‌دانیم سرعت واکنش پخت را می‌توان با معادله (6) بیان کرد:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (6)$$

حال در روش اوزاوا کفایت از طرفین معادله بالا انتگرال گرفته شود، که خواهیم داشت:

$$g(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT = \left[\frac{AE}{\beta R}\right] P\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (7)$$

که در آن β سرعت حرارت‌دهی است. با استفاده از تقریب Doyle خواهیم داشت:

$$\ln P(X) = -5.3305 - 1.052 X \quad (8)$$

$$\ln \beta = \ln\left[\frac{AE_a}{R}\right] - \ln g(\alpha) - 5.3305 - 1.052\left(\frac{E_a}{RT_p}\right) \quad (9)$$

معادله فوق نشان می‌دهد که با رسم منحنی سرعت حرارت‌دهی برحسب معکوس دمای پیک، خط راستی حاصل می‌شود که شیب آن انرژی فعالسازی را نشان می‌دهد. شکل 4 این منحنی را برای سیستم حاوی میکرو اکسیدروی و سیستم‌های حاوی نانواکسیدروی نشان می‌دهد.

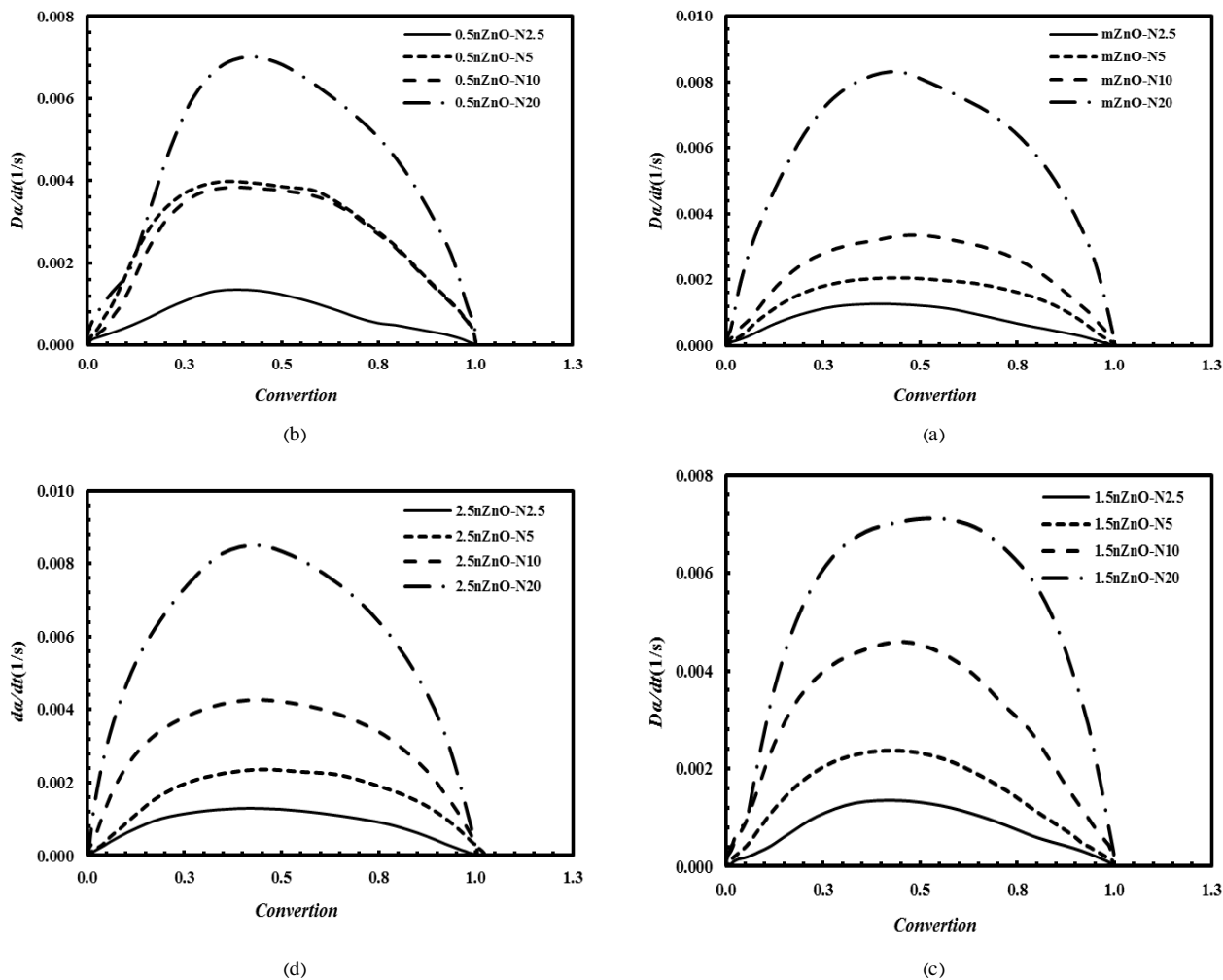
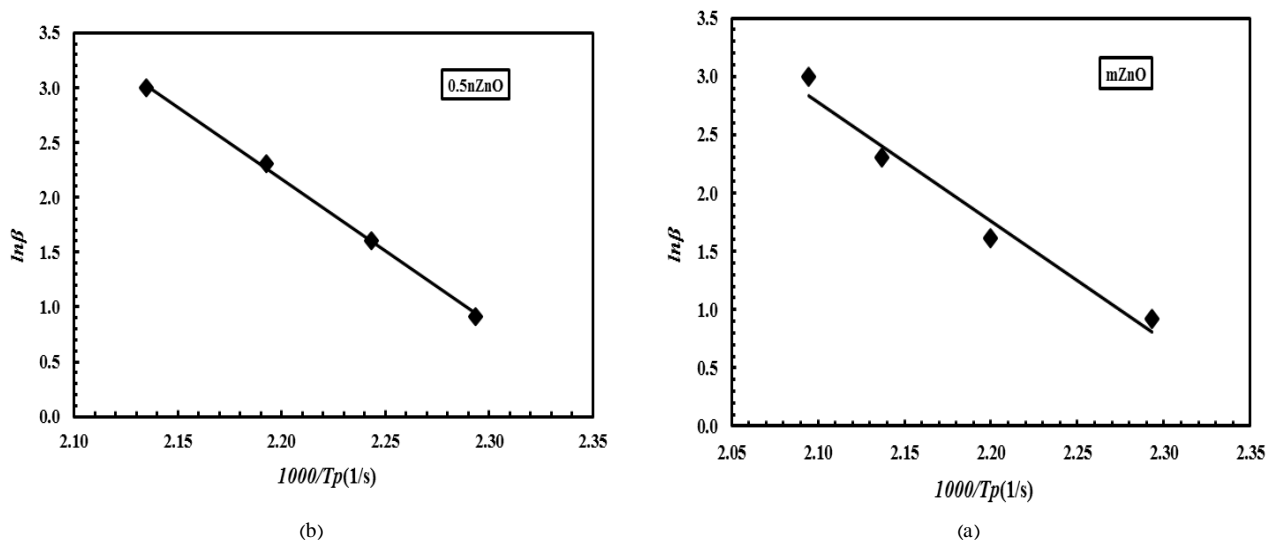


Fig. 3 Plot of conversion rate vs. conversion for the control sample (a), the sample with 0.5 phr ZnO (b), the sample with 1.5 phr ZnO (c) and the sample with 2.5 phr ZnO (d) at different heating rates

شکل 3 نمودار نرخ درجه تبدیل برحسب درجه تبدیل برای نمونه شاهد (a) نمونه با 0.5 phr ZnO (b) نمونه با 1.5 phr ZnO (c) و نمونه با 2.5 phr ZnO (d) در نرخ‌های حرارت دهی مختلف



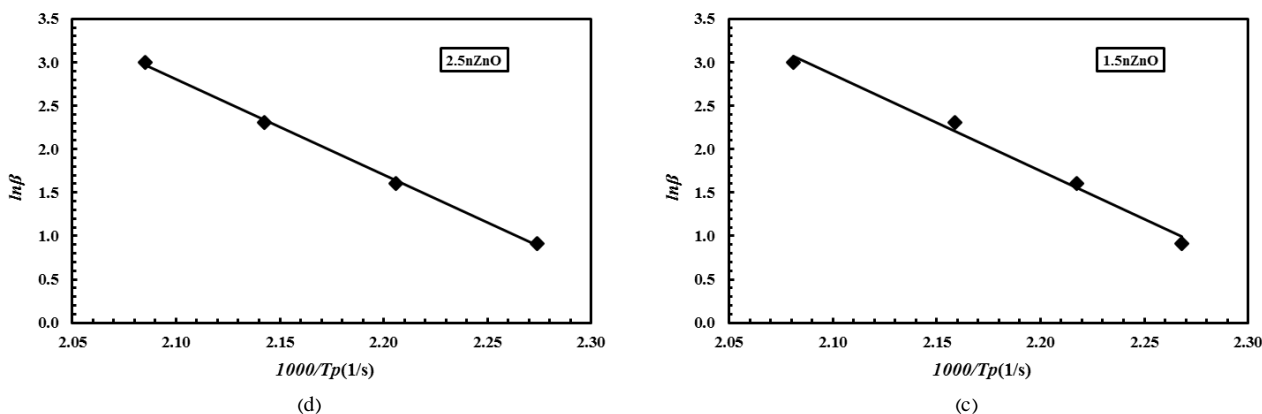


Fig. 4 Ozawa curve for control sample (a), sample with 0.5 phr ZnO (b), sample with 1.5 phr ZnO (c) and sample with 2.5 phr ZnO (d)

شکل 4 منحنی اوزاوا برای نمونه شاهد (a) نمونه با 0 phr ZnO (b) نمونه با 1 phr ZnO (c) نمونه با 1.5 phr ZnO (d) نمونه با 2.5 phr ZnO

گرفته‌شود. جهت تعیین مدل مناسب لازم است تا منحنی چگونگی تغییرات درجه تبدیل برحسب زمان رسم و با توجه به شکل منحنی حاصل مدل مناسب انتخاب گردد [11]. نتایج مربوط به چگونگی تغییرات درجه تبدیل برحسب زمان برای نمونه‌های مختلف در شکل 5 ارائه شده‌است.

انرژی فعالسازي بدست آمده در روش اوزاوا برای سیستم حاوی میکرو اکسیدروی 103.19 KJ/mol است و با افزودن نانوآکسیدروی به ترتیب افزایش نانوآکسید در مقادیر 0.5، 1.5 و 2.5 phr بصورت 97.99 KJ/mol، 93.47 kJ/mol و 86.79 KJ/mol است. با مشخص شدن انرژی فعالسازي، برای بدست آوردن سایر پارامترهای سینتیکی واکنش همچون n و $\ln A$ لازم است تا مدلی در نظر

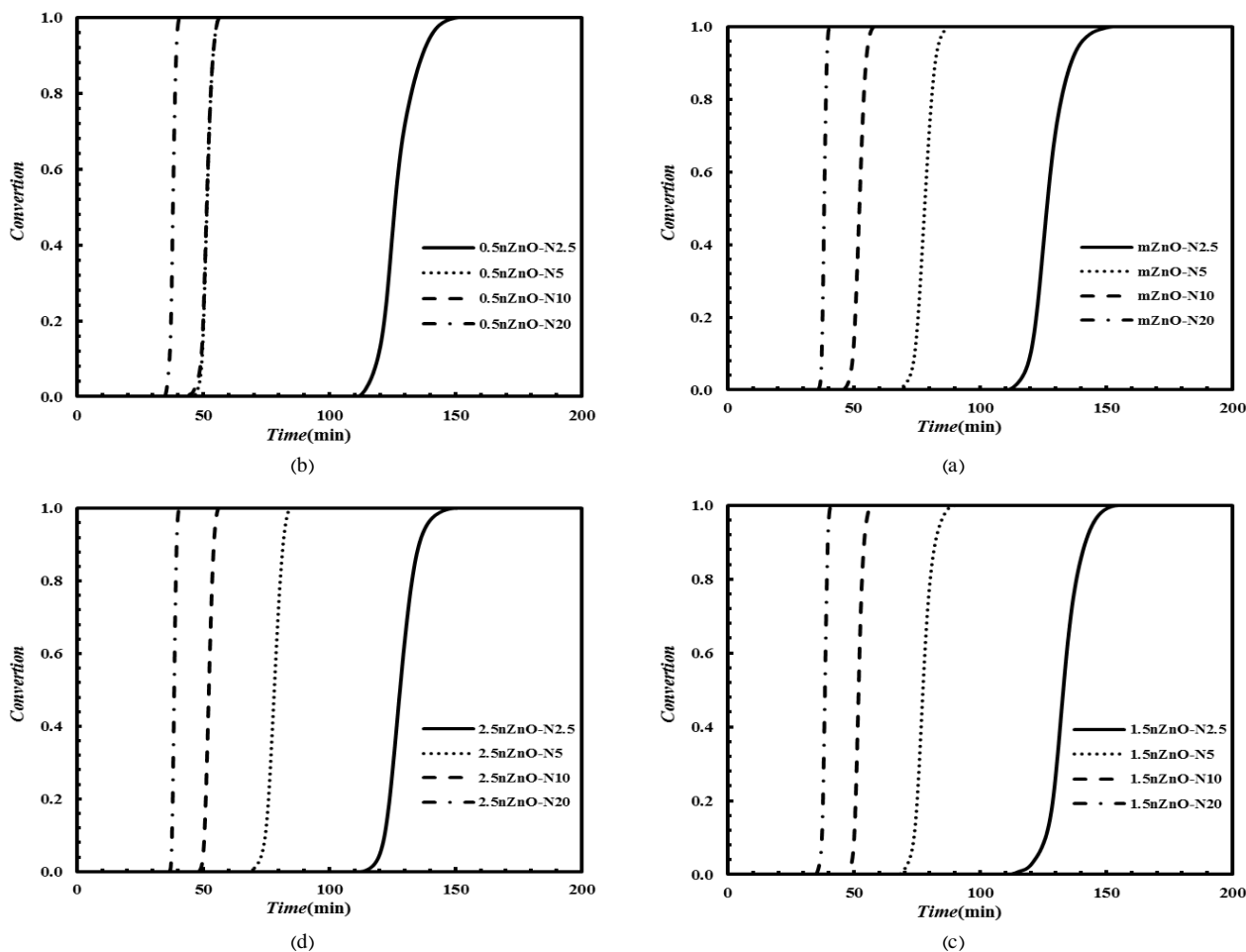


Fig. 5 Plot of conversion vs. time in four studied systems

شکل 5 منحنی تغییرات درجه تبدیل برحسب زمان در چهار سیستم مورد مطالعه

2-4- بررسی سینتیک پخت با استفاده از روش کیسینجر

می‌دانیم در حالت کلی داریم:

$$\ln t_{\alpha,i} = \ln\left(\frac{g(\alpha)}{A_a}\right) + \frac{E_a}{RT_i} \quad (11)$$

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^B}\right) = cte - C\left(\frac{E_a}{RT_{\alpha,i}}\right) \quad (12)$$

در روش کیسینجر معادله بصورت معادله (13) خواهد شد:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{m,i}^2}\right) = \ln\left(-\frac{AR}{E} f'(\alpha_m)\right) - \frac{E_a}{RT_{m,i}} \quad (13)$$

حال با رسم منحنی $-\ln(\beta/T^2)$ برحسب $1/T$ شیب منحنی انرژی فعالسازی بر اساس کیسینجر را می‌دهد. در شکل 6 این منحنی رسم شده است

انرژی فعالسازی بدست‌آمده در روش کیسینجر برای سیستم حاوی میکرو اکسیدروی 100.77 KJ/mol است و با افزودن نانواکسیدروی به ترتیب افزایش نانواکسید 95.54 KJ/mol ، 90.69 KJ/mol و 80.03 KJ/mol است. همچنین سایر پارامترهای مربوطه در جدول 3 بیان شده است.

جدول 2 پارامترهای سینتیکی محاسبه شده به روش اوزاوا

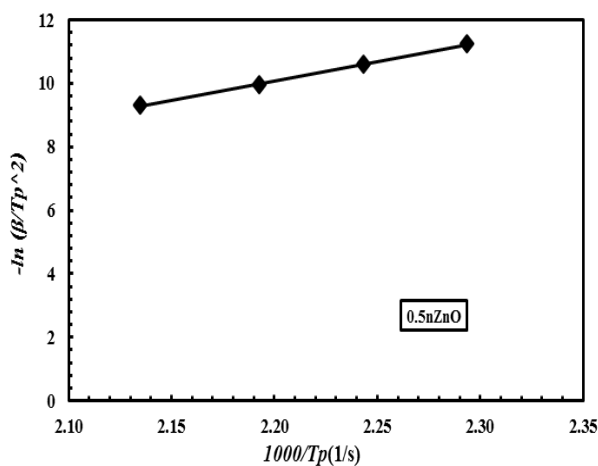
Table 2 Kinetic parameters calculated by Ozawa method

lnA (s ⁻¹)	m	n	Ea (kJ/mol)	نمونه
22.53	0.29	1.64	103.19	mZnO
21.16	0.24	1.55	97.99	0.5nZnO
20.01	0.37	1.58	93.47	1.5nZnO
18.00	0.33	1.30	86.79	2.5nZnO

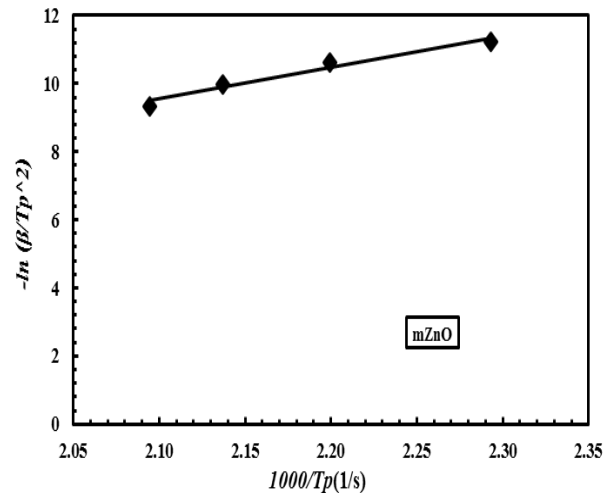
براساس گزارش‌های موجود چنانچه شکل منحنی درجه تبدیل برحسب زمان بصورت S باشد واکنش از نوع اتوکاتالیستی است که با توجه به آن می‌توان مدلی برای پیش‌بینی رفتار فرآیند پخت ارائه داد. مدل مورد استفاده می‌تواند بصورت زیر انتخاب گردد:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K\alpha^m(1-\alpha)^n \quad (10)$$

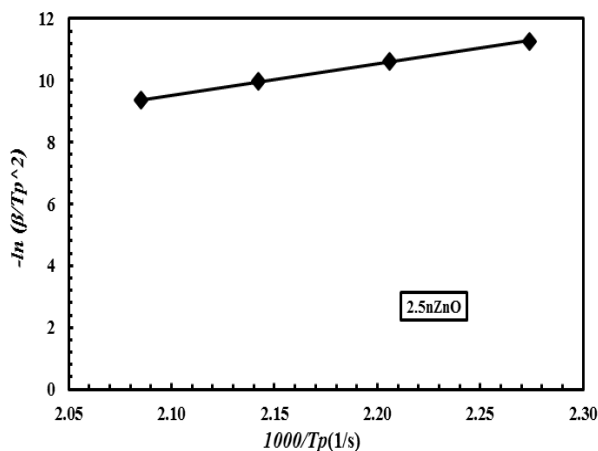
با قرار دادن مدل مذکور و سایر داده‌های بدست‌آمده از آزمون DSC در معادله اوزاوا مقادیر m ، n ، E_a و $\ln A$ بدست آمد که نتایج آن در جدول 2 آمده است. براساس نتایج بدست آمده از روش اوزاوا با حضور نانواکسیدروی و افزایش درصد آن مقدار انرژی فعالسازی واکنش و عامل پیش‌نمایی کاهش می‌یابد.



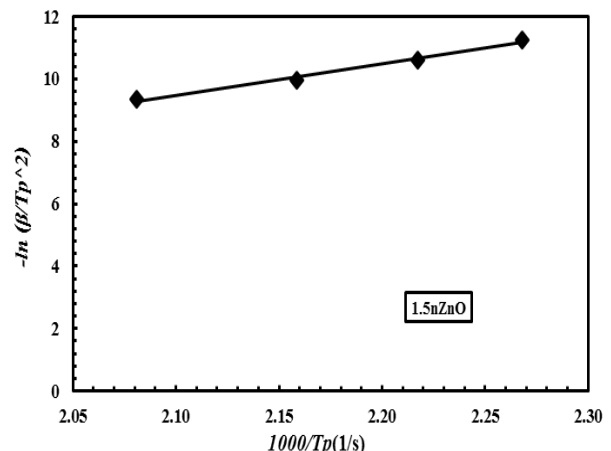
(b)



(a)



(d)



(c)

Fig. 6 Kissinger plot for pure sample (a), sample with 0.5 phr ZnO (b), sample with 1.5 phr ZnO (c) and sample with 2.5 phr ZnO (d)

شکل 6 منحنی کیسینجر برای سیستم شاهد (a) نمونه 0 phr ZnO (b) نمونه 1 phr ZnO (c) نمونه 1.5 phr ZnO (d) نمونه 2.5 phr ZnO

جدول 3 پارامترهای سینتیکی محاسبه شده به روش کیسینجر

Table 3 Kinetic parameters calculated by Kissinger method

lnA (s ⁻¹)	M	n	Ea (kJ/mol)	نمونه
21.90	0.31	1.62	100.77	mZnO
20.53	0.25	1.54	95.54	0.5nZnO
19.32	0.38	1.56	90.69	1.5nZnO
16.26	0.36	1.29	80.03	2.5nZnO

جدول 4 پارامترهای سینتیکی محاسبه شده به روش بورچارت و دانیل اصلاح شده

Table 4 shows the kinetic parameters calculated by the Borchard and Daniel methods

lnA (s ⁻¹)	M	n	Ea (kJ/mol)	نمونه
22.72	0.26	1.64	104.00	mZnO
21.59	0.20	1.60	100.00	0.5nZnO
20.33	0.42	1.68	94.00	1.5nZnO
17.96	0.33	1.30	86.63	2.5nZnO

نتایج روش کیسینجر نیز همچون روش اوزاوا بیانگر کاهش هردو پارامتر انرژی فعالسازی و عامل پیش‌نمایی در حضور نانو اکسیدروی و با افزایش درصد نانو اکسید در ترکیب می‌باشد؛ اگرچه مقادیر انرژی فعالسازی بدست آمده در روش کیسینجر از روش اوزاوا کمی کمتر است که این کاهش در بسیاری از تحقیقات گذشته نیز گزارش شده است.

3-4- بررسی سینتیک پخت با استفاده از روش بورچارت و دانیل اصلاح شده (MBD)

چون واکنش اتوکاتالیستی است معادله (4) بصورت زیر تبدیل می‌شود:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln A - \left(\frac{E}{RT}\right) + n \ln(1 - \alpha) + m \ln \alpha \quad (14)$$

پارامترهای این معادله را می‌توان با استفاده از نتایج بدست آمده برای درجه تبدیل (α) و سرعت واکنش ($d\alpha/dt$) در هر بار آزمون غیرهمدما و به روش بهینه‌سازی غیرخطی با نرم‌افزار Excel's solver محاسبه نمود. بنابراین در این حالت برای هر سرعت حرارت‌دهی یک سری پارامترهای سینتیکی بدست می‌آید اما با حل معادلات مربوط به نرخ‌های حرارت‌دهی مختلف یک نمونه بصورت همزمان برای هر نمونه تنها یک سری پارامتر سینتیکی بدست می‌آید که در جدول 4 ارائه شده است.

میزان موفقیت هر مدل و روشی در مدلسازی سینتیک پخت را با توانایی آن در پیش‌بینی درجه تبدیل و سرعت واکنش در شرایط مختلف دمایی، زمانی و سرعت حرارت‌دهی ارزیابی می‌کنند. بنابراین لازم است تا نتایج بدست آمده در روشهای مختلف با مقادیر تجربی مقایسه گردد. در شکل 7 این مقایسه و مدلسازی صورت گرفته است.

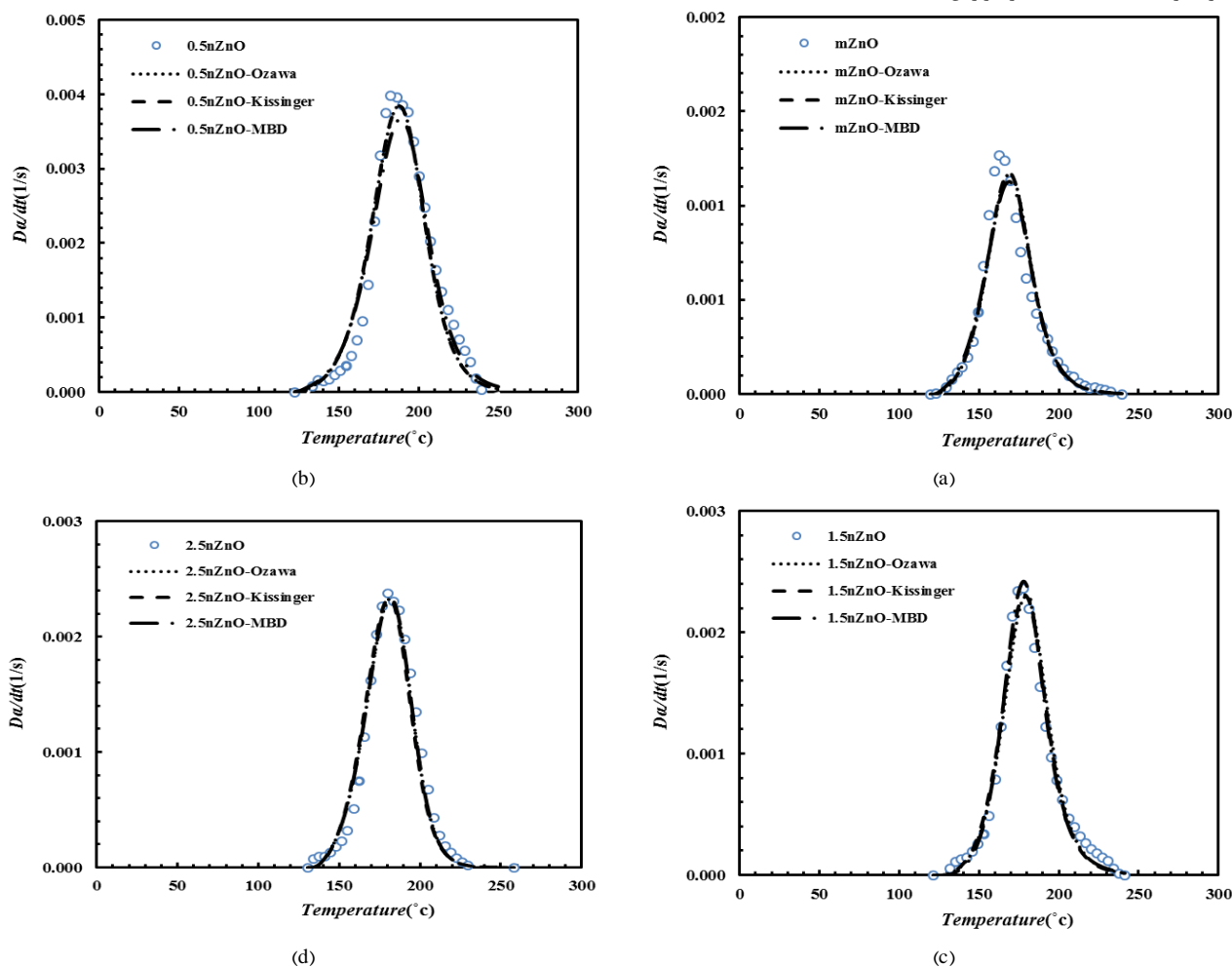


Fig. 7 Comparison of experimental results with Ozawa, Kissinger and MBD models for reaction rate in four studied systems

شکل 7 مقایسه نتایج تجربی با مدل‌های اوزاوا، کیسینجر و MBD برای سرعت واکنش در چهار سیستم مورد مطالعه

از مقایسه نتایج حاصل از شکل 7 برای هر سه روش اوزاوا، کیسینجر و MBD در میابیم که تطابق خوبی با نتایج تجربی دارند.

4-4- بررسی سینتیک پخت با استفاده از روش فریدمن

این روش نیازی به مدل ندارد و انرژی فعالسازی متغیر در نظر گرفته می‌شود. با توجه به معادله (1)، واکنش پخت در یک درجه تبدیل مشخص، سرعت واکنش تنها تابعی از دما بوده و در نتیجه نمودار $\ln(da/dt)$ بر حسب $1/T$ یک خط مستقیم با شیب $-E/R$ خواهد بود. با این روش می‌توان انرژی فعالسازی واکنش را در هر درجه‌ای از پخت محاسبه نمود. شکل 8 نمودار $\ln(da/dt)$ بر حسب $1/T$ را در محدوده درجات تبدیل 0.2 تا 0.8 نشان می‌دهد. هم-چنین انرژی فعالسازی بدست آمده در شکل 9 ارائه شده است.

در سیستم نمونه شاهد حاوی میکرو اکسیدروی اختلاف بین حداقل و حداکثر مقدار انرژی فعالسازی در طول فرآیند پخت برابر 19.9 KJ/mol است. مقدار این اختلاف برای سیستم های حاوی نانواکسیدروی به ترتیب افزایش مقدار آن 38.1 KJ/mol، 33.6 KJ/mol و 7.7 KJ/mol اندازه‌گیری شد.

4-5- استفاده از نمودار های $z(\alpha)$ برای تعیین مدل واکنش

روش دیگری که برای تعیین مدل واکنش حاکمه می‌توان استفاده کرد، بررسی با استفاده از نمودار $z(\alpha)$ است. منحنی $z(\alpha)$ با ترکیب فرم دیفرانسیلی و انتگرال مدل واکنش بدست می‌آید. انتگرال دما در معادله (15) می‌تواند با تقریب‌های مختلفی جابه‌جا شود همچون معادله (16) [16]:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (15)$$

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \exp(-x) \left[\frac{\pi(x)}{x} \right]$$

$$x = \frac{E}{RT} \quad (16)$$

با ترکیب معادله (16) و معادله (6) خواهیم داشت:

$$Z(\alpha) = f(\alpha)g(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha T_\alpha^2 \left[\frac{\pi(x)}{\beta T_\alpha} \right] \quad (17)$$

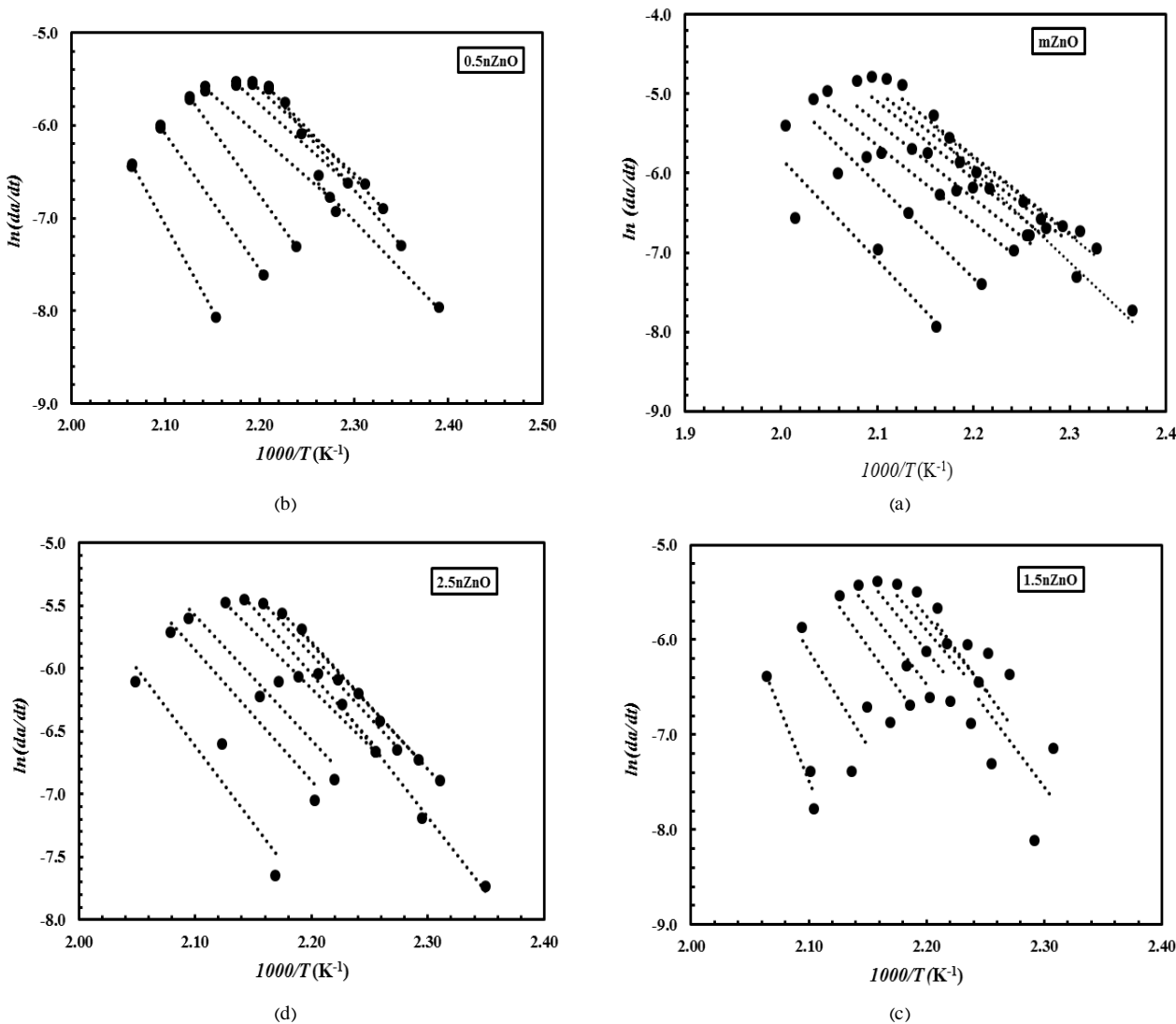


Fig. 8 Plot of $\ln(da/dt)$ vs. $1/T$ for control system (a), sample with 0.5 phr ZnO (b), sample with 1.5 phr ZnO (c) and sample with 2.5 phr ZnO (d) شکل 8 منحنی $\ln(da/dt)$ بر حسب $1/T$ برای سیستم شاهد (a) نمونه با 0 phr ZnO (b) نمونه با 0.5 phr ZnO (c) نمونه با 1.5 phr ZnO (d) نمونه با 2.5 phr ZnO

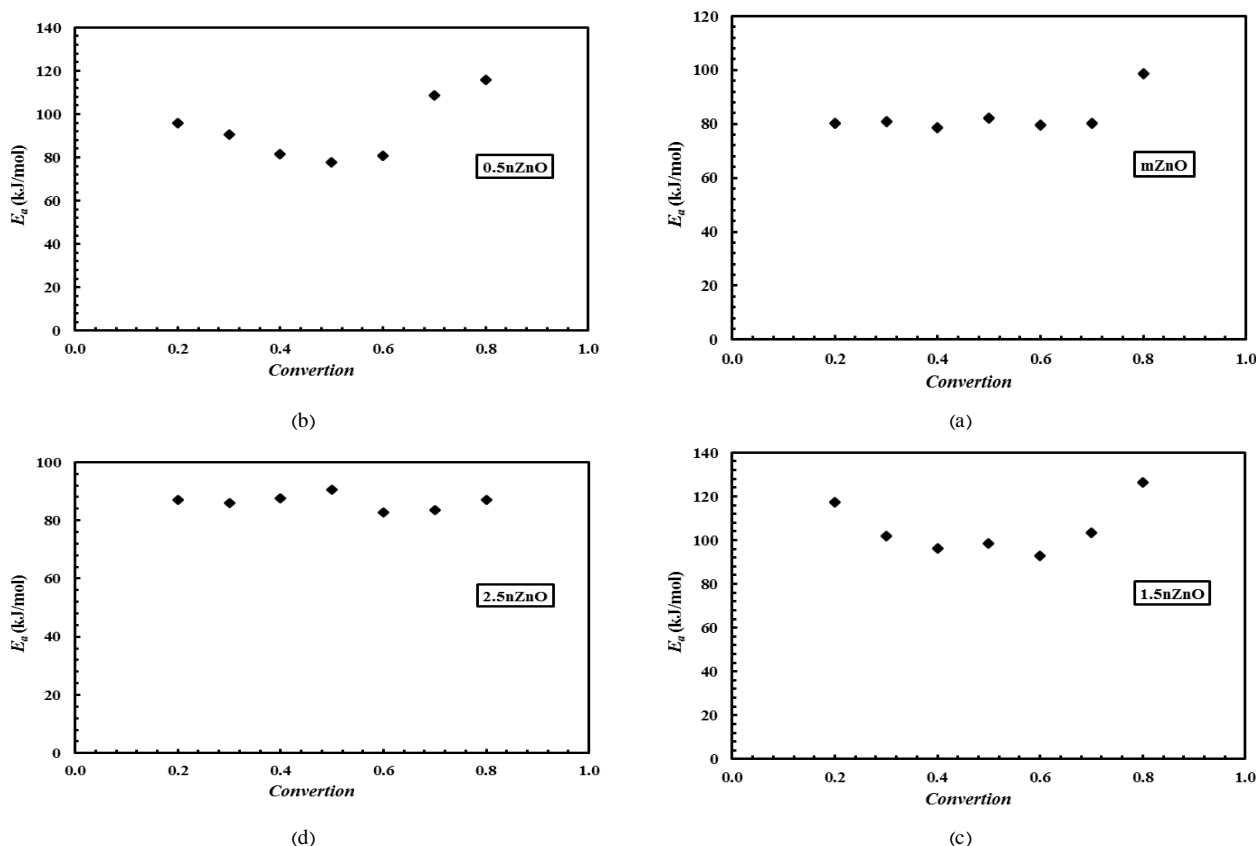


Fig. 9 Plot of activation energy vs. conversion for control systems (a), sample with 0.5 phr ZnO (b), sample with 1.5 phr ZnO (c) and sample with 2.5 phr ZnO (d)

شکل 9 نمودار انرژی اثری فعالسازی برحسب درجه تبدیل برای سیستم های شاهد (a) نمونه با 0 phr ZnO (b) نمونه با 1 phr ZnO (c) نمونه با 1.5 phr ZnO (d) نمونه با 2.5 phr ZnO

همچنین مور¹ و همکاران نشان دادند که اکسیدروی نقش کاتالیزور را ایفا می‌کند، به عبارتی حضور آن سبب می‌شود واکنش پخت سریع‌تر رخ دهد. پس دلیل اصلی کاهش انرژی فعالسازی مشاهده شده را می‌تواند افزایش سرعت واکنش پخت براساس معادله آرنیوس باشد.

جدول 5 مقدار های مربوط به a_m و a_p مرتبط به ترتیب حداکثر مقدار توابع $y(x)$ و $z(x)$ برای مدل های مختلف سینتیک [11]

Table 5 The values for a_m and a_p related to the order of the maximum value of the functions $y(\alpha)$ and $z(\alpha)$ for different kinetic models [11]

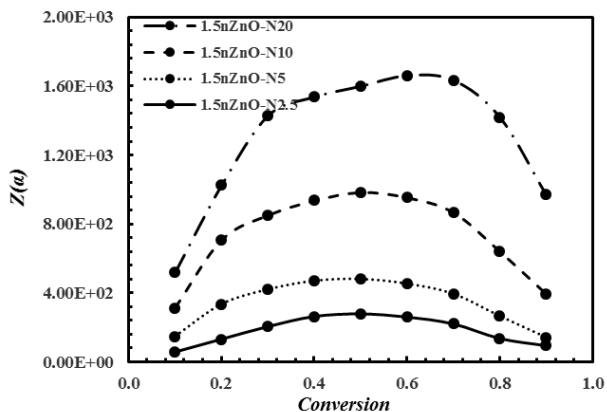
مدل های سینتیکی	a_m	a_p
R2	0	0.750
R3	0	0.704
F1	0	0.632
A2	0.393	0.632
A3	0.283	0.632
SB ^a	$m/(n+m)$	γ^b
D2	0	0.834
D3	0	0.704
D4	0	0.776

¹ Moore

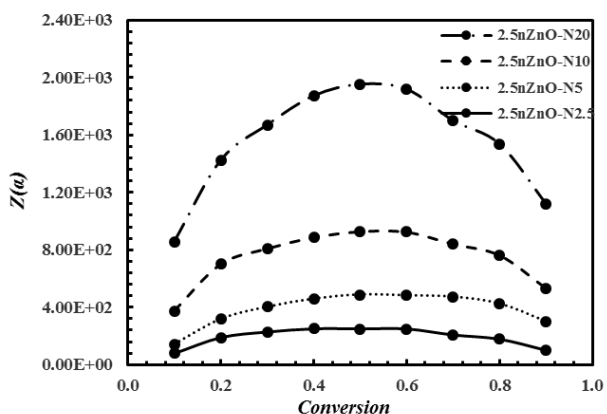
ثابت شده است [17] که اصطلاح داخل براکت در منحنی $z(\alpha)$ قابل اغماض و صرفه نظر است. بنابراین مقدار $z(\alpha)$ را می‌توان برای هر درجه تبدیل با ضرب دو عبارت da/dt و T^2 تعیین کرد. نتایج تجربی مقدار $z(\alpha)$ به عنوان تابعی از درجه تبدیل رسم شده و با منحنی $z(\alpha)$ تئوری مقایسه می‌گردد که مدل مناسب زمانی که $z(\alpha)$ تجربی و تئوری هم‌خوانی دارند شناسایی می‌شود. منحنی $z(\alpha)$ برحسب درجه تبدیل را رسم کرده و آن را با منحنی های تئوری مقایسه کرده و با استفاده از جدول 5 مدل مناسب مشخص می‌گردد.

منحنی $z(\alpha)$ برای داده های خروجی از آزمون در شکل 11 رسم می‌شود. با مقایسه نمودارها با نمودار شکل 10 مشخص می‌شود که نوع مدل، مدل آورامی است که با مدل پیشنهادی از روش اتوکاتالستی تطابق دارد.

نتایج حاصل از روش های بیان شده نشان می‌دهد که انرژی فعالسازی در طول فرآیند پخت کاهش می‌یابد که علت این امر را می‌توان به حضور اکسیدروی نسبت داد. اکسیدروی نقش فعال کنندگی را دارد [18,7] و برای ایفای این نقش نیازمند یک اسیدچرب است که وجود این دو درکنار هم موجب می‌شود که یک لایه آلی روی لایه معدنی ایجاد شود که این امر سازگاری بین ماتریس و پرکننده ها را افزایش می‌دهد. همانطور که در شکل 12 مشاهده می‌شود وجود اکسید روی سبب ایجاد Zn^{++} شده که خود اکسیدروی تا مقیاس نانو، باعث می‌شود که سطح تماس ذرات با لاستیک به منجر به ایجاد کمپلکس پیچیده با شتاب دهنده و گوگرد می‌گردد. نتیجه این پدیده کاهش انرژی فعالسازی خواهد بود با کاهش اندازه ذرات مقدار قابل توجهی افزایش یابد و انرژی فعالسازی بیشتر کاهش می‌یابد.



(c)



(d)

Fig. 11 Plot of $z(\alpha)$ in degree of conversion for four samples at different heating rates

شکل 11 نمودار $z(\alpha)$ بر حسب درجه تبدیل برای چهار نمونه در نرخ حرارت‌دهی‌های مختلف

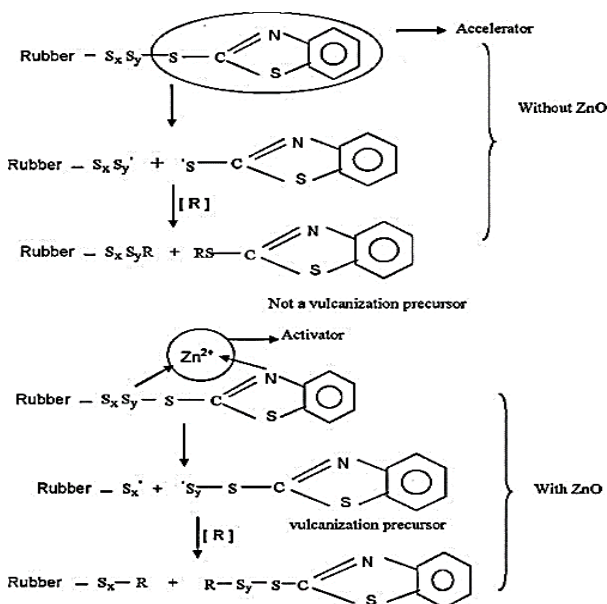


Fig.12 Cure reaction mechanism in the presence of activator (ZnO) and in the absence of ZnO [18]

شکل 12 مکانیسم واکنش در حضور فعال‌کننده ZnO و در صورت عدم وجود ZnO

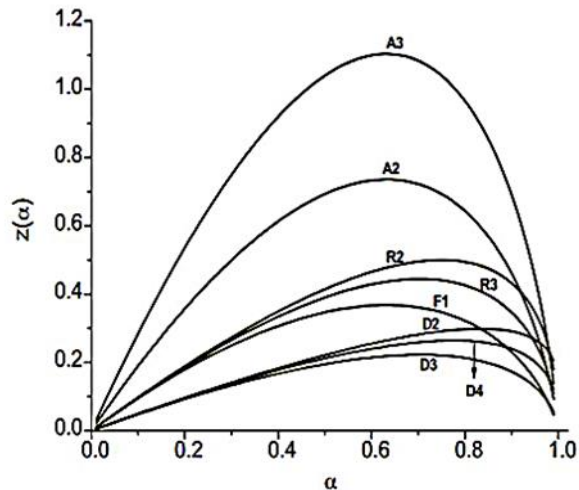
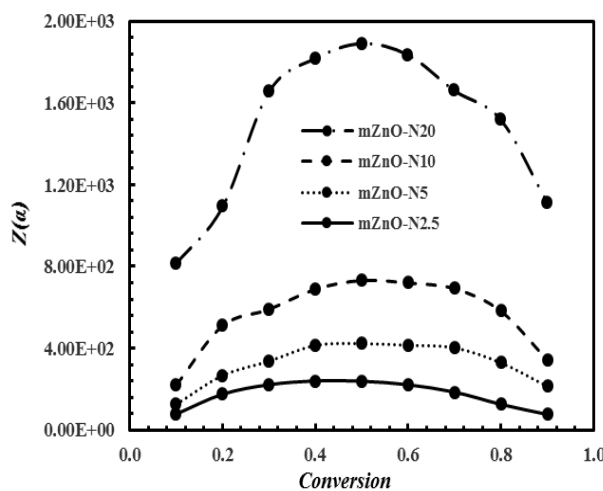
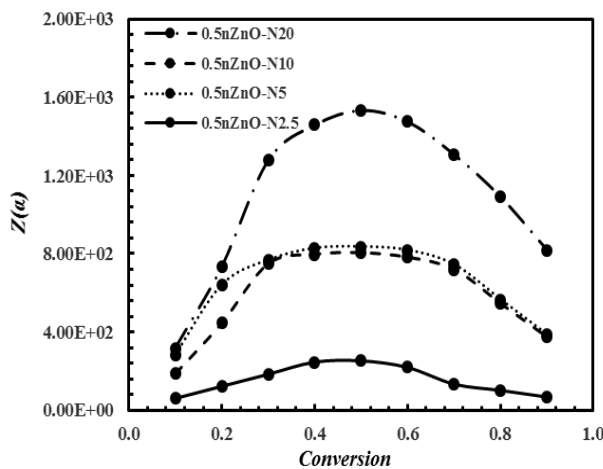


Fig. 10 Normalized curves $z(\alpha)$ for the reaction models collected in Table 3 [11]

شکل 10 منحنی‌های نرمال‌شده $z(\alpha)$ برای مدل‌های واکنش جمع‌آوری شده در جدول 3 [11]



(a)



(b)

monomer" European Polymer Journal, Vol. 38, No. 1, pp. 727-733, 2002.

- [15] Zhou, T., Gu, M., Jin, Y. and Wang, J., "Studying on the curing kinetics of a DGEBA-EMI- 2,4-nano-sized carborundum system with two curing kinetic methods" Polymer, Vol. 46, No. 1, pp. 6174-6181, 2005.
- [16] Brown, M.E., "Introduction to thermal analysis: techniques and applications" Published by Kluwer Academic Publisher, Vol. 1. 2001: Springer Science & Business Media.
- [17] Málek, J., "The applicability of Johnson-Mehl-Avrami model in the thermal analysis of the crystallization kinetics of glasses" Thermochemica Acta, Vol. 267, No. 1, pp. 61-73, 1995.
- [18] Sahoo, S., et al., "Effect of zinc oxide nanoparticles as cure activator on the properties of natural rubber and nitrile rubber" Journal of applied polymer science, Vol. 105, No. 4, pp. 2407-2415, 2007.

5- نتایج

در مطالعه حاضر، اثر نانواکسیدروی بر آمیزه لاستیکی با استفاده از روش DSC غیرهمدمما مورد بررسی قرار گرفت. برای مطالعه جامع واکنش سینتیک پخت، هردو روش بدون مدل و برازش مدل با موفقیت اجرا شد. نتایج نشان می‌دهد که انرژی فعالسازی واکنش پخت در حضور نانواکسیدروی کاهش می‌یابد که نتیجه آن بالارفتن سرعت واکنش و نیز شروع سریعتر واکنش می‌شود. این کاهش مشاهده شده در سیستم‌های حاوی نانواکسید را نمی‌توان به پدیده شیشه‌ای شدن نسبت داد زیرا در لاستیک‌ها دمای انتقال شیشه‌ای با پخت تغییر قابل ملاحظه‌ای نمی‌کند. به نظر می‌رسد دلیل آن فعال‌کنندگی نانواکسیدروی باشد که Zn^{++} ایجاد شده از آن، کمپلکس ایجاد کرده و انرژی فعالسازی را کاهش می‌دهد. علاوه بر این کاهش عامل پیش‌نمایی با تبدیل مقیاس میکرو به نانو و افزایش مقدار اکسیدروی مشاهده می‌شود که آن را نیز می‌توان به حضور اکسیدروی نسبت داد.

6- مراجع

- [1] Franta, I., "Elastomers and rubber compounding materials" Vol. 1. 2012: Elsevier
- [2] Tavakoli, M., Katbab, A. A., Nazockdast, H., "Effect of the Compatibilizer Upon the Properties of Styrene-butadiene Rubber Organoclay Nanocomposites", In Persian, Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol. 23, No. 1, pp. 65-74, 2012.
- [3] Zhang, H., Wang, C. and Zhang, Y., "Preparation and properties of styrene-butadiene rubber nanocomposites blended with carbon black-graphene hybrid filler" Journal of Applied Polymer Science, Vol. 132, No. 3, pp. 41309, 2015.
- [4] Fang, L., et al., "Preparation and properties of Styrene-Butadiene Rubber/Clay nanocomposites by using liquid rubber/clay master batches" Rubber Chemistry and Technology, Vol. 86, No. 1, pp. 96-108, 2013.
- [5] Ghaffari, M., et al., "Studying the effect of micro-and nano-sized ZnO particles on the curing kinetic of epoxy/polyaminoamide system. Progress in Organic Coatings" Thermochemica acta, Vol. 89, No. 1, pp. 277-283, 2015.
- [6] Jincheng, W. and C. Yuehui, "Application of nano- zinc oxide master batch in polybutadiene styrene rubber system", Journal of applied polymer science, Vol. 101, No. 2, pp. 922-930, 2006.
- [7] Fernando, S., et al., "Zinc Oxide Nanoparticles as an Activator for Natural Rubber Latex" International Conference on Advanced Materials, Science and Engineering, 2012.
- [8] Heideman, G., et al., "Influence of zinc oxide during different stages of sulfur vulcanization. Elucidated by model compound studies" Journal of applied polymer science, Vol. 95, No. 6, pp. 1388-1404, 2005.
- [9] Ghaffari, M. et al. "Evaluation of curing kinetic parameters of an epoxy/polyaminoamide/nano-glassflake system by non-isothermal differential scanning calorimetry" Thermochemica Acta, Vol. 533, No. 1, pp. 10- 15, 2012.
- [10] Ghaffari, M. et al. "The kinetic analysis of isothermal curing reaction of an epoxy resin-glassflake nanocomposite" Thermochemica Acta, Vol. 549, No. 1, pp. 81- 86, 2012.
- [11] Vyazovkin, S., et al., "ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data" Thermochemica acta, Vol. 520, No. 1, pp. 1-19, 2011.
- [12] Ghoreyshi, M. M. R. and Asghari, Gh., "Experimental Study of Non-isothermal Curing Kinetics of SBR Compound by Direct Temperature Determination and RPA Machine" , In Persian, Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol. 20, No. 1, pp. 11-23, 2007.
- [13] Montserrat, S. and Cima, I., "Isothermal curing of an epoxy resin by alternating differential scanning calorimetry" Thermochemica Acta, Vol. 330, No. 1, pp. 89-200, 1999.
- [14] Shi, Z., Yu, D. S., Wang, Y. and Xu, R., "Investigation of isothermal curing behaviour during the synthesis of polybenzoxazine-layered silicate nanocomposites via cyclic