

بررسی تأثیر اصلاح شیمیایی پودر لاستیک ضایعاتی بر ویژگی‌های ویسکوالاستیک آلیاژ لاستیک نیتریل-پودر لاستیک

محمدعلی جمیلی پور، فرود عباسی سورکی^{*}، میرحمیدرضا قریشی، محمد کرابی
گروه لاستیک، پژوهشکده فرایند، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران
F.abbasi@ippi.ac.ir

چکیده: در این پژوهش، به بررسی اصلاح شیمیایی سطح پودر لاستیک ضایعاتی پرداخته شد. در این مطالعه، تأثیر عوامل اصلاح‌کننده مانند اسید نیتریک (HNO_3)، اسیدسولفوریک (H_2SO_4)، پتاسیم پرمنگنات (KMnO_4)، در غلظت‌های مختلف این عوامل بر پودر لاستیک ضایعاتی که ماهیتی غیر قطبی دارد، مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی اثر روغن بر ویژگی‌های پودر لاستیک، یک نمونه پودر بدون روغن نیز تهیه شد. تأثیر اصلاح بر شیمی سطح پودر لاستیک با استفاده از طیف ATR بررسی شد. آلیاژ پودرهای لاستیک اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده در ترکیب درصد‌های مختلف ۱۰، ۲۰ و ۴۰ پارت با لاستیک نیتریل (به‌عنوان یک لاستیک قطبی) تهیه و ویژگی‌های استهلاک تنش آن بررسی شد. نتایج نشان داد که آلیاژهای دارای پودر لاستیک ضایعاتی اصلاح‌شده با پتاسیم پرمنگنات، اسیدسولفوریک و اسید نیتریک، دارای ویژگی‌های مطلوب و بالاتر از سایر آلیاژها بوده و پودرهای لاستیک اصلاح‌شده با پتاسیم پرمنگنات، دارای بیشترین برهم‌کنش با لاستیک نیتریل و برتری ویژگی‌هایی محسوس نسبت به سایر پودرهای اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده بوده است.

واژه‌های کلیدی: پودر لاستیک ضایعاتی، اصلاح شیمیایی سطح، قطبی و غیرقطبی، استهلاک تنش

مقدمه

لاستیک‌ها از جمله تایرها، پلیمرهایی هستند که به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند و حجم قابل‌توجهی از پسماند را تولید می‌کنند. این ضایعات تجزیه‌ناپذیر، افزون بر این‌که محیط‌زیست را به روش‌های گوناگونی آلوده می‌کنند، موجب خطرات بالقوه‌ای همچون آتش‌سوزی‌های گسترده می‌شوند. تایرهای فرسوده کاربردهای بالقوه متنوعی دارند که شامل بازیافت انرژی، مهندسی عمران، اصلاح قیر و اختلاط با پلیمرها برای کاهش هزینه‌ها است. بخصوص آلیاژ قیر با پودر لاستیک ضایعاتی موجب بهبود گرانروی قیر و افزایش عمر آسفالت‌های تهیه‌شده شده است [۱]. در حوزه مهندسی عمران استفاده از پودر لاستیک ضایعاتی اصلاح‌شده موجب بهبود شکنندگی بتن شده است [۲]. درحالی‌که در برخی کشورها مانند چین عمدتاً دفع در محل‌های دفن یا انبار کردن ضایعات رایج است، در مناطقی دیگر مانند اروپا، ایالات‌متحده، هند و ژاپن تمرکز بر استفاده مجدد و بازیافت مواد و انرژی قرار دارد [۳ و ۴]. هدف این مطالعه، اصلاح سطحی پودر تایر ضایعاتی با استفاده از مواد شیمیایی مختلف است. پس از اصلاح، سطح پودر اصلاح‌شده به روش ATR مورد ارزیابی مقایسه‌ای قرار می‌گیرد. در بخش بعد پودر اصلاح‌شده با لاستیک قطبی NBR آلیاژ شده و سپس ویژگی‌های استهلاک تنش آن بررسی می‌شود.

بخش تجربی

مواد

در این پژوهش، پودر لاستیک ضایعاتی با مش ۳۰، به‌دست آمده از تایرهای خودروهای سواری فرسوده، از شرکت ایساتیس تهیه شد. لاستیک نیتریل با محتوای ۳۴ درصد آکریلونیتریل (KNB 35L) از شرکت کومپو، کره جنوبی، تأمین شد. اسیدسولفوریک، اسید نیتریک و پتاسیم پرمنگنات از شرکت مجلی، ایران تهیه شد.

اصلاح سطح

برای اصلاح سطح پودر لاستیک از اسیدسولفوریک در سه غلظت ۱۰٪، ۲۵٪ و ۷۵٪ و اسید نیتریک در سه غلظت ۱۰٪، ۲۵٪ و ۵۰٪ و همچنین پتاسیم

پرمنگنات در غلظت‌های ۱۰٪ و ۲۵٪ استفاده شد. برای این منظور، نمونه‌ها به مدت ... در غلظت‌های فوق از عامل‌های اصلاح‌کننده قرار داده‌شده و سپس با استفاده از آب تا اسیدیته ۷ (pH برابر با ۷) شست‌وشو داده می‌شدند. برای تهیه پودر لاستیک بدون روغن، نمونه پودر به مدت ۱۶ ساعت تحت استخراج سوکسله قرار گرفتند تا محتوای روغنی آن‌ها خارج شود (استاندارد ASTM D297).

دستگاه‌ها

برای تهیه طیف‌های ATR از دستگاه Golden gate ساخت شرکت Specac انگلستان استفاده شد. بررسی آزمون آسودگی از تنش با استفاده از دستگاه RPA 2000 ساخت شرکت آلفا تکنولوژی آمریکا انجام شد.

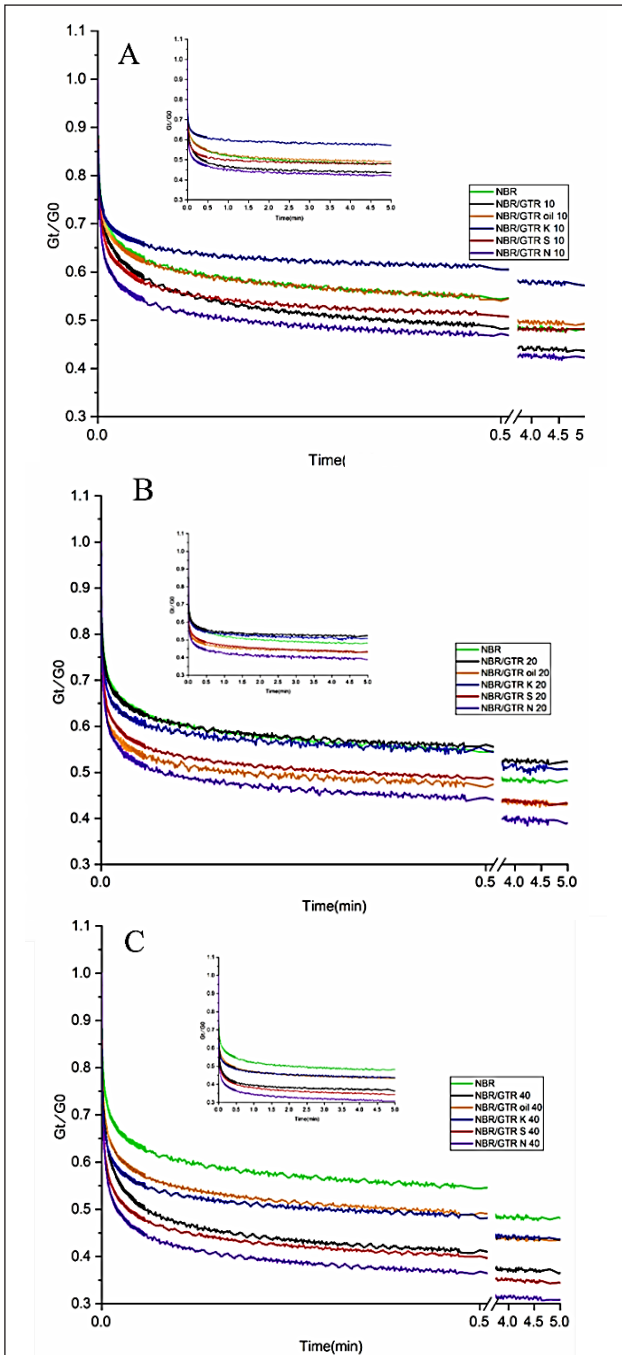
نتیجه‌ها و بحث

شیمی سطح

شکل ۱ طیف ATR نمونه‌های لاستیک اصلاح‌شده با اسیدسولفوریک در غلظت‌های ۱۰٪، ۲۵٪ و ۷۵٪ را در مقایسه با نمونه لاستیک اصلاح‌نشده نشان می‌دهد. پودرهای لاستیکی که با اسیدسولفوریک ۷۵٪ اصلاح شدند، چهار پیک مشخص در اعداد موجی 1000 cm^{-1} تا 1200 cm^{-1} و 817 cm^{-1} و 865 cm^{-1} و 3400 cm^{-1} نشان می‌دهند که در نمونه‌های اصلاح‌شده با غلظت‌های پایین‌تر اسید و همچنین نمونه اصلاح‌نشده مشاهده نمی‌شوند. پیک واقع در محدوده 1000 cm^{-1} تا 1200 cm^{-1} نشان‌دهنده سولفوناسیون (گروه $\text{O}=\text{S}=\text{O}$) است. پیک محدوده 690 cm^{-1} تا 900 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه C-H در حلقه‌های آروماتیک و آلیفاتیک است. پیک‌های 817 cm^{-1} و 865 cm^{-1} به حضور گروه‌های C-H در موقعیت اورتو و متا مرتبط هستند و پیک محدوده 3400 cm^{-1} تا 3600 cm^{-1} به گروه‌های هیدروکسیل ($\text{O}-\text{H}$) با پیوند هیدروژنی نسبت داده می‌شود. پودرهای لاستیک اصلاح‌شده با اسید نیتریک ۲۵٪ دو پیک مشخص نشان دادند که در نمونه‌های اصلاح‌شده با اسید نیتریک ۱۰٪ و ۵۰٪ و نیز نمونه اصلاح‌نشده وجود ندارند. این پیک‌ها در عدد موج‌های 1000 cm^{-1} تا 1300 cm^{-1} و 3100 cm^{-1} تا 3500 cm^{-1} ظاهر شدند که به ترتیب مربوط به گروه‌های آمین ($\text{C}-\text{N}$) و N-H هستند.

مربوط است که پس از استخراج روغن‌های موجود در ماتریس پودر لاستیک، شدت آن تا حدی کاهش یافته یا از بین می‌رود.

پس از اصلاح با $KMnO_4$ ، پیک‌های جدیدی در طیف ATR پودر لاستیک ظاهر شدند که در نمونه‌های اصلاح‌نشده وجود نداشتند. این پیک‌ها در محدوده‌های 3200 تا 3400 cm^{-1} و 1000 تا 1250 cm^{-1} و 1600 تا 1680 cm^{-1} دیده شدند. پیک در محدوده 3200 تا 3400 cm^{-1} به کشش گروه‌های OH نسبت داده می‌شود، پیک‌های واقع در محدوده 1000 تا 1250 cm^{-1} به خمشی گروه C-O مربوط هستند و پیک در محدوده 1600 تا 1680 cm^{-1} به باند دوگانه C=C نسبت داده می‌شود [۵].



شکل ۲- NBR/GTR: لاستیک نیتریل با پودر لاستیک اصلاح‌نشده:

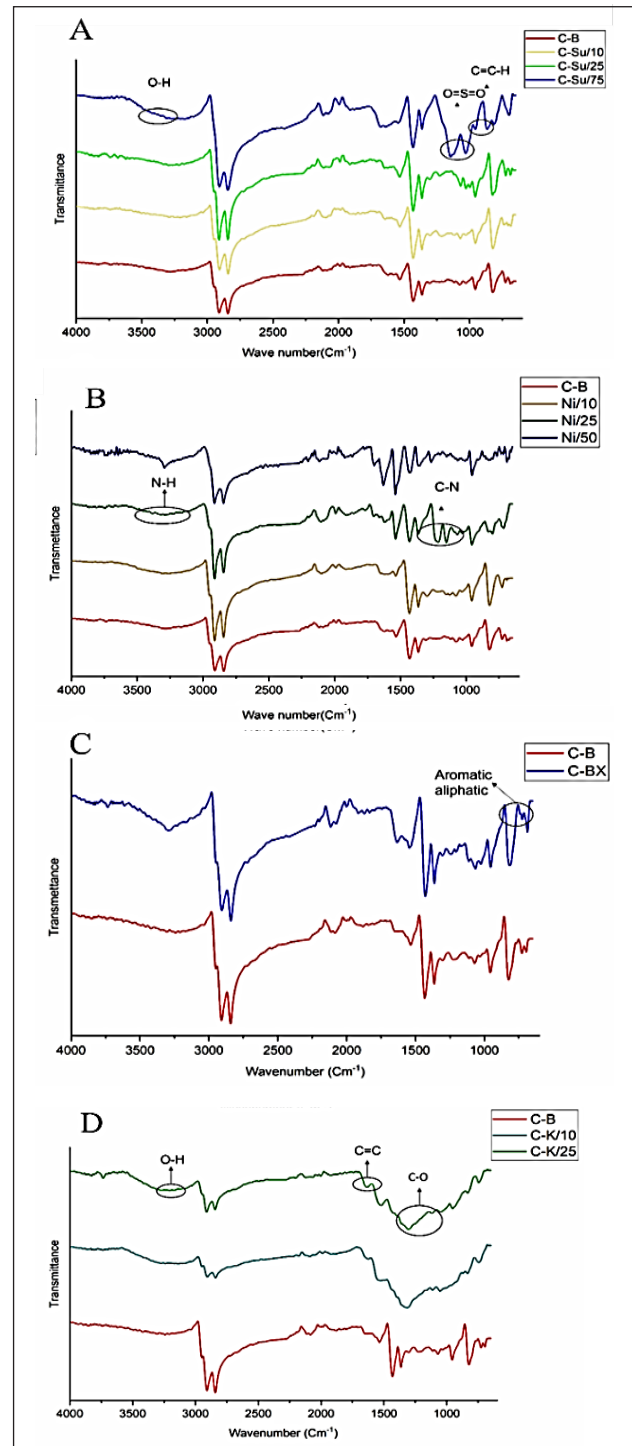
NBR/GTR K: لاستیک نیتریل آمیخته با پودر لاستیک اصلاح‌شده با $KMnO_4$:

NBR/GTR oil: آمیزه لاستیک نیتریل با پودر لاستیک فاقد روغن:

NBR/GTR S: لاستیک نیتریل آمیخته با پودر لاستیک اصلاح‌شده با اسیدسولفوریک:

NBR/GTR N: آمیزه لاستیک نیتریل با پودر لاستیک اصلاح‌شده با اسید نیتریک.

A: استهلاک تنش آلیاژ لاستیک نیتریل/پودر لاستیک ضایعاتی اصلاح‌شده و نشده در ترکیب ۱۰ پارت پودر لاستیک. B: در ترکیب ۲۰ پارت پودر لاستیک. C: در ترکیب ۴۰ پارت پودر لاستیک.



شکل ۳- A: تأثیر غلظت اسیدسولفوریک بر طیف ATR پودر لاستیک: C-B: نمونه پودر

لاستیک قبل از اصلاح، C-Su/10: پودر لاستیک اصلاح‌شده با اسیدسولفوریک ۱۰٪.

C-Su/25: اسیدسولفوریک ۲۵٪، C-Su/75: اسیدسولفوریک ۷۵٪. B: تأثیر غلظت اسید

نیتریک بر طیف ATR پودر لاستیک: C-B: نمونه پودر لاستیک قبل از اصلاح، Ni/10: پودر

لاستیک اصلاح‌شده با اسید نیتریک ۱۰٪، Ni/25: اسید نیتریک ۲۵٪، Ni/50: اسید نیتریک

۵۰٪. C: تأثیر روغن در پودر لاستیک ضایعاتی بر طیف ATR: C-B: نمونه پودر لاستیک قبل

از استخراج روغن، C-BX: پودر لاستیک عاری از روغن. D: تأثیر غلظت پتاسیم پرمنگنات بر

طیف ATR پودر لاستیک: C-B: نمونه پودر لاستیک قبل از اصلاح، C-K/10: پودر لاستیک

اصلاح‌شده با پتاسیم پرمنگنات ۱۰٪، C-K/25: پتاسیم پرمنگنات ۲۵٪.

براساس شکل، پودرهای فاقد روغن تنها یک پیک مشخص در مقایسه با پودر لاستیک پیش از استخراج روغن نشان می‌دهند. این پیک مشخص در عدد موج‌های 730 تا 690 cm^{-1} رخ می‌دهد و به گروه‌های آلیفاتیک یا آروماتیک

استهلاک تنش

نتایج آزمون استهلاک تنش آلیاژهای لاستیک نیتریل/پودر لاستیک ضایعاتی (اصلاح شده و نشده) در شکل ۲ نشان داده شده است. این پدیده می تواند به دلیل تغییرات فیزیکی و یا شیمیایی در ساختار باشد، [۶ تا ۸]. مطالعه حاضر در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و در یک محیط غیر مهاجم انجام شده است، بنابراین مکانیسم های غالب بیشتر از نوع فیزیکی هستند [۷]، گرچه در این فرایند احتمال شکست پیوندهای شیمیایی به دلیل کرنش اعمال شده نیز وجود دارد. آسایش تنش را می توان به لغزش، کشش، درهم تنیدگی و ازهم گسیختگی زنجیره های لاستیک نسبت داد [۷ و ۹]. محدودیت بیشتر در تحرک زنجیرها فرایند آسایش زنجیره ها را طولانی تر و افت تنش را کمتر می کند [۸].

همچنان که در شکل ها مشاهده می شود، حضور پودر لاستیک ضایعاتی اصلاح شده موجب تغییر ویژگی های استهلاکی نمونه های آلیاژی شده است. در آلیاژهای دارای ۱۰ پارت پودر لاستیک ضایعاتی، پودر اصلاح شده با پتاسیم پرمنگنات نتیجه بهتری را ارائه می دهد و در پایان فرایند استهلاک تنش، مدول نمونه مقدار بیشتری را نسبت به لاستیک نیتریل خالص و سایر نمونه ها نشان می دهد. نمونه آلیاژی حاوی پودر عاری از روغن نیز مدولی برابر با لاستیک نیتریل خالص نشان داده است که می تواند به دلیل سختی بالاتر این پودر در مقایسه با سایر پودرها باشد. افزایش پودر لاستیک اصلاح شده به ۲۰ پارت موجب افت تنش آلیاژ لاستیک نیتریل و پودر لاستیک نسبت به آلیاژهای ۱۰ پارت پودر لاستیک شده است، اما همچنان نمونه دارای پودر لاستیک اصلاح شده با پرمنگنات پتاسیم مدول قابل قبولی را (برابر با لاستیک نیتریل خالص) نشان داده است. در ترکیب ۴۰ پارت پودر لاستیک، نمونه های دارای پودر لاستیک اصلاح شده با پرمنگنات پتاسیم و نمونه های دارای پودر عاری از روغن با وجود افت مدول نسبت به لاستیک نیتریل خالص همچنان مدول بالاتری را نسبت به سایر آلیاژها از خود نشان می دهند.

مراجع

- [1] Cheng G., Shen B., Zhang J., Pet. Sci. Technol., 29, 192-200 (2011).
- [2] Assaggar F. A., Ali M. R., Al-Dulaijan S. U., Maslehuddin M., J. Mater. Res. Technol., 11, 1753-1798 (2021).
- [3] Presti D. L., Constr. Build. Mater., 49, 863-881 (2013).
- [4] Heitzman M., J. Transportation Research Record, 1339, 1-20 (1992).
- [5] Pavia D., Lampman G., Kriz G., Vyvyan J., "Introduction to spectroscopy", Department of Chemistry Western Washington University Bellingham, Washington, 2013.
- [6] Mitra S., Ghanbari-Siahkali A., Almdal K., J. Polym. Degrad. Stab., 91, 2520-2526 (2006).
- [7] Abu-Abdeen M., J. Mater. Design., 31, 2078-2084 (2010).
- [8] Maria H.J., Lyczko N., Nzihou A., Josepha K., Mathew C., Thomas S., J. Appl. Clay. Sci., 87, 120-128 (2014).
- [9] Karrabi M., Mohammadian-Gezas S., J. Iran. Polym., 20, 15-27 (2011).

نمونه آلیاژ لاستیک نیتریل دارای پودر اصلاح شده با اسید نیتریک در تمامی ترکیب درصدها پایین ترین مدول را نسبت به سایر نمونه های آلیاژی نشان داده است. میترا و همکاران [۶] در پژوهش خود بر روی تأثیر اصلاح EPDM به این نتیجه رسیدند که استفاده از اصلاح کننده های اسیدی باعث افت مدول استهلاک تنش به صفر می شود که ناشی از تخریب شیمیایی ایجاد شده که توسط اسید است. همان طور که در شکل نیز دیده می شود، آلیاژهای حاوی پودر لاستیک اصلاح شده با اسید نیتریک با افت قابل توجهی روبه رو شده اند که ممکن است به دلیل تخریب پودر لاستیک باشد.

نتیجه گیری

تأثیر عوامل اصلاح کننده (اسید نیتریک، اسیدسولفوریک، پتاسیم پرمنگنات) در غلظت های مختلف بر پودر لاستیک ضایعاتی که ماهیت غیرقطبی دارد، مورد ارزیابی قرار گرفت. هم چنین، برای بررسی اثرگذاری روغن موجود در نمونه پودر لاستیک ضایعاتی، نمونه پودر بدون روغن با استفاده از روش استخراج با حلال تهیه و به عنوان یک گزینه در آزمون های مختلف مورد آزمایش قرار گرفت. تأثیر اصلاح انجام شده بر سطح پودر با استفاده از روش ATR بررسی شد. نتایج نشان دادند که پتاسیم پرمنگنات نتایج بهتری را ارائه داد. آزمون استهلاک تنش تأیید دوباره ای بر مؤثر بودن اصلاح با پرمنگنات پتاسیم بود به گونه ای که میزان تنش باقیمانده نهایی برای نمونه آلیاژی با این پودر (در ۱۰ پارت پودر لاستیک) حتی از لاستیک نیتریل خالص هم بالاتر بود. در درصدهای بالاتر پودر لاستیک ضایعاتی به دلیل نبود برهم کنش های بین سطحی، آلیاژ حاصل افت تنش مستهلک شده را نشان می داد. در مواردی که آلیاژ پودر لاستیک ضایعاتی و NBR نتایجی برابر با لاستیک NBR خالص ارائه کردند آلیاژ به دست آمده می تواند از لحاظ اقتصادی به صرفه باشد ☐