



## بررسی خواص نفوذپذیری گاز دی اکسید کربن تحت فشار بالا در لاستیک NBR

سعید قنناشی<sup>۱\*</sup>، علی دشتی<sup>۲\*\*</sup>

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

آزمایشگاه تحقیقاتی آزمون‌های قطعات پلیمری، پژوهشکده نفت و گاز، دانشگاه فردوسی مشهد

<sup>۱\*</sup>درس پست الکترونیک نویسنده ارانه کننده [saeedgh7394@yahoo.com](mailto:saeedgh7394@yahoo.com)

<sup>۲\*\*</sup>درس پست الکترونیک نویسنده مسئول مکاتبات [dashti@um.ac.ir](mailto:dashti@um.ac.ir)

### چکیده

در این پژوهش، نفوذپذیری گاز دی اکسید کربن ( $CO_2$ ) در فشار بالا برای نمونه های لاستیکی NBR مورد بررسی قرار گرفت. برای نخستین بار، دستگاه نفوذپذیری گاز در لاستیک ها تحت فشار و دمای بالا (HPHT) طراحی و ساخته شد. خواص فیزیکی-مکانیکی نمونه های ولکانیده شامل سختی، ازدیاد طول، استحکام کششی، استحکام پارگی و دانسیته اتصالات عرضی برای دو نوع سامانه پخت گوگردی موثر (EV) و معمولی (CV) اندازه گیری شد. آزمون نفوذپذیری در فشار ۵۰ بار و دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت صورت گرفت. نتایج نشان داد نمونه های لاستیکی ولکانیده با سامانه EV دارای نفوذپذیری حدود ۲ برابر بیش از سامانه CV بود که با میزان دانسیته اتصالات عرضی کمتر در این نمونه ها تطابق داشت. همچنین ارتباط دانسیته اتصالات عرضی با خواص فیزیکی-مکانیکی مطابق انتظار پیش رفت، به نحوی که افزایش دانسیته اتصال عرضی موجب افزایش سختی، کاهش ازدیاد طول و کاهش استحکام پارگی در نمونه های لاستیکی ولکانیده گردید.

**واژه های کلیدی:** لاستیک NBR، پخت گوگردی، نفوذپذیری دی اکسید کربن، دانسیته اتصالات عرضی.

### ۱- مقدمه

موضوع نفوذپذیری گاز درون ساختار شبکه لاستیکی از مباحث مهم و کاربردی در زمینه آب بندی و درزگیری محصولات لاستیکی در صنعت نفت و گاز، نفوذ ناپذیری لایه داخلی تایر خودرو و عدم نشت شیلنگ های انتقال سوخت هواپیما می باشد. هنگامی که قطعه لاستیکی در معرض محیط گازی تحت فشار و دما قرار می گیرد، دو

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی دانشگاه فردوسی مشهد

۲- دانشیار گروه مهندسی شیمی دانشگاه فردوسی مشهد



پدیده نفوذ گاز و حلالیت همزمان مورد توجه است که ارتباط زیادی با ساختار و خواص شبکه لاستیکی دارد. نفوذ گاز درون لاستیک سبب کاهش طول عمر و افت خواص فیزیکی-مکانیکی قطعه می‌شود. نفوذپذیری به عوامل زیادی بستگی دارد از جمله نوع و ویژگی های گاز، نوع الاستومر پایه، حجم آزاد و انعطاف پذیری زنجیرها، برهمکنش‌های بین مولکولی، ماهیت شبکه لاستیکی و میزان اتصالات عرضی، ویژگی های پرکننده، دما، فشار و سایر عوامل [۱-۳]. مدل‌های مختلفی برای پیش‌بینی نفوذپذیری گاز درون لاستیک بر پایه حجم آزاد و یا وابستگی به پارامترهای عملیاتی نظیر دما ارائه شده که در این میان مدل زمان تاخیر دینز کاربرد بیشتری برای اندازه‌گیری نفوذپذیری دارد [۴-۵]. لاستیک اکریلو نیتریل بوتادین (NBR) یکی از پرکاربردترین الاستومرها در صنعت نفت و گاز به شمار می‌آید. لاستیک NBR از نفوذپذیری پایین تری نسبت به NR و SBR برخوردار است. ناه و همکاران [۶] نشان دادند که با استفاده از نانوذرات رس اصلاح شده در مقدار کم خواص نفوذپذیری لاستیک NBR به مقدار قابل توجهی کاهش پیدا می‌کند. کیم و همکاران [۷] نفوذپذیری بخار آب را در لاستیک NBR تحت فشار پایین مورد بررسی قرار دادند و نشان دادند که استفاده از سیلان و نانو ذرات رس اصلاح شده نفوذپذیری را کاهش می‌دهد. بهاتاچاریا و همکاران [۸] نفوذپذیری گاز CO<sub>2</sub> در الاستومر SBR را انجام دادند. نتایج نشان داد که هر چه اندرکنش بین فیلر و رابر بهتر صورت پذیرد، حجم آزاد کمتری برای نفوذ گاز وجود دارد و نفوذپذیری کاهش می‌یابد. ماریا و همکاران [۹] نفوذپذیری دو گاز CO<sub>2</sub> و O<sub>2</sub> را در فشار پایین بر روی الاستومر NBR بررسی کردند و نشان دادند که با افزودن نانو رس و ترکیب الاستومر NR با NBR همواره با کاهش نفوذپذیری همراه است.

تاکنون تاثیر نوع سامانه پخت بر روی خواص نفوذپذیری گاز دی اکسید کربن در فشار بالا برای نمونه های لاستیکی NBR بررسی نشده است. در این پژوهش، برای اولین بار از دستگاه تست نفوذپذیری دما و فشار بالا (HPHT) استفاده شده است و اثر نوع سامانه پخت بر دانسیته اتصالات عرضی، خواص نفوذپذیری و همچنین خواص فیزیکی-مکانیکی مورد مطالعه قرار گرفت.

## ۲- روش تجربی

### ۲-۱ مواد و آمیزه کاری

در این پژوهش از لاستیک NBR از نوع KNB 35L شرکت Kumho، اکسید روی از شرکت شکوهیه قم به عنوان فعال کننده، همچنین از دوده N330 پارس به عنوان پرکننده استفاده شد. مواد دیگر مانند اسید استتاریک، آنتی اکسیدان (IPPD)، نرم‌کننده (DOP)، گوگرد و شتاب‌دهنده‌ها (TMTD و CBS) از شرکت‌های لاستیک‌سازی داخلی تهیه گردید. برای تهیه آمیزه NBR از دستگاه غلطک دو میله ای آزمایشگاهی استفاده شد. دمای اختلاط آمیزه‌ها از ۲۵-۵۵ درجه سانتی گراد بود. اجزای فرمولاسیون و میزان مصرف مواد افزودنی در جدول



۱ آورده شده است. اجزای آمیزه به جز سامانه پخت ثابت بوده‌اند. فرایند پخت آمیزه‌ها از نوع فشاری و در پرس هیدرولیک آزمایشگاهی صورت گرفت. برای تعیین زمان ایمنی و پخت بهینه از نمونه‌ها از رثومتر SMD-200B ستام استفاده شد. شیت های لاستیکی در دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد و فشار ۱۲۰ بار پخت شد.

جدول ۱: فرمولاسیون آمیزه‌های لاستیکی NBR در پژوهش حاضر

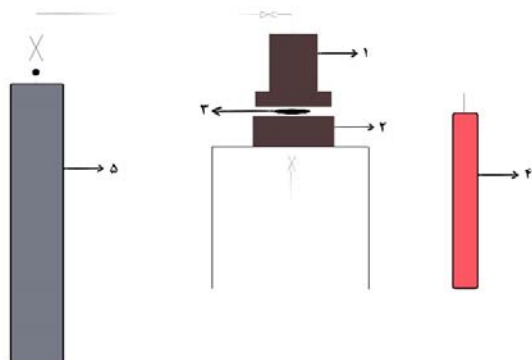
آمیزه	ZnO	Stearic acid	DOP	N330	IPPD	S	CBS	TMTD
سامانه EV	۵	۱	۵	۷۰	۱	۰/۵	۱	۲
سامانه CV	۵	۱	۵	۷۰	۱	۲	۰/۵	۰/۵

## ۲-۲- اندازه گیری خواص فیزیکی-مکانیکی و نفوذپذیری گاز

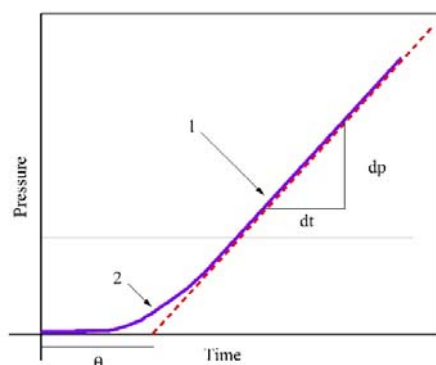
برای اندازه گیری خواص فیزیکی-مکانیکی مثل ازدیاد طول، استحکام کششی و استحکام پارگی از دستگاه کشش STM-20 ستام و همچنین جهت اندازه گیری سختی نمونه‌ها از دستگاه سختی سنج shore A استفاده شد. آزمون‌های استحکام کششی، استحکام پارگی و سختی به ترتیب براساس استانداردهای ASTM-D412، ASTM-D624، ASTM-D2240 صورت پذیرفت. برای اندازه گیری دانسیته اتصالات عرضی نمونه‌های پخت شده از استاندارد ASTM-D6814 استفاده گردید. مقدار ۰/۵ گرم از لاستیک ولکانیده به مدت ۳ روز در حلال تولوئن قرار داده شد و بعد از آن جهت خشک کردن به مدت ۱۸ ساعت در آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. مقدار نهایی اتصالات عرضی از رابطه فلوری-رینر محاسبه گردید. تمامی خواص فیزیکی-مکانیکی نمونه های لاستیکی در آزمایشگاه آزمون‌های قطعات پلیمری دانشگاه فردوسی مشهد انجام شد.

آزمون نفوذپذیری توسط دستگاه دو کاره تست نفوذ و تخریب گاز که برای اولین بار در کشور طراحی و ساخته شده است، اندازه گیری شد. دستگاه مذکور مخصوص نمونه های لاستیکی و تحت شرایط دما و فشار بالا (HPHT) کار می کند. دستگاه نفوذپذیری نشان داده شده در شکل ۱ برای انجام آزمایش نفوذپذیری براساس روش حجم ثابت / فشار متغیر طراحی شده است. این دستگاه نفوذپذیری شامل دو محفظه گاز با حجم ثابت است که توسط نمونه مورد آزمایش از هم جدا می شوند. گاز با فشار بالا به محفظه گاز بالا دست (محفظه فشار بالا) وارد می شود. سپس مولکول های گاز از طریق نمونه مورد آزمایش به محفظه پایین دست (محفظه کم فشار) انتقال می یابد. آزمون نفوذپذیری نمونه‌ها مطابق استاندارد ISO-2782 در دمای محیط و فشار ۵۰ بار در زمان ۲۴ ساعت انجام شد. برای این منظور نمونه‌هایی دایره‌ای شکل با ابعاد مشخص (قطر ۶ سانتی متر و ضخامت ۲ میلی‌متر) استفاده شد و همچنین محاسبات نفوذپذیری بر اساس نمودار بدست آمده از آزمون نفوذپذیری انجام شد.

نمودار حاصل از آزمون نفوذپذیری آن در شکل ۲ آورده شده است. محاسبات بر اساس شیب نمودار در در حالت پایدار صورت گرفته است.



شکل ۱: شماتیک دستگاه نفوذپذیری گاز در لاستیک (۱-محفظه حجم ثابت ۲-محفظه حجم متغیر ۳-نمونه مورد آزمایش ۴- مانومتر اندازه گیری فشار ۵-کپسول گاز CO<sub>2</sub>)



شکل ۲- شماتیک نمودار نفوذپذیری (۱-ناحیه پایدار با شیب ثابت ۲-ناحیه ناپایدار)

### ۳- نتایج و بحث

در جدول ۲، خواص فیزیکی-مکانیکی و دانسیته اتصالات عرضی برای دو سامانه پخت گوگردی گزارش شده است.

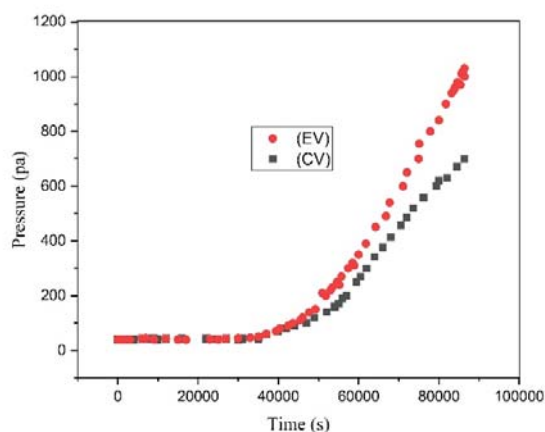
جدول ۲: خواص فیزیکی- مکانیکی و دانسیته اتصال عرضی نمونه های لاستیکی NBR

آمیزه	سختی Shore A	ازدیاد طول %	استحکام کششی MPa	استحکام پارگی KN/m	دانسیته اتصال عرضی 10 <sup>6</sup> mol/cm <sup>3</sup>
EV	۷۳	۲۴۱	۱۹	۴۹	۵۶۴
CV	۷۸	۱۴۵	۱۸	۲۹	۷۷۹



میزان کیفی اتصالات عرضی تشکیل شده به نوع سامانه پخت بستگی دارد. نوع اتصالات عرضی تشکیل شده در سامانه پخت EV غالباً از نوع مونوسولفیدی است، اما در سامانه پخت CV به خاطر وجود گوگرد بیشتر اتصالات عرضی بیشتر از نوع پلی سولفیدی و دی سولفیدی می باشد. مطابق داده های جدول ۲، با افزایش دانسیته اتصالات عرضی تحرک زنجیره های الاستومر کاهش و تمرکز تنش در زنجیره ها افزایش یافته که نتیجه آن افزایش سختی و کاهش ازدیاد طول و استحکام پارگی آمیزه است.

در شکل ۲ نمودار نفوذپذیری دو نمونه نشان داده شده است. همچنین در جدول ۳، خواص نفوذپذیری گاز دی اکسید کربن تحت فشار بالا برای نمونه های لاستیکی NBR گزارش شده است. در سامانه پخت CV دانسیته اتصالات عرضی تشکیل شده به خاطر پیوندهای مونو، دی و پلی سولفیدی افزایش یافته و به تبع آن حجم آزاد و برهمکنش گاز با الاستومر کاهش پیدا می کند و نتیجه آن کم شدن فضا برای نفوذ گاز درون الاستومر است.



شکل ۲: تاثیر نوع سامانه پخت بر نفوذپذیری گاز CO<sub>2</sub> در لاستیک NBR در دمای محیط و فشار ۵۰ بار

به همین دلیل برای کاهش نفوذپذیری گاز در الاستومرها باید اتصالات عرضی در آنها به خوبی ایجاد شده باشد. در نتیجه نفوذپذیری گازها در الاستومرها با افزودن بیشتر مقدار گوگرد و شتابدهنده کاهش می یابد. در سامانه EV شیب نمودار نفوذپذیری تندتر و مقدار نفوذپذیری بعد از ۲۴ ساعت بیشتر از سامانه CV بوده است.

جدول ۳: داده های نفوذپذیری گاز CO<sub>2</sub> تحت فشار بالا در نمونه های ولکانیده NBR

آمیزه	ضریب نفوذپذیری $\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \times 10^{16}$	نرخ نفوذپذیری $\frac{\text{mol} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \times 10^{14}$	ضریب نفوذ $\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \times 10^9$	ضریب حلالیت $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{Pa}} \times 10^{-4}$	افزایش فشار در طول ۲۴ ساعت (Pa)
EV	۱/۴	۶/۷	۱/۳	۹/۴	۱۰۲۴
CV	۰/۷۵	۳/۴	۱/۷	۴/۱	۶۸۰



#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، برای نخستین بار تاثیر نوع سامانه پخت لاستیک NBR و دانسیته اتصالات عرضی بر روی خواص نفوذپذیری گاز CO<sub>2</sub> در فشار بالا و دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت و خواص فیزیکی-مکانیکی بررسی شد. نتیجه ها نشان می دهد که نوع سامانه پخت بر نوع و مقدار دانسیته اتصالات عرضی تاثیر مستقیم دارد. هرچه مقدار گوگرد و گوگرددهنده بیشتر باشد دانسیته اتصالات عرضی بالاتر رفته و الاستومر ولکانیده شده سخت تر می شود. سخت تر شدن الاستومر باعث می شود که خواص فیزیکی-مکانیکی مثل ازدیاد طول و استحکام پارگی کاهش یابد. همچنین مقدار دانسیته اتصالات عرضی نقش تعیین کننده ای در حلالیت، ضریب نفوذپذیری و نرخ نفوذپذیری گازها در الاستومر دارد. هر چه نمونه دانسیته بالاتر باشد حجم آزاد و تحرک زنجیره های الاستومر کاهش می یابد که باعث می شود نرخ نفوذ و ضریب نفوذپذیری کم شود. البته مقدار دانسیته برای کاهش نفوذپذیری یک حد بهینه دارد که در این پژوهش دانسیته اتصالات عرضی در حد بهینه بوده است. به نظر می رسد نوع اتصالات عرضی تاثیر کمتری بر پدیده نفوذپذیری دارد، که در این زمینه تحقیقات بیشتری لازم است صورت پذیرد.

#### مراجع

- [1] Yang, X., LK A. Schneider, U. Giese, and R. H. Schuster. "Characterization of Permeability of Elastomers Part II: NBR/Micro and Nano-Composites." *KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* 63, no. 11 (2010): 496-505.
- [2] Comyn, J. (Ed.), *Polymer permeability*, Springer Science & Business Media, 1985.
- [3] Brydson, J. A. (Ed.), *Rubbery materials and their compounds*. Springer, 1988.
- [4] Alentiev, A. Yu, and Yu P. Yampolskii. "Free volume model and tradeoff relations of gas permeability and selectivity in glassy polymers." *Journal of Membrane Science* 165, no. 2 (2000): 201-216.
- [5] Boldyrev, Oleg, Igor Beckman, and Vladimir Teplyakov. "Prediction of gas permeability of polymer membrane materials using an improved empirical statistical method." *Desalination (Amsterdam)* 200, no. 1-3 (2006): 40-41.
- [6] Nah, C., H. J. Ryu, W. D. Kim, and Sung-Seen Choi. "Barrier property of clay/Acrylonitrile-butadiene copolymer nanocomposite." *Polymers for Advanced Technologies* 13, no. 9 (2002): 649-652.
- [7] Kim, J., T. Oh, and D. Lee. "Curing and barrier properties of NBR/organo-clay nanocomposite." *Polymer international* 53, no. 4 (2004): 406-411.
- [8] Bhattacharya, M., S. Biswas, and Anil K. Bhowmick. "Permeation characteristics and modeling of barrier properties of multifunctional rubber nanocomposites." *Polymer* 52, no. 7 (2011): 1562-1576.
- [9] Maria, H. J. et al. "Gas Barrier, Rheological and Mechanical Properties of Immiscible Natural Rubber/Acrylonitrile Butadiene Rubber/Organoclay (NR/NBR/Organoclay) Blend Nanocomposites." *Materials* 13, no. 11 (2020): 2654.



## Investigation of Carbon Dioxide Gas Permeability of NBR Rubber at High Pressure

Saeed Gholtashi, Ali Dashti\*

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran  
Research Laboratory of Polymer Testing (RPT Lab.), Research Institute of Oil & Gas, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

*Presenter E-mail: saeedgh7394@yahoo.com*

*\*Corresponding Author E-mail: [dashti@um.ac.ir](mailto:dashti@um.ac.ir)*

### Abstract

In this study, the permeability of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) gas at high pressure was investigated for NBR vulcanizates. For the first time, the set-up for gas permeability of rubbers at high pressure and high temperature elastomers (HPHT) was designed and manufactured. Physico-mechanical properties of vulcanized samples including hardness, elongation at break, tensile strength, tear strength and crosslink density were measured for two types of efficient sulfur (EV) and conventional (CV) curing systems. The CO<sub>2</sub> permeability test was performed at 50 bar pressure and ambient temperature for 24 hours. The results showed that the vulcanized rubber samples with EV system had about 2 times more permeability rate than the CV system ones, due to their lower crosslinking density values. Also, the relationship between crosslinking density and physical-mechanical properties was as expected, so that by increasing the crosslinking density the hardness was increased and elongation tear strength were decreased in NBR samples.

**Keywords:** NBR rubber, Sulfur curing, CO<sub>2</sub> permeability, Crosslink density.