



بررسی خواص مکانیکی ولکانیده های لاستیک نیتریل هیدروژنه (HNBR) با سامانه پخت گوگردی و پروکسیدی

سید محسن متولی^۱، علی دشتی^{۲*}

^۱دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

^۲دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

^۲آزمایشگاه تحقیقاتی و فناوری آزمون های قطعات پلیمری (RPT Lab.)، پژوهشکده نفت و گاز، دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

در این پژوهش، آمیزه های لاستیکی بر پایه الاستومر نیتریل هیدروژنه (HNBR) با سامانه پخت گوگرد به همراه شتاب دهنده های CBS و TMTD، سامانه پروکسیدی با DCP و به صورت ترکیبی تهیه شد. بر اساس داده های رئومتر MDR در دمای 170°C و میانگین زمانی ۱۰ دقیقه فرایند ولکانش به صورت عملیات قالبگیری فشاری انجام شد. خواص مکانیکی نمونه های ولکانیده از قبیل سختی، استحکام کششی، مدول ۱۰٪ و ازدیاد طول تا نقطه شکست اندازه گیری گردید. نتایج به دست آمده نشان داد که حضور گوگرد به عنوان عامل کمک پخت در کنار DCP چندان رضایت بخش نیست و موجب افت ۴۲ درصدی استحکام کششی شد. مقایسه خواص نشان داد که استفاده از عامل پخت گوگرد به همراه شتاب دهنده های HNBR موجب کاهش ۸ درصدی استحکام کششی، افزایش ۳۲ و ۲۲ درصدی به ترتیب، برای ازدیاد طول در نقطه شکست و مدول در نمونه ولکانیده گردید. استفاده از سامانه پخت گوگردی می تواند به عنوان یک روش ولکانش لاستیک HNBR مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی: لاستیک نیتریل هیدروژنه، پخت گوگردی، خواص مکانیکی، عامل پروکسیدی.

* پست الکترونیکی عهده دار مکاتبات: dashti@um.ac.ir

۱- مقدمه

الاستومر نیتریل هیدروژنه (HNBR) یکی از لاستیکهای سنتزی گران قیمت، استراتژیک و مهم در صنعت به ویژه صنایع بالادستی نفت و گاز، صنایع خودرو و هوافضا می باشد. این لاستیک با ارزش برای ساخت قطعات لاستیکی سرچاهی، قطعات حفاری نفت و گاز، ساخت تسمه تایمینگ خودرو و غیره استفاده می شود. لاستیک HNBR دارای خواص مکانیکی عالی، مقاومت سایشی، مقاومت بالا در برابر مواد شیمیایی و آزون، مقاومت حرارتی و پیر شدگی در دما بالا و به خصوص در محیط های هیدروکربنی می باشد [۴-۱]. سامانه های پخت متفاوتی برای ایجاد این پیوند عرضی در شبکه زنجیرهای الاستومری وجود دارد که هر یک علاوه بر روبه و اجزا تشکیل دهنده خاص خود، خواص متفاوتی برای الاستومر ایجاد می کند. سامانه های پخت پروکسیدی و گوگردی، دو روش معمول برای ایجاد اتصالات عرضی در انواع لاستیک ها می باشد. سامانه گوگردی نسبت به پروکسیدی دارای ویژگیهای کشسانی و مقاومت پارگی بهتری می باشد، از طرفی خواص حرارتی ضعیفتر و مدول کمتری نسبت به پخت پروکسیدی ایجاد می کند [۲، ۴ و ۵]. انتخاب نوع سامانه پخت و اجزای فرمولاسیون آمیزه کاری برای دستیابی به خواص فیزیکی-مکانیکی مناسب در لاستیک HNBR از اهمیت بالایی برخوردار است. با توجه به درجه اشباعیت بالای این لاستیک، به طور معمول فرآیند ولکانش آن با سامانه پخت پروکسیدی مرسوم تر است. شنگ و همکاران [۵] از مقدار جزئی گوگرد در کنار سامانه پروکسیدی در آمیزه های لاستیکی HNBR به عنوان کمک پخت استفاده کردند. نتایج آنها نشان داد که حضور گوگرد می تواند خواص کششی و دینامیکی را بهبود بخشد ولی بر مانایی فشاری تاثیر منفی دارد. زو و همکارانش در سال ۲۰۲۱ [۶] آمیخته لاستیکی NBR/HNBR در درصدهای مختلف را به وسیله سامانه پخت گوگردی با حضور شتاب دهنده TMTD مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار HNBR، مانایی فشاری افزایش پیدا می کند و به علاوه گشتاور پخت و دانسیته اتصال عرضی نیز با کاهش همراه بود. مقدار ۲۰ درصد وزنی از الاستومر HNBR در آمیخته مذکور، خواص مکانیکی، دینامیکی و مقاومت در روغن مناسب را به همراه دارد. عمده مقالات منتشر شده بر پایه لاستیک نیتریل هیدروژنه با سامانه پروکسیدی انجام شده است.

علیرغم کاربردهای مهم این لاستیک تخصصی در حوزه نفت و گاز، در داخل کشور تحقیقات بسیار کمی در خصوص آمیزه کاری و خواص این الاستومر صورت گرفته است. در این پژوهش بررسی خواص مکانیکی آمیزه های لاستیکی HNBR با استفاده از سامانه گوگردی، پروکسیدی و حضور همزمان هر دو عامل مد نظر می باشد. در واقع، یکی از اهداف تحقیق، بررسی خواص نمونه های ولکانیده نیتریل هیدروژنه با دو نوع سامانه پخت مختلف می باشد.

۲- مواد و روش ها

کائوچو نیتریل بوتادین هیدروژنه (ZETPOL2010) شرکت زئون ژاپن، دوده N550 تولید شرکت دوده صنعتی پارس، فعال کننده اکسید روی ساخت شرکت شکوهیه قم و بقیه مواد از جمله شتاب دهنده های TMTD و CBS از شرکت های لاستیک سازی داخلی تهیه شدند. طراحی فرمول آمیزه های لاستیکی مطابق جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. فرمولاسیون آمیزه های لاستیکی HNBR در تحقیق حاضر

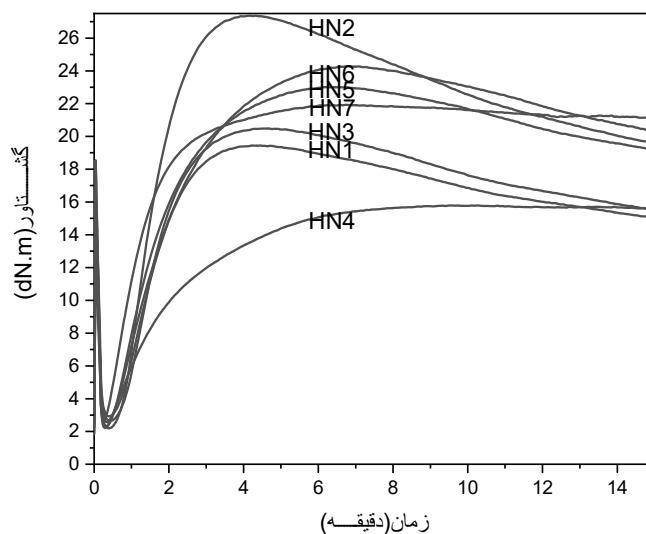
ماده	HN1	HN2	HN3	HN4	HN5	HN6	HN7
HNBR	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
N550	۸۰	۸۰	۸۰	۸۰	۸۰	۸۰	۸۰
DCP	-	-	-	۳	۳	۲	۲
S	۰/۵	۰/۵	۱	۱	۱	۱	-
CBS	۱	۱	۱	-	-	-	-
TMTD	۰/۵	۱	۱	-	۱	۱	-

*مقادیر سایر اجزا: اکسید روی ۵ phr، اسید استناریک ۱ phr و ۱ phr TMQ

اختلاط مواد آمیزه لاستیکی به وسیله غلطک دو میله ای در محدوده دمایی ۴۰ تا ۶۵ °C، دور غلطک ۳۵ rpm و متوسط زمانی اختلاط حدود ۲۵ دقیقه انجام گردید. جهت بررسی رفتار پخت آمیزه ها از رئومتر MDR مدل SMD-200B شرکت سنتام استفاده شد. پس از استراحت ۲۴ ساعت آمیزه ها، طی فرایند ولکانش به روش قالبگیری فشاری در دمای ۱۷۰ °C و با ارزیابی نمودارهای رئومتری پخت، نمونه های لاستیکی به صورت ورق با ضخامت ۲ میلیمتر به ابعاد ۱۵ در ۱۵ سانتی متر مربع تهیه شد. خواص مکانیکی شامل سختی، استحکام کششی، مدول ۱۰۰٪ و ازدیاد طول در نقطه شکست با دستگاه کشش مدل STM-20 ساخت سنتام اندازه گیری شد. مشخصات پخت شامل کمترین و بیشترین گشتاور، زمان پخت و زمان برشتگی توسط رئومتر MDR تعیین شد. کلیه دستگاه ها و تجهیزات مورد اشاره، در آزمایشگاه تحقیقاتی و فناوری آزمون های قطعات پلیمری دانشگاه فردوسی مشهد واقع می باشد.

۳- نتایج و بحث

مطابق با جدول ۱ سه نمونه HN1 الی HN3 با سامانه پخت گوگردی (گوگرد همراه با شتاب دهنده)، دو نمونه HN5 و HN6 با هر دو سامانه پخت، نمونه HN4 گوگرد همراه با DCP با هدف بررسی یک سامانه پخت پروکسیدی که در آن گوگرد نقش کمک فرآیندی را دارد و نمونه HN7 با سامانه پروکسیدی جهت مقایسه سامانه های پخت گوگردی و پروکسیدی انتخاب شدند. نتایج تست رئومتری آمیزه های HNBR با سامانه های پخت متفاوت در شکل ۱ برای دمای ۱۷۰ °C نشان داده شده است. مطابق با نتایج رئومتری که برای سامانه های پخت گوگردی که حاوی شتاب دهنده می باشد، پس از رسیدن به پخت کامل رفتار برگشت نمودار مشهود می باشد. با در نظر گرفتن نسبت شتاب دهنده ها به گوگرد (A/S) می توان دریافت که با افزایش A/S میزان برگشت در نمودار رئومتری پخت بیشتر می شود که در نمودار مربوط به نمونه HN2 به وضوح دیده می شود. سامانه های پروکسیدی پس از رسیدن به پخت کامل این برگشت مشاهده نمی شود و می توان گفت، اندکی پخت اضافه موجب تاثیر بر ساختار و خواص شبکه لاستیکی نمی شود.



شکل ۱: نتایج تست رئومتری آمیزه های لاستیکی HNBR

نکته قابل توجه دیگر سرعت پخت می باشد که از شیب نمودار قبل از پخت کامل قابل مقایسه است به نحوی که در

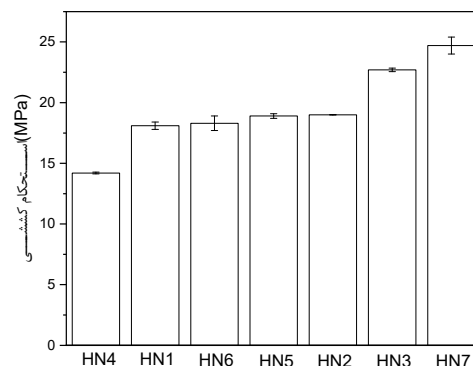
سامانه های پخت گوگردی همراه با شتاب دهنده بیشترین سرعت پخت و سپس در سامانه پخت پروکسیدی بدون حضور گوگرد یعنی HN7 و سپس در نمونه هایی که دارای سامانه پخت مشترک می باشد، قابل مشاهده می باشد. اما حضور گوگرد در HN4 بدون شتاب دهنده با هدف کمک فرآیندی مطلوب نبوده و سرعت پخت گشتاور در بین نمونه ها، نمایان شده است و می توان گفت حضور همزمان گوگرد در کنار سامانه پخت پروکسیدی، صرف نظر از حضور شتاب دهنده، بر روی پخت مطلوب نبوده و احتمالاً بر همکنش ایجاد شده بین این عوامل، علت بروز آن می باشد.

در جدول ۲ خواص مکانیکی آمیزه های ولکانیده مورد مطالعه آورده شده است. با توجه به ثابت بودن مقدار پرکننده در همه آمیزه های مورد مطالعه، عوامل اصلی موثر بر روی خواص مکانیکی شامل سختی، استحکام کششی، مدول و درصد ازدیاد طول می تواند نوع سامانه پخت و مقدار عامل پخت و شتاب دهنده ها باشد. با افزایش مقدار گوگرد و شتاب دهنده ها، به دلیل افزایش میزان اتصال عرضی در شبکه زنجیرهای الاستومری، امکان افزایش سختی تا چند واحد وجود دارد. به طور نمونه، افزایش سختی HN3 در مقایسه با نمونه HN4، به دلیل حضور شتاب دهنده و افزایش میزان اتصال عرضی می باشد که در نمودار رئومتر پخت (مطابق شکل ۱) افزایش گشتاور نمونه HN3 این رفتار را تایید می کند.

جدول ۲. خواص مکانیکی نمونه های ولکانیده HNBR

HN7	HN6	HN5	HN4	HN3	HN2	HN1	جزء
۸۰	۸۳	۸۱	۸۰	۸۴	۸۴	۸۴	سختی (Shore A)
۲۴/۷	۱۸/۳	۱۸/۹	۱۴/۲	۲۲/۷	۱۹	۱۸/۱	استحکام کششی (MPa)
۳۰۶	۴۵۱	۴۴۳	۳۶۰	۴۰۵	۴۹۴	۴۶۰	ازدیاد طول در شکست (%)
۸/۵	۷/۵	۷/۵	۴/۵	۱۰/۴	۷/۴	۷/۶	مدول ۱۰۰ (MPa)

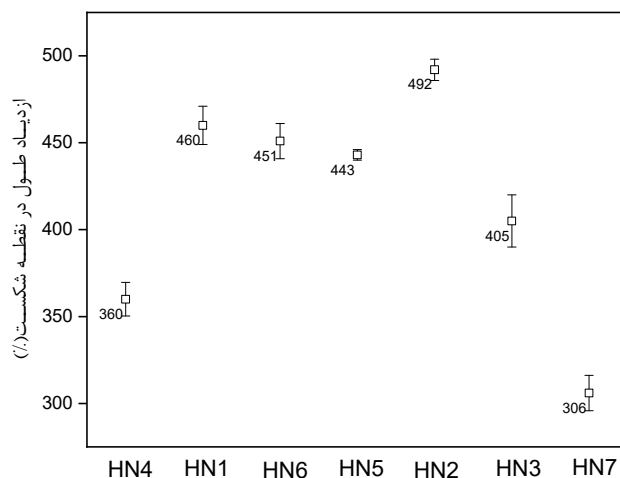
مقایسه استحکام کششی در شکل ۲ بیانگر این است که آمیزه هایی که فقط دارای یک نوع سامانه پخت پروکسیدی یا گوگردی هستند، به طور مثال HN3 پخت گوگردی تنها و HN7 پخت پروکسیدی تنها، استحکام کششی به مراتب بالاتری را نسبت به نمونه های دارای سامانه پخت هیبریدی (پروکسید- گوگرد) دارا می باشند. به عبارتی می توان گفت، حضور همزمان دو نوع سامانه پخت احتمالاً موجب تاثیر متقابل مواد شیمیایی، ایجاد واکنش های جانبی و از دست رفتن تاثیر مستقیم عامل پخت و شتاب دهنده می گردد. نکته جالب توجه این است نزدیک بودن خواص مکانیکی در دو آمیزه HN3 و HN7 می باشد. به بیان دیگر، امکان به کارگیری سامانه پخت گوگردی برای لاستیک HNBR می تواند به عنوان روش ولکانش استفاده شود.



شکل ۲: مقایسه استحکام کششی نمونه های ولکانیده HNBR

همانطور که از نتایج رئومتر می‌توان دید، کمترین گشتاور در نتایج رئومتر مربوط به نمونه HN4 بود و خواص فیزیکی مکانیکی نامطلوب آن نسبت به سایر نمونه‌ها نیز بیانگر این بود که حضور گوگرد بدون شتاب دهنده و همراه با پروکسید تنها نقش کمک فرآیندی نداشته بلکه ممکن است بر همکنش‌های بین گوگرد و DCP اثرات یکدیگر را کاهش داده و این نتایج را به همراه داشته‌اند. به طور کلی افزایش اتصالات عرضی در قابلیت کششی زنجیرهای پلیمری و در نتیجه بر ازدیاد طول در نقطه شکست تأثیر دارد که می‌توان برای مثال در سامانه گوگردی با تغییر نوع و مقدار شتاب دهنده و همچنین نسبت گوگرد به شتاب دهنده، بسته به خواص مورد انتظار آن را کنترل کرد. اما عامل موثر دیگر، نوع اتصالات برای پیوند دوگانه می‌باشد که خود تابعی از نوع سامانه پخت برای نمونه‌ها است.

مطابق شکل ۳ حضور گوگرد در یک نمونه درصد ازدیاد طول در نقطه شکست را افزایش می‌دهد و تأثیر همزمان این دو عامل در کنار یکدیگر با مقایسه نوع سامانه پخت و میزان اختلاف بیشترین و کمترین گشتاور در نتایج رئومتر، تأثیر نوع اتصالات را بیشتر نشان می‌دهد.



شکل ۳. مقایسه ازدیاد طول در نمونه‌های ولکانیده HNBR

۳- نتیجه‌گیری

استفاده از گوگرد در پخت لاستیک HNBR با درصد اشباعیت در دو حالت گوگرد تنها، گوگرد و شتاب دهنده، گوگرد و عامل پروکسیدی DCP به طور همزمان بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد نوع سامانه پخت استفاده شده نقش مهمی در تعیین خواص مکانیکی آمیزه‌های پخت شده دارد و می‌توان با توجه به خواص مدنظر، برای یک آمیزه سامانه پخت گوگردی را جایگزین پروکسید نمود که خواص مشابه با سامانه پروکسیدی داشته باشد. برای مثال در مقایسه دو نمونه از این دو سامانه پخت افزایش ۳۲ و ۲۲ درصدی ازدیاد طول در نقطه شکست و مدول، کاهش ۸ درصدی استحکام کششی مشهود بود که این جایگزینی را تأیید می‌کند. استفاده از گوگرد بدون شتاب دهنده به منظور ایفای نقش کمک پخت در سامانه پروکسیدی نیز بررسی شد و نتایج حاصله نشان داد، حضور گوگرد به ترتیب منجر به کاهش ۴۷ و ۴۲ درصدی مدول و استحکام کششی در



کنار افزایش ۱۷ درصدی ازدیاد طول در نقطه شکست می گردد و به عبارتی نقش کمک پخت آن رضایت بخش نیست. حضور گوگرد همراه با شتاب دهنده در کنار عامل پخت پروکسیدی می تواند منجر به تغییر خواص گردد. استفاده از سامانه پخت گوگردی می تواند در فرایند پخت لاستیک HNBR مورد توجه قرار گیرد. با این حال مکانیسم اثر همزمان پروکسید- گوگرد به خوبی شناخته نشده است و نیاز به تحقیق بیشتری دارد.

مراجع

- [1] Hassani, F et al. (2022). The impact of thermal ageing on sealing performance of HNBR packing elements in downhole installations in oilfield wellhead applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 208, 109200.
- [2] Guo, J., Li, Z., & Zhang, X. (2017). Effect of curing systems on vulcanization, mechanical properties, and stress softening of hydrogenated nitrile butadiene rubber vulcanizates. *Journal of Elastomers & Plastics*, 49(3), 243-257.
- [3] Ulu, K. N., Huneau, B., Verron, E., Heuillet, P., & Béranger, A. S. (2018). Fatigue of HNBR blends and the effects of thermal ageing. *Procedia engineering*, 213, 153-160.
- [4] Kruželák, J., Sýkora, R., & Hudec, I. (2017). Vulcanization of rubber compounds with peroxide curing systems. *Rubber chemistry and technology*, 90(1), 60-88
- [5] Sheng, C., Hu, Z., Martin, H., Duan, Y., & Zhang, J. (2015). Effect of a small amount of sulfur on the physical and mechanical properties of peroxide-cured fully saturated HNBR compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(10)
- [6] Zou H. et al. (2021). Investigation on the mechanical properties and oil resistance of sulfur cured nitrile rubber/hydrogenated nitrile butadiene rubber blends. *Polymer Engineering & Science*, 61, 3050-3059.



Investigation of mechanical properties of hydrogenated nitrile rubber (HNBR) vulcanizates with sulfur and peroxide curing system

Syed Mohsen Motavalli^{1,3}, Ali Dashti^{2,3*}

¹MSc student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

²Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

³ Research Laboratory of Polymer Testing (RPT Lab.), Research Institute of Oil & Gas, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

Abstract

In this study, rubber compounds based on hydrogenated nitrile elastomer (HNBR) with sulfur curative in the presence of CBS and TMTD accelerators, peroxide system with DCP and hybrid curing system were prepared. Based on MDR rheometer data at 170 °C and a mean time of 10 minutes, the vulcanization process was performed using compression molding operation. The mechanical properties of vulcanized samples such as hardness, tensile strength, 100% modulus and elongation to break were measured. The results showed that the presence of sulfur as a co-agent along with DCP was not very satisfactory and caused a 42% decrease in tensile strength. Comparison of properties showed that the use of sulfur curing agent with accelerator in HNBR compounds reduced tensile strength by 8%, and increased the elongation at break and modulus of vulcanizates by 32 and 22%, respectively. The use of sulfur curing system could be used as a method of vulcanization of HNBR rubber.

Keywords: Hydrogenated nitrile rubber, Sulfur curing, Mechanical properties, Peroxide agent.