بررسی اثر ساختار دوده بر خواص مکانیکی و نفوذپذیری گاز CO_2 در ولکانیده های لاستیک نیتریل با سامانه پخت گوگردی

مهناز عروجی[1و3]، علی دشتی[2و3*]

[1]دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران
[2]دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران
[3]آزمایشگاه تحقیقاتی و فناوری آزمون های قطعات پلیمری (RPT Lab.)، پژوهشکده نفت و گاز، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

چکیده

در این پژوهش، به بررسی اثر ساختار دوده بر خواص فیزیکی-مکانیکی و رفتار نفوذ پذیری لاستیک اکریلونیتریل بوتادین (NBR) در برابر گاز CO_2 پرداخته می‌شود. آمیزه‌های لاستیکی با استفاده از سه نوع دوده N330، N550 و N660 با سامانه پخت گوگردی تهیه گردید. خواص مکانیکی شامل سختی، استحکام کششی، ازدیاد طول، مدول و مقاومت پارگی اندازه‌گیری شد. آزمون تراوایی گاز در نمونه‌های لاستیکی بر اساس استاندارد ISO 2872 در دستگاه مدل PER-250 به وسیله گاز CO_2 در دمای ۹۰ °C و فشار ۵۰ بار انجام شد. خواص نفوذپذیری گاز شامل میزان تراوایی، ضریب نفوذ و ضریب حلالیت اندازه‌گیری و محاسبه شد. نتایج خواص مکانیکی مطابق انتظار بود، به‌طوری که برای دوده N330 بیشترین سختی و استحکام کششی و کم‌ترین ازدیاد طول حاصل شد. با کاهش اندازه ذرات دوده، به دلیل ساختمان ضعیف‌تر، امکان تجمع و احتمال جذب بیشتر مولکول‌های گاز در اطراف ذرات، ضریب نفوذ افزایش یافت. نتایج نشان داد با کاهش اندازه ذرات دوده، به دلیل اندرکنش بالاتر دوده- لاستیک، امکان اتصالات عرضی بیشتر و کاهش تحرک زنجیره‌ها میزان نفوذپذیری گاز CO_2 در ولکانیده‌های لاستیکی کاهش می‌یابد. یافتن ارتباط بین ساختار و خواص آمیزه‌های لاستیکی از جمله ویژگی‌های نفوذپذیری گاز، برای ساخت و تولید قطعات لاستیکی حوزه بالادستی صنعت نفت و گاز از اهمیت بالایی برخوردار است.

کلمات کلیدی: لاستیک نیتریل، دوده، پخت گوگردی، نفوذپذیری، گاز دی اکسید کربن.

*پست الکترونیکی عهده‌دار مکاتبات: dashti@um.ac.ir

۱- مقدمه

لاستیک نیتریل (NBR) کوپلیمری از بوتادین و اکریلونیتریل است. میزان اکریلونیتریل ممکن است بین ۱۸ تا ۵۰ درصد باشد. افزایش مقدار اکریلونیتریل منجر به افزایش سختی، استحکام، مقاومت سایشی، مقاومت حرارتی و مقاومت در برابر روغن/سوخت و کاهش انعطاف‌پذیری و انعطاف‌پذیری در دمای پایین می‌شود [۱]. لاستیک NBR مقاومت عالی در برابر روغن‌های نفتی و بنزین داشته و در تولید قطعاتی مانند واشر کاربراتور، پمپ سوخت، دیافراگم و واشر شلنگ هواپیما کاربرد دارد [۱,۲]. استفاده از مواد پرکننده در آمیزه‌های لاستیکی برای تقویت خواص فیزیکی-مکانیکی، کاهش نفوذ پذیری و کاهش هزینه تمام شده محصولات لاستیکی یک مسئله رایج در حوزه صنعت لاستیک می‌باشد. خواص نفوذپذیری آمیزه‌های لاستیکی ولکانیده به نوع و مقدار پرکننده وابسته است. لئو و همکاران [۳] اثر انواع دوده و مقادیر مختلف آن‌ها را بر خواص مکانیکی، الکتریکی و خواص پیری لاستیک طبیعی بررسی کردند. نتایج نشان داد با افزایش مساحت سطح ذرات استحکام کششی و ازدیاد طول افزایش داشت. علاوه بر این نتایج نشان داد اندازه ذرات پرکننده عامل اصلی برای تعیین مقدار مدول نیست بلکه مدول با چگالی اتصالات عرضی مرتبط است. دمیرهان و همکاران [۴] اثر انواع دوده کوره ای را بر خواص مکانیکی و رئولوژیکی لاستیک SBR را بررسی کردند. در بررسی اثر سه نوع دوده N330، N550 و N660 مشخص شد با کاهش اندازه ذرات، سختی، استحکام کششی و مدول نمونه ها افزایش یافت که به دلیل مساحت سطح بالاتر ذرات بود. همچنین مشخص شد ازدیاد طول نمونه های لاستیکی دارای نقطه بهینه در دوده N550 بوده است. آنیل و همکارانش [۵] ماهیت و مقدار سه نوع دوده N330، N550 و N660 بر خواص لاستیک پلی (ایزوبوتیلن-کو-پارامتیل استایرن) را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که بر خلاف انتظار نمونه حاوی دوده N550 بالاترین استحکام کششی را نشان داد که دلیل آن را به عدم پراکندگی مناسب ذرات دوده N330 ربط دادند. ساپوترا و همکاران [۶] در بررسی اثر مقدار و و ساختار دوده بر خواص کششی نانو کامپوزیت‌های لاستیک طبیعی دریافتند همانطور که مقدار دوده در افزایش خواص، دارای حد بهینه می‌باشند ساختار دوده نیز دارای حد بهینه است و ساختارهای بالاتر دوده به افزایش خواص کششی کمک نمی‌کند. آلکوک و همکارانش[۷] در سال ۲۰۲۰ از دوده به عنوان پرکننده جهت کاهش نفوذپذیری لاستیک نیتریل هیدروژنه (HNBR) در برابر گاز CO_2 استفاده کردند. آن‌ها دریافتند که با افزودن دوده و همچنین با قرار دادن نمونه‌ها در معرض هوای گرم نفوذپذیری HNBR در دماهای مختلف کاهش می‌یابد.

در این پژوهش، بررسی تاثیر سه نوع دوده بر خواص مکانیکی و نفوذپذیری گاز CO_2 در نمونه های ولکانیده لاستیک NBR به طور همزمان بررسی شد. استفاده از گاز CO_2 برای بررسی آزمون نفوذپذیری، به دلیل سرعت بالای نفوذ و همچنین اثرات تخریبی بر الاستومرهای مختلف به خصوص در حوزه صنعت نفت و گاز می باشد. همچنین به دلیل کاربرد لاستیک نیتریل در حوزه بالادستی نفت و گاز، به عنوان الاستومر پایه در این پژوهش انتخاب گردید. دستگاه آزمون نفوذپذیری مدل PER-250 برای اولین بار در کشور ساخته شده است و امکان انجام آزمون در شرایط دما و فشار بالا (HPHT) برای انواع لاستیک ها در محیط های گازی مختلف را فراهم کرده است.

۲- بخش تجربی

در جدول ۱ فرمولاسیون آمیزه‌های لاستیکی مورد مطالعه آورده شده است. لاستیک مورد استفاده NBR 42% ساخت شرکت LG کره می‌با شد. در فرمولا سیون آمیزه‌ها از سه نوع دوده N330، N550 و N660 به عنوان پرکننده ا ستفاده شد. ذرات دوده از شرکت صنعتی دوده پارس تهیه شد. مقدار دوده در تمامی آمیزه‌ها یکسان و برابر ۷۰ phr در نظر گرفته شد. سامانه پخت تمام نمونه‌ها نیز ثابت در نظر گرفته شد. عملیات آمیزه‌سازی مطابق با استاندارد ASTM D3182 توسط آسیاب دو غلطکی با سرعت ۳۵ rpm و در زمان تقریبی ۳۰ دقیقه انجام شد.

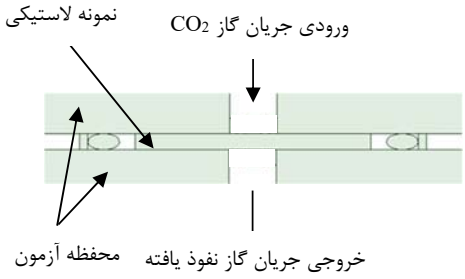
جدول ۱: فرمولاسیون آمیزه‌های لاستیکی NBR در پژوهش حاضر

بر حسب phr			
جزء	NBR1	NBR2	NBR3
NBR	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
N330	۷۰	–	–
N550	–	۷۰	–
N660	–	–	۷۰
S	/۵	۰/۵	۰/۵
IPPD	۱	۱	۱
CBS	۳	۳	۳
TMTD	۱	۱	۱

*مقادیر سایر اجزا: اکسید روی ۵phr، اسید استئاریک ۱phr و روغن ۱۰phr DOP

پخت آمیزه ها در دمای ۱۵۰°C تحت نیروی پرس ۴۰ تن توسط دستگاه پرس هیدرولیک مدل SPH 500 شرکت سنتام انجام شد. آزمون‌های استحکام کششی و استحکام پارگی توسط دستگاه کشش مدل STM-20 و همچنین سختی به ترتیب مطابق استانداردهای ASTM D412، ASTM D624 و ASTM D2240 اندازه‌گیری گردید. همچنین آزمون نفوذپذیری گاز CO2 در دمای ۹۰°C و فشار ۵۰ بار توسط دستگاه نفوذپذیری مدل PER250 واقع در آزمایشگاه تحقیقاتی و فناوری آزمون های قطعات پلیمری دانشگاه فردوسی مشهد می باشد که بر اساس استاندارد ISO 2872 طراحی و ساخته شده است. لازم به ذکر است که در تمامی آزمون‌ها حداقل سه مرتبه تکرار انجام شده است تا داده های از اعتبار و صحت بالا برخوردار باشد.

(الف)



(ب)

شکل۱: دستگاه آزمون تراوایی گاز مدل PER250.

(الف)تصویر واقعی دستگاه، (ب) شماتیک محفظه آزمون.

مقدار نفوذپذیری گاز در نمونه‌ها با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد:

$$P = \frac{dp}{dt}\frac{V.l}{A.R.T.p_H}$$ معادله (۱)

که در اینجا P مقدار تراوایی گاز($\frac{mol.m}{m^2.s.Pa}$) ، V حجم سمت پایین سلول آزمون (m^3)، T دمای آزمون (K) ، p_H فشار گاز در سمت بالای سلول آزمون (Pa)، A سطح عبور گاز (m^2)، $\frac{dp}{dt}$ تغییر فشار در سمت فشار پایین سلول آزمون در واحد زمان (شیب نمودار فشار گاز بر حسب زمان) ($\frac{Pa}{s}$)، l ضخامت نمونه (m) و R ثابت گاز ($\frac{m^3.Pa}{K.mol}$) ۸/۳۱ می‌باشد.

ضریب نفوذ گاز براساس زمان تاخیر بدست آمده از نمودار منحنی عبور گاز از معادله (۲) محاسبه می‌گردد:

$$D = \frac{l^2}{6\theta}$$ (۲)

که در آن D ضریب نفوذ گاز($\frac{m^2}{s}$) ، l ضخامت نمونه (m)(و θ زمان تاخیر (s) می‌باشد. با محاسبه P و D، ضریب حلالیت گاز نیز می‌تواند از طریق معادله (۳) محاسبه گردد:

$$S = \frac{P}{D}$$ (۳)

که در آن S ضریب حلالیت گاز ($\frac{mol}{m^3.Pa}$) می‌باشد.

نفوذ پذیری یک گاز در لاستیک بستگی به میزان حلالیت و نفوذ آن گاز در لاستیک دارد.

$$P = S \times D$$ (۴)

معادله ۴ مدل حلالیت-نفوذ را توصیف می‌کنند[۸].

نتایج و بحث

در جدول ۲ داده های خواص مکانیکی مربوط به تاثیر نوع دوده آورده شده است. با توجه به حداقل سه مرتبه تکرار آزمون خواص مکانیکی، محدوده خطای گزارش شده برای هر خاصیت حداکثر حدود ۱۰± درصد می باشد. ساختار دوده از عوامل مهم تاثیرگذار بر خواص نهایی آمیزه‌های پرشده با دوده می‌باشد. دوده با ساختار بالا به معنای تعداد بالایی از ذرات اولیه در هر کلوخه است. ترتیب سطح ساختار دوده از بیشترین به کم‌ترین بصورت N330>N550>N660 می‌باشد. همان‌طور که اثر مقدار پرکننده بر خواص مکانیکی دارای حد بهینه است، ساختار دوده نیز دارای حد بهینه است و لزوما ساختار بالاتر دوده موجب افزایش خواص کششی نمی شود.

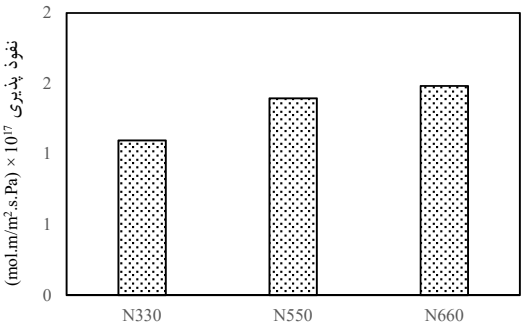
جدول ۲: خواص مکانیکی نمونه های ولکانیده NBR

نمونه	خواص فیزیکی-مکانیکی				
	استحکام کششی (MPa)	استحکام پارگی ($N.mm^{-1}$)	سختی (Shore A)	ازدیاد طول در شکست (%)	مدول ۱۰۰٪ (MPa)
NBR1	۲۲/۳	۵۲/۲	۷۳	۴۲۰	۵/۹
NBR2	۱۷/۳	۵۷/۰	۶۸	۴۸۰	۴
NBR3	۱۷/۳	۴۹/۰	۶۹	۴۲۸	۵/۵

هرچه اندازه ذرات دوده بزرگ‌تر باشد، احتمال کلوخه شدن کم‌تر است و برعکس در دوده‌های با اندازه ذرات کوچک‌تر احتمال تجمع ذرات دوده و ایجاد کلوخه بیشتر می‌باشد چرا که پخش ذرات در ماتریس پلیمری سخت‌تر می‌باشد. تجمع ذرات دوده

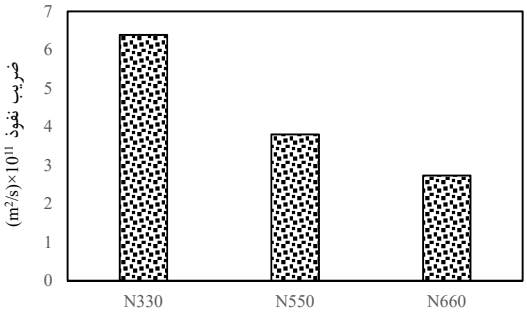
خود موجب تمرکز تنش شده و احتمال پارگی در قطعه را ایجاد می‌کند. از این رو آمیزه حاوی دوده N330 که دارای کوچک‌ترین اندازه ذره است، کم‌ترین مقاومت را در برابر پارگی دارا است. امکان پیوندهای عرضی شیمیایی بیشتر ناشی از ولکانش پراکسید و گوگرد و پیوندهای عرضی فیزیکی به واسطه درهم تنیدگی، می تواند چگالی اتصالات عرضی را افزایش دهد. مساحت سطح بالا در دوده به دلیل تقویت درجه کرنش، تمایل به کمتر شدن ازدیاد طول در هنگام شکست دارد. به همین دلیل دوده N330 کمترین ازدیاد طول را ایجاد می‌کند. نمونه حاوی دوده N330 بالاترین استحکام کششی را دارا است که به دلیل مساحت سطح بالای این نوع دوده نسبت به N550 و N660 می‌باشد.

در شکل ۲ اثر افزایش اندازه ذرات دوده بر تراوایی گاز CO_2 در لاستیک NBR نشان داده شده است. هر چقدر اندازه ذرات دوده کوچک‌تر باشند می‌توانند با ماتریس پلیمری پیوندهای شبکه عرضی بیشتری ایجاد نمایند و موجب کاهش بیشتر تحرک زنجیره‌های پلیمری شده و در نتیجه باعث کاهش میزان تراوایی گاز شوند[۱۰]. از همین رو مقدار تراوایی گاز با افزایش اندازه ذرات دوده افزایش پیدا کرده است.



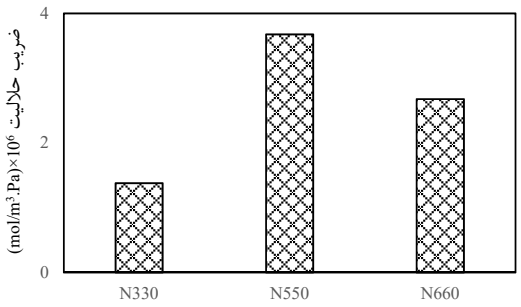
شکل ۲: اثر نوع دوده بر میزان تراوایی در آمیزه‌های لاستیکی NBR

همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، آمیزه NBR حاوی دوده با انداز ذرات بزرگ‌تر ضریب نفوذ گاز کم‌تری داشته است. در دوده‌های با ذرات کوچک‌تر احتمال تجمع ذرات دوده و بهم چسبیدن آن‌ها و ایجاد کلوخه بیشتر می‌باشد و هر چقدر اندازه ذرات دوده بزرگ‌تر باشند احتمال کلوخه شدن کم‌تر می‌شود زیرا امکان پخش بهتر ذرات در ماتریس پلیمری بیشتر می‌باشد. می‌توان گفت که در آمیزه‌های NBR بررسی شده میزان پیوندهای زنجیره‌های پلیمری با سطح ذرات دوده در دوده‌های با انداز ذرات بزرگ‌تر، بیشتر از پیوندهای ایجاد شده در دوده‌های با اندازه ذرات کوچک‌تر بوده است. علت این مسئله را می‌توان به حضور کلوخه‌های بیشتر در میان دوده‌های با ذرات ریزتر نسبت داد و از آن جایی که مساحت سطح کم‌تری در حالت کلوخه شدن ذرات دوده بوجود می‌آید امکان ایجاد پیوندهای زنجیره‌های پلیمری با سطح آن‌ها نیز کاهش می‌یابد. کاهش این پیوندها در سطح ذرات دوده به نوعی می‌تواند موجب عبور راحت‌تر موکلول‌های گاز از درون ماتریس پلیمری شده و ضریب نفوذ افزایش یابد.



شکل ۳: تاثیر انواع دوده بر ضریب نفوذ آمیزه‌های لاستیکی NBR

تاثیر اندازه ذرات دوده بر ضریب حلالیت گاز CO_2 در آمیزه NBR در شکل ۴ نشان داده شده است. مقداری از گاز می‌تواند در سطح دوده‌ها جذب شوند و موجب افزایش مقدار ضریب حلالیت گاز در نمونه گردد[۱۱]. با کلوخه شدن ذرات دوده مساحت سطح کاهش می‌یابد و به همان نسبت میزان گاز جذب شده در سطح آن‌ها نیز کاهش می‌یابد. می‌توان گفت به همین دلیل است که میزان ضریب حلالیت گاز CO_2 در نمونه‌های بررسی شده در این پژوهش در نمونه‌های حاوی دوده‌های با ذرات بزرگ‌تر نسبت به دوده‌های با ذرات کوچک‌تر، بیشتر بوده است.



شکل ۴: ضریب حلالیت در آمیزه‌های لاستیکی NBR مورد مطالعه

نتیجه گیری

در این پژوهش، اثر ساختار سه نوع دوده N330، N550، و N660 بر خواص فیزیکی-مکانیکی و رفتار نفوذ پذیری لاستیک اکریلونیتریل بوتادین (NBR) در برابر گاز CO_2 بررسی شد. نتایج نشان داد دوده N330 با اندازه ذره کوچک‌تر و به دلیل دارا بودن مساحت سطح بیشتر، اندرکنش بیشتر با زنجیره‌های الاستومر ایجاد می کند. آمیزه حاوی دوده N330 بیشترین استحکام کششی را دارا است، از طرفی به دلیل تجمع بیشتر ذرات و در نتیجه ایجاد محلی برای تمرکز تنش، کمترین مقاومت در برابر پارگی را ایجاد کرد. کمتر شدن ازدیاد طول در این نمونه هم به دلیل مساحت سطح بالا و در نتیجه تقویت درجه کرنش می‌باشد. نتایج نشان داد با کاهش اندازه ذرات پرکننده دوده، ضریب نفوذ افزایش می‌یابد که این مساله می تواند به دلیل ساختمان کمتر، احتمال کلوخه شدن ذرات دوده و در نتیجه کاهش سطح لازم برای پیوند بین دوده و زنجیره‌های پلیمری اتفاق بیافتد.

همچنین با کاهش اندازه ذرات دوده در آمیزه لاستیکی، ضریب حلالیت گاز در لاستیک کاهش یافت که می تواند در اثر کاهش میزان گاز جذب شده در سطح ذرات دوده باشد، چرا که با کاهش اندازه ذرات امکان اتصالات عرضی بیشتر وجود دارد و از طرفی این امر منجر به کاهش تحرک زنجیرهای پلیمری می گردد و نفوذ پذیری گاز CO_2 در آمیزه لاستیکی را کم می کند. با توجه به نتایج حاصله، آمیزه لاستیکی حاوی دوده N550 که دارای خواص مکانیکی منا سب و نفوذپذیری کم ا ست، می تواند به عنوان گزینه منا سب در ساخت و تولید قطعات لاستیکی حوزه بالادستی صنعت نفت و گاز مورد استفاده قرار گیرد.

مراجع

[1] Q. Hussain, M., Yasin, S., Memon, H., Li, Z., Fan, X., Akram, M. A.,& Zheng, "Rheological and mechanical properties of silica/nitrile butadiene rubber vulcanizates with eco-friendly ionic liquid.," *Polymers (Basel).*, vol. 12, no. 11, pp. 1–15, 2020.

[2] B. E. and F. R. E. James E. Mark, *science and technology of Rubber*. 2021.

[3] A. R. Azura and S. L. Leow, "Effect of carbon black loading on mechanical, conductivity and ageing properties of Natural Rubber composites," *Mater. Today Proc.*, vol. 17, pp. 1056–1063, 2019.

[4] E. Demirhan, F. Kandemirli, and M. Kandemirli, "The effects of furnace carbon blacks on the mechanical and the rheological properties of SBR1502 styrene butadiene rubber," *Mater. Des.*, vol. 28, no. 4, pp. 1326–1329, 2007.

[5] M. Maiti, S. Sadhu, and A. K. Bhowmick, "Effect of carbon black on properties of rubber nanocomposites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 96, no. 2, pp. 443–451, 2005.

[6] S. Savetlana, Zulhendri, I. Sukmana, and F. A. Saputra, "The effect of carbon black loading and structure on tensile property of natural rubber composite," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 223, no. 1, 2017.

[7] B. Alcock, T. Peters, and A. Tiwari, "The effect of hot air exposure on the mechanical properties and carbon dioxide permeability of hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) with varying carbon black content," *Polym. Test.*, vol. 82, p. 106273, 2020.

[8] Y. S. Zuev and P. Curtis, "Elastomer – gas systems," vol. 28, no. 4, pp. 43–53, 2001.

[9] S. Chuayjuljit, A. Imvittaya, N. Na-ranong, and P. Potiyaraj, "Effects of Particle Size and Amount of Carbon Black and Calcium Carbonate on Curing Characteristics and Dynamic Mechanical Properties of Natural Rubber," *J. Met. Mater. Miner.*, vol. 12, no. 1, pp. 51–57, 2002.

[10] B. J. Briscoe, T. Savvas and C. T. Kelly, "Explosive decompression failure' of Rubbers: A review of the origins of pneumatic stress induced rupture inelastomers," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 27, no. 3, pp. 384–416, 1994.

[11] G. J. Van Amerongen, "Diffusion in Elastomer," *Rubber Chem. Technol. 37 1065–1152.*, vol. 37, no. 5, pp. 1065–1152, 1964.

Investigation of the effect of carbon black structure on mechanical and permeation properties of CO2 gas for sulfur curing of nitrile rubber vulcanizates

Mahnaz Orouji[1,3], Ali Dashti[2,3*]
[1]MSc student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran
[2]Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, 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, the effect of carbon black (CB) structure on physico-mechanical properties and CO_2 gas permeability behaviour of acrylonitrile butadiene rubber (NBR) is investigated. The NBR compounds were prepared using three types of CB including N330, N550 and N660 and sulfur curing system. The mechanical properties including hardness, tensile strength, elongation at break, modulus and tear resistance were measured. Gas permeability test for rubber samples was performed according to ISO 2872 standard in PER-250 model device by CO_2 gas at 90 ˚C and 50 bar. Also, the gas permeation, gas diffusion coefficient and gas solubility parameter were measured and calculated. The mechanical properties results were expected, and the compound with N330 CB had the highest hardness and tensile strength and the lowest elongation at break. By reducing the particle size of the CB, due to the weaker structure, the possibility of agglomeration and the possibility of more adsorption of gas molecules around the particles, the diffusion coefficient was increased. The results showed that by decreasing the particle size of CB, due to higher filler-rubber interaction, more crosslinking and less mobility of chains, the permeability of CO_2 gas in rubber vulcanizates could reduced. Finding the structure-property of rubber compounds, specially for gas permeation properties, is so importance for the manufacture and production of rubber products used in the upstream scope of oil and gas industry.

Keywords:
Nitrile rubber, Carbon black, Sulfur curing, Permeability, CO_2 gas.