مطالعه رفتار پخت، خواص مکانیکی و حرارتی آمیزه لاستیک نیتریل/رزین فنولیک

Study on the curing behavior, mechanical and thermal properties of Nitrile/phenolic compounds

چکیده:

لاستیک NBR یک لاستیک قطبی بوده و در تماس با بنزین، روغن یا چربی‌ها متورم نمی‌گردد. همچنین این لاستیک مقاومت خوبی در مقابل نفوذ گازها از خود نشان می‌دهد. رزین های فنولیک دارای خواص مکانیکی و همچنین مقاومت حرارتی، الکتریکی، شیمیایی و مقاومت در برابر شرایط آب و هوایی برتری نسبت به سایر رزین‌ها می‌باشد. آمیزه‌های NBR/Phenolic خواص حرارتی، چسبندگی و کاربردی قابل توجهی دارد. در این مطالعه، مشخصات پخت، خصوصیات مکانیکی و حرارتی آمیزه‌ی NBR/Phenolic حاوی مقادیر مختلف رزین فنولیک بررسی شد. نتایج نشادن داد که، سرعت پخت آمیزه‌ها با افزایش مقدار رزین فنولیک افزایش یافت و همچنین زمان پخت آمیزه‌ها نیز کاهش پیدا کرد. در بررسی خصوصیات مکانیکی، مدول کششی (در ۱۰۰ افزایش طول) نمونه‌ها با افزایش میزان رزین بالا رفت و متعاقباً افزایش طول در شکست با روند کاهشی مواجه شد. همان‌طور که انتظار می‌رفت، نمونه‌ها با افزودن رزین سخت تر شده و کمیت سختی آن‌ها با استفاده بیشتر از رزین فنولیک افزایش نشان داد. همچنین مشاهده شد که با افزایش میزان این رزین در آمیزه NBR/Phenolic، سایش حرارتی نمونه‌ها کاهش و مقاومت شعله بهبود یافت. ضمن آن که، هدایت گرمایی با افزایش مقدار رزین، کمتر شد.

واژه‌های کلیدی: آمیزه‌لاستیک نیتریل/رزین فنولیک، ولکانش، خواص مکانیکی، رفتار حرارتی

نوع مقاله: پژوهشی

سمیه محمدیان گزاز[۱*]، محمد برغمدی[۲]

۱- دکترای تخصصی، عضو هیئت علمی دانشگاه پیام نور، تهران، ایران
۲- دانشجوی دکترای مهندسی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر پتروشیمی ایران، تهران، ایران

* عهده دار مکاتبات: s.mohammadian@pnu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۲
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۳

مقدمه

آمیزه لاستیک نیتریل[1]/رزین[2] فنولیک به طور گسترده در صنایع فضایی و غیره استفاده می شود که مقاومت چسبندگی فوق العاده‌ای تحت شرایط محیطی دارد.

1. NBR 2. Phenolic

همچنین برای چسبیدن سطوح متفاوت همانند لاستیک‌ها، پلاستیک‌ها، چوب‌ها، محصولات کاغذی، شیشه و ... به کار می‌رود. در صنایع خودروسازی در لنت ترمز و دیسک کلاچ استفاده می‌شود. آمیزه‌های NBR/Phenolic کاربردهایی در بهبود مقاومت سایشی و چقرمگی قطعات قالبگیری شده، اورینگ‌ها، واشرها، کابل‌ها و ... دارد. فنولیک‌ها، سختی بالا، پایداری ابعادی و مقاومت به گرما و آتش خوبی دارند و همه‌ی این‌ها به دلیل ساختار آروماتیک شبکه‌ای شده و گروه‌های هیدروکسیل در زنجیره‌های آن است. معمولا این رزین‌ها به منظور بهبود مقاومت در مقابل تنش، توسط الیاف، پرکننده‌های ذره‌ای یا مواد لاستیکی اصلاح می‌شوند. رایج ترین شیوه به منظور بهبود چقرمگی فنولیک شبکه‌ای شده، آمیزه‌سازی با NBR می‌باشد. لاستیک NBR دارای کشسانی و فنریت بالایی بوده که موجب جذب انرژی در هنگام توزیع تنش و واهلش (آسودگی) آن می‌شود [۱].

میرعابدینی و همکارانش، رفتار پخت آمیزه‌هایNBR/Phenolic را مطالعه کردند. با افزایش درصد رزین فنولیک، مقدار گشتاور پخت که بیانگر چگالی اتصالات عرضی می‌باشد، افزایش یافته است که به شکل‌گیری بیشتر شبکه‌های بسپاری درهم نفوذ کرده (IPNs) ارتباط داده شده است [۲].

آمیزه‌ی نیتریل فنولیک به دلیل حضور لاستیک نیتریل از انعطاف‌پذیری بالایی برخوردار است و رزین فنولیک در دمای بالا مقاوم است. این آمیزه‌ها مقاومت به خزش خوبی دارند، از استحکام ضربه‌ای بالا برخوردارند و در برابر شکست ناشی از خستگی نیز مقاومند [۳].

در آمیزه NBR/Phenolic مهم‌ترین عوامل مؤثر ترکیب درصد اجزا، مقدار اکریلونیتریل، وزن مولکولی و طبیعت گروه انتهایی در لاستیک است. رزین‌های فنولیک دارای خواص ترکنندگی، پخش شدن و چسبندگی به فلز خوب به دلیل برهمکنش گروه‌های فنولیک و هیدروکسیل متیلول با سطح فلز است. به نظر می‌رسد که رزین فنولیک با سطوح اکسیدی با انرژی بالا برهمکنش ایجاد می‌کند [۴]. شواهد طیف‌نگاشتی در مورد واکنش رزین فنولیک با سطح آلومینیوم، نشان دهنده تشکیل تعداد زیادی همتافت (کمپلکس) با سطوح است. این رزین‌ها در هنگام پخت، جمع شدگی زیادی دارند؛ همچنین رزین پخت شده، شیشه‌ای، سخت و شکننده است. جمع شدگی زیاد به همراه قابلیت شکنندگی رزین باعث ایجاد تنش‌های موضعی در خطوط پیوند و باعث پدیده جدا شدن در تنش های کم می‌شود [۵].

از آن‌جا که لاستیک NBR دارای خواص خوب مکانیکی و گرمایی و رزین فنولیک نیز موجب بهبود مقاومت سایشی و تشکیل زغال در برابر شعله می‌شود، تلاش‌های فراوانی برای تهیه‌ی عایق حرارتی فداشونده برمبنای این ترکیبات صورت گرفته است [۶].

در این پژوهش به بررسی مشخصات پخت، خصوصیات فیزیکی و حرارتی آمیزه‌ی NBR/Phenolic بر مبنای مقادیر مختلف رزین فنولیک پرداخته شد. هدف از این مطالعه، بهبود خواص پخت، مکانیکی و حرارتی لاستیک نیتریل با افزودن رزین فنولیک بود. آمیزه‌ی نیتریل فنولیک به دلیل حضور لاستیک نیتریل از انعطاف‌پذیری بالایی برخوردار است و رزین فنولیک علاوه بر آن که خصوصیات پخت مانند سرعت و زمان پخت را بهبود می‌بخشد، در دماهای بالا نیز مقاومت بسیار خوبی دارد. از طرفی به دلیل ایجاد شبکه‌ی مستحکم توسط رزین فنولیک، سختی نمونه‌ها افزایش و میزان سایش حرارتی کاهش یافت. با افزایش مقدار رزین، خصوصیات حرارتی همچون سایش و رسانایی گرمایی بهبود یافت.

تجربی

فرمول بندی آمیزه‌های تهیه شده در این پژوهش در جدول (۱) ارائه شده است. پس از توزین لاستیک و دیگر مواد افزودنی، به منظور تهیه‌ی نمونه از آسیای دو غلتکی استفاده شد و به منظور تعیین خواص پخت آمیزه از دستگاه پخت‌سنج (رئومتر) استفاده شد.

آزمون کششی نیز بر روی نمونه‌ها انجام پذیرفت؛ بدین ترتیب

جدول ۱ فرمول بندی آمیزه‌ی تهیه شده

NBR	۱۰۰					شرکت پارس، ایران
رزین فنولیک	۰	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	رزین کوماروون، کره‌ی جنوبی
دوده N550	۳۰					شرکت پارس، ایران
اسید استئاریک	۱,۵					Unichema International
اکسید روی	۶					رنگینه پارس، ایران
دی اکتیل فتالات	۵					شرکت بهران، ایران
TMQ	۱					بایر، آلمان
گوگرد	۱,۵					رنگینه پارس، ایران
CBS	۲					بایر، آلمان
DPG	۰,۳					بایر، آلمان
*Per Hundred Rubber						

که پس از تهیه‌ی نمونه به صورت دمبل، با سرعت مشخصی در دستگاه کشش، تحت کرنش قرار گرفت که مدول و افزایش طول در نقطه‌ی شکست، از جمله نتایج این آزمون می‌باشد. هر نمونه ۳ بار تحت کشش قرار گرفت و میانگین نتایج گزارش شد.

برای تعیین میزان سختی نمونه‌ها، از دستگاه سختی‌سنج لاستیک‌ها استفاده شد که نمونه‌ی دمبل شکل با ابعاد استاندارد، تحت بارگذاری یک سوزن مطابق استاندارد قرار گرفت. عدد قرائت شده از دستگاه که ناشی از فرورفتن سوزن به میزان ۱ میلی متر می‌باشد، سختی نمونه را نشان می‌دهد.

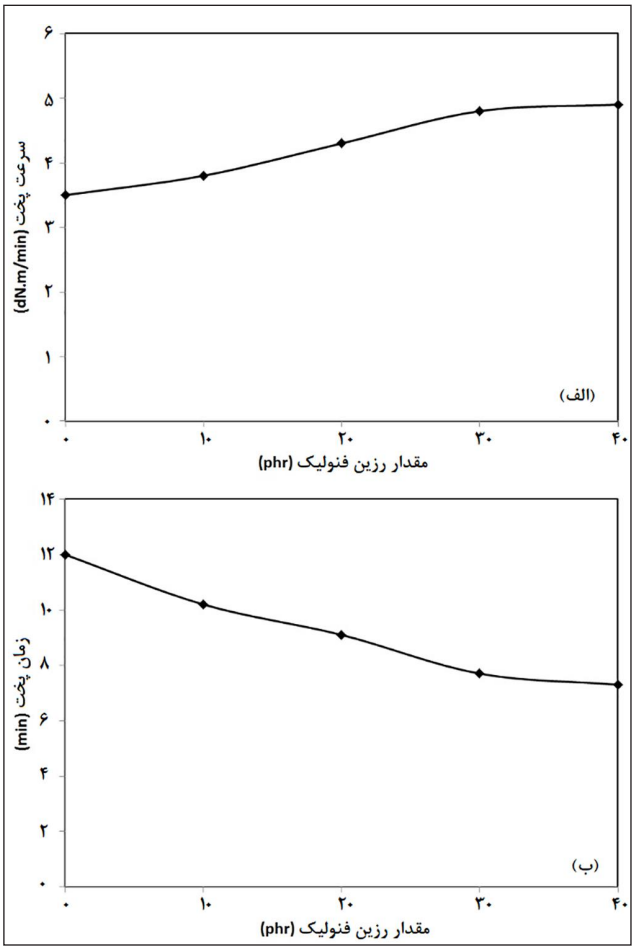
آزمون دیگری که در این تحقیق انجام شد، آزمون شعله می‌باشد. برای انجام این آزمایش، ابتدا نمونه‌های استوانه‌ای شکل تهیه شده و پس از تنظیم دستگاه آزمون شعله، این نمونه ها در محل خود قرار داده شده و طبق استاندارد و به مدت ۴۰ ثانیه در معرض شعله یکسان قرار می‌گیرند. از این طریق سرعت سایش حرارتی آمیزه‌ها اندازه گیری می‌گردد.

ضریب انتقال حرارت نیز اندازه‌گیری شد. نمونه در محل خود قرار گرفته و با استفاده از گردش بخار آب پیوسته، فک بالایی دستگاه گرم شده است. چون عایق لاستیکی نارسانای گرما می‌باشد، بالطبع دمای فک پایین دستگاه بسیار کمتر از فک بالای دستگاه خواهد شد. از سوی دیگر مقدار دبی گرمایی و اختلاف دمای ایجاد شده با حسگرهای موجود اندازه گیری شده است. با داشتن سطح نمونه، مقدار ضریب هدایت حرارتی قابل محاسبه می‌باشد.

نتیجه‌ها و بحث

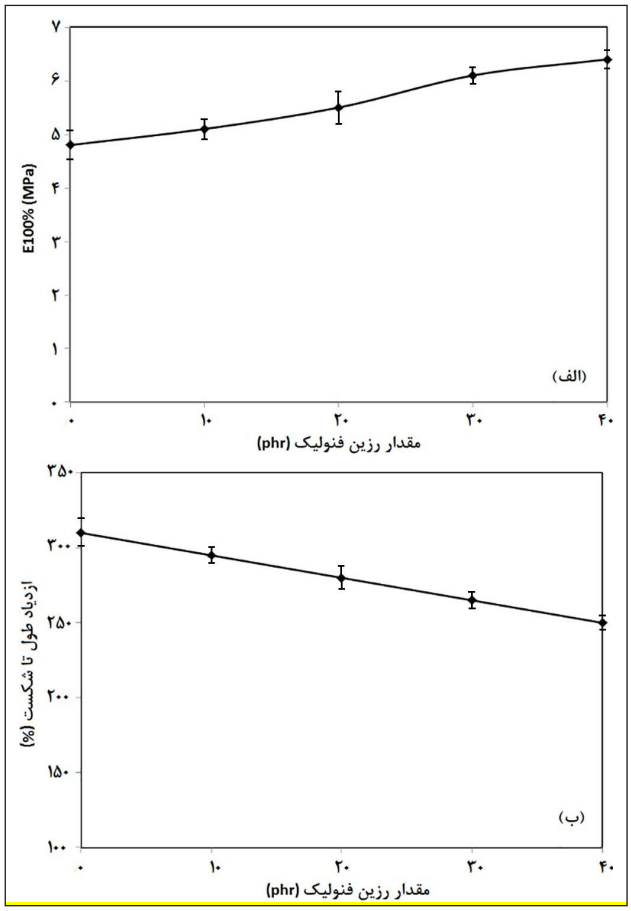
شکل (۱) مشخصات پخت نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، افزایش مقدار رزین فنولیک منجر به افزایش سرعت پخت و کاهش زمان پخت شده است که به دلیل ماهیت شبکه‌ای شدن رزین با افزایش دما می‌باشد که به پخت نمونه کمک کرده است. از سوی دیگر زمان پخت نمونه با افزودن رزین فنولیک کاهش یافته است و این موضوع به دلیل توانایی رزین فنولیک سه عاملی در ایجاد ساختارهای شبکه‌ای می‌باشد که مدت زمان رسیدن آمیزه به پخت بهینه را کاهش داده است. همچنین گروه‌های عاملی در رزین فنولیک می‌توانند در فعال شدن و عملکرد مواد تسریع کننده و عوامل پخت نیز موثر باشند و از این طریق نیز موجب تسهیل فرآیند ولکانش در نمونه‌ها شوند [۷]. البته همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزودن بیش از ۳۰ phr رزین تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر خواص پخت ندارد. دلیل این نتیجه، عدم توانایی اثرگذاری اتصالات عرضی بر پیوند میان زنجیرهای لاستیک

بیش از مقدار یاد شده است.



شکل۱ مشخصات پخت نمونه ها (الف) سرعت پخت، (ب) زمان پخت بر حسب میزان رزین فنولیک

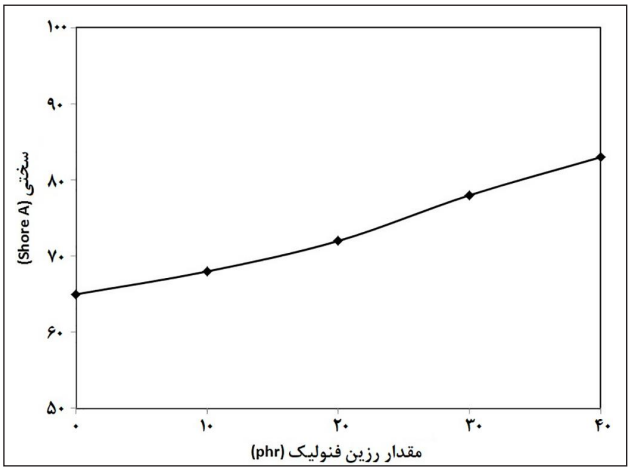
شکل (۲) خواص کششی آمیزه را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۲ (الف) دیده می‌شود، مدول کششی در افزایش طول ۱۰۰٪ که موسوم به مدول ۱۰۰٪ می‌باشد، با افزایش مقدار رزین، روند افزایشی نشان داده است. می‌توان این طور توجیه نمود که شبکه‌ای شدن مضاعف توسط رزین، موجب کاهش تحرک زنجیره‌های لاستیک نیتریل می‌شود. به علاوه از نظر ساختاری نیز زنجیره‌های فنولی به دلیل وجود ساختار حلقوی و شبکه سه بعدی سخت تر، در برابر اعمال نیرو مقاوم‌تر بوده و در نتیجه با افزایش مقدار رزین فنولیک در آمیزه‌ی NBR/Phenolic، مدول کششی ۱۰۰٪ بالا می‌رود. از طرفی، افزایش طول در شکست که در شکل ۲ (ب) ترسیم شده است، در آمیزه‌های نیتریل حاوی رزین فنولیک کمتر شده است. این موضوع با توجه به ماهیت سفت‌تر این نمونه‌ها که امکان افزایش طول زیاد را به آن‌ها نمی‌دهد، قابل توضیح می‌باشد [۸]. بنابراین، با افزایش رزین فنولیک، افزایش طول کششی کاهش می‌یابد.



شکل ۲ خواص کششی نمونه ها: (الف) تنش کششی در افزایش طول ۱۰۰٪، (ب) افزایش طول تا شکست در مقادیر متفاوت رزین فنولیک

شکل (۳) سختی نمونه‌ها را در مقابل میزان رزین فنولیک مصرفی در فرمول‌بندی نشان می‌دهد. هرچه درصد این رزین در آمیزه‌ها بیشتر می‌شود، سختی افزایش چشمگیری دارد. گروه‌های عاملی

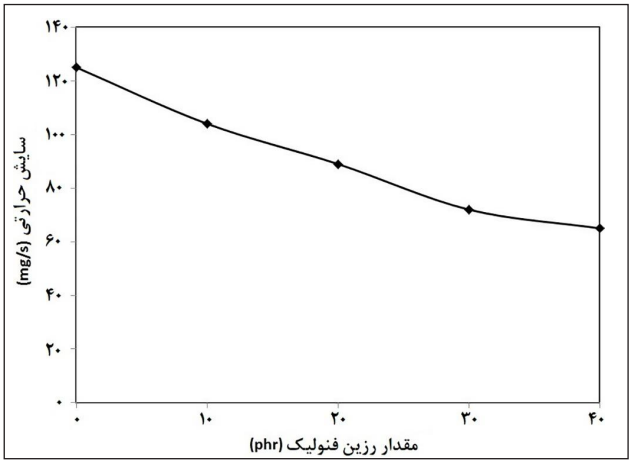
رزین فنولیک به دلیل ایجاد برهم‌کنش با گروه‌های اکریلونیتریل در لاستیک NBR موجب انسجام ساختار و مقاومت به نفوذ جسم خارجی و افزایش سختی می‌شود. وجود ساختارهای سخت و غیر قابل انعطاف حلقوی و تشکیل ساختارهای شبکه‌ای پیچیده‌تر، می‌تواند دلیل دیگری برای افزایش سختی این نمونه‌ها باشد.



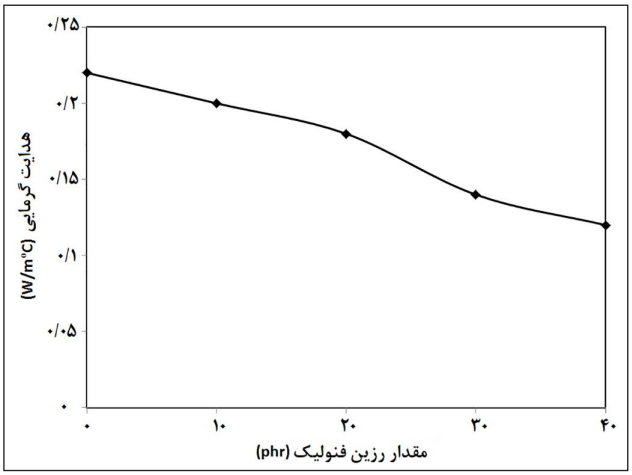
شکل ۳ تغییرات سختی نمونه ها بر حسب میزان رزین فنولیک

شکل (۴) نمودار سایش حرارتی آمیزه در مقادیر متفاوت رزین فنولیک می‌باشد. با افزودن رزین به لاستیک، میزان سایش حرارتی نمونه‌ها کاهش پیدا می‌کند. به عبارت دیگر مقاومت نمونه‌ها به شعله بالا می‌رود. وجود حلقه‌های فنولی در بسپارها از عوامل موثر بر مقاوت حرارتی و شعله می‌باشد. در این‌جا نیز با حضور رزین فنولیک که ساختاری حلقوی و همچنین شبکه‌ای دارد، میزان مقاومت گرمایی یا سایش حرارتی کاهش پیدا کرده است که با افزایش مقدار رزین، میزان این کاهش مشخص‌تر است.

شکل (۵) هدایت گرمایی آمیزه را در مقادیر مختلف رزین فنولیک نشان می‌دهد. شیب تغییرات نمودار منفی می‌باشد و حاکی از این است که با افزودن رزین فنولیک، آمیزه‌ی شبکه‌ای ایجاد شده، هدایت حرارتی کمتری دارد. همان‌طور که در مطالعه‌ی میرعابدینی و همکارانش که قبلا ذکر شد، چنین گزارش شده است که با افزایش درصد رزین فنولیک، مقدار گشتاور پخت که بیانگر چگالی اتصالات عرضی می‌باشد، افزایش می‌یابد که به شکل‌گیری بیشتر شبکه‌های بسپاری درهم نفوذ کرده ارتباط داده شده است. وجود چنین شبکه‌هایی سبب تقویت خاصیت عایق و ضد حرارت بودن می‌گردد. بنابراین، افزایش رزین فنولیک در آمیزه‌های NBR/Phenolic موجب تقویت مقاوت حرارتی بوده و شاهد کاهش هدایت حرارتی با افزایش رزین فنولیک در نمونه‌ها هستیم.



شکل ۴ سایش حرارتی نمونه ها بر حسب میزان رزین فنولیک



شکل ۵ هدایت حرارتی نمونه ها بر حسب میزان رزین فنولیک

نتیجه‌گیری

در این پژوهش خواص آمیزه‌های لاستیک نیتریل/ رزین فنولیک

در مقادیر مختلف رزین فنولیک بررسی شد و نتایج زیر به دست آمد:

- افزایش مقدار رزین موجب افزایش سرعت پخت شد.
- زمان پخت با افزودن رزین فنولیک کاهش یافت.
- مدول کششی در افزایش طول ۱۰۰٪ با افزایش میزان رزیت فنولیک افزایش یافت.
- افزودن رزین فنولیک منجر به روند کاهشی افزایش طول در نقطه‌ی شکست شد.
- سختی نمونه‌ها با افزایش میزان رزین افزایش یافت.
- افزودن رزین فنولیک باعث کاهش سایش گرمایی شد.
- رسانایی گرمایی با افزایش مقدار رزین فنولیک کاهش یافت IRM

مراجع

[1] Sasidharan Achary P. and Ramaswamy R., J Appl Polym Sci, 69, 1187–2101, 1998.
[2] Mirabedini A. S., Karrabi M., and Ghasemi I., Iranian Polymer Journal, 22, 25–32, 2013.
[3] Adachi T., Kataoka T., and Higuchi M., International Journal of Adhesion and Adhesives, 56, 53–60, 2015.
[4] Kumar S. R., Asseref P. M., Dhanasekaran J., and Mohan S. K., Rsc Advances, 4, 12526–12533, 2014.
[5] Ahmadi Z. and Arefazar A., 1st chemical eng. Students' seminar, Tehran, 347-358, 1998.
[6] Rezadoust, A. M., Esfandeh, M., and Sabet, A. R., Plastics, rubber and composites, 33, 107-112, 2004.
[7] Barghamadi M., Ghoreishy M. H. R., Karrabi M., and Mohammadian-Gezaz S., Journal of Applied Polymer Science, 137, 48632, 2020.
[8] Barghamadi M., Karrabi M., Ghoreishy M. H. R., and Mohammadian-Gezaz S., Journal of Applied Polymer Science, 47550, 2019.

Study on the curing behavior, mechanical and thermal properties of Nitrile/phenolic compounds

S. Mohammadian Gazaz[1,*], M. Barghamadi[2]

1- Department of Chemical Engineering, Payame noor University, Tehran, Iran
2- Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

*Corresponding author Email: s.mohammadian@pnu.ac.ir

Abstract: NBR is a polar which doesn't swell in contact with gasoline, oil or fat. This elastomer has a good resistance against penetration of gases. Phenolic resin has superior mechanical properties and a resistance to the heat, electrical, chemical and weather. So the NBR/phenolic compounds have considerable thermal, adhesion and functional properties. In this study, curing characteristics, mechanical and thermal properties of NBR/Phenolic compounds containing various amounts of phenolic resin were investigated. Results showed that the compound's curing rate increased with increasing amounts of phenolic resins and, the curing time decreased. In examining the mechanical properties, tensile modulus increased with increasing resin content and the elongation at break showed the declining trend. As expected, samples having more phenolic resin levels were harder and exhibited higher hardness. It was also observed that by increasing the amount of resin in the NBR/phenolic blend, thermal abrasion of samples reduced; hence the flame resistance was improved. Meanwhile, the thermal conductivity decreased by increasing the amount of the phenolic resin.

Keywords: Nitrile rubber/phenolic resin blend, vulcanization, mechanical properties, thermal behavior.