

ارزیابی تاثیر سیلیکا بر خواص مکانیکی و تراوایی گاز دی اکسید کربن در ولکانیده های لاستیک نیتریل

E Evaluation of the effect of silica on mechanical and CO₂ gas permeation properties of nitrile rubber (NBR) vulcanizates

چکیده

در این پژوهش، اثر مقادیر مختلف از سیلیکا اولترازیل (VN₃) و نانو سیلیکا بر خواص فیزیکی-مکانیکی آمیزه های لاستیکی اکریلونیتریل بوتادین (NBR) بررسی شد. تمامی آمیزه های NBR حاوی ۴۵ phr دوده N۵۵۰ بودند. خواص نفوذپذیری گاز در لاستیک به وسیله دستگاه آزمون فشار بالا-دما بالا در دمای ۹۰ درجه سلسیوس و فشار ۵۰ بار با گاز دی اکسید کربن (CO₂) انجام شد. خواص تراوایی گاز CO₂ در آمیزه های پخت شده NBR در حضور مقادیر مختلف سیلیکا VN₃ و نانو سیلیکا بررسی گردید. با افزایش مقدار سیلیکا در هر دو نوع سیلیکا، سختی و ازدیاد طول آمیزه ها افزایش نشان داد. با افزایش مقدار سیلیکا در هر دو نوع، به دلیل برهمکنش کمتر پرکننده-لاستیک نسبت به دوده، استحکام کششی و مدول ۱۰۰٪ کاهش یافت. افزودن سیلیکا به آمیزه ها موجب کاهش مقدار تراوایی گاز و ضریب حلالیت گاز شد. همچنین افزایش مقدار سیلیکا VN₃ در ترکیب سیلیکا/دوده موجب کاهش ضریب نفوذ گاز و افزایش کلی ضریب حلالیت گاز گردید. با افزایش مقدار نانو سیلیکا در ترکیب نانو سیلیکا/دوده ضریب نفوذ گاز تغییر اندکی داشت، اما ضریب حلالیت گاز در آمیزه ها کاهش یافت. تمامی پارامترهای تراوایی در مقادیر مساوی از پرکننده، در آمیزه های لاستیکی حاوی سیلیکا VN₃ بیشتر نوع پرکننده نانوسیلیکا بودند.

کلمات کلیدی: لاستیک نیتریل، سیلیکا، خواص مکانیکی، تراوایی، گاز دی اکسید کربن.

نوع مقاله: پژوهشی

مهناز عروجی^۱، سید جواد فلاح^۲، علی دشتی^{۳*}

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

۲. آزمایشگاه تحقیقاتی و فناوری آزمون های قطعات پلیمری (baL TPR)، پژوهشکده نفت و گاز، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۳. دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

ایمیل نویسنده گان و عهده دار مکاتبات:

dashti@um.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱-۰۴-۰۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱-۰۷-۲۵

مقدمه

ماریا و همکاران [۶] با هدف کاهش تراوایی لاستیک در برابر گاز O_2 از ترکیب یک الاستومر با تراوایی بالا (NR) و یک الاستومر با تراوایی پایین (NBR) استفاده کردند. افزودن نانو رس به ترکیب، موجب کاهش زیاد نفوذ پذیری گاز O_2 شد که از دلایل آن می‌توان به مورفولوژی صفحه‌ای نانو رس، نسبت ابعادی بالا و ابعاد در مقیاس نانو اشاره کرد. در پژوهش آلکوک و همکاران [۷] از دوده به عنوان پرکننده جهت کاهش تراوایی HNBR در برابر گاز CO_2 استفاده شد، نتایج نشان دادند با افزودن دوده و همچنین با قرار دادن نمونه‌ها در معرض هوای گرم تراوایی گاز CO_2 در آمیزه‌های HNBR (در دماهای مختلف) کاهش می‌یابد. در تحقیق کانتالا و همکاران [۸] تقویت ترکیب سازگار NR/NBR توسط سیلیکای رسوبی و سیلیکای بدست آمده از خاکستر بررسی شد. مشخص شد که افزودن سیلیکا به ترکیبات NR/NBR باعث کاهش زمان ایمنی و زمان پخت می‌شود، این اثر کاهش در سیلیکای رسوبی بارزتر از سیلیکای بدست آمده از خاکستر بود. نتایج نشان داد بیشتر خواص مکانیکی (مدول، استحکام کششی و پارگی و سختی) ولکانیده‌ها با افزایش مقدار سیلیکا افزایش می‌یابد. در مجموع خواص مکانیکی مذکور برای آمیزه‌های NR/NBR پر شده با سیلیکای رسوبی نسبت به آمیزه‌های NR/NBR پر شده با سیلیکای خاکستر برتری نشان داد.

راتاناسوم و همکارانش [۳] تقویت آمیزه NR با پرکننده هیبریدی سیلیکا-دوده (50phr) در نسبت‌های مختلف به منظور تعیین نسبت بهینه سیلیکا به دوده را مورد بررسی قرار دادند. خواص مکانیکی، مانند استحکام کششی، استحکام پارگی، مقاومت در برابر سایش، مقاومت در برابر رشد ترک، مقاومت در برابر حرارت و مقاومت در برابر غلظت اندازه‌گیری شد و مشخص شد که استفاده از ترکیب پرکننده‌ها موجب افزایش این خواص می‌شود. همچنین نتایج نشان دادند که به طور کلی، ولکانیده‌های حاوی 20 و 30phr سیلیکا، خواص

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]. NBR مقاومت عالی در برابر روغن‌های نفتی و بنزین داشته و در تولید قطعاتی مانند واشر کاربراتور، پمپ سوخت، دیافراگم و واشر، شیلنگ‌های سوخت رسانی خودرو و هواپیما کاربرد دارد [۱] و ذرات پرکننده معمولاً برای افزایش خواص به پلیمرها اضافه می‌شوند. در بیشتر کاربردها، دوده و سیلیکا به عنوان پرکننده‌های اصلی تقویت کننده استفاده شده است که باعث افزایش یکسری از خواص لاستیک‌ها می‌شوند. هنگامی که دوده با لاستیک ترکیب می‌شود، استحکام کششی، مقاومت پارگی، مدول و مقاومت سایشی افزایش می‌یابد. به طور کلی، یک لاستیک تقویت شده با دوده دارای مدول بالاتری نسبت به لاستیک تقویت شده با سیلیکا است. با این حال، سیلیکا ترکیبی منحصر به فرد از استحکام پارگی، مقاومت در برابر سایش، مقاومت در برابر پیری و خواص چسبندگی را فراهم می‌کند [۳].

پرکننده‌ها می‌توانند اثرات مطلوب یا نامطلوبی بر روی رفتار تراوایی گاز داشته باشند. تراوایی گازها به ماهیت پرکننده و برهم کنش آن با ماتریس بستگی دارد [۴]. در تحقیق آمروننگ [۵] اثر انواع پرکننده بر تراوایی لاستیک در برابر گازهای N_2 ، H_2 ، O_2 و CO_2 بررسی شد و بر اساس نتایج وی، یک سری از پرکننده‌های غیر آلی تاثیر زیادی بر تراوایی گاز ندارند. از طرفی پرکننده‌های لایه‌ای مثل آلومینیوم و میکای پودر شده باعث کاهش قابل توجهی در تراوایی گاز شدند.

ارزیابی عملکرد ولکانیده‌های لاستیکی در حوزه صنعت نفت و گاز دارد. لازم به ذکر است که خواص نفوذپذیری گاز در لاستیک به‌وسیله دستگاه آزمون فشار بالا - دما بالا در دمای ۹۰ درجه سلسیوس و فشار ۵۰ بار با گاز CO_۲ انجام گردید. دستیابی به این داده‌ها بر اساس استاندارد ISO ۲۸۷۲ و برای اولین بار در سطح کشور صورت گرفته است.

بخش تجربی

جدول ۱ فرمولاسیون نمونه‌ها را نشان می‌دهد، لاستیک مورد استفاده ۴۲٪ NBR ساخت شرکت LG کره می‌باشد. در فرمولاسیون آمیزه‌ها از دوده به‌عنوان پرکننده اول و دو نوع سیلیکای اولترازیل VN^۳ و نانو سیلیکا به‌عنوان پرکننده دوم استفاده شد. دوده N۵۵۰ از شرکت صنعتی دوده پارس تهیه شد. سیلیکای VN^۳ با مساحت سطح ۱۶۷-۱۸۰ g/m^۲ و نانو سیلیکا با مساحت سطح ۱۸۰-۶۰۰ g/m^۲ از شرکت‌های معتبر لاستیک‌سازی تهیه شدند. از سامانه پخت گوگردی با مقدار مشخص استفاده شد. عملیات آمیزه کاری توسط آسیاب دو غلطکی با سرعت ۳۵ rpm و در زمان تقریبی ۳۰ دقیقه انجام شد.

جدول ۱: فرمولاسیون آمیزه‌های NBR در پژوهش حاضر

فرمولاسیون ۱ (مقدار بر حسب *phr)

NC45 NS10	NC45 NS5	NC45 S30	NC45 S20	NC45 S10	NC45 S5	NC45 S0	جزء
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	NBR
۱/۲	۱/۲	۱/۲	۱/۲	۱/۲	۱/۲	۱/۲	S
۱/۸	۱/۸	۱/۸	۱/۸	۱/۸	۱/۸	۱/۸	CBS
+۱	+۱	+۱	+۱	+۱	+۱	+۱	TMTD
۴۵	۴۵	۴۵	۴۵	۴۵	۴۵	۴۵	N550
-	-	۲۰	۲۰	۱۰	۵	-	VN3
۱۰	۵	-	-	-	-	-	Nano silica Si-69
+۱/۸	+۱/۴	۲/۴	۱/۲	+۱/۸	+۱/۴	+	

*Part per hundred of rubber

مکانیکی بهتری داشتند. مایا و رانی [۹] تکنیک ساخت کامپوزیت پر شده به روش درجا برای تهیه آمیزه‌های NBR پر شده با سیلیکا را استفاده کردند. در حالت کلی افزودن سیلیکا به آمیزه‌های NBR چه به روش درجا و چه به روش معمولی موجب بهبود خواص مکانیکی و تراوایی هوا شد. همچنین مشخص شد بهبود خواص کامپوزیت در روش درجا نسبت به روش‌های معمول بیشتر بوده که نشان‌دهنده توزیع بهتر پرکننده در ماتریس لاستیکی بوده است.

نتایج تحقیق پینگ و همکاران [۱۰] نیز در بررسی ساختار و خواص NBR پر شده با خاک رس و سیلیکا نشان داد با افزودن مقادیر ۱۰، ۲۰ و ۳۰ phr از پرکننده به آمیزه NBR، تراوایی گاز N_۲ کاهش یافت، تراوایی گاز در نمونه حاوی ۳۰ phr پرکننده کم‌ترین مقدار را داشته است، همچنین نانوکامپوزیت‌های NBR پر شده با رس دارای نفوذ پذیری کم‌تری از NBR پر شده با مقدار یکسان از سیلیکا است. دلیل این امر به فاز غیر قابل نفوذ و نسبت ابعادی بزرگ لایه‌های رس نسبت داده شده است. وانگ و همکاران [۱۱] تراوایی گاز N_۲ در نانوکامپوزیت NBR پر شده با رکتوریت مورد بررسی قرار گرفت و با آمیزه NBR حاوی سیلیکا و دوده N۳۳۰ مقایسه شد. تراوایی گاز N_۲ در هر سه نوع کامپوزیت با افزایش مقدار پرکننده به تدریج کاهش یافت. با این حال، نانوکامپوزیت‌های NBR پر شده با رکتوریت تراوایی بسیار کم‌تری در برابر گاز نسبت به NBR پر شده با دوده یا سیلیکا، نشان دادند.

هدف پژوهش حاضر، بررسی تأثیر دو نوع سیلیکا بر خواص مکانیکی و خواص تراوایی آمیزه‌های لاستیکی بر پایه الاستومر NBR می‌باشد. سیلیکا اولترازیل (VN^۳) یک ماده شناخته شده در صنعت لاستیک است. بررسی خواص تراوایی در حضور گاز CO_۲ به دلیل نفوذ و تخریب بالای این گاز در محصولات لاستیکی می‌باشد و از این جهت اهمیت بالایی در

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

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

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) ، تغییر فشار در سمت فشار پایین سلول آزمون در واحد زمان (شیب نمودار فشار گاز بر حسب زمان) $(\frac{Pa}{s})$ ، ضخامت نمونه (m) و R ثابت گاز $(\frac{m^3.Pa}{K.mol})$ می‌باشد.

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

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad \text{معادله ۲}$$

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:

$$S = \frac{P}{D} \quad \text{معادله ۳}$$

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

نتایج و بحث

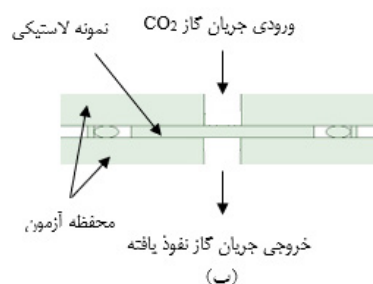
در جدول ۲ مشخصات پخت آمیزه‌های NBR حاوی دوده و سیلیکا گزارش شده است. با افزایش مقدار سیلیکا و نانو سیلیکا زمان بهینه پخت و زمان ایمنی افزایش یافته است. گروه‌های سیلانول در سطح ذرات سیلیکا می‌توانند موجب جذب شتاب‌دهنده‌ها شده و در نتیجه موجب تاخیر در واکنش پخت گردند [۳، ۱۲ و ۱۳].

پخت آمیزه‌ها در دمای $150^\circ C$ و مدت‌زمان ۱۵ دقیقه توسط دستگاه پرس ۵۰ تن هیدرولیک (SPH ۵۰۰، شرکت سنتام، ایران) انجام شد. آزمون‌های استحکام کششی و استحکام پارگی توسط دستگاه کشش (STM-۲۰، شرکت سنتام، ایران) و سختی نیز توسط دستگاه سختی‌سنج، به ترتیب مطابق استانداردهای ASTM D۴۱۲، ASTM D۶۲۴ و ASTM D۲۲۴۰ اندازه‌گیری گردید.

در شکل ۱ دستگاه آزمون تراوایی گاز مدل PER۲۵۰ واقع در آزمایشگاه تحقیقاتی و فناوری آزمون‌های قطعات پلیمری پژوهشکده نفت و گاز دانشگاه فردوسی مشهد را نشان می‌دهد. دستگاه مذکور برای اولین بار در کشور ساخته شده است و در سال ۱۳۹۹ با شماره ۱۰۲۰۶۱ ثبت اختراع ملی گردیده است. تراوایی گاز CO_2 در نمونه‌های NBR در دمای $90^\circ C$ و فشار ۵۰ بار توسط دستگاه تراوایی گاز براساس استاندارد ISO ۲۸۷۲ اندازه‌گیری شد. در تمامی آزمون‌ها سه مرتبه تکرار انجام شد.



(الف)



شکل ۱: دستگاه آزمون تراوایی گاز مدل PER250. (الف).

تصویر دستگاه، (ب)، شماتیک محفظه آزمون.

جدول ۲: مشخصات پخت آمیزه‌های لاستیکی NBR

نمونه	$M_h \Delta$ (dN.m)	$t_{\leq 5}$ (min)	t_{90} (min)	CRI 90% (min ⁻¹)
NC45S0	۱۱/۴۲	۰/۸۲	۴/۶	۲۶/۵۲
NC45S5	۱۰/۸۶	۰/۷۶	۲/۶۲	۳۴/۸۴
NC45S10	۱۲/۵۲	۱/۲۶	۵/۵۶	۱۸/۸۶
NC45S20	۱۲/۱۴	۱/۱۵	۸/۶۸	۱۲/۲۸
NC45S30	۱۴/۹۸	۰/۹۶	۱۰/۲	۱۰/۸۲
NC45NS5	۱۱/۹۲	۰/۸۲	۲/۵	۳۷/۳۱
NC45NS10	۱۳/۳۰	۰/۹۸	۴/۶	۲۷/۶۲

اثر نوع و مقدار سیلیکا در ترکیب با مقدار ثابت ۴۵ phr از دوده بر روی خواص فیزیکی-مکانیکی آمیزه‌های NBR در جدول ۳ و شکل‌های ۲ و ۳ بررسی شده است. در جدول ۳ سختی، ازدیاد طول و مدول ۱۰۰٪ آمیزه‌های NBR گزارش شده است.

جدول ۳: اثر نوع و مقدار سیلیکا بر خواص مکانیکی آمیزه‌های لاستیکی NBR

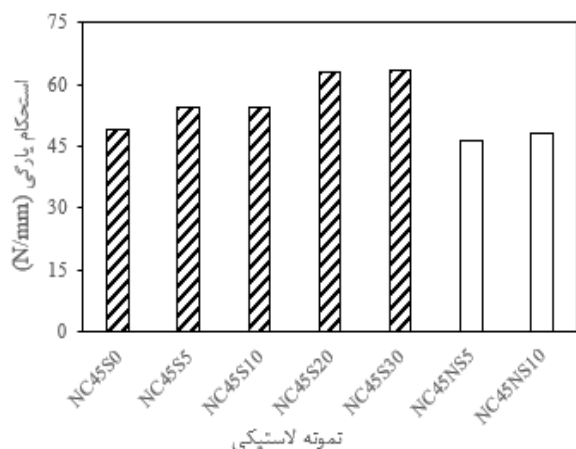
نمونه	خواص مکانیکی		
	سختی (Shore A)	ازدیاد طول در شکست (%)	مدول ۱۰۰٪ (Mpa)
NC45S0	۶۲	۵۶۸	۲/۲
NC45S5	۶۲	۶۴۱	۲/۳
NC45S10	۶۵	۶۴۰	۲/۸
NC45S20	۶۸	۶۹۹	۲/۴
NC45S30	۷۱	۷۲۴	۲/۳
NC45NS5	۶۶	۵۶۷	۲/۳
NC45NS10	۶۸	۵۷۰	۲/۴

افزودن پرکننده تقویتی به دلیل سفتی بیشتری که نسبت به ماکرو مولکول‌های الاستومر دارد موجب افزایش سختی آمیزه می‌گردد [۱۴]. از همین رو با افزایش مقدار سیلیکا و نانو سیلیکا مقدار سختی نیز افزایش پیدا کرده است. از آنجایی که ذرات نانو سیلیکا نسبت به سیلیکا VN^۳ از مساحت سطح بالاتری برخوردار هستند انتظار می‌رود سختی بالاتری را ایجاد

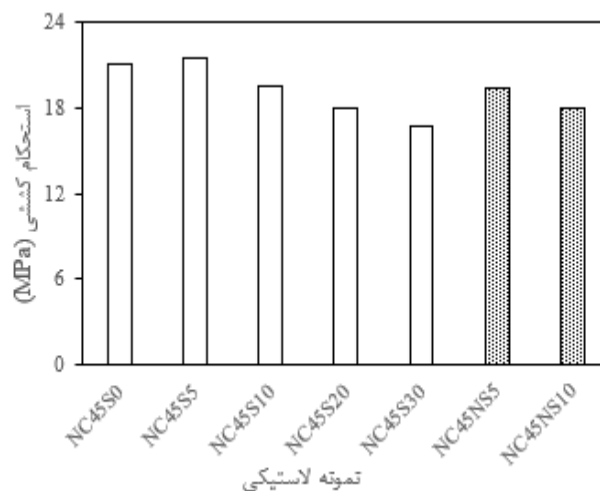
کنند. از همین رو در مقدار مساوی از سیلیکا، آمیزه NBR حاوی نانو سیلیکا دارای سختی بیشتری بوده است. گروه‌های عاملی فعال در سطح ذرات سیلیکا ممکن است بتوانند با CBS و یون‌های روی که به‌عنوان شتاب‌دهنده و فعال کننده در فرآیند ولکانش عمل می‌نمایند، واکنش دهند و موجب کمبود مقدار این اجزا در فرآیند ولکانش با الاستومر گردند. همچنین سیلیکا می‌تواند موجب انسداد بیشتر گروه‌های شیمیایی لاستیک که برای واکنش‌های شبکه عرضی گوگرد مورد نیاز می‌باشند گردد [۳ و ۱۴].

با افزایش مقدار سیلیکا و کاهش مقدار دوده ازدیاد طول و مدول ۱۰۰٪ به دلیل افت چگالی شبکه عرضی به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابند [۱۳ و ۱۵]. اما در نمونه‌های مورد مطالعه، حضور مقدار ثابتی از CB در تمامی نمونه‌ها مانع از افت شدید چگالی شبکه عرضی آمیزه NBR با افزایش مقدار سیلیکا شده است. از طرفی توزیع ذرات سیلیکا نسبت به دوده در آمیزه لاستیکی سخت‌تر و نامناسب‌تر می‌باشد. همچنین به دلیل وجود سطح اسیدی در ذرات سیلیکا، پیوندهای هیدروژنی قوی با مواد پایه می‌تواند شکل بگیرد و در نتیجه کلوخه شدن افزایش یابد [۱۲]. این مسئله موجب تضعیف برهم‌کنش پلیمر-پرکننده شده و از همین رو با افزایش مقدار هر دو نوع سیلیکا در آمیزه علیرغم تغییرات اندک چگالی شبکه عرضی موجب افزایش ازدیاد طول و کاهش مدول ۱۰۰٪ شده است. شکل ۲ استحکام کششی آمیزه‌های لاستیکی NBR را نشان می‌دهد.

از آنجایی که ذرات سیلیکا نسبت به ذرات دوده تمایل بیشتری به تجمع دارند، برهم‌کنش آن نیز با لاستیک نیتریل کمتر است [۱۳]. از طرفی در مقادیر بالاتر سیلیکا، برهم‌کنش سیلیکا-سیلیکا افزایش می‌یابد و در نتیجه برهم‌کنش ضعیفی میان پلیمر-پرکننده ایجاد می‌گردد [۱۲]. از این رو با افزودن سیلیکا مستقل از نوع سیلیکا، استحکام کششی آمیزه‌ها کاهش



شکل ۳: استحکام پارگی آمیزه‌های لاستیکی NBR



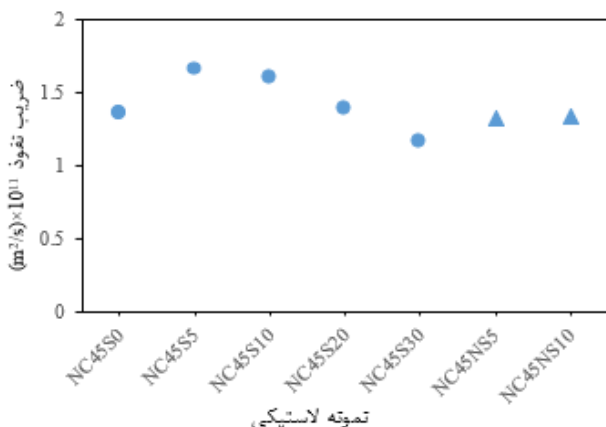
شکل ۴: استحکام کششی آمیزه‌های NBR پر شده با دو نوع

سیلیکای VN^۳ و نانو سیلیکا

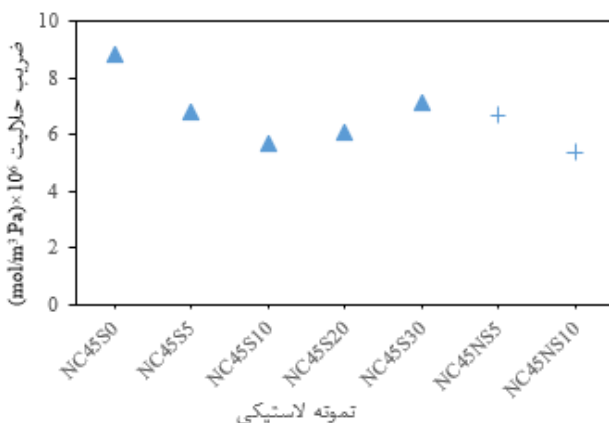
می‌یابد این کاهش در استحکام کششی در نمونه‌های حاوی نانو سیلیکا نسبت به نمونه‌های حاوی سیلیکای VN^۳ بیشتر بوده، چرا که ذرات نانو سیلیکا داری مساحت سطح بیشتری هستند و در نتیجه لاستیک بیشتری را درگیر کرده و کاهش بیشتری در برهم‌کنش لاستیک-پرکننده ایجاد می‌کند. این اثر در مقایسه بین دو نمونه NC45S5 و NC45NS5 و دو نمونه NC45S10 و NC45NS10 به‌خوبی قابل مشاهده است. شکل ۳ استحکام پارگی آمیزه‌های لاستیکی NBR را نشان می‌دهد. افزایش مقدار سیلیکا مستقل از نوع آن، نیز موجب افزایش استحکام پارگی در آمیزه‌های NBR شده است. به‌طور کلی مقدار دوده در هر آمیزه لاستیکی تا یک مقدار مشخص، می‌تواند استحکام پارگی را ارتقا دهد. مقدار ۴۰ phr از CB در هر یک از آمیزه‌های NBR موجب شده است تا با افزایش مقدار هر دو نوع سیلیکا، چگالی شبکه عرضی افت زیادی نداشته باشد و می‌توان گفت همین مسئله موجب عدم تغییرات عمده در استحکام پارگی نمونه‌ها نسبت به نمونه بدون سیلیکا شده است. پارامترهای مربوط به نفوذ گاز CO₂ درون آمیزه‌های NBR پر شده با دوده و دو نوع سیلیکای مورد استفاده در شکل‌های ۴ تا ۶ آورده شده است. شکل ۴

کاهش تراوایی گاز CO₂ در آمیزه NBR پر شده با دوده و دو نوع سیلیکا را نشان می‌دهد. با افزودن سیلیکا به آمیزه NBR تراوایی گاز CO₂ نسبت به نمونه فاقد سیلیکا کاهش پیدا کرده است. دلیل این مسئله احتمالاً به دلیل تقویت پیوندهای شبکه عرضی در آمیزه لاستیک در اثر حضور ذرات سیلیکا بوده است و این موضوع موجب کاهش تحرک زنجیره‌های پلیمری در آمیزه شده و مقدار تراوایی گاز در آمیزه کاهش پیدا کرده است [۱۶].

کاهش تراوایی گاز CO₂ در آمیزه NBR در نمونه‌های حاوی نانو سیلیکا نیز مشاهده شده است که علت آن می‌تواند مشابه با نمونه حاوی سیلیکا باشد. از طرفی در مقدار مساوی از سیلیکا و نانو سیلیکا، تراوایی گاز CO₂ در آمیزه NBR در نمونه حاوی نانو سیلیکا کاهش پیدا کرده است. نانوذرات سیلیکا به دلیل مساحت سطح بیشتر می‌توانند پیوندهای شبکه عرضی بیشتری با زنجیره‌های پلیمر ایجاد کنند [۱۷]. بنابراین، می‌توان گفت احتمالاً به دلیل بیشتر بودن پیوندهای شبکه عرضی در آمیزه حاوی نانو سیلیکا، تحرک زنجیره‌های پلیمری به میزان بیشتری کاهش یافته و این امر نفوذ گاز را به درون زنجیره‌های پلیمری دشوارتر نموده و



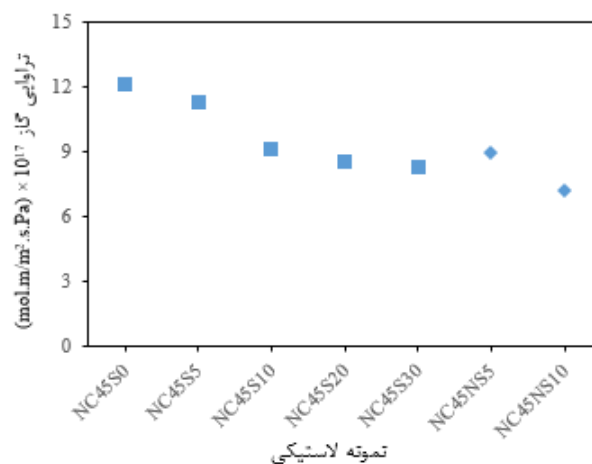
شکل ۵: ضریب نفوذ CO₂ در ولکانیده های لاستیکی NBR



شکل ۶: تغییر میزان حلالیت CO₂ در ولکانیده های NBR

در شکل ۶ اثر نوع و مقدار سیلیکا بر ضریب حلالیت گاز در CO₂ در آمیزه های NBR نشان داده شده است. به طور کلی با افزایش مقدار سیلیکا در آمیزه های NBR ضریب حلالیت گاز CO₂، به دلیل جذب گاز توسط خود ذرات سیلیکا، افزایش یافته است. علت روند کاهشی ضریب حلالیت گاز در نمونه های NC45S5 و NC45S10 احتمالاً به دلیل این است که بخشی از سطح دوده که خود محلی برای جذب گاز است با سیلیکا درگیر شده و در نتیجه ذرات دوده مولکول های گاز کمتری جذب کرده اند.

حلالیت گاز در لاستیک ها به سه عامل بستگی دارد، حلالیت



شکل ۴: تراوایی گاز CO₂ در ولکانیده های لاستیکی NBR

موجب کاهش مقدار تراوایی گاز CO₂ در آمیزه لاستیکی شده است. همچنین می توان این کاهش تراوایی گاز در آمیزه های حاوی نانو سیلیکا نسبت به آمیزه حاوی سیلیکا VN³ را به تماس بهتر ذرات نانو سیلیکا با ماتریس پلیمری و کاهش فضای خالی میان زنجیره های پلیمری نیز نسبت داد.

در شکل ۵ اثر نوع و مقدار سیلیکا بر ضریب نفوذ گاز CO₂ در آمیزه NBR نشان داده شده است. با افزایش مقدار سیلیکا در نمونه های NC45S5 تا NC45S30 ضریب نفوذ گاز کاهش یافته است. به طور کلی از آنجایی که ذرات پرکننده به عنوان یک مانع فیزیکی در برابر عبور مولکول های گاز عمل می کنند، با افزایش میزان پرکننده این موانع بیشتر شده و مسیر عبور مولکول های گاز از درون آمیزه لاستیکی طولانی تر شده و این مسئله موجب کاهش ضریب نفوذ گاز در آمیزه می گردد [۱۶]. بنابراین علت افت ضریب نفوذ گاز CO₂ در آمیزه NBR در اثر افزایش مقدار سیلیکا، می تواند ناشی از افزایش موانع در مسیر حرکت مولکول های گاز از درون آمیزه NBR بوده باشد.

نانو سیلیکا نیز روند مشابهی برای مدول ۱۰۰٪ و ازدیاد طول مشاهده شد. پارامترهای تراوایی گاز، ضریب نفوذ گاز و ضریب حلالیت گاز برای آمیزه‌های NBR توسط دستگاه تراوایی گاز به روش حجم ثابت اندازه‌گیری گردید. افزایش مقدار سیلیکا مستقل از نوع آن، به دلیل ایجاد پیوندهای شبکه عرضی قوی، کاهش تحرک زنجیره‌های پلیمری و کاهش فضای خالی میان زنجیره‌ها موجب کاهش مقدار تراوایی گاز CO_2 گردید. در نمونه حاوی سیلیکا VN^3 از ۰ تا phr^{30} تراوایی گاز CO_2 ۳۰٪ کاهش یافت و در مقدار مساوی از سیلیکا تراوایی گاز CO_2 در نمونه حاوی نانو سیلیکا کم‌تر بود. با افزایش مقدار سیلیکا ضریب نفوذ گاز CO_2 در آمیزه NBR کاهش یافت؛ زیرا ذرات پرکننده به‌عنوان مانع در مسیر عبور مولکول‌های گاز عمل کرده و افزایش مقدار آن‌ها موجب افزایش طول مؤثر مسیر عبور گاز از درون شبکه الاستومری می‌گردد. در مقدار مساوی از سیلیکا، ضریب نفوذ گاز CO_2 در آمیزه‌های حاوی نانو سیلیکا کم‌تر بود. افزودن سیلیکا به آمیزه NBR حاوی دوده به دلیل کاهش جز حجمی لاستیک در آمیزه، موجب کاهش ضریب حلالیت گاز گردید. در آمیزه‌های حاوی سیلیکای VN^3 افزایش مقدار سیلیکا از ۱۰ تا phr^{30} موجب افزایش ۲۴٪ ضریب حلالیت گاز CO_2 شد. در مقدار مساوی از سیلیکا، ضریب حلالیت گاز CO_2 در آمیزه‌های حاوی نانو سیلیکا مقداری کم‌تری بود.

پیشنهادات

باتوجه به اهمیت بالای استفاده از مواد افزودنی در صنعت لاستیک جهت کاهش هزینه و افزایش خواص، می‌توان از سایر انواع پرکننده و همچنین از ترکیب آن‌ها با نسبت‌های مختلف برای بررسی و دستیابی به نقطه بهینه این ترکیب استفاده کرد. باتوجه به اینکه پرکننده‌های لایه‌ای همچون گرافیت، ذرات آلومینیوم و میکای پودر شده، اثر انسداد مکانیکی بیشتری

در لاستیک، جذب گاز توسط ذرات پرکننده و پرشدن حفرات توسط گاز. در بین این سه عامل حلالیت در لاستیک عامل مؤثرتری است [۱۹]. با افزودن نانو سیلیکا به آمیزه NBR میزان بیشتری از لاستیک با سطح سیلیکا پیوند برقرار کرده و میزان لاستیک در دسترس در آمیزه به میزان بیشتری کاهش یافته و این مسئله می‌تواند بر حلالیت گاز در لاستیک تاثیر گذاشته و موجب کاهش آن بشود و احتمالاً دلیل کاهش ضریب حلالیت گاز CO_2 در نمونه‌های حاوی نانو سیلیکا نسبت به نمونه‌های حاوی سیلیکا در مقدار مساوی از آن، درگیر شدن بیشتر لاستیک با نانو ذرات سیلیکا بوده است. در نمونه NC45S0 نسبت به نمونه‌های حاوی سیلیکا و نانو سیلیکا، ضریب حلالیت گاز CO_2 مقدار بیشتری داشته است. می‌توان گفت به دلیل نبود سیلیکا و بیشتر بودن جز حجمی لاستیک در آمیزه NC45S0 نسبت به آمیزه‌های دارای سیلیکا، حلالیت گاز در میزان بیشتری از لاستیک در این آمیزه صورت‌گرفته است و ضریب حلالیت گاز در آن بیشتر از سایر آمیزه‌ها بوده است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر مقدار و نوع سیلیکا بر روی خواص فیزیکی - مکانیکی و خواص تراوایی گاز CO_2 در آمیزه NBR بررسی شد. تمامی نمونه‌ها حاوی مقدار phr^{45} دوده N550 بوده‌اند. با افزایش مقدار سیلیکا مستقل از نوع آن، سختی آمیزه NBR افزایش یافت. مدول ۱۰۰٪ و ازدیاد طول آمیزه‌های NBR با افزایش مقدار سیلیکا VN^3 به ترتیب کاهش و افزایش یافتند. علت این مسئله تضعیف برهم‌کنش پلیمر - پرکننده در اثر افزایش مقدار سیلیکا است. با افزایش سیلیکا مستقل از نوع آن استحکام کششی کاهش یافت که به دلیل برهم‌کنش کمتر بین لاستیک نیتریل و سیلیکا، ناشی از تمایل ذرات سیلیکا به تجمع، است. در آمیزه حاوی

سیاسگزاری

در نفوذ مولکول‌های گاز نسبت به ذرات پرکننده ایزوتروپیک دارد می‌توانند جهت بهبود خواص نفوذپذیری مورد بررسی قرار گیرند.

نویسندگان از همکاری اعضای هسته پژوهشی لاستیک آزمایشگاه تحقیقاتی و فناوری آزمون‌های قطعات پلیمری دانشگاه فردوسی مشهد و به طور ویژه از آقای مهندس سعید قلتاشی صمیمانه تشکر می‌نمایند.

منابع

- [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] N. Rattanasom, T. Saowapark, and C. Deeprasertkul, "Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler," *Polym. Test.*, vol. 26, no. 3, pp. 369–377, 2007.
- [4] V. N. Morris and J. N. Street, "Permeability of Rubber to Air," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, no. 12, pp. 1215–1219, 1929.
- [5] G. J. Van Amerongen, "The effect of filler on the permeability of rubber to gases," *Rubber Chem. Technol.* 28 821–832., vol. 28, no. 3, 1955.
- [6] H. J. Maria et al., "Gas barrier, rheological and mechanical properties of immiscible natural rubber/acrylonitrile butadiene rubber/organoclay (NR/NBR/Organoclay) blend nanocomposites," *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 11, 2020.
- [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] C. Kantala, E. Wimolmala, C. Sirisinha, and N. Sombatsompop, "Reinforcement of compatibilized NR/NBR blends by fly ash particles and precipitated silica," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 20, no. 5, pp. 448–458, 2009.
- [9] K. S. Maya and J. Rani, "Preparation of in situ precipitated silica filled acrylonitrile butadiene rubber composites," *Prog. Rubber, Plast. Recycl. Technol.*, vol. 23, no. 4, pp. 259–272, 2007.
- [10] L.-Q. Z. You-Ping Wu, Qing-Xiu Jia, Ding-Sheng Yu and Key, "Structure and properties of strain-induced crystallization rubber-clay nanocomposites by Co-coagulating the rubber latex and clay aqueous suspension," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 96, no. 2, pp. 318–323, 2005.
- [11] Y. Q. Wang, Y. P. Wu, H. F. Zhang, W. Zhao, C. X. Wang, and L. Q. Zhang, "Preparation, structure, and properties of a novel rectorite/nitrile butadiene rubber (NBR) nanocomposites," *Polym. J.*, vol. 37, no. 3, pp. 154–161, 2005.
- [12] H. I. Nik Z. Noriman, "Properties of styrene butadiene rubber (SBR)/recycled acrylonitrile butadiene rubber (NBRr) blends: The effects of carbon black/silica (CB/Sil) hybrid filler and silane coupling agent, Si69," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, no. 5, pp. 2658–2667, 2011.
- [13] K. Senthilvel, S. Vishvanathperumal, B. Prabu, and B. L. John, "Studies on the morphology, cure characteristics and mechanical properties of acrylonitrile butadiene rubber with hybrid filler (carbon black / silica) composite," *Polym. Polym. Compos.*, vol. 24, no. 7, pp. 473–480, 2016.
- [14] A. A. Davoodi, T. Khalkhali, M. M. Salehi, and S. S. Fard, "Burst diaphragms based on carbon black / silica hybrid filler reinforced nitrile rubber compounds," *Soft Mater*, vol. 2014, no. 23, p. 6, 2014.
- [15] S. Ostad Movahed, A. Ansarifard, and F. Mirzaie, "Effect of various efficient vulcanization cure systems on the compression set of a nitrile rubber filled with different fillers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 8, pp. 1–10, 2015.
- [16] T. S. and C. T. K. B. J. Briscoe, "'Explosive decompression failure' of Rubbers: A review of the origins of pneumatic stress induced rupture in elastomers," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 27, no. 3, pp. 384–416, 1994.

- [17] S. Koo, O. Heon, N. Hyung, N. Kwan, U. Bong, and S. Hoon, "Relationships between properties and rapid gas decompression (RGD) resistance of various filled nitrile butadiene rubber vulcanizates under high-pressure hydrogen," *Mater. Today Commun.*, vol. 30, p. 103038, 2022.
- [18] A. Tanioka, A. Oobayashi, and Y. Kageyama, "Effects of carbon filler on sorption and diffusion of gases through rubbery materials," vol. 20, pp. 2197–2208, 1982.
- [19] G. J. Van Amerongen, "Diffusion in Elastomer," *Rubber Chem. Technol.* 37 1065–1152., vol. 37, no. 5, pp. 1065–1152, 1964.

IRM