

## بررسی رفتار پیرشدگی حرارتی لاستیک نیتریل ولکانیده با انواع سیستم پخت‌های گوگردی

### Investigation of Thermal Aging Behavior of Nitrile Rubber Vulcanizates Using Different Sulfur Cure Systems

#### چکیده:

در این پژوهش، آمیزه‌های پخت شده‌ی NBR با سیستم پخت‌های مختلف گوگردی SEV، CV و EV در آون دارای سیستم گردش هوا به مدت ۳ روز در دمای °C ۱۰۰ تحت فرسودگی حرارتی قرار گرفته است. رفتار آمیزه‌های NBR توسط تغییرات ویژگی‌های مکانیکی و فیزیکی-شیمیایی از قبیل مدول، استحکام کشش، ازدیاد طول تا نقطه‌ی شکست، سختی شور A و چگالی پیوندهای عرضی، قبل و بعد از فرسوده سازی حرارتی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که فرسودگی حرارتی آمیزه‌های NBR وابستگی زیادی به چگالی پیوندهای عرضی دارد. تغییرات قابل توجه در ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی سیستم‌های مختلف گوگردی طی فرسودگی حرارتی به صورت  $CV > SEV > EV$  بود. علاوه بر این، کمترین و بیشترین تغییرات ویژگی‌های مکانیکی را به ترتیب سیستم‌های EV و CV از خود نشان داد. داده‌های حاصله نشان داد که سیستم SEV با دارا بودن ویژگی‌های مکانیکی و فیزیکی-شیمیایی میانه و همچنین مقاومت خوب در برابر فرسودگی حرارتی، می‌تواند انتخابی مناسب برای پخت آمیزه‌ی کائوچوی نیتریلی و کاربردهای مهندسی آن در قطعات لاستیکی باشد.

واژه‌های کلیدی: فرسودگی حرارتی، کائوچوی نیتریل بوتادین، سیستم پخت، گوگرد، چگالی پیوندهای عرضی.

#### نوع مقاله: پژوهشی

#### مقدمه:

لاستیکی آببندی و درزگیری مانند: پِکِر<sup>(۱)</sup>، روکش و غلاف<sup>(۲)</sup>، اورینگ<sup>(۳)</sup>، دیافراگم<sup>(۴)</sup> و متصل‌کننده‌های منعطف<sup>(۵)</sup> را به خود جلب کرده است. در صنایع نفت و گاز، قطعه‌های الاستومری عموماً در معرض سیال‌های مختلف مانند گاز طبیعی، میعان‌های گازی،  $H_2S$ ،  $CO_2$ ، سایر گازها و سیال‌های هیدروکربنی

در بین الاستومرهای مورد استفاده در صنعت نفت و گاز، کائوچوی نیتریل (NBR)<sup>(۱)</sup> به دلیل عملکرد عالی در محیط‌های روغنی و حلال، قیمت مناسب، ویژگی‌های مکانیکی مطلوب و همچنین فرایندپذیری خوب، به‌طور وسیعی کاربرد دارد به طوری که نظر سازندگان قطعات

لیلاهارون آبادی<sup>(۱)</sup>، مهساناجی پور<sup>(۱)</sup> و علی دشتی<sup>(۲)</sup>  
 ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - گرایش پلیمر، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد  
 ۲- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

\* عهده دار مکاتبات:

dashti@um.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۶/۳/۱۱

تاریخ پذیرش: ۹۶/۷/۲

1. Nitrile Butadiene Rubber (NBR)

2. Packer

3. Sleeve

4. O-Ring

5. Diaphragm

6. Flexible joints

برای NBR پخت شده با سیستم پخت SEV<sup>(۱)</sup> (مقدار گوگرد ۱ تا ۱/۴ phr)، سختی افزایش و ازدیاد طول تا نقطه‌ی شکست بعد از فرسایش حرارتی کاهش نشان داده است [۲، ۱۷ و ۱۸]. تغییر ویژگی‌های مکانیکی و فیزیکی-شیمیایی نشان می‌دهد که طی فرایند فرسایش حرارتی، یک رقابت بین ایجاد پیوندهای عرضی جدید و گسستگی زنجیره‌ها و پیوندهای موجود در شبکه‌ی لاستیک وجود دارد؛ به طوری که در آمیزه‌ی کائوچوی نیتریل شکل‌گیری پیوندهای عرضی جدید غالب می‌شود. Zhao و همکارانش [۱۹] روند تغییر چگالی پیوندهای عرضی در آمیزه‌ی NBR را طی فرسودگی حرارتی با استفاده از روش‌های NMR<sup>(۵)</sup>، استخراج حلال و تورم حلال موردبررسی قرار داده‌اند و دریافتند که چگالی پیوندهای عرضی آمیزه‌ی پخت شده‌ی NBR افزایش‌یافته و این روند افزایش، ارتباط نزدیکی با مدول و سختی داشته است.

اگرچه مطالعه‌ی زیادی در زمینه‌ی فرسودگی حرارتی و اثر آن روی ویژگی‌های مختلف آمیزه‌ی کائوچوی نیتریل پخت شده با سیستم‌های پخت غیر گوگردی و به‌طور خاص با یکی از سیستم‌های پخت گوگردی انجام شده، در زمینه‌ی بررسی رفتار فرسایش آمیزه‌ی NBR پخت شده با انواع سیستم‌های پخت گوگردی (CV<sup>(۶)</sup>، SEV و EV<sup>(۷)</sup>) و به‌صورت مقایسه‌یی، تاکنون پژوهشی صورت نگرفته است. در کار حاضر، اثر فرسودگی حرارتی روی NBR پخت شده با سه سیستم پخت مختلف گوگردی توسط اندازه‌گیری تغییر در ویژگی‌های مکانیکی و فیزیکی-شیمیایی قبل و بعد از فرسودگی موردبررسی قرار گرفت. هدف از ارزیابی سیستم‌های پخت مختلف گوگردی، دستیابی به سیستم پختی با مقاومت خوب در برابر فرسودگی حرارتی و همچنین خواص مکانیکی و فیزیکی-شیمیایی قابل‌قبول برای آمیزه‌ی نیتریلی به‌طور همزمان است.

قرار دارد، همچنین در شرایط عملیاتی مختلف نیز تحت دمای زیاد (تا ۱۲۰ °C) و فشار بالا (تا ۱۰۰۰ bar) قرار می‌گیرد [۱ تا ۶]. تخریب و فرسودگی الاستومرها در اثر عوامل مختلف محیطی از قبیل دمای بالا، رطوبت، تابش نور خورشید و مواد شیمیایی ایجاد می‌شود [۷]. دمای بالا از رایج‌ترین عوامل مؤثر بر طول عمر قطعات لاستیکی است که به‌عنوان فرسایش حرارتی<sup>(۱)</sup> شناخته می‌شود. حضور پیوندهای غیراشباع C=C در ساختار شیمیایی بخش بوتادینی الاستومر NBR، این کائوچو را مستعد فرسایش حرارتی می‌کند [۸ تا ۱۰]. سیستم‌های پخت گوناگون از قبیل گوگردی، پراکسیدی و تابشی برای پخت NBR به‌کار می‌رود [۱۱] که در بین آن‌ها سیستم پخت گوگردی برای کائوچوهای دیانی<sup>(۲)</sup> از جمله NBR متداول‌تر است [۱۲ تا ۱۴]. تاکنون مطالعات زیادی در زمینه‌ی تأثیر فرسودگی حرارتی روی ویژگی مکانیکی آمیزه‌ی NBR پخت شده با سیستم‌های پخت غیر گوگردی یا به‌طور خاص یکی از سیستم‌های پخت گوگردی مورد مطالعه قرار گرفته است. به‌عنوان مثال در بررسی رفتار فرسایش حرارتی آمیزه‌ی NBR پخت شده با سیستم پخت پراکسیدی دی کیومیل پراکساید (DCP)<sup>(۳)</sup>، چگالی پیوندهای عرضی و سختی نمونه‌های پخت شده افزایش، و در نتیجه درصد ازدیاد طول تا نقطه‌ی شکست کاهش یافت، درحالی‌که استحکام کششی بعد از رسیدن به یک مقدار بیشینه، روند کاهش از خود نشان داد [۱۵]. El-Nemr [۱۶] اثر سیستم‌های پخت گوگردی، پراکسیدی و تابشی را روی ویژگی‌های آمیزه‌ی NBR بررسی کرده است. نتایج اندازه‌گیری‌های قبل و بعد از فرسودگی حرارتی نشان داد که با افزایش مقدار عامل پخت در هر سیستم پخت، چگالی پیوندهای عرضی افزایش می‌یابد و تغییر ویژگی‌ها در سیستم پخت گوگردی نسبت به سایر سیستم‌های پخت محسوس‌تر است. در مطالعه‌ی دیگر،

1. Thermal aging 2. Diene rubbers 3. Dicumyl peroxide (DCP) 4. Semi-efficient (SEV) 5. Nuclear magnetic resonance (NMR)  
6. Conventional (CV) 7. Efficient (EV)

## بخش تجربی

## مواد، آمیزه‌سازی و پخت

کائوچوی نیتریل بوتادین دارای ۳۵٪ اکریلونیتریل (L KNB, Kumho Petrochemical Co 35) به مقدار ۱۰۰ phr، دوده N330 با اندازه‌ی متوسط ذرات ۳۱ nm تولید شرکت پارس کربن ساوه به مقدار ۵۰ phr، اسید استتاریک و IPPD هرکدام به مقدار ۱ phr، اکسید روی تولیدشده توسط شرکت پارس شیمی ۵ phr، روغن DOP مقدار ۵ phr، شتاب‌دهنده‌ی ثانویه از نوع TMTD مقدار ۱ phr و شتاب‌دهنده‌ی اولیه بنام CBS و گوگرد (SU95, Struktol company of America) مطابق با جدول ۱، توسط میل دوغلتکی آزمایشگاهی در دمای ۴۰ تا ۶۰ °C، به مدت‌زمان ۲۰ تا ۲۵ min طبق استاندارد ASTM D3182-89 مخلوط شد و آمیزه‌ی به‌دست آمده قبل از انجام آزمون‌های مربوطه، به مدت یک شبانه‌روز در دمای اتاق قرار گرفت. سپس، پخت آمیزه‌ها توسط پرس هیدرولیک تحت دمای ۱۶۰ °C و فشار ۱۵۰ bar در مدت‌زمان بهینه‌ی تعیین‌شده توسط رئومتر برای هر آمیزه انجام شد.

### آزمون‌های تعیین مشخصات پخت، خواص مکانیکی و خواص فیزیکی-شیمیایی

ویژگی‌های پخت شامل کمترین گشتاور (ML)، بیشترین گشتاور (MH)، زمان بهینه‌ی پخت ( $t_{90}$ ) و زمان اسکورچ یا پخت زودرس ( $t_{s2}$ ) توسط رئومتر قالب نوسانی (MDR, SMD-200B, Santam Co, Iran) در دمای ۱۶۰ °C تعیین شد. منحنی‌های تنش-کرنش شامل استحکام کششی،

مدول و ازدیاد طول تا نقطه‌ی شکست برای حداقل ۳ تا ۵ نمونه‌ی دمبلی شکل توسط دستگاه کشش ASTM D412 (STM-20, Santam Co. Iran) بر اساس استاندارد ASTM D2240 انجام شد. آزمون تعیین سختی (shore A) برای هر نمونه ۳ بار در دمای محیط طبق استاندارد ASTM D395 انجام شد. مقادیر مانایی فشاری با استفاده از معادله‌ی ۱ محاسبه شد:

$$\text{compression set} = \frac{\text{Initial thickness} - \text{Final thickness}}{\text{Initial thickness} - \text{thickness of spacer bar used}} \times 100 \quad (1)$$

به‌منظور اندازه‌گیری چگالی پیوندهای عرضی نمونه‌ها، از استاندارد ASTM D6814 استفاده شد. نمونه‌ی هر یک از آمیزه‌های NBR با وزن تقریبی ۰.۵ g به مدت ۳ روز در دمای اتاق در حلال تولوئن غوطه‌ور شد سپس به مدت ۱۸ ساعت تحت دمای ۱۰۰ °C خشک شد. مقادیر چگالی پیوندهای عرضی با استفاده از رابطه‌ی فلوری-ره‌نر که در رابطه‌ی ۲ ارائه شده، محاسبه شد [۲۰ و ۲۱]:

$$v = -1/V_s \left[ \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi_1 V_r^2}{\frac{1}{(V_r^3 - V_r)/2}} \right] \quad (2)$$

در این معادله،  $v$  چگالی پیوندهای عرضی،  $\chi_1$  پارامتر برهمکنش پلیمر-حلال (این پارامتر برای حلال تولوئن

جدول ۱- فرمولاسیون ارائه شده برای آمیزه‌های NBR، مقادیر برحسب phr

شماره‌ی آمیزه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲
گوگرد	۱	۱٫۲۵	۱٫۵	۱٫۷۵	۰٫۵	۰٫۶	۰٫۷	۰٫۸	۰٫۲	۰٫۲۵	۰٫۳۵	۰٫۴۵
CBS	۰٫۲۵	۰٫۲۵	۰٫۲۵	۰٫۲۵	۰٫۷۵	۰٫۷۵	۰٫۷۵	۰٫۷۵	۱٫۲۵	۱٫۲۵	۱٫۲۵	۱٫۲۵

نسبت شتاب‌دهنده به گوگرد (A/S) ۰٫۱ تا ۰٫۶، سیستم SEV دارای نسبت ۰٫۷ تا ۲٫۵، و سیستم EV دارای نسبت ۲٫۵ تا ۱۲ است [۱۳]. پخت نمونه‌ها با استفاده از سیستم پخته‌ای CV و EV به ترتیب منجر به ایجاد پیوندهای پلی سولفاید، مونو و دی سولفاید در شبکه‌ی پیوندهای عرضی الاستومر می‌شود [۱۴، ۲۳ و ۲۴]. مقادیر زیاد گوگرد در سیستم CV باعث تشکیل پیوندهای پلی سولفایدی در ماکرومولکول‌های الاستومر می‌شود [۲۵ و ۲۶]. به همین دلیل آمیزه‌ی پخت شده با سیستم پخت CV خواص مکانیکی از جمله جهنگی، مقاومت در برابر خستگی، سایش، استحکام کششی و پارگی عالی دارد. در این میان، سیستم SEV مقادیر یکسانی از پیوندهای عرضی مونو و دی سولفایدی ایجاد می‌کند [۲۷]. تأثیر انواع سیستم پخت گوگردی روی مشخصات پخت کائوچوی نیتریل از قبیل اختلاف گشتاور ( $\Delta M$ ) و زمان بهینه‌ی پخت ( $t_{90}$ ) در جدول ۲ نشان داده شده است. با افزایش مقدار گوگرد، پیوندهای عرضی بیشتری ایجاد می‌شود، بر این اساس سیستم پخت CV بیشترین  $\Delta M$  را در بین سایر سیستم پخت‌ها به خود اختصاص داد. به‌علاوه در هر سیستم پخت نیز با افزایش مقدار گوگرد و تشکیل پیوندهای عرضی بیشتر،  $\Delta M$  بیشتر شده و آمیزه‌های پخت شده‌ی NBR سخت‌تر می‌شود. کاملاً واضح است هنگامی‌که گوگرد از مقدار ۳٫۵ phr در سیستم CV به مقدار ۰٫۴ phr در سیستم EV تنزل یافت کاهش قابل ملاحظه‌ی در مقدار  $\Delta M$  مشاهده شد.

در دمای  $25^{\circ}\text{C}$ ،  $0.391$  گزارش شده است)،  $V_S$  حجم مولکولی حلال و  $V_F$  کسر حجمی کائوچو در ژل متورم است که از رابطه‌ی ۳ قابل‌محاسبه است:

$$V_F = \frac{\text{Weight of dry rubber/Density of dry rubber}}{\frac{\text{Weight of dry rubber}}{\text{Density of dry rubber}} + \frac{\text{Weight of solvent absorbed by sample}}{\text{Density of solvent}}} \quad (3)$$

### آزمون پیرشدگی حرارتی

آزمون فرسایش حرارتی مطابق استاندارد ASTM D573 انجام شد [۲۲]. نمونه‌های دمبلی شکل و قرص‌های استوانه‌یی در آون دارای سیستم گردش هوا (AP, Froilabo Co., France)، در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  به مدت ۷۲ h قرار داده شد. بعد از اتمام مدت‌زمان فرسوده سازی، نمونه‌ها از آون خارج شد و ۲۴ ساعت در دمای محیط خنک شد. سپس، ویژگی‌های مکانیکی و فیزیکی- شیمیایی برای نمونه‌های فرسوده شده نیز اندازه‌گیری شد. تمام آزمایش‌ها در آزمایشگاه تحقیقاتی آزمون‌های قطعات پلیمری (RPT) دانشگاه فردوسی مشهد انجام شد.

### نتیجه‌ها و بحث

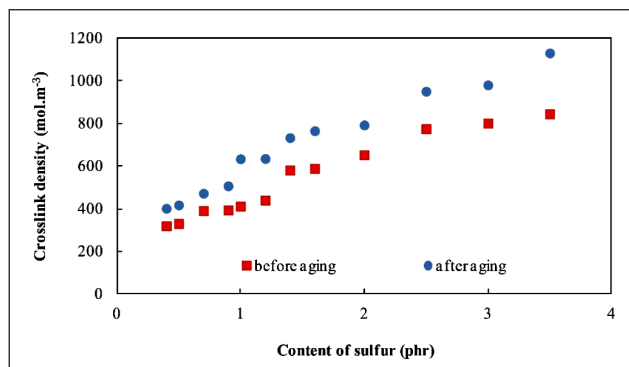
#### ویژگی‌های سیستم پخت NBR

به‌طورکلی، سیستم‌های پخت گوگردی به سه دسته‌ی SEV، CV و EV طبقه‌بندی می‌شود. سیستم CV دارای

جدول ۲- مشخصات پخت آمیزه‌ی پخت شده‌ی الاستومرهای NBR با سیستم‌های پخت مختلف گوگردی

شماره‌ی آمیزه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲
سیستم پخت	CV	CV	CV	CV	SEV	SEV	SEV	SEV	EV	EV	EV	EV
اختلاف گشتاور $M_H - M_L$ (dN.m)	۱۹٫۹۶	۲۵٫۳۳	۲۸٫۳۴	۳۴٫۱۶	۱۱٫۸۶	۱۴٫۷۶	۱۸٫۶۵	۱۹	۷٫۲۹	۷٫۲۶	۸٫۰۳	۱۱٫۴۰
زمان بهینه‌ی پخت $t_{90}$ (s)	۴۵	۴۳	۳۷	۳۷	۴۳	۴۸	۴۳	۴۲	۶۷	۶۷	۵۰	۵۱

وجود دارد [۲۷ و ۲۸]. پیوندهای پلی سولفایدی به دلیل ناپایداری حرارتی و انرژی پیوند کمتر و ضعیفتر نسبت به پیوندهای مونو و دی سولفایدی، مقاومت ضعیفی در برابر گرما و اکسیداسیون دارد و به راحتی با فرسوده شدن حرارتی از هم گسسته شده و با تبدیل شدن به پیوندهای کوتاه مونو و دی سولفایدی، پیوندهای جدیدی را در شبکه‌ی الاستومری ایجاد می‌کند [۲۹ تا ۳۱]. در مقابل، سیستم EV به دلیل دارا بودن پیوندهای مونوسولفاید و مقادیر کمتر گوگرد، پایداری حرارتی و مقاومت اکسیداسیونی خوبی دارد [۳۱]. پیوندهای گسسته شده در نتیجه‌ی پیرشدگی حرارتی، با عوامل پختی از قبیل گوگرد، کمپلکس روی، شتاب‌دهنده‌ها و گوگردهای آزاد باقی‌مانده از فرایند پخت، باعث تشکیل پیوندهای جدید می‌شود [۳۲]. در آمیزه‌های پخت شده‌ی NBR نیز بعد از فرسایش حرارتی، ایجاد پیوندهای جدید بر گسستگی‌های زنجیره‌های موجود کائوچو غلبه کرد.



شکل ۱- تأثیر مقدار گوگرد بر چگالی پیوندهای عرضی آمیزه‌های NBR طی فرسودگی حرارتی

### سختی و مدول

شکل ۲ آنالیز نتایج آزمون سختی را برای نمونه‌های NBR پخت شده با سیستم‌های پخت SEV، CV و EV، قبل و بعد از فرسایش حرارتی نشان می‌دهد. قبل از فرسودگی حرارتی، با افزایش مقدار گوگرد سختی همه‌ی نمونه‌های

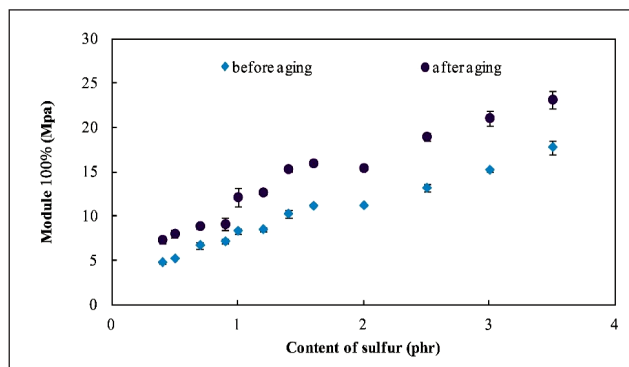
### خواص مکانیکی و فیزیکی- شیمیایی نمونه‌های پخت شده‌ی NBR طی فرسودگی حرارتی

ویژگی‌های مکانیکی و فیزیکی- شیمیایی از جمله سختی، مدول، ازدیاد طول تا نقطه‌ی شکست استحکام کشش، مانایی فشاری و چگالی پیوندهای عرضی در تعیین کیفیت و طول عمر قطعات لاستیکی طی شرایط عملیاتی بسیار دارای اهمیت است. از این رو خواص اشاره‌شده قبل و بعد از فرسودگی حرارتی اندازه‌گیری شد. از آنجا که همه‌ی خواص آمیزه‌ی لاستیکی تحت تأثیر چگالی پیوندهای عرضی ست، ابتدا این ویژگی مهم مورد بررسی قرار گرفت.

### چگالی پیوندهای عرضی

چگالی پیوندهای عرضی عامل بسیار مهمی در تعیین ویژگی‌های فیزیکی- مکانیکی آمیزه‌های لاستیکی پخت شده است. بر اساس شکل ۱، با افزایش مقدار گوگرد، چگالی پیوندهای عرضی آمیزه‌های پخت شده‌ی NBR افزایش یافت و این روند افزایش، در سیستم‌های پخت مختلف گوگردی به صورت  $EV > SEV > CV$  مشاهده شد. مقادیر زیاد گوگرد منجر به ایجاد پیوندهای عرضی بیشتر و کاهش انعطاف‌پذیری زنجیره‌های پلیمری کائوچو می‌شود. در حقیقت، پیش از فرایند فرسودگی حرارتی، مقدار گوگرد چگالی پیوندهای عرضی را در آمیزه‌های پخت شده‌ی NBR کنترل می‌کند. چگالی پیوندهای عرضی و نوع این پیوندها در آمیزه‌های پخت شده‌ی نیتریل توسط تغییرات گوگرد، طی فرسایش حرارتی تغییر می‌کند. سیستم پخت CV به‌طور عمده شامل پیوندهای پلی سولفاید (C-S<sub>x</sub>-C) و سیستم پخت EV غالباً دارای پیوندهای مونو سولفاید (C-S-C) و تا حدودی پیوندهای دی سولفاید (C-S<sub>2</sub>-S) است. علاوه بر این، در سیستم SEV پیوندهای دی سولفایدی ایجاد شده و تعداد کم و تقریباً یکسانی از پیوندهای مونو و پلی سولفایدی نیز در این سیستم

آمیخته‌های پخت شده‌ی NBR نیز افزایش یافت، به طوری که بیشترین و کمترین مقدار مدول به ترتیب برای سیستم‌های CV و EV مقادیر ۱۷٫۸ و ۴٫۸۱ به دست آمد.

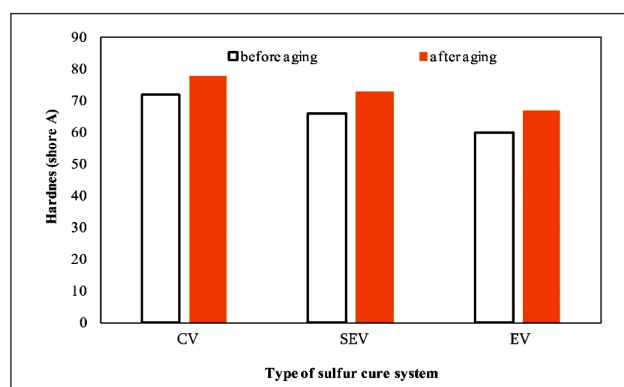


شکل ۲- اثر سیستم‌های پخت گوگردی روی مدول ۱۰۰٪ نمونه‌های NBR پخت شده، قبل و بعد از فرسودگی حرارتی

#### ازدیاد طول تا نقطه‌ی شکست و استحکام کششی

ازدیاد طول تا نقطه‌ی شکست آمیخته‌های NBR پخت شده با مقادیر مختلف گوگرد در شکل ۴ نشان داده شده است. بیشترین و کمترین درصد ازدیاد طول تا نقطه‌ی شکست به ترتیب برای سیستم‌های EV و CV، پیش از فرسودگی حرارتی مشاهده شد. به عبارتی، با افزایش مقدار گوگرد، درصد ازدیاد طول تا نقطه‌ی شکست به طور پیوسته کاهش یافت. در واقع، با افزایش پیوندهای عرضی، قابلیت کشش زنجیره‌های الاستومر و در نتیجه ازدیاد طول نیز کاهش یافت، به طوری که کمترین درصد ازدیاد طول در سیستم CV با ۳٫۵ phr گوگرد مشاهده شد. همچنین بعد از فرسودگی حرارتی نیز روندی مشابه با قبل از فرسودگی طبق شکل ۴ قابل مشاهده است. افزایش پیوندهای عرضی به واسطه‌ی پخت ثانویه‌ی ناشی از فرسودگی حرارتی و واکنش‌های اکسیداسیون می‌تواند انعطاف‌پذیری و حرکت زنجیره‌های شبکه‌ی NBR را کاهش داده، در نتیجه ازدیاد طول تا نقطه‌ی شکست هم به دنبال آن کاهش یافت [۳۳].

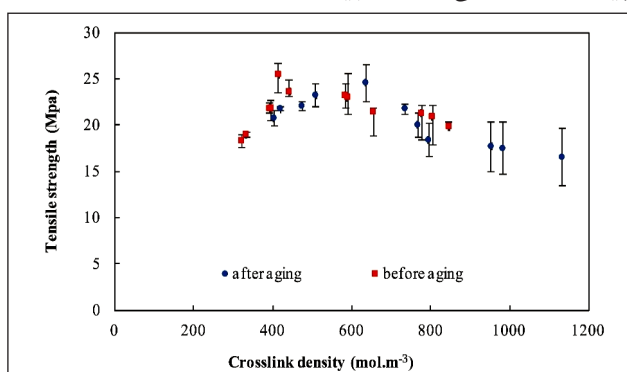
پخت شده به این صورت مشاهده شد که: با افزایش مقدار گوگرد از ۰٫۴ به ۰٫۹ phr در سیستم EV، از ۱ تا ۱٫۶ phr در سیستم SEV، و از ۲ تا ۳٫۵ phr در سیستم CV، مقادیر سختی به ترتیب از ۵۸ به ۶۰، ۶۳ به ۶۸ و ۶۸ به ۷۴ تغییر کرد. با افزایش مقدار گوگرد، چگالی پیوندهای عرضی نیز افزایش می‌یابد، در نتیجه، نمونه‌ها سخت‌تر شدند. بعد از فرسودگی حرارتی، درصد افزایش سختی برای سیستم پخت‌های SEV، EV و CV به ترتیب ۳، ۵٫۷ و ۸٫۱ به دست آمد. بر اساس نتایج به دست آمده، تغییرات سختی سیستم CV بعد از فرسودگی حرارتی به دلیل دارا بودن بیشترین مقدار گوگرد، بیشتر و قابل‌توجه‌تر بود. از طرفی با توجه به بالاتر بودن مقدار گوگرد در سیستم CV، مقادیر گوگرد مصرف نشده و باقی‌مانده در فرایند ولکانیزاسیون نیز بیشتر است و فرایند فرسودگی حرارتی در آن نقش پخت ثانویه را دارد و باعث ایجاد پیوندهای عرضی بیشتر و بالا رفتن سختی می‌شود. طبق نتایج، روند و تحلیل تغییرات مدول ۱۰۰٪ نیز مشابه سختی است.



شکل ۲- اثر سیستم‌های پخت مختلف گوگردی روی سختی نمونه‌های NBR پخت شده، قبل و بعد از فرسایش حرارتی

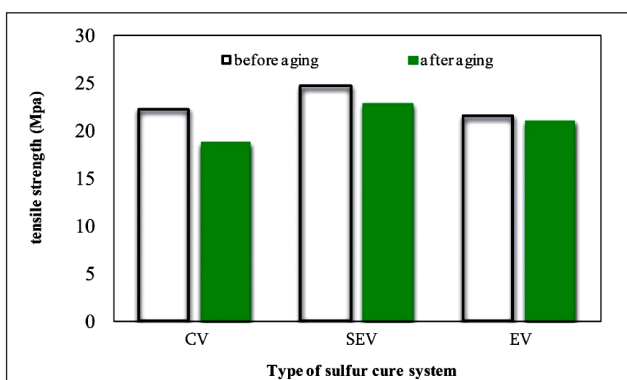
همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود با افزایش مقدار گوگرد، چگالی پیوندهای عرضی، سختی، و مدول ۱۰۰٪

این پیوندها هم وابسته است، به طوری که پیوندهای پلی سولفایدی استحکام کششی بالاتر و پیوندهای مونوسولفایدی استحکام کششی پایینتری را نتیجه می دهد. نتایج مشابه نیز توسط برخی نویسندگان مورد بحث قرار گرفته است [۱۵ و ۳۵]. بعد از فرسودگی حرارتی نیز استحکام کششی به دلیل افزایش بیشتر پیوندهای عرضی، کاهش بیشتری را از خود نشان داد.

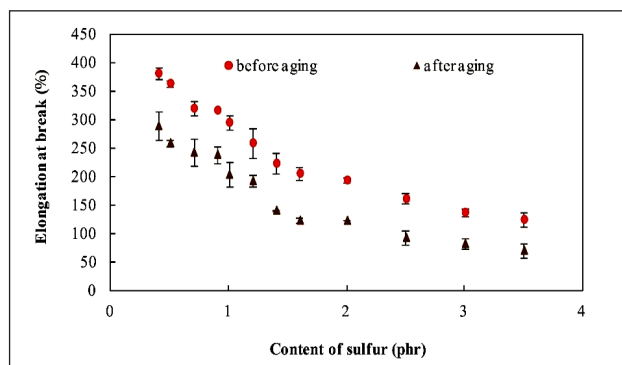


شکل ۵- استحکام کششی در مقابل چگالی پیوندهای عرضی آمیزه های پخت شده NBR پیش و بعد از فرسودگی حرارتی

نتایج به دست آمده با شکل ۶ نیز که استحکام کششی را در سه سیستم پخت گوگردی مورد بررسی قرار داده انطباق دارد. سیستم CV بیشترین کاهش در استحکام کششی را نسبت به سیستم های SEV و EV از خود نشان داد. کاهش استحکام کششی بعد از فرسودگی حرارتی برای سیستم های CV، SEV و EV به ترتیب ۱۵٫۷، ۷٫۵ و ۲ درصد بود.



شکل ۶- استحکام کششی نمونه های NBR پخت شده توسط سیستم های مختلف گوگردی پیش و پس از فرسودگی حرارتی.



شکل ۴- تغییرات از دیاد طول تا نقطه شکست آمیزه های پخت شده NBR قبل و بعد از فرسودگی حرارتی

استحکام کششی (TS)<sup>(۱)</sup> شاخص عمومی عملکرد آمیزه های کائوچویی ست. تغییرات TS قبل و بعد از فرسودگی حرارتی به عنوان تابعی از چگالی پیوندهای عرضی در شکل ۵ ارائه شده است. با افزایش چگالی پیوندهای عرضی، تغییرات TS از یک مقدار بیشینه گذشت. همان طور که از شکل ۵ مشخص است با افزایش مقدار گوگرد از ۰٫۴ به ۱٫۶ phr استحکام کشش به صورت پیوسته افزایش یافت و در سیستم SEV به یک مقدار بیشینه رسید. با افزایش بیشتر مقدار گوگرد از ۱٫۶ به ۳٫۵ phr (در سیستم پخت CV)، استحکام کششی کاهش یافت. برخی از دلایل توجیه روند استحکام کششی می تواند به این صورت بیان شود که: با افزایش چگالی پیوندهای عرضی، تعداد نقاط پیوند شده به شبکه ی ماکرومولکولی الاستومر نیز افزایش می یابد که این امر روی توزیع و پراکندگی بهتر تنش خارجی وارده به شبکه ی مولکولی کائوچو تأثیر گذاشته و استحکام کششی بهبود خواهد یافت. در عین حال، با افزایش بیشتر پیوندهای عرضی، جرم مولکولی متوسط بین نقاط متصل شده ی مجاور هم در شبکه ی NBR کاهش می یابد و حرکت مؤثر بخش های زنجیر پلیمری محدود می شود و در آرایش یافتگی زنجیره های پلیمری اختلال ایجاد می کند که این امر باعث تمرکز تنش و کاهش استحکام کششی می شود. علاوه بر این، استحکام کششی نه تنها به چگالی پیوندهای عرضی بلکه به نوع

1. Tensile strength (TS)

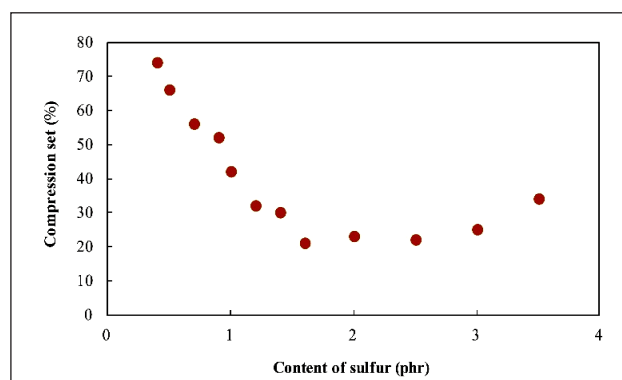
## مانایی فشاری

گوگرد به دست آمد. با وجود این که بین چگالی پیوندهای عرضی و CS ارتباط وجود دارد، به نظر می رسد این ارتباط فراتر از یک ارتباط ساده و رابطه‌ی پیچیده باشد. در مقادیر کم گوگرد، به دلیل کافی نبودن درجه‌ی پیوندهای عرضی، نتایج CS نسبتاً نامطلوب بود.

## نتیجه‌گیری

نوع سیستم پخت نقش مهمی در تعیین ویژگی‌های مکانیکی، فیزیکی-شیمیایی، و حرارتی آمیزه‌های پخت شده دارد و از طرفی سیستم پخته‌ای گوگردی برای آمیزه‌های NBR دارای اهمیت خاصی است. از میان سیستم‌های پخت مختلف گوگردی (SEV، CV و EV) انتخاب سیستم پخت مناسب به منظور بهبود خواص و افزایش طول عمر قطعات لاستیکی در شرایط عملیاتی و کاربردهای مرتبط دارای اهمیت است. به علاوه، اثرات قابل توجه فرایند غیرقابل بازگشت فرسودگی حرارتی روی آمیزه‌های پخت شده نیز باید در نظر گرفته شود. در این مطالعه، اثر سیستم‌های پخت مختلف گوگردی (SEV، CV و EV) روی خواص مکانیکی، فیزیکی-شیمیایی و فرسودگی حرارتی آن در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  به مدت 72 h روی آمیزه‌ی پخت شده‌ی الاستومر NBR مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که مهم‌ترین عامل تأثیرگذار روی ویژگی‌های آمیزه‌ی نیتریلی پیش و پس از فرسودگی حرارتی، چگالی پیوندهای عرضی است و سیستم پخت EV افت خواص کمتری را نسبت به سیستم‌های CV و SEV بعد از فرسودگی حرارتی از خود نشان می‌دهد. با این حال، سیستم پخت SEV به دلیل دارا بودن خواص مکانیکی و فیزیکی-شیمیایی میانه و مطلوب و مقاومت خوب در برابر فرسودگی به‌طور همزمان، می‌تواند سیستم پخت مناسب‌تری برای کائوچوی نیتریل در کاربردهای مهندسی و شرایط عملیاتی باشد.

آزمون مانایی فشاری (CS)<sup>(۱)</sup> برای همه‌ی نمونه‌های کائوچوی نیتریل در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  به مدت 72 h در آن حرارتی دارای سیستم گردش هوا انجام شد. مقادیر CS با میانگین‌گیری از نتایج سه قرص استوانه‌ی استاندارد محاسبه شد. نتایج نشان داد داده‌های حاصله روندی مشابه با نتایج جان و برترام [۳۵] دارد که در شکل ۷ نشان داده شده است. ارتباط بین CS و مقدار گوگرد در آمیزه‌های NBR احتمالاً در سیستم‌های پخت گوگردی دارای اهمیت است. به‌طور کلی، شرایط دمایی پایین‌تر آزمون و چگالی پیوندهای عرضی بالاتر، CS پایین‌تری (بهتری) را به دست می‌دهد [۲۶ و ۳۵]. عامل دیگری که CS را تحت تأثیر قرار می‌دهد نوع پیوندهای عرضی است. پیوندهای مونوسولفایدی CS پایین‌تری را از خود نشان می‌دهد. بنابراین افزایش پیوندهای مونوسولفایدی می‌تواند با کاهش مقدار مانایی فشاری (CS) باعث بهبود این ویژگی شود. از سوی دیگر، افزایش مقدار گوگرد در سیستم CV باعث افزایش پیوندهای پلی سولفایدی و در نتیجه افزایش CS می‌شود. در سیستم SEV هر دو نوع پیوندهای مونو و پلی سولفاید در رقابت هستند، بنابراین تغییر قابل توجهی در مقادیر CS مشاهده نشد. با توجه به شکل ۷، مقادیر بهینه‌ی CS برای محدوده‌ی ۱٫۶ تا ۲٫۵ phr



شکل ۷- تأثیر مقدار گوگرد بر مانایی فشاری آمیزه‌ی NBR پخت شده در دمای بالا ( $100^{\circ}\text{C}$ ).



## مراجع

1. Yamabe J., Nishimura S., Influence of Carbon Black on Decompression Failure and Hydrogen Permeation Properties of Filled Ethylene-Propylene-Diene-Methylene Rubbers Exposed to High-Pressure Hydrogen Gas, *J. Appl. Polym. Sci.* 122, 3172-3187, 2011.
2. Zhao J., Yang R., Iervolino R., Barbera S., Changes of Chemical Structure and Mechanical Property Levels During Thermo-Oxidative Aging of NBR, *Rubber Chem. Technol.* 86, 591-603, 2013.
3. Sheng C., Hu Z., Martin H., Duan Y., Zhang J., Effect of a Small Amount of Sulfur on the Physical and Mechanical Properties of Peroxide-Cured Fully Saturated HNBR Compounds, *J. Appl. Polym. Sci.* 132, 41612-41621, 2015.
4. Pan L., Tan J., Han X., Li P., Zhang W., Effects of Elevated Temperature and Crude Oil on the Properties of a Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber Elastomer, *J. Appl. Polym. Sci.* 133, 44012-44021, 2016.
5. Buckley G.S., Roland C.M., Influence of Liquid Media on Lifetime Predictions of Nitrile Rubber, *J. Appl. Polym. Sci.* 131, 40296-40301, 2014.
6. Klingender R.C., *Handbook of Specialty Elastomers*, CRC Press, London, 2008.
7. Yahya Y.R., Azura A., and Ahmad Z., Effect of Curing Systems on Thermal Degradation Behaviour of Natural Rubber (SMR CV 60), *J. Phys. Sci.* 22, 1-14, 2011.
8. Zhao L., Wang S., Chen Y., Zhang W.F., Fracture analysis of the tearing NBR aged at different temperature, *Adv. Mater. Res.* 418, 893-896, 2012.
9. Coran A., Chemistry of the Vulcanization and Protection of Elastomers: A Review of the Achievements, *J. Appl. Polym. Sci.* 87, 24-30, 2003.
10. Hakkarainen M., Albertsson A.C., Karlsson S., Migration and Emission of Plasticizer and Its Degradation Products During Thermal Aging of Nitrile Rubber, *Int. J. Polym. Anal. Ch.* 8, 279-293, 2003.
11. Kruželák J., Sýkora R., Hudec I., Vulcanization of Rubber Compounds with Peroxide Curing Systems, *Rubber Chem. Technol.* 90, 60-88, 2017.
12. Tyan F.Y., "A Study of Thermal Ageing of Carboxylated Nitrile Rubber Latex Thin Films," M.Sc., University of Tunku Abdul Rahman, Malaysia, 2013.
13. Datta R.N., *Rubber curing systems*. Rapra Report 144, Smithers Rapra: Surrey, UK, 2002.
14. Choi S., Han D., Ko S., Lee H.S., Thermal Aging Behaviors of Elemental Sulfur-Free Polyisoprene Vulcanizates, *B. Kor. Chem. Soc.* 26, 1853-1855, 2005.
15. Liu J., Li X., Zhang P., Investigation of Aging Behavior and Mechanism of Nitrile-Butadiene Rubber (NBR) in the Accelerated Thermal Aging Environment, *J. Polymer Testing*, 54, 59-66, 2016.
16. El-Nemr K.F., Effect of Different Curing Systems on the Mechanical and Physico-Chemical Properties of Acrylonitrile Butadiene Rubber Vulcanizates, *Mater. Des.* 32, 3361-3369, 2011.
17. Choi S., Kim J.C., Lifetime Prediction and Thermal Aging Behaviors of SBR and NBR Composites Using Crosslink Density Changes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 8, 1166-1170, 2012.
18. Choi S., Kim J.C., Woo C., Accelerated Thermal Aging Behaviors of EPDM and NBR Vulcanizates, *B. Kor. Chem. Soc.* 27, 936-938, 2006.

19. Zhao J., Yang R., Iervolino R., Barbera S., Investigation of Crosslinking in the Thermooxidative Aging of Nitrile-Butadiene Rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 41319-41323, 2015.
20. Flory P.J., Rehner Jr., Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity, *J. Chem. Phys.* 11, 512-520, 1943.
21. ASTM Standard D6814-02, "Determination of Percent Devulcanization of Crumb Rubber Based on Crosslink Density," *Annu. Book ASTM Stand.* 09.01, 2013.
22. ASTM Standard D573-04, "Rubber-Deterioration in an Air Oven", *Annu. Book ASTM Stand.* 09.01, 2015.
23. Choi S.S., Influence of Thermal Aging on Change of Crosslink Density and Deformation of Natural Rubber Vulcanizates, *B. Kor. Chem. Soc.* 21, 628-634, 2000.
24. Rattanasom N., Poonsuk A., Makmoon T., Effect of Curing System on the Mechanical Properties and Heat Aging Resistance of Natural Rubber/Tire Tread Reclaimed Rubber Blends, *Polym. Test.* 24, 728-732, 2005.
25. Sadequl A., Ishiaku U., Ismail H., Poh B., The Effect of Accelerator/Sulphur Ratio on the Scorch Time of Epoxidized Natural Rubber, *Eur. Polym. J.* 34, 51-57, 1998.
26. Morrell P., Patel M., Skinner A., Accelerated Thermal Ageing Studies on Nitrile Rubber O-rings, *Polym. Test.* 22, 651-656, 2003.
27. Bhowmick A.K., Hall M.M., Benarey H.A., Ed., *Rubber Products Manufacturing Technology*, Marcel Dekker, New York, 1994.
28. Lee T., Morrell S., Network Changes in Nitrile Rubber at Elevated Temperatures, *Rubber Chem. Technol.* 46, 483-503, 1973.
29. Choi W.S., Kim G.W., Do J.S., Yoo M.H., Ryu S.H., Thermal Aging Behavior of H-NBR/NBR Blend, *Elastomers Compos.* 46, 132-137, 2011.
30. Pimolsiriphol V., Saeoui P., Sirisinha C., Relationship Among Thermal Ageing Degradation, Dynamic Properties, Cure Systems, and Antioxidants in Natural Rubber Vulcanisates, *Polym-Plast. Technol.* 46, 113-121, 2007.
31. Choi S.S., Influence of Rubber Composition on Change of Crosslink Density of Rubber Vulcanizates with EV Cure System by Thermal Aging, *J. Appl. Polym. Sci.* 75, 1378-1384, 2000.
32. Choi S.S., Kim J.C., Lee S.G., Joo Y.L., Influence of the Cure Systems on Long Time Thermal Aging Behaviors of NR Composites, *J. Macromol. Res.* 16, 561-566, 2008.
33. Rattanasom N., Prasertsri S., Relationship among Mechanical Properties, Heat Ageing Resistance, Cut Growth Behaviour and Morphology in Natural Rubber: Partial replacement of clay with various types of carbon black at similar hardness level, *Polym. Test.* 28, 270-276, 2009.
34. Lawandy S., Halim S., Effect of Vulcanizing System on the Crosslink Density of Nitrile Rubber Compounds, *J. Appl. Polym. Sci.* 96, 2440-2445, 2005.
35. Jahn H., Bertram H., the Compression Set Behavior of Nitrile Rubber, *Rubber Chem. Technol.* 46, 305-330, 1973.

# I

## Investigation of Thermal Aging Behavior of Nitrile Rubber Vulcanizates Using Different Sulfur Cure Systems

L. Haroun-Abadi<sup>1,\*</sup>, M. Najipour<sup>1</sup> and A. Dashti<sup>2</sup>

1- MSc in Chemistry-Polymer Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

2- Assistant Prof. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

\*Corresponding author Email: [dashti@um.ac.ir](mailto:dashti@um.ac.ir)

Received: June 2017, Accepted: September 2017

**Abstract:** In this research, NBR vulcanizates by conventional (CV), semi-efficient (SEV) and efficient vulcanization (EV) sulfur curing systems were thermally aged for 3 days at 100 °C in an air circulating oven. The behavior of NBR vulcanizates was evaluated by changes of mechanical and physico-chemical properties such as modulus, tensile strength, elongation at break, shore A hardness and crosslink density before and after thermal aging. The obtained results show that thermal aging of NBR vulcanizates depends strongly on crosslink density. The significant changes of crosslink density as a physico-chemical property of the vulcanized NBR were in order: CV > SEV > EV during aging. Furthermore, EV and CV systems showed the lowest and most changes of mechanical properties during thermal aging, respectively. The resulting data indicated that the SEV system might be suitable selection for vulcanization of nitrile rubbers and rubber engineering applications with middle mechanical, physico-chemical properties as well as good thermal aging resistance.

**Keywords:** Thermal aging; Nitrile-butadiene rubber; Curing system; Sulfur; Crosslink density.