

## مدل‌های پیش‌بینی طول عمر انبارداری قطعه‌های لاستیکی در فرآورده‌های ماسک محافظ

# S

### Shelf Life Prediction Models of Elastomeric Compounds in Protective Gas Masks

#### چکیده:

مقاله‌ی حاضر به مطالعه مدل‌های سامان‌مند پیش‌بینی طول عمر انبارداری قطعه‌های الاستومری پرداخته است. آنالیز ویژگی‌های فیزیکی- مکانیکی قطعه‌ها فرآورده ماسک محافظ تمام‌صورت (مانند استحکام کششی، سختی، مقاومت پارگی، جهندگی و ازدیاد طول) و آزمون‌های عملکردی فرآورده‌های نمونه‌برداری شده از انبار، بیانگر آن است که از میان اجزای لاستیکی، پلاستیکی و فلزی فرآورده، قطعه‌های الاستومری (به‌ویژه دیافراگم‌های دم و بازدم، قطعه‌های صورتی و دهانی) دارای بالاترین سطح تخریب ناشی از انبارش هستند (شامل دیفرمگی، شکستگی یا تنزل کیفیت و کارایی). از این رو، گلوگاه انبارش فرآورده، اجزای الاستومری آن است. مطالعه‌ها نشان داد که کاربرد مدل آرنیوسی (توسعه‌یافته بر پایه‌ی نتیجه‌های آزمایشگاهی پیرسازی تسریع‌یافته) در مقایسه با روش‌هایی چون WLF و Q10، منجر به تخمین دقیق‌تری از طول عمر انبارداری خواهد شد. این امر ناشی از سازگاری ذاتی مدل آرنیوسی با مکانیسم فرساینده حاکم بر انبارش فرآورده‌های الاستومری (اکسیداسیون حرارتی) است. نتیجه‌ها بیانگر آن است که از میان ویژگی‌های فیزیکی- مکانیکی الاستومر، کاربرد پارامتر ازدیاد طول منجر به افزایش در دقت محاسبه‌ها می‌شود. در نهایت، با توجه به فرمولاسیون آمیزه‌ی الاستومری مورد بررسی، به تعیین محدوده‌ی تغییرهای مجاز پارامترهای پیرسازی تسریع‌یافته (شامل مدت‌زمان و دمای پیرسازی، تعداد نمونه‌ها و زمان‌های نمونه‌برداری) و نحوه ارتباط‌دهی نرخ تنزل آزمایشگاهی و طول عمر انبارداری واقعی فرآورده پرداخته شد.

واژه‌های کلیدی: الاستومر، طول عمر انبارداری، پیرسازی تسریع‌یافته، مدل آرنیوسی، مدل ویلیامز- لاندل- فری، ماسک محافظ.

#### نوع مقاله: پژوهشی

#### مقدمه:

الاستومرها لازمی یک اقتصاد صنعتی مدرن محسوب می‌شوند [۱]. فرآورده‌های نظامی نیز از این امر مستثنا نیست. در این میان، توجه به نو نکته ضروری است. از سویی، کاربرد فرآورده‌های نظامی، بیشتر دوره‌ای بوده و استفاده از آن‌ها، شامل بستکم

امروزه، الاستومرها به لیل ویژگی‌های مطلوب مورد توجه قرار گرفته و در تولید گسترده وسیعی از فرآورده‌های به‌کار می‌رود. میزان مصرف آن، رشد سالانه‌ی بیش از ۴ درصد را نیز تجربه کرده است [۱].

عباس محمدی\*، یاسر امانی، حسین رئوفی‌راد  
 ۱- دکترای مهندسی شیمی، شرکت بعثت، قم، ایران  
 ۲- کارشناس ارشد مهندسی پلیمر، شرکت بعثت، قم، ایران  
 ۳- کارشناس ارشد بیوتکنولوژی، شرکت بعثت، قم، ایران  
 \* عهده‌دار مکاتبات:

Mohammadi.abs@gmail.com

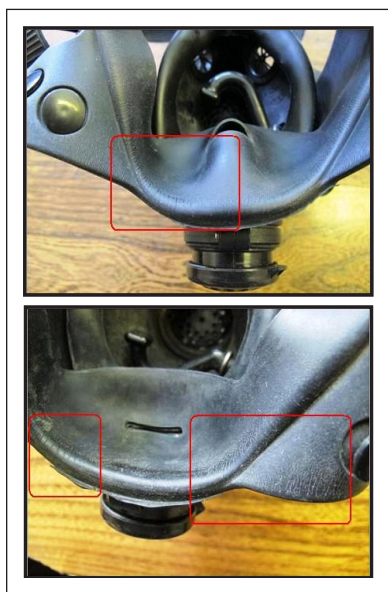
تاریخ دریافت: ۹۶/۵/۲۳

تاریخ پذیرش: ۹۶/۶/۱۳

در بزرگنمایی ۱ برابر نیز به خوبی قابل رؤیت است.



شکل ۱- تغییر شکل محسوس در قطعه‌های صورتی و دهانی ماسک. ماسک نو (سمت راست) و ماسک انبارشده (سمت چپ).  
(الف و ب: تغییر شکل محسوس در قطعه‌های صورتی؛ ج: تغییر شکل محسوس در قطعه‌های دهانی)



شکل ۲- نمونه‌ای از ترک‌های سطحی به‌دست آمده در محصول ماسک انفرادی در طی عملیات انبارداری

یک دوره انبارداری با مدت‌زمانی قابل‌توجه است. ازسوی دیگر، به‌واسطه‌ی ماهیت نظامی آن‌ها، کسب سطح بالایی از اطمینان در صحت عملکرد آن‌ها پس از دوره‌های انبارش، از الزام‌های اساسی این فراورده‌های محسوب می‌شود. ماسک‌های NBC<sup>(۱)</sup> نمونه‌ای شاخص از این فراورده‌های است؛ چراکه کوچکترین عیب در فراورده منجر به اختلال در عملکرد اصلی آن (آب‌بندی) شده و تلفات انسانی را ناشی خواهد شد؛ بنابراین، پیش‌بینی طول عمر انبارداری یک فراورده الاستومری نظامی، در مرحله‌های طراحی و انبارش، از اهمیت بالایی برخوردار است. مطالعه‌ی حاضر، با معرفی مدل‌های پیش‌بینی طول عمر انبارداری فراورده‌های الاستومری، به تعیین مناسب‌ترین مدل و اصول حاکم بر آن پرداخته است. لازم به یادآوری است که شرایط انبارداری مانند نور، دما، رطوبت و همچنین نوع و کیفیت بسته‌بندی، در طول عمر ماسک بسیار تأثیرگذار است.

### اجزای کلوگامی ماسک NBC در عملیات انبارداری

ماسک‌های NBC، متشکل از سه دسته کلی از قطعه‌های الاستومری، پلاستیکی و فلزی است. به‌منظور تعیین قطعه‌های محدودکننده<sup>(۲)</sup> انبارش فراورده، به نمونه‌برداری از انبارهای موجود پرداخته شد. تجزیه‌وتحلیل این نمونه‌ها بیان‌گر آن است که محدودکننده طول عمر انبارداری فراورده، قطعه‌های لاستیکی (به‌ویژه قطعه‌های صورتی<sup>(۳)</sup> و دیافراگم‌های دم و بازدم<sup>(۴)</sup>) بوده و بنابراین طول عمر انبارداری فراورده برابر با طول عمر قطعه‌های لاستیکی با پایین‌ترین ماندگاری است. در شکل (۱) نمونه‌ای از دیفرمینگ مشاهده‌شده در این دسته از ماسک‌ها آمده است. همچنین شکل (۲) ترک‌های به‌دست‌آمده از انبارداری را در قطعه صورتی ماسک نمایش داده است. بر اساس استاندارد ISIRI-9495 [۳]، در بازرسی چشمی قطعه‌های لاستیکی، وجود ترک‌هایی قابل‌رؤیت در بزرگنمایی ۱۰ برابر، بیان‌گر وجود عیب در قطعه است. با توجه به این شکل، ترک‌های به‌دست‌آمده

1. Nuclear- Biological- Chemical gas mask

2. Limiting parts (or materials)

3. Facepiece

4. Inhalation and exhalation valves

$$t_s(T_2) = \frac{t_s(T_1)}{Q_{10}^{\frac{(T_2-T_1)}{10}}} \quad (1)$$

در این رابطه،  $t_s(T)$  طول عمر انبارداری فراورده در دمای انبارداری  $T$  و پارامتر  $Q_{10}$  عبارت است از فاکتور انبارش فراورده که تابعی است از ثابت سرعت فرایند تخریب. مقدار آن در دو حالت تخمین خوش‌بینانه و بدبینانه، به ترتیب برابر با ۲ و ۴ (متناظر با مقدارهای ۵۱ و ۱۰۳ kJ/mol در انرژی‌های اکتیواسیون واکنش‌های تخریب) گزارش شده است. در صورت نامشخص بودن انرژی اکتیواسیون، استفاده از مقدار ۳ درباری پارامتر  $Q_{10}$  توصیه می‌شود [۹]. البته این عددها بیشتر در مواردی صادق است که انرژی اکتیواسیونی در محدوده ۷۵ تا ۸۴ kJ/mol است [۷]. استفاده از معادله (۲) نیز در تخمین فاکتور انبارش توصیه شده است که پارامتر  $K_{(T)}$  ثابت سرعت پیرشدگی فراورده در دمای  $T$  است.

$$Q_{10} = \frac{K_{(T+10)}}{K_{(T)}} \quad (2)$$

روش  $Q_{10}$  دارای عیب‌هایی است. استفاده از این روش نیازمند دانستن دست‌کم یک طول عمر انبارداری فراورده در یک دمای مشخص است که این امر در فراورده‌های جدید، محدودیتی جدی است [۹]. همچنین تغییر در ماهیت یا فرمولاسیون فراورده‌ی مورد بررسی، منجر به کاهش محسوسی در دقت نتیجه‌های به دست آمده از این روش خواهد شد؛ زیرا تنها تغییر مجاز در آن عبارت است از تغییر دمای انبارش [۷]. علاوه بر مدل فوق، روش‌های دیگری نیز توسعه یافته‌اند که کاربرد بسیاری از آن‌ها، به واسطه محدودیت‌های مشابه عیب‌های روش  $Q_{10}$ ، محدود است. برخلاف مدل‌های یادشده، دو مدل WLF<sup>(۲)</sup> و آرنیوسی<sup>(۳)</sup>، در پیش‌بینی طول عمر انبارداری فراورده‌های الاستومری به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند [۴]. این مدل‌ها بر پایه‌ی دو مفهوم عامل جابجایی و اصل انطباق زمان-دما<sup>(۴)</sup> توسعه یافته‌اند. اگرچه در مدل WLF،

### مکانیسم پیرشدگی قطعه‌های لاستیکی ماسک

پیرشدگی بیانی است جامع از تغییر ویژگی‌های ظاهری و عملکردی یک فراورده در نگهداری طولانی یا نسبتاً طولانی مدت در غیاب تأثیر مواد شیمیایی که منجر به تخریب جزئی یا کامل فراورده می‌شود. لاستیک‌های پخت‌شده و آمیزه‌های پخت‌نشده در برابر چنین فرسودگی‌هایی بسیار مستعد هستند. فرایند واحدی درباری پیرشدگی لاستیک‌ها موجود نیست. مکانیسم‌هایی چون اکسیداسیون در دمای بالا یا پایین، اکسیداسیون تسریع‌شده ناشی از فلزهای سنگین، تغییرهای ناشی از حرارت در حضور رطوبت، ترک‌های جهت‌دار تنش‌های دینامیکی، تشکیل ترک‌های جهت‌دار استاتیکی از آن، ترک‌های تصادفی ناشی از انرژی بالای نور و اکسیژن و پدیده‌ی سرمازدگی، نمونه‌هایی از فرایندهای فرساینده لاستیک هستند [۱]. علاوه بر آن، میکروارگانیزم‌ها، سیال‌ها، بخارها و اشعه‌ی ماورای بنفش نیز در پیرشدگی لاستیک‌ها اثرگذار است [۴]. با وجود تعدد مکانیسم‌های پیرکننده‌ی لاستیک، مطالعه‌ها نشان داد که پیرشدگی اکسیداسیون حرارتی<sup>(۱)</sup>، رایج‌ترین مکانیسم پیرساز در انبارداری فراورده‌های لاستیکی است [۴]. پژوهش‌گرانی چون Yoshida و همکاران [۵] و Asseref و همکاران [۶] نیز نتیجه‌های مشابهی گزارش کرده‌اند؛ بنابراین در پژوهش حاضر، مکانیسم یادشده به عنوان مهم‌ترین عامل پیرکننده‌ی اجزای لاستیکی فراورده ماسک در عملیات انبارداری انتخاب شد. در ادامه، به تدوین روشی آزمایشگاهی مطالعه‌ی این مکانیسم پیرکننده و توسعه‌ی روشی به منظور پیش‌بینی طول عمر انبارداری فراورده با استفاده از آن پرداخته شد.

### مدل‌های تخمین طول عمر انبارداری

روش  $Q_{10}$  از قدیمی‌ترین روش‌های موجود است که بر پایه‌ی معادله‌ی (۱) استوار است [۷، ۸ و ۹].

1. Thermal oxidation

2. Williams-Landel-Ferry (WLF)

3. Arrhenius model

4. Shift factor and Time-Temperature superposition

مرحله‌های ولکانیزاسیون و پیرسازی (بر اساس ISIRI-3151: دستکم ۱۶ hr و در برخی موارد، ۷۲ hr [۱۱] و بر اساس ASTM- D573، دستکم برابر با ۲۴ hr [۱۲])؛ دستکم تعداد نمونه‌ها (بر اساس استاندارد ASTM- D573، دستکم ۳ نمونه [۱۲]). نکته‌ی کلیدی در مرحله‌ی تعیین نرخ پیرشوندگی فراورده (یا نرخ تنزل خواص) عبارت است از انتخاب صحیح ویژگی معیار فرسودگی واقعی فراورده الاستومری. در فراورده موردبررسی و از میان کلیه خواص استاتیکی و دینامیکی الاستومر، پارامتر ازدیاد طول در نقطه‌ی پارگی<sup>(۳)</sup> دارای بهترین سازگاری با مدل آرنیوسی است که این امر از تطابق خوبی با نتیجه‌های گزارش شده توسط Das و همکاران [۴] و Mandel و همکاران [۱۴] برخوردار است. جزئیات روند این انتخاب در بخش‌های بعد آمده است. در نهایت و در مرحله‌ی توسعه‌ی مدل آرنیوسی و تخمین طول عمر، توجه به سه نکته ضروری است. اولاً، مهم‌ترین فرض در توسعه‌ی مدل آرنیوسی عبارت است از تشابه مکانیسم حاکم بر واکنش‌های پیرکنندگی فراورده در هر دو شرایط تسریع‌شده مرحله‌ی پیرسازی آزمایشگاهی و شرایط انبارداری واقعی آن. ثانیاً، انتخاب یک سطح آستانه‌ی<sup>(۴)</sup> معیار صحیح به شدت بر دقت مدل تأثیرگذار است. سطح آستانه‌ی یک پارامتر در پیرشوندگی فراورده، دستکم سطح پذیرفتنی از ویژگی موردبررسی است که در آن سطح، کلیه معیارهای طراحی اولیه‌ی فراورده ارضا می‌شود. گذر از این سطح به معنای شروع پیدایش عیب در آن است. مقدار سطح انتخاب‌شده به شدت تابعی از نوع فراورده، کاربردهای آن و حساسیت در کاربری آن است. Das و همکاران در مطالعه‌ی ارتعاش‌گیر لاستیکی، مقدار سطح آستانه را برابر با ۵۰ درصد مقدار اولیه‌ی پارامترهای موردبررسی انتخاب کرده‌اند [۴]. اگرچه، در فراورده‌های نارویی، تغییرهایی در حدود ۵ درصد مقدارهای اولیه‌ی فرمولاسیون و سنتز دارو، به‌عنوان

اصل انطباق زمان-دما بر پایه‌ی آزمون‌های پیرسازی تحت خزش ولیکن در مدل آرنیوسی اصل یادشده بر پایه‌ی آزمون‌های پیرسازی معمولی است. پیرشدگی فراورده‌های الاستومری هنگام کار، توسط مکانیسم‌های ویسکوالاستیک مانند خزش و تراکم کنترل می‌شود؛ بنابراین، با توجه به ماهیت مدل WLF، استفاده از آن در تخمین طول عمر عملکردی<sup>(۱)</sup> فراورده مناسب است [۸]. در نقطه‌ی روبه‌رو، در پیرشدگی‌های هنگام انبارش (هدف پژوهش حاضر)، پدیده‌ی غالب، فرسایش شیمیایی بوده و روش آرنیوسی مناسب‌ترین مدل خواهد بود.

### تشریح مدل آرنیوسی

#### مفهوم‌های حاکم بر مدل

مدل آرنیوسی بر پایه‌ی برون‌یابی نتیجه‌های آزمایشگاهی به دست آمده از پیرشدگی تسریع‌یافته<sup>(۲)</sup> فراورده استوار است. در ابتدا، بر اساس استانداردهای ISIRI-3151 [۹]، ISO-188 [۱۰] و ASTM- D573 [۱۱]، به پیرسازی تسریع‌یافته فراورده پرداخته و سپس، روند پیرشدگی (نرخ تنزل خواص) به‌صورت تابعی از زمان و شرایط پیرسازی تعیین می‌شود. در نهایت، با توسعه‌ی یک مدلی ریاضی بر پایه‌ی مدل آرنیوسی، به تخمین مدت‌زمان موردنیاز به‌منظور دستیابی به درصد مشخصی از پیرشدگی در شرایط تعدیل‌یافته (شرایط واقعی انبارداری) پرداخته می‌شود (معادل با طول عمر انبارداری فراورده). توجه به نکته‌های زیر در مرحله‌های سه‌گانه‌ی یادشده ضروری است. نکته‌های کلیدی در مرحله‌ی پیرسازی تسریع‌یافته عبارت‌اند از انتخاب صحیح نوع آون و مکانیسم هواده‌ی نمونه‌ها؛ رعایت حجم کل نمونه‌ها و نحوه‌ی چیدمان آن‌ها (حداکثر ۱۰ درصد از فضای آزاد داخل آون [۱۱])؛ عدم حضور سم‌های لاستیک در مجاورت نمونه‌ها (مانند عنصرهای مس و منگنز) [۱۲]؛ رعایت فاصله زمانی

1. Service life

2. Accelerated aging

3. Elongation at break

4. Threshold level (or Cut-off level)

$$K_{(T)} = A \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (3)$$

$$F_{(T,t)} = K_{(T)} \cdot t \quad (4)$$

با فرض آنکه  $F^*$  مقدار ویژگی‌های موردبررسی در سطح آستانه (رابطه‌ی ۵) باشد، در آن صورت  $t_1$  مدت زمان موردنیاز به منظور دستیابی به آن در دمای  $T_1$  خواهد بود. با جای‌گذاری معادله‌ی (۳) در رابطه‌ی (۵) و لگاریتم‌گیری:

$$F^*_{(T_1,t_1)} = K^*_{(T_1)} \cdot t_1 \quad (5)$$

$$\ln(t_1) = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1}\right) + (\ln(F^*) + \ln(A^*)) \quad (6)$$

$$\ln(t_1) = A' \left(\frac{1}{T_1}\right) + B' \quad A' = \frac{E}{R} \quad B' = (\ln(F^*) + \ln(A^*)) \quad (7)$$

در نتیجه، برون‌یابی خط به‌دست‌آمده از رابطه‌ی (۷) به ازای دمای انبارداری واقعی فراورده، زمانی معادل با طول عمر انبارداری فراورده در آن دما را به‌دست‌آمده خواهد نمود. شکل (۴) نمونه‌ای از نتیجه‌های کاربرد این روش برون‌یابی را در پیش‌بینی طول عمر انبارداری قطعه‌ای از جنس NBR نمایش می‌دهد. علاوه بر روش ترسیمی فوق، روش تناسبی زیر نیز قابل‌استفاده است. به ازای مقدار مشخصی از سطح آستانه، شرایط متفاوت  $(T_1, t_1)$  و  $(T_2, t_2)$  منجر به ایجاد مقدار یکسانی از تغییرهای نسبت به مقدار اولیه‌ی پارامتر خواهد شد. در نتیجه، در این شرایط متفاوت دما- زمان، مقدار تابع حالت واکنش یکسان است (رابطه‌ی ۸). در نتیجه:

$$F^*_{(T_1,t_1)} = F^*_{(T_2,t_2)} \quad (8)$$

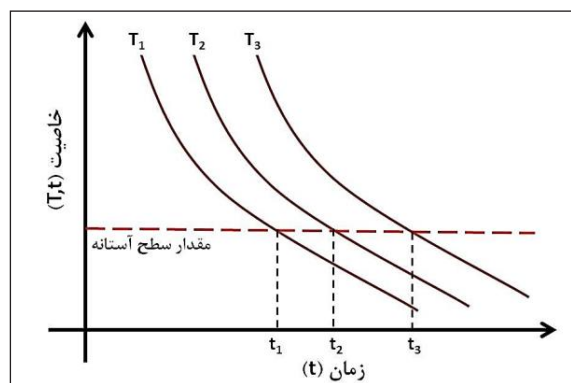
$$t_1 = t_2 \exp\left(\frac{E}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]\right) \quad (9)$$

بنابراین، با تعیین زمان آزمایشگاهی موردنیاز ( $t_2$ ) به‌منظور رسیدن به فرسایشی متناسب با سطح آستانه‌ی منتخب در دمای  $T_2$ ، رابطه‌ی (۹) طول عمر انبارداری فراورده ( $t_1$ ) در دمای انبارداری موردبررسی  $T_1$  را به‌دست می‌آورد.

تغییرهایی محسوس محسوب شده و ملاکی از عیب‌دار بودن فراورده خواهد بود [۱۵]. روند تعیین سطح آستانه معیار در پژوهش حاضر، در بخش بعد آمده است. سومین نکته قابل‌توجه در مرحله‌ی تخمین طول عمر عبارت است از تعیین صحیح شرایط انبارداری واقعی. در پژوهش حاضر، بر اساس استانداردهای [۳] ISIRI-94953 و [۱۶] ISO-2230، شرایط انبارداری فراورده دماهای کمتر از  $25^\circ\text{C}$  و رطوبت نسبی کمتر از ۷۰ درصد فرض شده است. بررسی‌های موجود حاکی از آن است که در میان این دو پارامتر، دما دارای اثرگذاری بالاتری بر تخریب لاستیک است.

#### مدل آرنیوسی تخمین طول عمر انبارداری

مدل آرنیوسی بر پایه معادله آرنیوس (رابطه ۳) استوار است که در آن پارامتر  $K_{(T)}$  ثابت سرعت واکنش ( $\text{min}^{-1}$ )،  $A$  فاکتور پیش‌نمایی ( $\text{min}^{-1}$ )،  $E$  انرژی اکتیواسیون ( $\text{J/mol}$ )،  $T$  دمای مطلق ( $K$ ) و  $R$  ثابت جهانی گازهاست. در نتیجه، حالت واکنش برحسب هریک از ویژگی‌های سیستم به‌صورت معادله‌ی (۴) قابل‌ارائه است ( $t$  زمان واکنش  $\text{min}$ ) [۴]. ادغام معادله‌های (۳) و (۴)، بیانگر آن است که سیستم مورد مطالعه به‌منظور دستیابی به مقدارهای یکسانی از تابع حالت در دماهای گوناگون، نیازمند زمان‌های گوناگونی خواهد بود (شکل ۳).



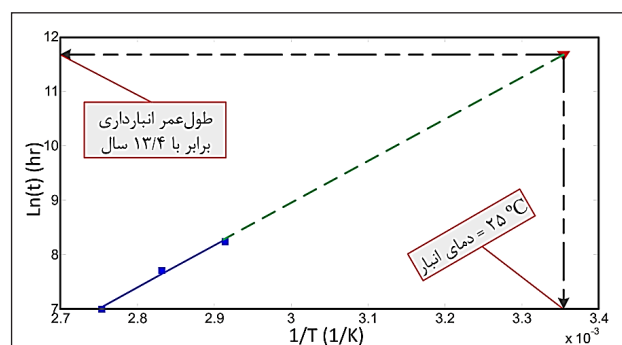
شکل ۳- تابع حالت واکنش به‌صورت تابعی از زمان و دمای واکنش

## پارامترهای پیرسازی تسریع یافته

## دمای پیرسازی

در تعیین محدوده تغییرهای مجاز پارامتر دما در پیرسازی تسریع یافته فراوردهی ماسک مورد بررسی، مهم ترین معیار عبارت است از صدق فرض حاکم بر مدل آرنیوس در محدوده دما منتخب. نمونه‌ای از عدم صدق فرض فوق (تغییر مکانیسم پیرشوندگی) در الاستومری نیتریلی در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  در مقایسه با دماهای  $70$  تا  $90^{\circ}\text{C}$ ، در شکل (۵) آمده است [۴]؛ بنابراین، با توجه به این شکل، بیشترین دمای مجاز در پیرسازی نمونه‌ی یاد شده  $90^{\circ}\text{C}$  است. علاوه بر این امر، استاندارد ISO-11346 کمیته‌ی دمای پیرسازی تسریع شده را به نحوی الزام کرده است که زمان مورد نیاز تخریب نمونه‌ها تا سطح آستانه‌ی مشخص شده، دستکم برابر با  $1000$  ساعت شود. بیشترین دمای پیرسازی نیز بایستی به نحوی باشد که زمان تخریب، دستکم برابر با  $100$  ساعت باشد [۱۸]. در مطالعه‌ی لاستیکی پایه‌ی نیتریلی، Das و همکاران دستکم و بیشترین دمای پیرسازی را به ترتیب  $60^{\circ}\text{C}$  و  $120^{\circ}\text{C}$  انتخاب کرده‌اند [۴]. اگرچه، نتیجه‌های به دست آمده بیانگر پیرسازی بسیار کند و نپذیرفتنی نمونه‌ها در  $60^{\circ}\text{C}$  و برعکس، تنزل بسیار سریع و نپذیرفتنی در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  است. همچنین، همان گونه که در شکل (۵) نیز دیده شد، دمای  $100^{\circ}\text{C}$  منجر به تغییر مکانیسم تخریب شده است؛ بنابراین، کمترین و بیشترین دمای مجاز در پیرسازی تسریع یافته‌ی نمونه‌ی نیتریلی برابر  $70^{\circ}\text{C}$  و  $90^{\circ}\text{C}$  است. مقایسه‌ی تطبیقی آمیزی مورد استفاده در فراورده‌ی ماسک مورد بررسی و الاستومر نیتریلی Das و همکاران [۴]، بیلگر شباهت رفتار پیرشوندگی این دو آمیزه است. جدول (۱) به نمایش خلاصه‌ی از این مقایسه تطبیقی پرداخته است [۱]؛ بنابراین، در پژوهش حاضر محدوده‌ی  $70$  تا  $90^{\circ}\text{C}$  (در قالب سه دمای  $70$ ،  $80$ ، و  $90^{\circ}\text{C}$ )، به عنوان مناسبترین محدوده‌ی دمای پیرسازی تسریع یافته‌ی آمیزه‌ی الاستومری لجزلی لاستیکی فراورده ماسک تعیین شد.

مهمترین فرض مدل آرنیوس، عدم تغییر انرژی اکتیواسیون در واکنش‌های مخرب حین انبارش و واکنش‌های پیرسازی آزمایشگاهی در شرایط گوناگون  $(T, t)$  است. همچنین، انتخاب ویژگی مناسب مورد استفاده در تعیین سطح آستانه که دارای بهترین سازگار با مدل آرنیوس باشد؛ از اهمیت بالایی برخوردار است. مهمترین الزام خاصیت منتخب آن است که ترسیم نمودار آرنیوس تغییرهای آن (رابطه‌ی ۷)، منجر به ایجاد خطی مستقیم شود. انحراف از این رفتار خطی، بیانگر ناصحیح بودن خاصیت معیار منتخب است. برای نمونه، Das و همکاران [۴] در بررسی لاستیکی نیتریلی، انحرافی محسوس از این رفتار خطی را در پارامترهای سختی و آسودگی از تنش فشاری گزارش نموده‌اند. اگرچه، نتیجه‌های به دست آمده بیانگر رفتاری کاملاً خطی در پارامتر ازدیاد طول در نقطه‌ی پارگی است. این امر از تطابق خوبی با نتیجه‌های پژوهشی چون [۱۴] برخوردار است. در پیرسازی آزمایشگاهی نمونه‌ها، عامل‌هایی چون تفاوت شرایط پخت، خطاهای تصادفی و سامان‌مند، تفاوت رژیم‌های جریان‌های هوای داغ و تفاوت توزیع دما در آن، منجر به ایجاد خطایی محسوس در مقدارهای تخمینی طول عمر با استفاده از روش آرنیوس می‌شود. به منظور کاهش اثرهای منفی این موارد، کاربرد مدل‌هایی آماری مانند مدل تصادفی<sup>(۱)</sup> [۴] و طرح آزمایش تکاملی<sup>(۲)</sup> [۱۷] پیشنهاد می‌شود.



شکل ۴- برون‌یابی نتیجه‌های پیرسازی تسریع یافته‌ی آزمایشگاهی در نمونه‌ای از ضربه‌گیرهای الاستومری پایه نیتریلی [۴]

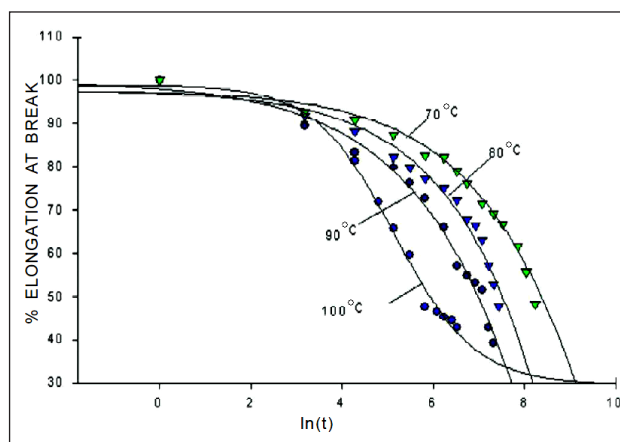
### گام‌های زمانی نمونه‌برداری

پژوهش‌های چون Gillen و همکاران استفاده از یک مقیاس لگاریتمی زمان را در نمونه‌برداری پیشنهاد کرده‌اند. برای این منظور، کاربرد ۴ نقطه با فاصله‌های زمانی یکسان در مختصاتی لگاریتمی توصیه شده است [۲۰]. اگرچه، Smith در تعیین طول عمر نمونه‌ای از اپوکسی‌رزین‌ها، علاوه بر مقیاس لگاریتمی بالا، استفاده از نقطه‌هایی با فاصله‌های زمانی یکسان (۷ روزه) را در مختصاتی خطی از زمان گزارش کرده است [۱۹]. استاندارد ASTM-D573، استفاده از دوره‌های زمانی ۲، ۴، ۷ و ۱۴ روزه را با توجه به نرخ پیرشوندگی لاستیک مورد مطالعه توصیه کرده است [۱۳]. البته، بر اساس استاندارد یادشده، زمان‌بندی نهایی نباید به نحوی باشد که منجر به عدم امکان آزمون آخرین نمونه در اثر تخریب بیش‌ازحد آن شود. در مطالعه‌ی رفتار پیرشوندگی آمیزه‌ی الاستومری فراورده‌ی ماسک مورد بررسی این پژوهش و به‌منظور دستیابی به سطح بالایی از دقت در تخمین طول عمر انبارداری فراورده، استفاده از دو گام زمانی زیر توصیه می‌شود:

- ۱- مقیاس لگاریتمی با کاربرد چهارنقطه با فاصله‌های زمانی یکسان در مختصاتی لگاریتمی از مدت‌زمان پیرسازی؛
- ۲- مقیاس خطی با فاصله‌های زمانی یکسان دهم‌روزه در مختصاتی خطی. از این‌رو، با توجه به بیشینه مدت‌زمان پیرسازی تعیین‌شده (۴۲ روز)، زمان‌های نمونه‌برداری در هر دمای پیرسازی، در مقیاس لگاریتمی روزهای ۲، ۶، ۱۶ و ۴۳ ام و در مقیاس خطی به‌ترتیب روزهای ۲، ۱۲، ۲۲، ۳۲ و ۴۲ ام تعیین شد.

### تکرار در عملیات پیرسازی

بر اساس استاندارد ASTM-D573 [۱۳]، دست‌کم تعداد نمونه موردنیاز در هر یک از شرایط دما- زمان پیرسازی، برابر با



شکل ۵- روند تغییر پارامتر ازبید طول در نقطه‌ی پارگی هنگام عملیات پیرسازی در آمیزه‌ی پایه‌ی نیتریلی [۴]

جدول ۱- مقایسه‌ی تطبیقی رفتار پیرشوندگی (تخریب‌پذیری) الاستومرهای مختلف

EPDM	Q	NBR	IIR	CR	NR	معیار الاستومر
۳	۳	۱,۳	۳	۲,۷	*۱	مقاومت در برابر شرایط جوی
۳	۳	۱,۳	۲,۷	۲,۷	۱	مقاومت در برابر آزون

\* سطح نسبی کیفیت: امتیاز ۳=خوب؛ امتیاز ۲=متوسط؛ و امتیاز ۱=ضعیف

### مدت‌زمان پیرسازی

در پیرسازی لاستیکی با پایه‌ی نیتریل، Das و همکاران در پایین‌ترین دمای پیرسازی (۷۰ °C)، استفاده از یک بازه‌ی زمانی ۱۵۶ روزه را گزارش کرده‌اند (بیشینه‌ی زمان پیرسازی) [۴]. استاندارد ISO-11346 [۱۸] کمینه‌ی زمان موردنیاز در کمینه و بیشینه‌ی دمای پیرسازی را به‌ترتیب برابر با ۱۰۰۰ hr و ۱۰۰ hr توصیه کرده است. علاوه بر این موردها، Smith در تعیین طول عمر انبارداری نمونه‌ای از فراورده‌های اپوکسی‌رزینی با استفاده از روش پیرسازی تسریع‌یافته و مدل آرنیوسی، بیشترین زمان مجاز پیرسازی را برابر با ۳ ماه گزارش کرده است [۱۹]. با توجه به موارد فوق و درباره‌ی آمیزه‌ی الاستومری فراورده ماسک، بیشینه‌ی مدت‌زمان عملیات پیرسازی برابر با ۴۲ روز انتخاب شد.

۳ نمونه انتخاب شده است. نتیجه‌های نهایی به صورت میانگین نتیجه‌های به دست آمده از این ۳ تکرار گزارش خواهد شد.

### مکانیسم پیرسازی

در نهایت، با توجه به مکانیسم پیرسازی تعیین شده در بخش ۳ (اکسیداسیون حرارتی)، پیرسازی نمونه‌ها بر اساس ASTM-D573 [۱۲] و با رعایت تمامی ملاحظه‌ها و الزام‌های ISO-188 [۱۲] انجام می‌پذیرد.

### نتیجه‌گیری

مطالعه‌ی حاضر، به تعیین مناسب‌ترین مدل پیش‌بینی طول عمر انبارداری فراورده‌های الاستومری و به صورت ویژه فراورده‌ی ماسک محافظ NBC پرداخته است. تجزیه و تحلیل آزمون‌های مکانیکی و آزمون‌های عملکردی ماسک‌های نمونه برداری شده از انبارها، حاکی از آن است که محدودکننده‌ی طول عمر انبارداری فراورده، اجزای لاستیکی آن است. همچنین نتیجه‌ها بیان‌نگر چیرگی مکانیسم‌های فرسایش شیمیایی در مرحله‌ی انبارش، در مقایسه با چیرگی فرسایش ویسکوالاستیک مرحله‌های عملکردی فراورده است؛ بنابراین، مناسب‌ترین روش در مدل‌سازی و پیش‌بینی طول عمر انبارداری فراورده، مدل آرنیوسی (بر پایه پیرسازی تسریع شده معمولی) بوده و بهترین پارامتر فیزیکی- مکانیکی معیار فرسایش سازگار با مدل یادشده، پارامتر ازدیاد طول در نقطه‌ی پارگی است. اگرچه، با توجه به نبود وجود داده‌هایی درباره‌ی سازگاری پارامتر جهندگی با مدل آرنیوسی، انجام آزمون‌های تکمیلی از سوی نویسندگان مقاله‌ی حاضر

### مراجع

- آبایی، مریم؛ ابراهیمی، پیمان؛ اسلامی، پروین؛ عابدینی، زهرا؛ تکنولوژی جامع لاستیک هافمن (ترجمه)، انتشارات شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک و شرکت ایران یاسا تایر و رابر، تهران، ویرایش دوم، صفحه‌ی ۱۳-۱، ۱۳۸۷.

توصیه می‌شود. در نهایت، مهم‌ترین متغیرهای آزمایشگاهی مدل منتخب و محدودی تغییرهای هر یک از آن‌ها (بر اساس نوع آمیزه‌ی الاستومری مورد استفاده در اجزای لاستیکی فراورده‌ی ماسک مورد بررسی) تعیین شد *IRM*

### علامت‌ها و اختصارها

Chloroprene Rubber	CR
Ethylene Propylene Diene	EPDM
Butyl Rubber	IIR
Nuclear Biological Chemical	NBC
Acrylonitrile Butadiene Rubber	NBR
Natural Rubber	NR
Silicone rubber	Q
Williams- Landel- Ferry	WLF

$\text{min}^{-1}$	فاکتور پیش‌نمایی مدل آرنیوس	$A$
K	ضریب اول رگرسیون خطی مدل آرنیوسی	$A'$
بدون بعد	ضریب دوم رگرسیون خطی مدل آرنیوسی	$B'$
J/mol	انرژی اکتیواسیون	$E$
بدون بعد	تابع حالت	$F$
بدون بعد	تابع حالت در سطح آستانه تخریب	$F^*$
$\text{min}^{-1}$	ثابت سرعت واکنش تخریب	$K$
بدون بعد	فاکتور انبارش محصول	$Q_{10}$
J/mol.K	ثابت جهانی گازها	$R$
min	زمان واکنش	$t$
K	دمای مطلق انبارش یا تخریب	$T$



- ۲- بی‌نام؛ گروه مترجمان شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک، آزمون‌های پایایی لاستیک (ترجمه)، انتشارات سمر، شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک تهران، ویرایش اول، صفحه‌ی ۹-۳۰، ۱۳۸۸.
- ۳- بی‌نام؛ لاستیک- دستورالعمل انبارداری محصولات لاستیکی ISIRI-9495، مؤسسه‌ی استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، ایران، چاپ اول، صفحه‌ی ۱-۱۸، ۱۳۸۶.
4. Das, S. N.; Roy Chaudhuri, A.; Estimation of Life of an Elastomeric Component: a Stochastic Model, Defence Science J., 61, 257- 263, 2011.
5. Yoshida, J.; Abe, M.; Fujino, Y.; Constitutive Model of High- Damping Rubber Materials, J. Eng. Mech., 130, 129- 141, 2004.
6. Asseref, P. M.; Rajesh, G.; Syamala Devi, S.; Rohini Devi, G. J.; Prediction of Life of Rubber Components by Accelerated Thermal Ageing by Hot Air Oven and Compression Stress Relaxation Tester Using Arrhenius Methodology, IJMMS, 6, 61-68, 2013.
7. Allen, L. V.; Compounding, Stability and Beyond-Use Dates, Current and Practical Compounding Information for the Pharmacist, Secundum Artem, www.paddocklabs.com, Available in 10 February 2016.
8. Le Huy, M.; Evrand, G.; Methodologies for Life Time Prediction of Rubber Using Arrhenius and WLF Models, Die Ange. Makro. Chrmie, 261, 135- 142, 1998.
- ۹- بی‌نام؛ لاستیک ولکانیزه یا گرمانرم- آزمون‌های مقاومت گرمایی و پیرشدگی تسریع‌یافته ISIRI -۳۱۵۱، مؤسسه‌ی استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، ایران، تجدیدنظر اول، صفحه‌ی ۱-۲۳، ۱۳۸۹.
10. Anonymous; Rubber Vulcanized or Thermoplastic Accelerated Ageing and Heat Resistance Tests- ISO 188, International Standard, Fourth edition, 1-24, 2007.
11. Anonymous; Standard Test Method for Rubber Deterioration in an Air Oven- ASTM D 573- 99, Annual Book of ASTM Standard, 1- 6, 1999.
12. Mandelt, J.; Rotht, F. L.; Steelt, M.N.; Stiehler, R.D.; Measurement of the Aging of Rubber Vulcanizates, J. Res. National Bureau of Standards-C. Eng. and Inst., 63C, 141- 145, 1959.
13. Kramer, M.; Understanding and Predicting Product Shelf-Life, Roche, Presentation, Int. Ver.
14. Anonymous; Rubber Products, Guidelines for Storage- ISO 2230, International Standard, Second edition, 1- 11, 2002.
15. Bystriskaya, E.V.; Pomerantsev, A.L.; Rodionova, O. Ye.; Evolutionary Design of Experiment for Accelerated Aging Tests, Polymer Testing, 19, 221- 229, 2000.
16. Anonymous; Rubber, Vulcanized or Thermoplastic, Estimation of Life Time and Maximum Temperature of Use from an Arrhenius Plot- ISO 11346, International Standard, Second edition, 1- 9, 2004.
17. Smith, H.M.; Shelf Life Determination of an Epoxy Resin by Accelerated Aging, United States Department of Energy, 1981.
18. Gillen, K. T.; Predicting Life Expectancy and Simulating Age of Complex Equipment Using Accelerated Aging Techniques, Albuquerque Sandia National Laboratories, 1980.

# Shelf Life Prediction Models of Elastomeric Compounds in Protective Gas Masks

A. Mohammadi<sup>1,\*</sup>, Y. Amani<sup>2</sup> and H.Raoufi<sup>3</sup>

1. Ph.D. in Chemical Engineering, Behesht Company, Qom, Iran
2. Master of Polymer Engineering, Behesht Company, Qom, Iran
3. MSc in Biotechnology, Behesht Company, Qom, Iran

\*Corresponding author Email: Mohammadi.abs@gmail.com

Received: June 2017, Accepted: September 2017

**Abstract:** In this work, systematic prediction models were investigated for estimating shelf lives of rubber products. Analysis of the physico-mechanical properties (such as tensile strength, hardness, tear strength, resilience and ultimate elongation) and performance tests of sampled protective full-face gas masks revealed that, through elastomeric, plastic and metal compounds; the rubber parts (in particular inhalation and exhalation valves, facepieces and nose cups) have the most degradation caused by prolong storage, including deforming, blooming and weakening of qualities and performances. Therefore, it can be concluded that the shelf life of the masks is controlled by the longevity of the elastomeric parts. The studies showed that the Arrhenius model, based upon experimental accelerated aging data, leads to a higher degree of accuracy than the other suggested prediction methods such as WLF and Q10, because of its internally consistency with dominate aging mechanism during storage (i.e. thermal oxidation). It was also found that among rubber properties, ultimate elongation leads to more accurate results. Finally, based on rubber compound formulation, the allowable change ranges of accelerated aging parameters (including aging period, number of test specimens, aging temperature and sampling intervals), as well as the relation between shelf life and experimentally measured degradation rate, were determined.

**Keywords:** Elastomer, Shelf life, Accelerated aging, Arrhenius model, Williams Landel Ferry (WLF) model, Protective gas mask.