

# اثر میزان پرکننده سیلیسی بر مقاومت محصولات وولکانش NBR در برابر روغن داغ

Effect of Silica Filler Concentration on Resistance of NBR Vulcanizates in Hot Oil

غلامرضا بخشنده، حسین افرازی

پژوهشگاه پلیمر ایران

دریافت: ۷۵/۱۲/۹۶، پذیرش: ۷۶/۶/۹۷

## چکیده

در این پژوهش از لاستیک نیتریل به عنوان لاستیکی ارزان، قابل دسترس و پرمصرف، که در برابر روغن داغ مقاومت دارد، استفاده می‌شود. همچنین، اثر ولکاسیل S که پرکننده سیلیسی با میزان تقویت‌کنندگی زیاد است بر خواص گرمایی و تورم آمیزه‌های بر پایه لاستیک نیتریل بررسی می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که افزایش پرکننده‌های سیلیسی موجب بهبود مقاومت محصولات وولکانش NBR در برابر گرما و روغن می‌شود و بیشترین مقاومت در میزان ۴۰ phr پرکننده بدست می‌آید. سطح ذرات پرکننده‌های سیلیسی، به دلیل قطبی بودن، می‌تواند مواد خارجی مانند رطوبت و شتاب‌دهنده را جذب کند. این فرایند جذب روی سیستم پخت آمیزه اثر محسوسی دارد، بطوری که اگر درصد پرکننده در آمیزه زیاد باشد، باید از یک باز به عنوان فعالساز استفاده کرد تا پخت مناسبی حاصل شود.

واژه‌های کلیدی: مقاومت در برابر گرما و روغن، پرکننده سیلیسی، لاستیک نیتریل، محصول وولکانش

*Key Words: heat and oil resistance, silica filler, nitrile rubber, vulkanizate*

## مقدمه

خواص آمیزه‌های لاستیکی و محصولات وولکانش آنها نه تنها بستگی به نوع لاستیک دارد، بلکه به اجزای دیگر آمیزه، پرکننده‌ها، نیز وابسته است. اغلب پرکننده‌های مصرفی در صنعت لاستیک دارای ذرات بسیار ریزند که به علت جاذبه متقابل بین این ذرات و پلیمر، خواص فیزیکی آمیزه و محصولات وولکانش را تغییر می‌دهند. در ضمن، اکثر پرکننده‌ها تا حدودی اثر تقویت‌کنندگی دارند، بدین معنا که بعضی از خواص نظیر استحکام کششی، مدول کششی، مقاومت در برابر پارگی و سایش را بهبود می‌بخشند، ولی خواص دیگر نظیر تغییر طول در پارگی و جهندگی را تضعیف می‌کنند. بر این اساس، پرکننده‌ها به دسته‌های بی‌اثر (بدون اثر تقویت‌کنندگی)، نیمه تقویت‌کننده و تقویت‌کننده (با

## تقویت‌کنندگی زیاد) تقسیم می‌شوند [۱].

در این مقاله سعی شده است اثر ولکاسیل S پرکننده سیلیسی با میزان تقویت‌کنندگی زیاد، بر خواص گرمایی و تورم آمیزه‌های بر پایه لاستیک نیتریل بررسی شود.

ولکاسیل S دارای ذرات بسیار ریز با قطری در حدود ۱۵ تا ۲۰  $\mu\text{m}$  است که به آنها ذرات اولیه می‌گویند. نیروهای سطحی ذرات اولیه بسیار بزرگند، بطوری که چند هزار ذره در اثر این نیروها با هم ترکیب شده و تشکیل ذرات ثانویه را می‌دهند. ذرات ثانویه نسبتاً پایدارند، بنحوی که هیچ فن اختلاطی قادر به شکستن ذرات ثانویه و تبدیل آنها به ذرات اولیه نیست [۲].

نتایج مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که ذرات ثانویه

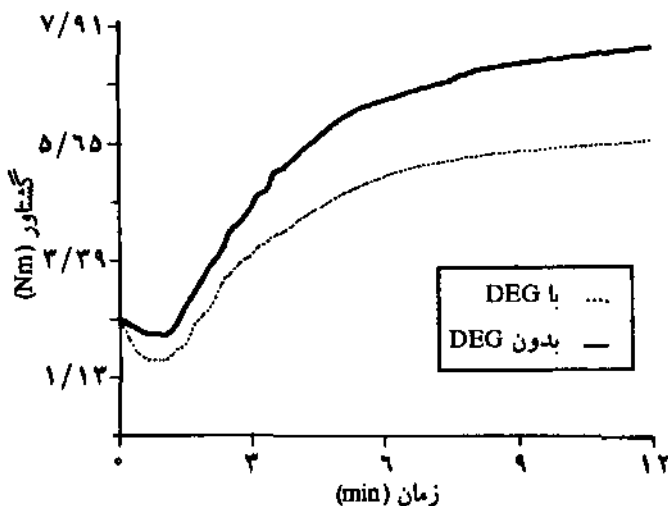
شتاب دهنده کمتری را نسبت به پرکننده بدون آب جذب خواهد کرد. در این حالت، شتاب دهنده بیشتری فعال خواهد بود و پخت سریعتر انجام می شود. پرکننده های سیلیسی نظیر ولکاسیل S با پلیمر نیز دارای جاذبه متقابل اند و با افزایش میزان درصد پرکننده، مخلوط گرانورتر شده و در نتیجه، فرایند پذیری آن سخت تر می شود. بر عکس، هرچه جاذبه متقابل بین پرکننده و پلیمر ضعیفتر باشد، گرانروی مخلوط کمتر است. بنابراین، با افزایش موادی که پرکننده آنها را بهتر از پلیمر جذب می کند، جاذبه های متقابل بین پرکننده و پلیمر کاهش می یابد و بدین ترتیب موجبات کاهش گرانروی مخلوط و در نهایت فرورش بهتر آمیزه را فراهم می آورند. موادی که این اثر را دارند موسوم به فعال کننده اند و عمدتاً شامل ترکیبات دارای گروه هیدروکسیل مانند گلیکولها و گلیسرین اند. این مواد ضمن اینکه فرایند اختلاط را راحت تر می کنند، معمولاً جذب شتاب دهنده را کم و به شکسته شدن ساختار سه بعدی پرکننده کمک می کنند، و بنابراین باعث پخش بهتر پرکننده در آمیزه می شوند [۲].

### تجربی

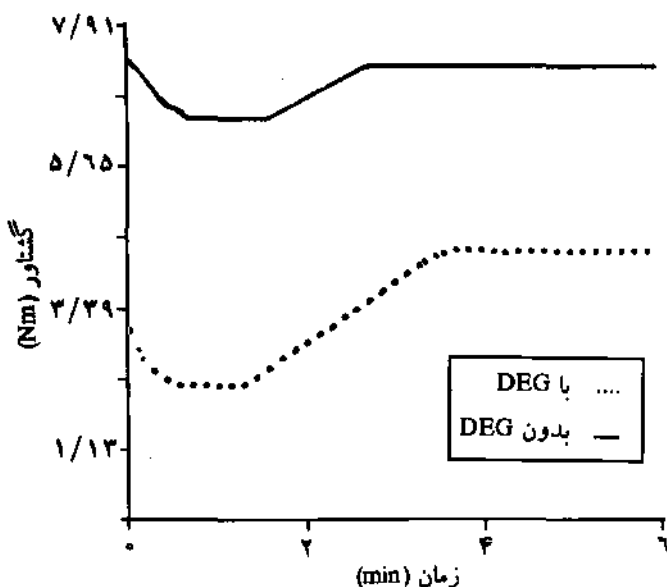
در این بخش مواد، دستگاهها و روشهای مورد استفاده برای تهیه آمیزه های لاستیک نیتریل بررسی می شود.

### مواد

لاستیک NBR با نام تجاری ۳۳۴۵-NBR، رزین فنولی همراه با هگزامتیلن تترامین یا نام ولکادور A، پرکننده سیلیسی ولکاسیل S نرم کننده اتریواتر با نام ولکانول FH، ضد اکسید کننده TMO و شتاب دهنده تیورام TMTD از شرکت بایر آلمان تهیه شده و استتاریک اسید، روی



شکل ۲- اثر افزایش DEG بر پخت آمیزه های لاستیک نیتریل دارای ۴۰ قسمت پرکننده سیلیسی.



شکل ۱- اثر افزایش DEG بر پخت آمیزه های لاستیک نیتریل در مقادیر زیاد پرکننده سیلیسی.

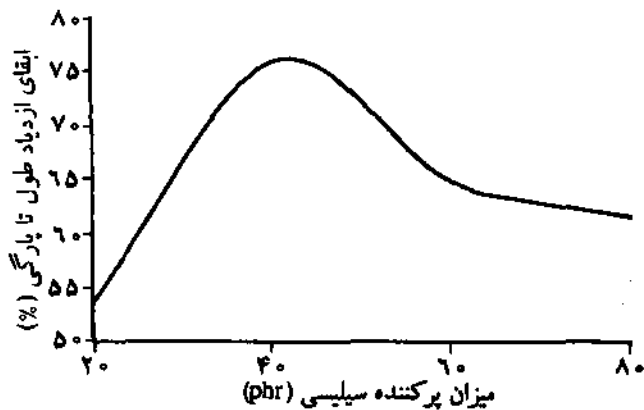
عموماً به صورت ساختارهای سه بعدی به شکل شبکه ای یا زنجیری وجود دارند. در فرایند اختلاط با افزایش نیروی برشی این ساختار سه بعدی شکسته شده و باعث پخش بهتر پرکننده در آمیزه می شود. از این رو، در آمیزه های فاقد نرم کننده توزیع پرکننده به دلیل افزایش نیروی برشی بهتر صورت می پذیرد [۳].

ذرات ولکاسیل سطح قطبی دارند. مراکز اصلی این قطبیت گروه های هیدروکسیل متصل به اتم سیلیسیم است. به همین جهت، سطوح ذرات عموماً تا زمانی که به حالت سیر شده برسند قادر به جذب مواد خارجی نظیر رطوبت و شتاب دهنده اند.

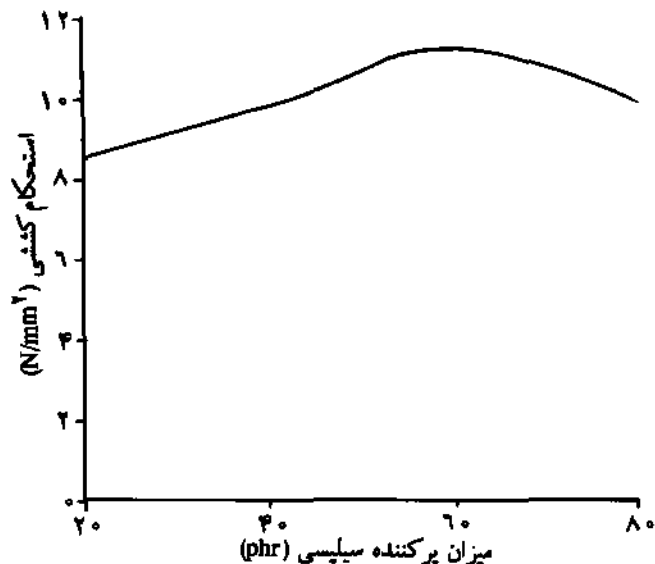
تقریباً همه پرکننده های سیلیسی شامل مقداری رطوبت اند که این رطوبت بطور محسوس روی بعضی از خواص فرایند پذیری محصولات ولکانش اثر می گذارد. معمولاً با افزایش رطوبت، پرکننده با سایر اجزای آمیزه مشکلتر ترکیب می شود و زمان پخت و زمان برشتگی تا اندازه ای کاهش می یابد.

سطح ذرات نه تنها توانایی جذب آب دارند، بلکه مواد اصلی موجود در آمیزه مانند شتاب دهنده را نیز جذب می کند. از این رو، پرکننده مقداری از شتاب دهنده را جذب می کند و مقدار قابل دسترس آن برای فعال کردن پخت را کاهش می دهد. بنابراین، در آمیزه های شامل ولکاسیل برای جبران شتاب دهنده جذب شده وجود مقداری شتاب دهنده اضافی لازم است.

بطور کلی، آب نسبت به مواد دیگر راحت تر جذب ذرات پرکننده می شود. بنابراین، پرکننده ای که مقداری آب جذب کرده است



شکل ۵- اثر میزان پرکننده سیلیسی بر درصد ابقای انرژی تا پارگی محصولات وولکانش لاستیک نیتریل پس از زمانمندی در روغن موتور پایه ۴۰ و دمای ۱۲۵ C به مدت ۷۰ ساعت.



شکل ۳- اثر میزان پرکننده سیلیسی بر استحکام کششی محصولات وولکانش لاستیک نیتریل.

سپس، از ورقه‌های پخت شده چند نمونه دمبلی شکل مطابق با استاندارد ASTM D ۴۱۲-۸۳ برای آزمون کشش و چند قطعه به ابعاد ۵۰×۲۵×۲mm برای آزمون تورم تهیه شده است. آزمونهای مربوط به بررسی زمانمندی محصولات وولکانش براساس استاندارد ASTM D۴۷۱ در روغن موتور پایه ۴۰ و دمای ۱۲۵ C انجام گرفته است.

اکسید و دی اتیلن گلیکول نیز از بازارهای داخلی تامین شده است.

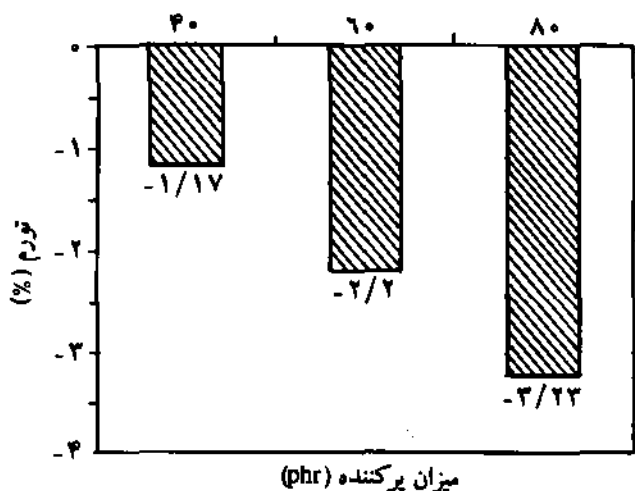
#### دستگاهها و روش

برای اختلاط و پخت آمیزه‌های بدست آمده بترتیب از غلتک و پرس آزمایشگاهی موجود در پژوهشگاه پلیمر ایران (در شرایط یکسان برای کلیه آمیزه‌ها) استفاده شده و در نهایت آمیزه پخت شده بصورت ورقه‌ای به ضخامت ۲ mm بدست آمده است. مشخصات مربوط به زمان پخت و زمان برشتگی با رتومتر ژوئیک اندازه‌گیری شده است.

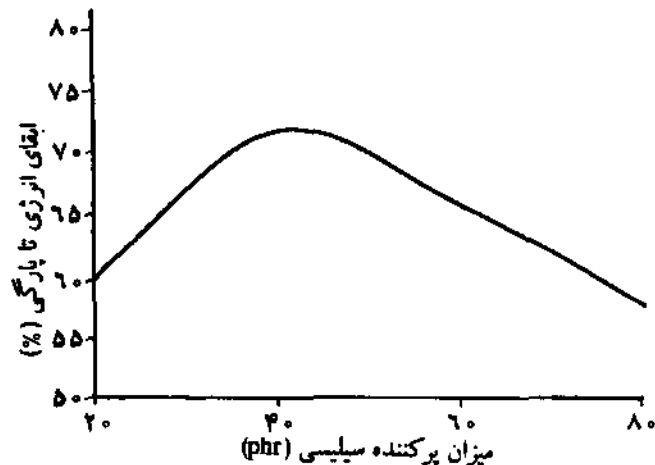
#### نتایج و بحث

##### اثر میزان پرکننده سیلیسی بر سیستم پخت

همان‌طور که اشاره شد، ذرات پرکننده سیلیسی می‌توانند مقداری از



شکل ۶- اثر افزایش پرکننده سیلیسی بر تورم محصولات وولکانش لاستیک نیتریل پس از زمانمندی در روغن موتور پایه ۴۰ و دمای ۱۲۵ C به مدت ۷۰ ساعت.



شکل ۴- اثر میزان پرکننده سیلیسی بر درصد ابقای ازدیاد طول تا پارگی محصولات وولکانش لاستیک نیتریل پس از زمانمندی در روغن موتور پایه ۴۰ و دمای ۱۲۵ C به مدت ۷۰ ساعت.

جدول ۱ - فرمولبندیهای مختلف آمیزه‌های لاستیک نیتریل.

اجزای آمیزه	A-۱	A-۲	A-۳	A-۴	B-۱	B-۲
NBR ۳۳۴	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
ولکادور A	۵	۵	۵	۵	-	-
ولکاسیل S	۲۰	۴۰	۶۰	۸۰	۴۰	۴۰
ولکانول FH	۲	۴	۶	۸	۴	۰
DEG	۲	۴	۶	۸	۴	۴
ZnO	۵	۵	۵	۵	۵	۵
استاریک اسید	۲	۲	۲	۲	۲	۲
MgO	۵	۵	۵	۵	-	-
TMO	۲	۲	۲	۲	۲	۲
TMTD	۳	۳	۳	۳	۳	۳

قرار گرفتند. شکل ۳ اثر افزایش پرکننده را بر استحکام کششی محصولات وولکانش نشان می‌دهد، در شکل ۴ اثر افزایش پرکننده بر درصد ابقای ازدیاد طول نهایی (retention ultimate elongation) نشان داده شده است که معیاری از مقاومت در برابر زمانمندی است. محاسبه سطح زیر منحنی تنش - کرنش قبل و بعد از زمانمندی نیز می‌تواند به عنوان معیاری از مقاومت در برابر زمانمندی باشد [۵]. شکل ۵ اثر افزایش پرکننده بر درصد ابقای انرژی نهایی (retention ultimate energy) را نشان می‌دهد.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود، ماکسیمم استحکام در میزان پرکننده ۶۰ phr برای محصولات وولکانش زمانمندی نشده بوجود آمده، در حالی که بیشترین مقاومت در برابر زمانمندی در میزان پرکننده ۴۰ phr حاصل شده است.

شکل ۶ اثر افزایش پرکننده را بر تورم محصولات وولکانش در روغن موتور ۴۰ نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که تورم به صورت

جدول ۲ - اثر DEG بر خواص فیزیکی و مکانیکی.

A-۲		خواص فیزیکی و مکانیکی
بدون DEG	با DEG	
۶۶/۸	۶۰	سختی شور A (پیش از زمانمندی)
۷۰/۳	۷۰	سختی شور A (پس از زمانمندی)
۰/۳۱۲	۰/۲۴	مانایی فشاری (دمای معمولی پس از ۲۲ ساعت)
-۰/۶۱	-۱/۱۷	تورم (%)
۷/۲۸	۹/۷۹	استحکام (پیش از زمانمندی)
۱۰۰۶	۱۰۲۲	ازدیاد طول (%)
۷۶	۷۲	ابقای ازدیاد طول نهایی (%)

شتاب دهنده موجود در فرمولبندی را جذب‌کنند و باعث تضعیف سیستم پخت شوند. با افزایش میزان پرکننده جذب شتاب‌دهنده بوسیله ذرات زیاد می‌شود، بطوری که از یک مقدار مشخص به بالا هیچ‌گونه پختی انجام نمی‌شود. بنابراین، در مواردی که ناگزیر درصدهای زیاد سیلیکا لازم باشد برای داشتن پخت مناسب می‌توان با زیاد کردن مقدار پرکننده میزان شتاب‌دهنده را افزایش داد یا اینکه به آمیزه بازی چون دی اتیلن گلیکول (DEG) اضافه کرد. مولکولهای DEG براحتی جذب سطح پرکننده می‌شوند و موجبات سیر شدن سطح را فراهم می‌آورند و بدین ترتیب از جذب شتاب‌دهنده جلوگیری می‌کنند.

شکل ۱ منحنی پخت فرمولبندی A-۳ (جدول ۱) را یک بار با افزایش باز به آمیزه و بار دیگر بدون آن نشان می‌دهد. جذب شتاب‌دهنده تیورام بوسیله ذرات پرکننده در درصدهای کم پرکننده به مقدار جزئی صورت می‌گیرد، بطوری که بدون افزایش باز به فرمولبندی می‌توان پخت مناسبی انجام داد. شکل ۲ منحنی پخت فرمولبندی B-۱ و B-۲ (جدول ۱) را برای درصدهای کم پرکننده سیلیکا نشان می‌دهد.

اثر میزان پرکننده سیلیسی بر مقاومت در برابر روغن داغ

براساس بررسیهای انجام شده افزایش پرکننده‌های سیلیسی به آمیزه NBR موجب افزایش مقاومت در برابر زمانمندی می‌شود [۴].

در جدول ۱ آمیزه‌های حاصل از NBR با درصدهای مختلف ولکاسیل S نشان داده شده است. میزان DEG مصرف شده در هر فرمولبندی ۱۰ درصد مقدار ولکاسیل S است [۱]. محصولات وولکانش یاد شده طبق استاندارد ASTM D۴۷۱ تحت شرایط زمانمندی در روغن موتور پایه ۴۰ و دمای ۱۲۵ °C به مدت ۷۰ ساعت

۱- پرکننده‌های سیلیسی با جذب شتاب‌دهنده موجب تضعیف سیستم پخت می‌شوند که برای رفع این نقص می‌توان به آمیزه بازی چون DEG اضافه کرد.

۲- اگر درصد پرکننده زیاد نباشد (کمتر از ۴۰٪) می‌توان از افزودن باز به آمیزه خودداری کرد، زیرا استفاده از باز در آمیزه تا حدودی مقاومت در برابر گرما و روغن محصولات وولکانش را کاهش می‌دهد.

۳- استفاده از پرکننده‌های سیلیسی باعث بهبود مقاومت در برابر گرمای محصولات وولکانش می‌شود و بیشترین مقاومت در برابر گرما در میزان ۴۰ phr از این پرکننده‌ها حاصل می‌شود.

## مراجع

- 1 Bayer Rubber Technology; 1970.
- 2 Hofmann W.; *Rubber Technology Handbook*; Oxford University, 1989.
- 3 Ying Bing L. I. et al.; *Rubber. Chem. Tech.*; **67**, 693, 1994.
- 4 Dunn J. R.; *Rubber World*; 16, June 1984.
- 5 Dinzbürg B. N., Keller R. W. and Bond R.; *Rubber World*; **197**, 5, 28, February 1988.

کاهش حجم است و با افزایش پرکننده این کاهش حجم به صورت خطی بیشتر می‌شود، زیرا با افزایش میزان پرکننده، مقدار نرم‌کننده و DEG نیز در آمیزه افزایش می‌یابد و هرگاه، محصولات وولکانش در محیط روغن قرار گیرد، این مواد از آن خارج شده و باعث کاهش حجم می‌شود.

برای بررسی اثر DEG بر مقاومت در برابر گرما و روغن محصولات وولکانش لاستیک نیتریل، خواص آمیزه ۲-A با DEG و بدون آن با هم مقایسه شده‌اند (جدول ۲). همان‌طور که ملاحظه می‌شود، هرگاه محصول وولکانش حاوی DEG باشد میزان کاهش حجم بیشتر و مقاومت در برابر گرما کمتر است. بنابراین، در مواردی که مقاومت در برابر گرما اهمیت پیدا می‌کند و همچنین میزان پرکننده سیلیکا در آمیزه نیز کم است، بطوری که باعث ضعیف شدن سیستم پخت نمی‌شود، برای رسیدن به خواص بهینه بهتر است DEG مصرف نشود.

## نتیجه‌گیری

بطور کلی، نتایج حاصل از مطالعات انجام شده را می‌توان به ترتیب زیر جمع‌بندی کرد: