

Effect of Irradiated Poly(tetrafluoroethylene) Additive on Mechanical and Tribological Properties in Nitrile Rubber Composites

Farid Jafari¹, Seyed Mostaffa Hosseini¹, Mehdi Razzaghi-Kashani^{1*} and Mohammad Reza Pourhossaini²

1. Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box 14115-114, Tehran, Iran

2. Composite Research Center, Material Science and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology, P.O. Box 15875-1774, Tehran, Iran

Received: 21 April 2019, accepted: 31 August 2019

ABSTRACT

Hypothesis: Poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) powder, due to its low surface energy, reduces the friction of nitrile rubber (NBR) composite. Moreover, due to its chemical stability PTFE improves the resistance of the composite to oil solvents. Due to thermal stability, it can improve thermal resistance of rubber compound. However, the dispersion of PTFE particles in the rubbery matrix is limited and the latter may reduce in mechanical properties.

Methods: To create better polymer-filler interactions and improve the dispersion of rubber, the type of irradiated PTFE powder was used. Samples were prepared and evaluated well by melt mixing.

Findings: Distribution and dispersion of irradiated PTFE powder particles are suitable for filled samples. The irradiated PTFE powder not only does not endanger the sulfur curing of nitrile rubber compounds reinforced with carbon black, but also improves the Young's modulus and hardness of the samples. Thus, contrary to the references, irradiated PTFE powder, probably by affecting the reduction in the energy level of rubber compounds, could significantly reduce the friction coefficient and improve tribological properties. So that, with a reduction of mechanical strength about 4-5%, for 20 phr loading of the lubricant, under the test conditions the reduction in friction coefficient was 40%. For the aging properties, a small change in the strength-at-break was obtained after solvent conditioning and under its thermal aging a very small reduction in the strength-at-break was obtained for compounds. For a composite containing 20 phr of PTFE, about 7% decrease in strength and strain-at-break was observed after thermal aging and about 8.5% improvement after solvent aging.

Keywords:

nitrile rubber (NBR),
friction,
lubrication,
irradiated polytetrafluoro-
ethylene (PTFE),
carbon black

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mehdi.razzaghi@modares.ac.ir

Please cite this article using:

Jafari F., Hosseini S.M., Razzaghi-Kashani M., and Pourhossaini M.R., Effect of Irradiated Poly(tetrafluoroethylene) Additive on Mechanical and Tribological Properties in Nitrile Rubber Composites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 339-348, 2019.

اثر افزودنی پلی (تترافلورواتیلن) پرتوده‌ی شده بر خواص مکانیکی و تریبولوژیکی در کامپوزیت‌های لاستیک نیتریل

فرید جعفری^۱، سید مصطفی حسینی^۱، مهدی رزاقی کاشانی^{۱*}، محمدرضا پورحسینی^۲

۱- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵

۲- تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده مواد و فناوری‌های ساخت، صندوق پستی ۱۷۷۴-۱۵۱۷۵

دریافت: ۱۳۹۸/۲/۱، پذیرش: ۱۳۹۸/۶/۹

قابل دسترس در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و دوم، شماره ۴،

صفحه ۳۴۸-۳۳۹، ۱۳۹۸

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2019.1681

چکیده

فرضیه: پودر پلی‌تترافلورواتیلن (PTFE) به دلیل داشتن انرژی سطحی کم موجب کاهش اصطکاک در کامپوزیت لاستیک نیتریل (NBR) می‌شود. از طرفی، PTTE به دلیل پایداری شیمیایی سبب بهبود بیشتر مقاومت کامپوزیت در برابر حلال‌های نفتی می‌شود. همچنین به علت داشتن پایداری گرمایی، بهبود مقاومت گرمایی آمیزه لاستیکی را به دنبال دارد. با وجود این، پراکنش ذرات PTFE در ماتریس لاستیکی محدود است و موجب کاهش خواص مکانیکی می‌شود.

روش‌ها: از پرکننده نوع پودر PTFE پرتوده‌ی شده برای ایجاد برهم‌کنش‌های مطلوب‌تر پلیمر پرکننده و بهبود پراکنش لاستیک استفاده شد. نمونه‌ها به خوبی با اختلاط مذاب ساخته و ارزیابی شدند.

یافته‌ها: توزیع و پراکنش ذرات پودر PTFE پرتوده‌ی شده در نمونه‌های پر شده مناسب بود. پودر PTFE پرتوده‌ی شده، ولکانش گوگردی آمیزه‌های لاستیک نیتریل تقویت‌شده با دوده را به خطر نینداخت، بلکه سبب بهبود مدول یانگ و سختی نمونه‌ها شد. بدین ترتیب برخلاف مراجع، پودر PTFE پرتوده‌ی شده احتمالاً از راه اثرگذاری بر کاهش سطح انرژی آمیزه‌های لاستیکی باعث کاهش چشمگیر ضریب اصطکاک و بهبود خواص تریبولوژیکی شد. به طوری که با افزودن ۲۰ phr روانساز، با وجود کاهش ۵-۴٪ استحکام مکانیکی، کاهش حدود ۴۰٪ ضریب اصطکاک در شرایط آزمون حاصل شد. برای خواص پیرشدگی، تغییر کمی در استحکام شکست پس از قرارگیری در شرایط حلالی و البته کاهش بسیار کم آن در شرایط پیرشدگی گرمایی برای آمیزه‌ها به دست آمد. برای کامپوزیت دارای ۲۰ phr از PTFE حدود ۷٪ کاهش استحکام و کرنش در پارگی پس از پیرشدگی گرمایی و حدود ۸/۵٪ بهبود پس از پیرشدگی حلالی دیده شد.

واژه‌های کلیدی

لاستیک نیتریل،
اصطکاک،
روانسازی،
پلی‌تترافلورواتیلن
پرتوده‌ی شده،
دوده

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mehdi.razzaghi@modares.ac.ir

مقدمه

شد. اصلاح حاصل از پرتوده‌ی پودر PTFE به بهبود سازگاری سطحی آن با پلیمرها، از راه ایجاد گروه‌های آلی فعال روی سطح ذرات کمک می‌کند [۵]. هنگامی که PTFE در هوای آزاد (شامل رطوبت هوا و اکسیژن) در معرض تابش پرتو الکترونی قرار گیرد، به دلیل شکست زنجیرها، روی سطح آن رادیکال آزاد و گروه‌های عاملی گوناگونی تشکیل می‌شوند [۶]. مطابق نتایج گزارش شده در مراجع، پودر PTFE پرتوده‌ی شده نسبت به نوع اصلاح‌نشده دارای اختلاط مناسبی با ماتریس لاستیکی است [۷]. همچنین نشان داده شد [۱]، اصلاح سطح PTFE با پرتوده‌ی الکترونی باعث افزایش آستانه مقدار بارگیری این روانساز جامد در ماتریس پلیمری شده است. از سوی دیگر، وجود گروه‌های رادیکالی روی سطح پودر PTFE سبب تداخل در ولکانش پراکسیدی و از بین رفتن رادیکال‌های فعال حین ولکانش می‌شود [۱۸]. Franke و همکاران [۱] گزارش کردند، در آمیزه‌های پر شده با فقط پودر PTFE به دلیل کاهش چگالی اتصالات عرضی حین ولکانش پراکسیدی، خواص تریبولوژیکی نمونه‌های لاستیکی ولکانش یافته شامل ضریب اصطکاک و مقدار سایش افزایش می‌یابند. آن‌ها علت این موضوع را کاهش مدول و درگیری بیشتر لاستیک با سطح ساینده عنوان کردند. با وجود این، استفاده تنها از پودر PTFE در آمیزه‌های لاستیکی امکان‌پذیر نیست، زیرا به دلیل برهم‌کنش‌های کم پلیمر-پرکننده خواص مکانیکی نهایی آمیزه ضعیف می‌شود. از این رو، استفاده از پرکننده‌های تقویتی موضوعی ضروری است. در کار پژوهشی حاضر، اثر پودر روانساز PTFE بر خواص تریبولوژیکی، مکانیکی و مقاومت به گرما و حلال آمیزه‌های لاستیک نیتریل تقویت‌شده با دوده بررسی شده است. نتایج برای اولین بار نشان داد، بارگذاری بهینه این پودر در کنترل خواص تریبولوژیکی، گرمایی و شیمیایی آمیزه‌های لاستیکی بدون تغییر محسوس در خواص مکانیکی آن مؤثر است.

تجربی

مواد

با توجه به اهمیت برهم‌کنش‌های مناسب میان پرکننده و لاستیک بر مرحله اختلاط و خواص نهایی کامپوزیت‌های لاستیکی، پودر PTFE پرتوده‌ی شده بدین منظور انتخاب شد. این روانساز از شرکت Sinoflone با متوسط اندازه ذرات $2 \mu\text{m}$ تهیه شد. از لاستیک NBR (با ۳۴٪ وزنی آکریلونیتریل) ساخت شرکت Krynac، نیز به دلیل کاربری زیاد و داشتن مقاومت شیمیایی و گرمایی مناسب، به عنوان

در حرکت نسبی سطوح نسبت به هم، روانسازی نقش بسیار مهمی را در انجام صحیح، مداوم و اقتصادی حرکت ایفا می‌کند. به طور کلی، به منظور روانسازی و کاهش اصطکاک در قطعه‌های لاستیکی راهکارهایی چون تغییر لاستیک مناسب و روش‌های روانسازی مایع (روغن‌ها) و جامد پیشنهاد شده است. از این میان، روانسازهای مایع معایبی چون فراریت، آلودگی و متورم کردن لاستیک را به دنبال دارند. بنابراین، استفاده از روش روانسازی جامد در کارهای صنعتی و دانشگاهی بسیار مورد توجه قرار گرفته است، زیرا روانسازهای جامد به دلایل مختلف از جمله پایداری مطلوب، آسیب‌نرساندن به سطح مدنظر، ماندگاری بیشتر روی سطوح و صرفه اقتصادی مورد توجه هستند. از جمله رویکردهای بهبود اصطکاک و نیز حفظ خواص مکانیکی، تهیه پوشش‌های سطحی برای لاستیک‌ها و گرماسخت‌ها از راه قراردادن پوشش فیلمی نازک از PTFE است، به طوری که خواص توده همچنان دست‌نخورده باقی بماند. این تلاش برای پوشش‌دهی فلزات با موفقیت روبه‌رو شد. اما، در لاستیک‌ها به دلیل نبود قابلیت تحمل دمای زیاد پوشش فیلمی، چندان موفقیت‌آمیز نبوده است. روش دوم، استفاده از روانساز به‌عنوان افزودنی در آمیزه لاستیکی است. با وجود این، استفاده از روانسازها به شکل افزودنی در آمیزه می‌تواند بر خواص استحکام نهایی آمیزه لاستیکی اثرگذار باشد [۱، ۲]. روانساز PTFE به دلیل داشتن پایداری گرمایی و شیمیایی مناسب و نیز ماندگاری زیاد و بی‌اثری شیمیایی، از بهترین گزینه‌های روانسازی در صنایع است. خواص مطلوب اصطکاک‌ی PTFE به خوبی شناخته شده است. اما کارهای بسیار کمی در مقالات درباره آمیزه‌کاری آن با لاستیک‌های مختلف انجام شده است. مدت‌هاست که تمایل زیادی به استفاده از PTFE در لاستیک‌ها وجود دارد. با وجود این، تلاش‌های گذشته برای دستیابی به خواص ترکیبی مفید با موفقیت چندان همراه نبوده است. Sohail Khan و همکاران [۳] دریافتند، در کامپوزیت‌های اتیلن‌پروپیلن‌دی‌ان‌مونومر پر شده با میکروپودرهای PTFE دارای اندازه ریزتر، استحکام کششی و نیز کرنش شکست کاهش می‌یابد. افزون بر این، به دلیل ناتوانی در دستیابی به کامپوزیتی با توزیع همگن ذرات، افزودن پودر PTFE در آمیزه لاستیکی به بارگیری کم آن منجر شده است [۴]. نداشتن قابلیت بارگیری بیشتر این روانساز جامد به دلیل خواص منحصربه‌فرد آن در همچون داشتن سطح بسیار آب‌گریز است که موجب مقاومت آن در برابر ترشوندگی و چسبندگی از سوی زنجیرهای آب‌گریز لاستیکی می‌شود. برای بهبود سازگاری و پراکنش بهتر در ماتریس پلیمری، اصلاح سطح ذرات PTFE به وسیله الکترون‌های پراثری پیشنهاد

در مرحله بعدی پس از استراحت ۲۴ h نمونه‌ها، ضد اکسند و سامانه ولکانشی طی ۱۰ min به آمیزه با شرایط فرایند مرحله اول اضافه شدند. برای جلوگیری از ولکانش زودرس، نمونه‌های لاستیکی ساخته‌شده تا پیش از انجام فرایند ولکانش در فریزر و دمای -24°C نگهداری شدند.

از رئومتر صفحه‌ای نوسانی Gotech GT-7070-S2، برای بررسی مشخصات ولکانش کامپوزیت‌های لاستیکی و تعیین زمان ولکانش بهینه مطابق استاندارد ASTM D2084 استفاده شد. این آزمون در بسامد ۱/۶۶ Hz، دمای 160°C و دامنه نوسانی ± 1 درجه انجام شد. شکل‌دهی و ولکانش تمام نمونه‌ها با دستگاه پرس گرم هیدرولیک در دمای 160°C و فشار ۳۴۵ bar انجام شد. زمان‌های لازم برای شکل‌دهی نمونه‌ها با استفاده از نمودار ولکانش و طبق زمان بهینه ولکانش تعیین شدند. دو مجموعه آزمون میکروسکوپی شامل میکروسکوپی الکترونی پویشی Philips XL30 برای تحلیل کیفیت اختلاط و مشاهده توزیع و پراکنش ذرات PTFE و دوده در ماتریس لاستیکی برای راست‌آزمایی پخش ذرات روانساز و تولید کامپوزیت‌های مناسب طی این پژوهش انجام شد.

برای آزمون کشش، نمونه‌ها در سه ردیف دسته‌بندی شدند. دسته اول بدون اعمال شرایط گرمایی یا حلالی بودند. دسته دوم پس از اعمال پیرشدگی حلالی به مدت ۷۲ h در دمای محیط (شرایط به دست آمده در آزمون تورم برای رسیدن به تورم تعادلی) و دسته سوم پس از اعمال پیرشدگی گرمایی به مدت ۹۶ h در دمای 70°C ، ۲۴ h در دمای 25°C [۱۰، ۱۱] قرار گرفتند. هر گروه از دمبل‌های آماده‌شده برای آزمون تعیین خواص مکانیکی با دستگاه کشش Instron مدل ۵۵۶۶ در آزمون کشش تک‌محوری با سرعت 300 mm/min قرار گرفتند. سرعت آزمون به نوعی بهینه انتخاب شد تا در شرایط پیرشدگی حلالی نیز از اشتباهات ناخواسته جلوگیری شده و با مقایسه نتایج به دست آمده، اثر استفاده از روانساز جامد بر خواص مکانیکی کامپوزیت لاستیکی به درستی بررسی شود. این آزمون برای هر نمونه سه مرتبه تکرار شد. آزمون سختی Shore A با سختی‌سنج ساخت شرکت Eriks مدل HP-A برای آمیزه‌ها مطابق با استاندارد ASTM D2240 انجام شد. آزمون در دمای معمولی و برای هر نمونه با پنج مرتبه تکرار انجام و میانگین داده‌ها به عنوان نتیجه گزارش شد.

برای بررسی عملکرد تریبولوژیکی کامپوزیت‌ها، از تریبومتر ساخته‌شده در گروه مهندسی پلیمر دانشگاه تربیت مدرس استفاده شد [۱۲]. در آزمون‌های تریبولوژیکی اشاره‌شده نمونه‌ها زیر بار عمودی ۵۰ kg (معادل تنش فشاری ۱/۹ MPa) و سرعت لغزش ۳۰۰ rpm (0.09 m/s) روی سطح فلزی قرار گرفتند. تمام نمونه‌ها و سطوح

ماتریس پلیمری استفاده شد. دوده N660 ساخت شرکت سیمرغ به عنوان پرکننده تقویت‌کننده به کار گرفته شد. مهم‌ترین مشکلی که در ولکانش پراکسیدی وجود دارد، تداخل ناخواسته رادیکال‌های آزاد با افزودنی‌های آلی است که باعث تداخل در سینتیک ولکانش و بازده نامطلوب در تشکیل اتصالات عرضی شیمیایی نهایی می‌شود [۸]. از این رو، استفاده از پودر PTFE پرتوده‌ی شده به دلیل وجود رادیکال فعال و گروه‌های عاملی گفته‌شده، باعث تداخل در واکنش تشکیل اتصالات عرضی آمیزه می‌شود. از آنجا که رایج‌ترین سامانه ولکانش برای لاستیک NBR در صنعت، ولکانش گوگردی است [۹]، سامانه ولکانشی در این پژوهش از نوع گوگردی انتخاب شد. برای سرعت بخشیدن به روند پیشرفت کار، در تهیه کامپوزیت‌های لاستیکی از ترکیب‌بندی پیشنهادی توسط منبع معتبر صنعتی استفاده شد. این ترکیب‌بندی با روش تجربی برای کاربری مدنظر یعنی داشتن مقاومت شیمیایی و گرمایی مناسب به دست آمده است. جدول ۱ ترکیب‌بندی استفاده‌شده در این کار را البته بدون سامانه ولکانشی نشان می‌دهد. همان‌طور که در این جدول دیده می‌شود، نمونه‌ها به صورت NBR-TFXX شناسه‌گذاری شدند، به طوری که عدد دورقمی پایانی (XX) نشانگر مقدار بارگذاری پودر PTFE پرتوده‌ی شده در کامپوزیت‌های لاستیکی است.

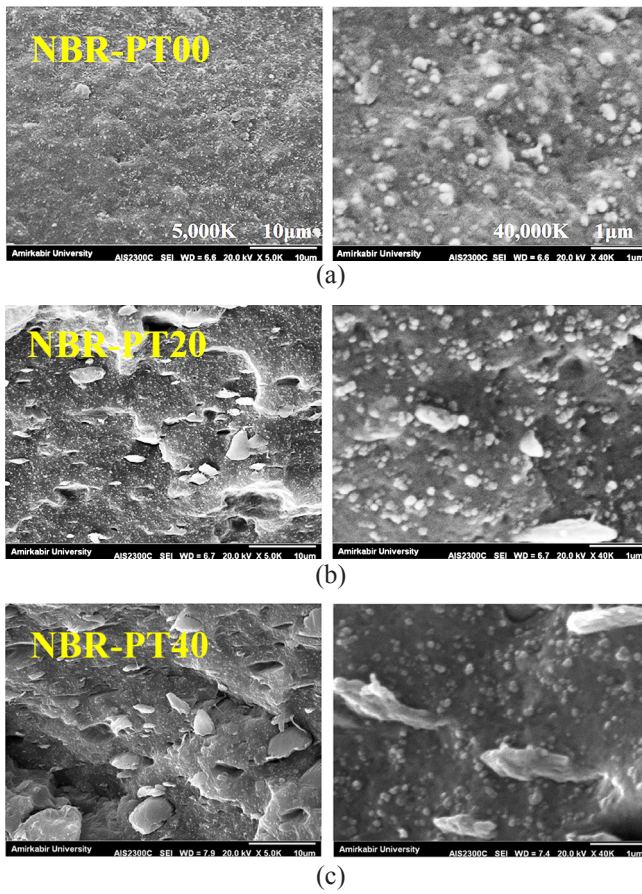
دستگاه‌ها و روش‌ها

برای ساخت کامپوزیت‌ها از مخلوط‌کن دوغلتکی ساخت شرکت Brabender مدل PM 2000 در دمای 50°C با سرعت ۱۵ rpm و نسبت اصطکاک ۱:۱/۲ استفاده شد. روند ساخت آمیزه‌ها یکسان در نظر گرفته شد. بدین ترتیب که ابتدا لاستیک به مدت ۲ min روی غلتک زیر تنش برشی قرار گرفت تا از نظر دما و تنش برشی همگن شود. سپس، مخلوط پرکننده‌ها (شامل روانساز جامد و دوده) طی مدت ۱۰ min با لاستیک مخلوط شدند. حین اختلاط برای توزیع بهتر پرکننده‌ها، آمیزه لاستیکی به طور مرتب و منظم چاقو زده شد.

جدول ۱- اجزای استفاده‌شده در کامپوزیت‌های لاستیکی و کاربرد آن‌ها.

Table 1. Components used in rubber composites and their application.

Material	Loading (phr)	Application
NBR	100	Rubbery matrix
Carbon black (N660)	65	Reinforcing filler
PTFE	0-40	Lubricant additive



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی کامپوزیت‌ها.
Fig. 1. Images of scanning electron microscopy of composites.

(متوسط اندازه ذرات $2 \mu\text{m}$) است. بیشتر بودن گرانروی آمیزه در اثر مجاورت پرکننده تقویت‌کننده دوده را می‌توان از عوامل مؤثر بر پراکنش مناسب ذرات روانساز به‌شمار آورد [۱۴].

بررسی رئومتر برای تعیین وضعیت ولکانش آمیزه‌ها

شکل ۲ مقادیر اختلاف گشتاور به‌دست‌آمده از آزمون رئومتري را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، با افزایش پودر PTFE پرتوده‌ی شده در آمیزه لاستیکی و با وجود مقدار ثابت تقویت‌کننده دوده، مقدار اختلاف گشتاور ناشی از ولکانش زیاد می‌شود. این مطلب نشانگر افزایش چگالی اتصالات عرضی شیمیایی در فرایند ولکانش با ازدیاد بارگذاری پودر PTFE پرتوده‌ی شده است. زیرا، طبق کارهای پیشین این گروه، با ورود ذرات میکرومتری پودر PTFE پرکننده تقویت‌کننده دوده، لاستیک‌های بی‌تحرك محبوس در سامانه کاهش یافته و از این راه انرژی سینتیکی زنجیرها برای شرکت در فرایند ولکانش [۱۸-۸،۱۵] و در پی آن چگالی اتصالات عرضی شیمیایی افزایش می‌یابد.

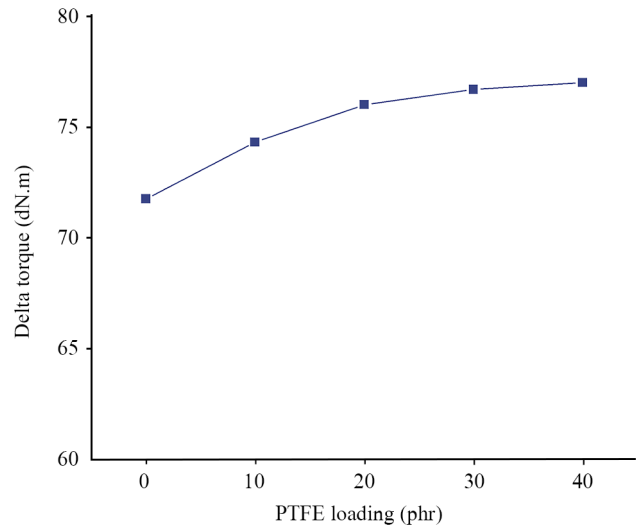
مقابل پیش از هر آزمون با اتانول تمیز شده و در خلأ خشک شدند. از آنجا در داده‌های اولیه به‌دلیل ناپایداری مدول سطح نمونه‌ها و رخ‌دادن پدیده مولینز [۱۳] تغییراتی به‌دست می‌آید، تعداد ۶-۷ داده ابتدایی هر آزمون در نتایج گزارش نشده و برای یکسان‌سازی روند آزمون‌ها، نتایج هر گزارش آزمون اصطکاک مربوط به داده هشتم به بعد به صورت میانگین است. در تمام آزمون‌ها، فولاد Bohler K 100 به‌عنوان سطح آزمون انتخاب شد. برای تعیین زبری سطح مقابل از زبری سنج سوزنی ساخت شرکت Taylor and Hobson مدل Sortronic 25+ استفاده شد. پس از تمیزکردن سطح، آزمون تعیین مشخصات زبری سطح به تعداد پنج مرتبه از بخش‌های مختلف سطح به‌عمل آمد. در نهایت، میانگین نتایج به‌دست‌آمده به‌عنوان شاخص زبری سطح مقابل $R_a = 0.2 \pm 0.1 \mu\text{m}$ به‌دست آمد.

نتایج و بحث

اختلاط و پراکنش ذرات پرکننده تقویت‌کننده و روانساز در کامپوزیت‌ها

ساخت کامپوزیت‌هایی با پراکنش مناسب و همگن از هر دو ذره تقویت‌کننده و روانساز در کنار هم از نیازهای اصلی ساخت نمونه‌های مناسب برای پژوهش حاضر است. توزیع و پراکنش پرکننده تقویت‌کننده و روانساز جامد در ماتریس لاستیکی به‌کمک تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی بررسی شد. شکل ۱ تصاویر سطح شکست نمونه‌های انتخابی ولکانش‌یافته را نشان می‌دهد. تصاویر نمایانگر پراکنش مناسب ذرات تقویت‌کننده و روانساز در ماتریس لاستیکی است. این مطلب به‌خوبی اثر اصلاح سطح ذرات روانساز بر پخش آن‌ها را در ماتریس لاستیکی نشان می‌دهد. زیرا، ذرات روانساز به‌شدت غیرقطبی PTFE به‌خوبی در ماتریس قطبی لاستیک نیتریل پخش شدند. همچنین، این مهم در کار پیشین نویسندگان در پخش ذرات روانساز مزبور در ماتریس پلاستیکی قطبی پلی‌آمید دیده شد که تأییدکننده اصلاح سطح ذرات روانساز است [۵]. مشاهدات بیان‌شده به‌خوبی تبیین‌کننده وضعیت مناسب برای اختلاط و ساخت نمونه‌های کامپوزیتی با روش اختلاط مذاب است. این مسئله از آنجا حائز اهمیت است که روش متداول در صنعت برای ساخت نمونه‌های لاستیکی روش اختلاط مذاب است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، ابعاد ذرات دوده تقویت‌کننده به‌طور عمده در محدوده کمتر از 100 nm و ابعاد ذرات روانساز در محدوده چند میکرومتر قرار دارند. شکل ذرات روانساز پرکمانند و متوسط اندازه ذرات، تأییدکننده اعداد گزارش‌شده توسط شرکت سازنده

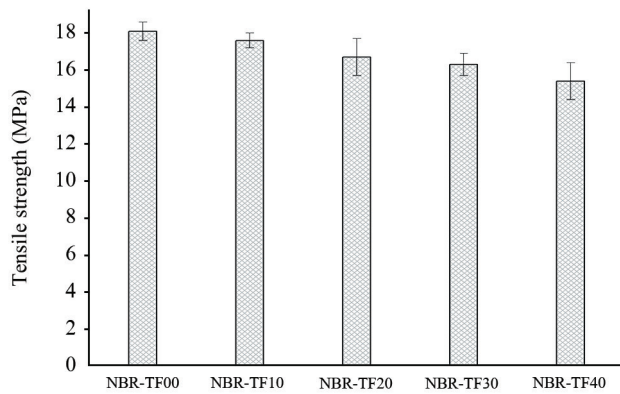
مدول پودر روانساز نسبت به لاستیک در دمای محیط است (اثر هیدرودینامیکی پودر روانساز در ماتریس لاستیکی) [۱۹،۲۰]. افزون بر این، افزایش چگالی اتصالات عرضی در سامانه ولکانش‌یافته با ورود پودر روانساز می‌تواند عامل مؤثرتری بر افزایش مدول یانگ آمیزه‌ها باشد. همان‌طور که در بخش نتایج رئومتر بحث شد، مقادیر اختلاف گشتاور در آزمون رئومتر و در پی آن چگالی اتصالات عرضی با افزایش پودر PTFE پرتوده‌ی شده در آمیزه افزایش یافته است. از طرف دیگر، شکل‌های ۴ (a) و (b) به ترتیب اثر پودر PTFE پرتوده‌ی شده را بر استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی نشان می‌دهند. همان‌طور که دیده می‌شود، پودر PTFE باعث کاهش اندک استحکام و کرنش تا پارگی کامپوزیت لاستیکی شده است. به طوری که با افزایش ۳۰ phr پودر PTFE مقدار کاهش خواص مکانیکی در نقطه شکست کمتر از ۱۰٪ است (۵/۵٪ برای استحکام و ۹/۵٪



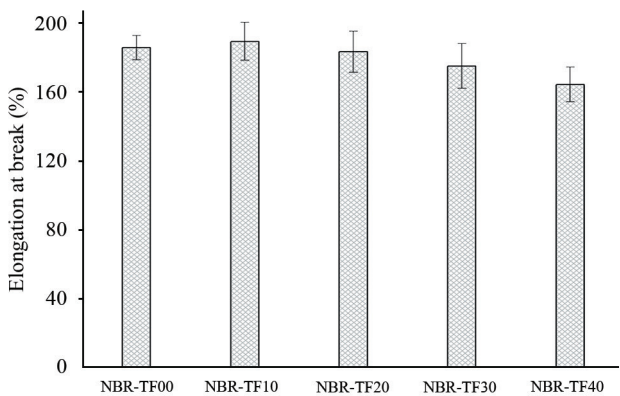
شکل ۲- اختلاف گشتاور بیشینه و کمینه برحسب مقدار بارگذاری روانساز.
Fig. 2. Maximum and minimum torque difference in terms of lubricant loading.

خواص مکانیکی آمیزه‌های ولکانش‌یافته پیش از پیرشدگی

خواص مکانیکی نمونه‌ها پیش از فرایند پیرشدگی با آزمون‌های کشش تک‌جهتی و سختی‌سنجی به دست آمد. شکل ۳ تغییرات مدول یانگ را در آزمون کشش نشان می‌دهد. با توجه به خطی بودن نمودار تنش-کرنش برای همه آمیزه‌ها تا کرنش ۵٪، از برازش خطی داده‌های نمودار تنش-کرنش در محدوده کرنشی ۰٪ تا ۵٪ استفاده شد. ضریب انطباق برازش (R^2) کمینه برای نتایج حاصل برابر ۰/۹۵ به دست آمد. مطابق نتایج به دست آمده، مدول یانگ آمیزه‌ها با افزایش بارگذاری پودر PTFE افزایش یافت. افزایش مدول یانگ به دلیل بیشتر بودن



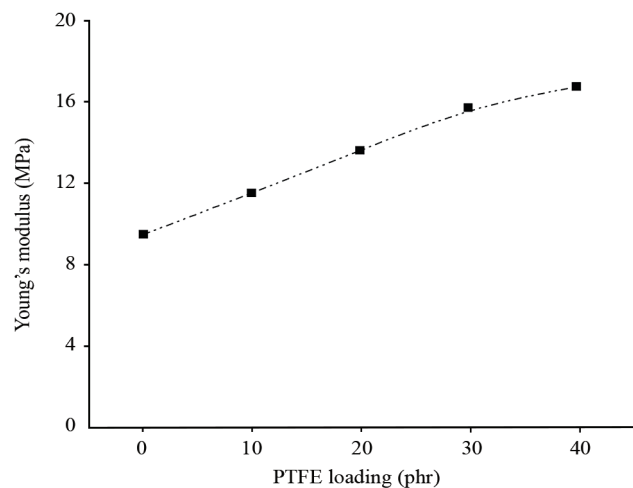
(a)



(b)

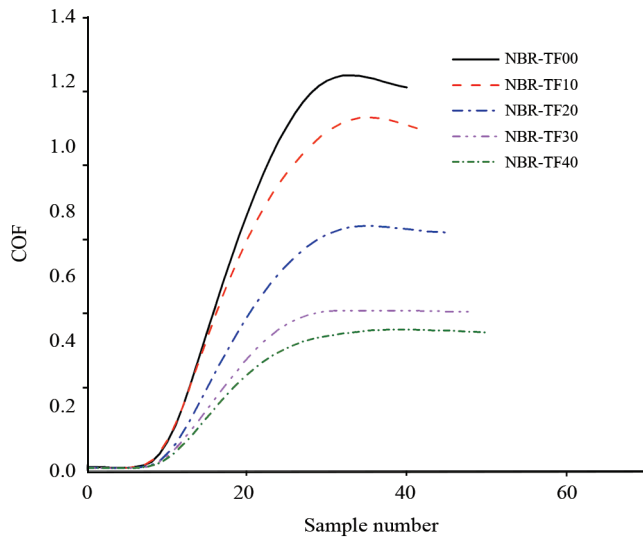
شکل ۴- نتایج آزمون کشش: (a) استحکام کششی و (b) ازدیاد طول تا پارگی.

Figure 4 Results of tensile test: (a) tensile strength and (b) elongation at break.



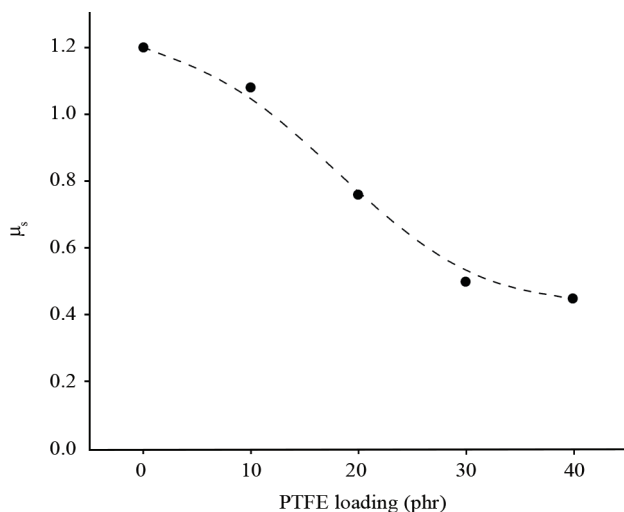
شکل ۳- مدول یانگ نمونه‌های لاستیکی.

Fig. 3. Young modulus of rubber specimens.



شکل ۶- نمودار آزمون اصطکاک نمونه های لاستیکی روی سطح فولادی.
Fig. 6. Diagram of the friction test of rubber samples on the steel surface.

می شود، بر خلاف افزایش مدول یانگ و سختی نمونه ها با افزایش بارگذاری پودر PTFE و در پی آن کاهش سطح مؤثر نمونه در حال اصطکاک با سطح ساینده ضریب اصطکاک کاهش می یابد. در حالی که در مراجع خلاف این اثر در آمیزه های لاستیکی پر شده فقط با پودر PTFE گزارش شده است [۱]. علت این موضوع احتمالاً به دلیل کاهش انرژی سطحی آمیزه های لاستیکی با افزایش بارگذاری پودر PTFE است. زیرا، PTFE دارای سطحی با انرژی بسیار کمتر از پلیمرهای معمول لاستیکی است.

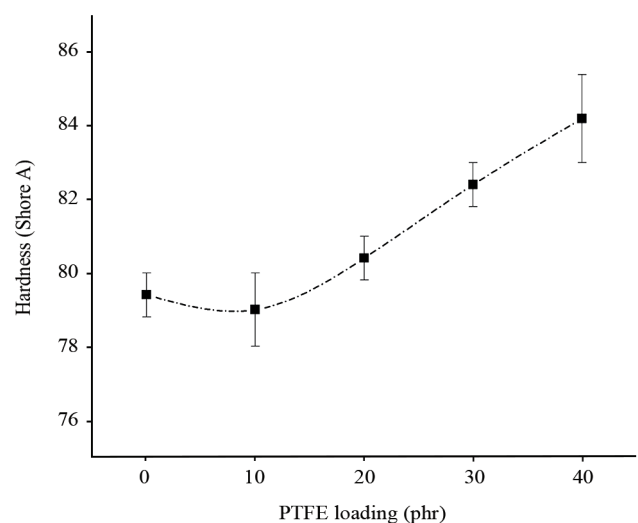


شکل ۷- ضریب اصطکاک نمونه های لاستیکی.
Fig. 7. Friction coefficient of rubber samples.

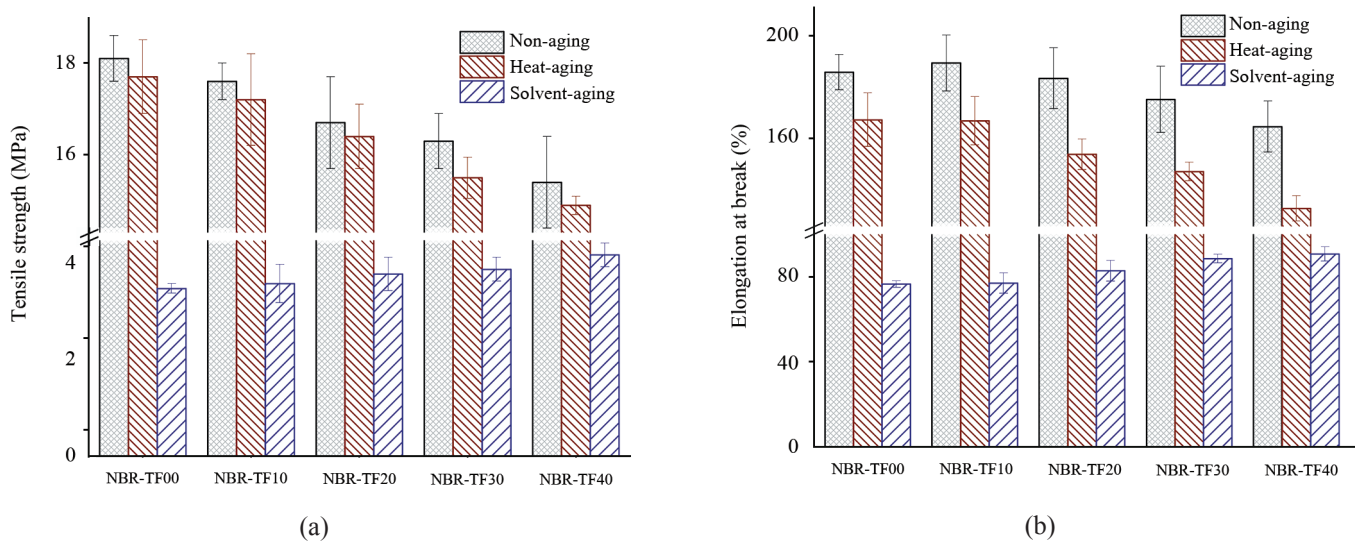
برای مقدار کرنش در نقطه شکست). دلیل کاهش استحکام کششی، چسبندگی کمتر بوده که از معیارهای تقویت کنندگی [۲۳-۲۰] میان ذرات پودر روانساز و ماتریس لاستیکی در کرنش های زیاد نسبت به دوده تقویتی و لاستیک است. همچنین ممکن است، شکست شبکه پرکننده تقویت کننده دوده دلیل دیگری برای ایجاد نقص باشد که امکان رشد ترک از فصل مشترک ذرات و ماتریس لاستیکی را افزایش می دهد. کاهش ازدیاد طول تا نقطه شکست نیز می تواند به دلیل افزایش مدول یانگ و همسو با کاهش استحکام کششی باشد [۴]. نتایج آزمون سختی در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج در این شکل نشانگر افزایش سختی نمونه ها با افزایش بارگذاری پودر PTFE بوده که همسو با مدول یانگ است. البته در بارگذاری کم ۱۰ phr رشد محسوس سختی دیده نمی شود. افزایش سختی همسو با مدول کرنش های کم، می تواند به افزایش چگالی اتصالات عرضی نسبت داده شود [۲۴، ۲۵].

خواص تریبولوژیکی آمیزه ها آزمون اصطکاک

در شکل ۶ نتایج آزمون اصطکاک نمونه ها روی سطح فولادی با شرایط به کاررفته نشان داده شده است. برای مقایسه ضریب اصطکاک نمونه های لاستیکی، عدد متناظر با قله منحنی های آزمون اصطکاک و پیش از ورود به ناحیه گذرا، به عنوان ضریب اصطکاک ایستا در شکل ۷ آمده است. با توجه به نتایج با افزایش مقدار بارگذاری PTFE، ضریب اصطکاک کاهش می یابد. اولین و مهم ترین اثر وجود پودر PTFE کاهش ضریب اصطکاک ایستاست. همان طور که دیده



شکل ۵- سختی نمونه های لاستیکی.
Fig. 5. Hardness of rubber samples.



شکل ۸- (a) استحکام کششی و (b) ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌ها پس از شرایط پیرشدگی گرمایی و حلالی.

Fig. 8. (a) Tensile strength and (b) elongation at break of samples after the thermal and solvent aging conditions.

نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، اثر پودر روانساز PTFE بر خواص تریبولوژیکی و استحکامی (پیش و پس از فرایند پیرشدگی گرمایی و حلالی) آمیزه لاستیک نیتریل تقویت‌شده با دوده (به دلیل کاربری گسترده در صنعت) بررسی شد. نتایج نشان داد، وجود پودر روانساز PTFE باعث بهبود خواص اصطکاکی آمیزه لاستیک نیتریل تقویت‌شده با دوده می‌شود و با افزایش بارگذاری این روانساز، ضریب اصطکاک کاهش می‌یابد. به‌عنوان مثال، برای بارگذاری ۳۰ واحد وزنی پودر PTFE، ضریب اصطکاک ایستا از مقدار ۱/۲ به عددی کمتر از ۰/۵ کاهش می‌یابد. بر خلاف آنچه که در مراجع گزارش شده است، با وجود سامانه ولکانش گوگردی و با افزایش بارگذاری پودر PTFE و چگالی اتصالات عرضی در نمونه‌ها، خواص تریبولوژیکی بهبود یافته و در پی آن ضریب اصطکاک کاهش می‌یابد. علت این موضوع به کاهش انرژی سطحی نمونه‌ها با افزایش بارگذاری پودر PTFE نسبت داده شد. البته برهم‌کنش کم میان زنجیرهای لاستیکی و پودر PTFE به کاهش خواص استحکامی در ازدیاد طول‌های زیاد منجر شد. همچنین، استفاده از پودر PTFE سبب رفتار متعادل در شرایط پیرشدگی گرمایی و حلالی شد.

بررسی خواص مکانیکی طی پیرشدگی گرمایی و حلالی

بارزترین اثر وجود روانساز بر مقاومت گرمایی و حلالی را می‌توان با بررسی خواص مکانیکی به‌دست آورد. شکل‌های ۸ (a) و (b) به‌ترتیب نمایانگر استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌ها طی پیرشدگی گرمایی و حلالی در مقایسه با حالت پیش از اعمال شرایط پیرشدگی است. مطابق نتایج به‌دست‌آمده، وجود پودر PTFE باعث بهبود استحکام کششی و کرنش در نقطه شکست نمونه‌های در شرایط حلالی می‌شود. این بهبود می‌تواند به دلیل مقاومت زیاد نمونه‌های دارای درصد زیادی پودر PTFE و مقاومت شیمیایی و نیز اثر این پودر غیرتقویت‌کننده بر انرژی رشد ترک باشد. به‌طور کلی، حلال می‌تواند باعث بهبود فرایندهای آسایش پلیمری شود. برای اعمال شرایط گرمایی، هر چند وجود پودر PTFE باعث کاهش استحکام کششی و کرنش در نقطه شکست نمونه‌ها به دلیل تخریب و اکسایش نمونه‌ها می‌شود، اما این کاهش در خواص مکانیکی با افزایش بارگذاری پودر PTFE بسیار کم بوده است. به‌عنوان مثال، برای کامپوزیت دارای ۲۰ phr روانساز جامد PTFE حدود ۷٪ کاهش استحکام و کرنش در نقطه شکست برای پس از اعمال شرایط گرمایی و حدود ۸/۵٪ بهبود برای پس از اعمال شرایط حلالی دیده می‌شود.

مراجع

1. Khan M.S., Lehmann D., Heinrich G., and Franke R., Tribological Study of Peroxide-Cured Epdm Rubber Filled with Electron Beam Irradiated PTFE Powder, *Wear*, **266**, 200-207, 2009.
2. Khan M.S., Franke R., Gohs U., Lehmann D., and Heinrich G., Friction and Wear Behaviour of Electron Beam Modified PTFE Filled EPDM Compounds, *Wear*, **266**, 175-183, 2009.
3. Khan M.S., Franke R., Lehmann D., and Heinrich G., Physical and Tribological Properties of PTFE Micropowder-Filled EPDM Rubber, *Tribol. Int.*, **42**, 890-896, 2009.
4. Heinrich G., *Advanced Rubber Composites*, Springer Science and Business Media, 2011.
5. Faramarzi I. and Razzaghi-Kashani M., Improvements in Tribological Properties of Polyamide 6 by Application of Aramid Pulp, *Iran. Polym. J.*, **24**, 329-335, 2015.
6. Khan M., Friction, Wear and Mechanical Properties of Electron Beam Modified PTFE-Based Rubber Compounds, *Wear*, **266**, 175-183, 2009.
7. Khan M.S., Lehmann D., and Heinrich G., Newly Developed Chloroprene Rubber Composites Based on Electron-Modified Polytetrafluoroethylene Powder, *Acta Mater.*, **57**, 4882-4890, 2009.
8. Hosseini S.M. and Razzaghi-Kashani M., On the Role of Nano-Silica in the Kinetics of Peroxide Vulcanization of Ethylene Propylene Diene Rubber, *Polymer*, **133**, 8-19, 2017.
9. Dluzneski P.R., Peroxide Vulcanization of Elastomers, *Rubber Chem. Technol.*, **74**, 451-492, 2001.
10. Luo K., Zheng W., Zhao X., Wang X., and Wu S., Effects of Antioxidant Functionalized Silica on Reinforcement and Anti-Aging for Solution-Polymerized Styrene Butadiene Rubber: Experimental and Molecular Simulation Study, *Mater. Des.*, **154**, 312-325, 2018.
11. Qian Y.H., Xiao H.Z., Nie M. H., Zhao Y.H., Luo Y.B., and Gong S.L., Lifetime Prediction and Aging Behaviors of Nitrile Butadiene Rubber under Operating Environment of Transformer, *J. Electr. Eng. Technol.*, **13**, 918-927, 2018.
12. Kashani M.R., Behazin E., and Fakhari A., Construction and Evaluation of a New Tribometer for Polymers, *Polym. Test.*, **30**, 271-276, 2011.
13. Sepehri A., Razzaghi-Kashani M., and Ghoreishy M., Vulcanization Kinetics of Butyl Rubber–Clay Nanocomposites and Its Dependence on Clay Microstructure, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 2012.
14. Tadmor Z. and Gogos C.G. *Principles of Polymer Processing*, John Wiley and Sons, 2013.
15. Hosseini S.M. and Razzaghi-Kashani M., Vulcanization Kinetics of Nano-Silica Filled Styrene Butadiene Rubber, *Polymer*, **55**, 6426-6434, 2014.
16. Hosseini S.M. and Razzaghi-Kashani M., Catalytic and Networking Effects of Carbon Black on the Kinetics and Conversion of Sulfur Vulcanization in Styrene Butadiene Rubber, *Soft Matter*, **14**, 9194-9208, 2018.
17. Hosseini S.M. and Razzaghi-Kashani M., On the Mechanism of Physical Effects of Reinforcing Fillers in the Vulcanization Kinetics of Styrene-Butadiene-Rubber, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 447-460, 2018.
18. Hosseini S.M., Torbati-Fard N., and Kiyani H., and Razzaghi-Kashani M., Comparative Role of Interface in Reinforcing Mechanisms of Nano Silica Modified by Silanes and Liquid Rubber in SBR Composites, *J. Polym. Res.*, **23**, 203, 2016.
19. Klüppel M., The Role of Disorder in Filler Reinforcement of Elastomers on Various Length Scales, *Filler-Reinforced Elastomers/Sanning Force Microscopy*, Springer, Berlin, 1-86, 2003
20. Fröhlich J., Niedermeier W., and Luginsland H.D., The Effect of Filler–Filler and Filler–Elastomer Interaction on Rubber Reinforcement, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **36**, 449-460, 2005.
21. Litvinov V., Orza R., Kluppel M., Van Duin M., and Magusin P., Rubber–Filler Interactions and Network Structure in Relation to Stress–Strain Behavior of Vulcanized, Carbon Black Filled EPDM, *Macromolecules*, **44**, 4887-4900, 2011.
22. Mujtaba A., Keller M., Ilisch S., Radosch H.J., Beiner M., Thurn-Albrecht T., Saalwächter K., Detection of Surface-Immobilized Components and Their Role in Viscoelastic Reinforcement of Rubber–Silica Nanocomposites, *ACS Macro Lett.*, **3**, 481-485, 2014.
23. Mujtaba A., Keller M., Ilisch S., Radosch H.J., Thurn-Albrecht T., Saalwächter K., and Beiner M., Mechanical Properties and Cross-Link Density of Styrene–Butadiene Model Composites

- Containing Fillers with Bimodal Particle Size Distribution, *Macromolecules*, **45**, 6504-6515, 2012.
24. Akiba M. and Hashim A., Vulcanization and Crosslinking in Elastomers, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 475-521, 1997.
25. Salgueiro W., Somozaa A., Marzocca A., Consolati G., and Quasso F., Evolution of the Crosslink Structure in the Elastomers NR and SBR, *Radiat. Phys. Chem.*, **76**, 142-145, 2007.