مطالعه تاثیر نفوذ روغن ترمز بر خواص فیزیکی- مکانیکی و مقاومت حرارتی آمیزه لاستیکی EPDM

طاهره دارستانی فراهانی * غلامرضا بخشنده
پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه لاستیک
تهران، صندوق پستی :۱۴۹۶۵/۱۱۵

نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران
دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

چکیده

در این تحقیق تأثیر زمانمندی (ageing) یک الاستومر EPDM با منومر غیر اشباع ENB در یک نوع روغن ترمز (بر پایه اتر گلیکول) مطالعه شده است .آمیزه هایی با مقادیر مختلف عامل پخت پراکسیدی (DCP) و سایر افزودنی های متداول در صنعت طراحی شده و تاثیر زمانمندی در روغن ترمز به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد بر خواص تکنیکی آمیزه ها، سینتیک نفوذ و جذب روغن در آنها وهمچنین مقاومت حرارتی آمیزه ها بررسی شده است.هدف از انجام این تحقیق مطالعه مراحل جذب روغن و تاثیر افزودنی های موجود در آمیزه بر مقاومت روغنی و همچنین خواص نمونه ها و در نهایت طراحی یک آمیزه مقاوم در برابر روغن های غیر قطبی بر پایه لاستیک EPDM است.

کلمات کلیدی: لاستیک EPDM، زمانمندی، مقاومت حرارتی، روغن ترمز، مقاومت روغنی

مقدمه

لاستیک اتیلن-پروپیلن (EPR) یک الاستومر اشباع مصنوعی است که منومرهای غیراشباع شده و به همین دلیل ذاتاً در برابر تخریب بوسیله حرارت، نور، اکسیژن و بویژه ازن مقاوم است [۱]. اتیلن پروپیلن دی‌ان مونومر(EPDM) که حاوی بخش غیر اشباع جانبی مانند ENB (۵- اتیلیدن-۲-نوربورن)، در مقابل زمانمندی نسبت به EPM فقط کمی مقاومت کمتری در برابر تخریب و زمانمندی دارد. [۲و۱]

EPDM کاربردهای بسیار وسیعی بویژه در عایق های الکتریکی [۳] و قطعات اتومبیل (۴۱٪ کاربردهای متداول) دارد [۶-۴] یکی از این کاربردها در سیستم ترمز، O-ring و واشر ها است [۸-۷].

روغن (مایع) ترمز از یک روان کننده (نظیر پروپیلن گلیکول)، یک حلال (ترکیبی از اتر گلیکول ها) و افزودنی‌هایی برای مقاومت خوردگی تشکیل شده است [۹]. در این تحقیق اثر روغن ترمز پلی (اتر-گلیکول) که با نام تجاری DOT 3معروف است را روی الاستومر EPDM با منومر غیر اشباع ENB بررسی شده است.

مطالعات گذشته نشان داده است که نفوذ مولکولی مایعات آلی در شبکه های پلیمری به (۱) دانسیته گره‌خوردگیها و انتهای آزاد زنجیرها، (۲) دانسیته اتصالات عرضی(۳) سازگاری پلیمر ومایع و (۴) نوع و مقدارپرکننده و همچنین ویسکوزیته مایع نفوذ کننده و عاملیت پیوندهای عرضی بستگی دارد [۸]. در این تحقیق تاثیر سیستم پخت آمیزه بر نفوذ روغن ترمز در شبکه الاستومر EPDM مطالعه شده است. برای این منظور مقادیر متفاوتی از عامل پخت پراکسیدی (DCP) با دیگر مواد متداول در آمیزه‌کاری که تولید کنندگان قطعات EPDM در ساخت اجزاء سیستم ترمز از آن استفاده کرده اند در آمیزه ها به کار رفته است.

زمانمندی قطعات لاستیکی پخت شده بطور قابل ملاحظه‌ای ساختار شبکه را تغییر داده وبر خواص تکنیکی آن تاثیر می گذارد، این تغییرات هم به دما و هم به زمان زمانمندی بستگی دارند [۱۰]. همچنین مطالعات نشان داده است در زمانمندی طولانی، شبکه پلیمری دچار تخریب حرارتی شده و تغییر خواص عمدتا به دلیل تخریب حرارتی –اکسیداسیونی شبکه پلیمری است. محققین بسیاری از روش های آنالیز حرارتی مانند DSC و TGA برای بررسی تخریب آمیزه‌های الاستومری EPDM استفاده کرده اند.[۱۳-۱۱]. در این تحقیق علاوه بر بررسی تاثیر زمانمندی بر خواص تکنیکی آمیزه ها از روش TGA نیز برای مطالعه مقاومت حرارتی آمیزه ها استفاده شده است.

کارهای عملی

مواد

مشخصات خواص مواد استفاده شده در آمیزه‌کاری و فرمولاسیون بکار رفته به ترتیب جدول ۱و۲ به ترتیب نشان داده می‌شود.

اختلاط: لاستیک EPDM، پرکننده، روغن و آنتی اکسیدان (IPPD) در یک بنبوری آزمایشگاهی (Farrel) به مدت ۱۲ دقیقه مخلوط شده و پس DCP با استفاده از یک غلطک آزمایشگاهی (polymix) به فرمول پایه (masterbatch) اضافه می‌گردد.

پخت: مشخصات پخت (t_5، زمان برشتگی و t_{95}، زمان پخت) با استفاده از یک رئومتر زوئیک (Zwick) مدل ODR تعیین شده سپس آمیزه‌ها در ۱۷۰°C براساس مقدار، t_{95} مربوطه با استفاده از یک پرس هیدرولیک قالبگیری فشاری شده‌اند.

اندازه‌گیری خواص مکانیکی: خواص کششی مطابق استاندارد بین‌المللی ASTM D638 با استفاده از یک دستگاه کشش مدل MTS با سرعت کشش ۵۰۰ میلی‌متر در دقیقه شده است اندازه‌گیری می‌شود. سختی (ShoreA)،جهندگی و افت سایش و مقاومت سایشی) با استفاده از دستگاه‌های Zwick به ترتیب براساس استانداردهای ASTM D2240 ,D1054, D5963 انجام شده‌اند.

جدول ۱- مشخصات مواد استفاده شده

مواد	خواص	نام تجاری	تولیدکننده
EPDM	۵۵،۵ درصد اتیلن ML(۱+۴)@۱۲۵°C=۹۱	Vistalon 7500	Exxon(کره)
DCP	Decumyl peroxide (40%)	-	شرکت Taiwan Oil Product (تایوان)
روغن	Paraffinic	بهران ۸۴۰	شرکت نفت بهران (ایران)
N-330	دوده	–	کربن اهواز (ایران)
IPPD	ضد اکسیداسیون	NA-4010	بایر (آلمان)
Zno	اکسید روی	–	ایران
اسید استئاریک	-	–	مالزی

جدول ۲- فرمولاسیون‌های به کار رفته (مواد برحسب phr بیان شده است)

مواد	A	B	C	D
EPDM	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
N-330	۷۰	۷۰	۷۰	۷۰
روغن	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
IPPD	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵
ZnO	۵	۵	۵	۵
اسیداستئاریک	۲	۲	۲	۲
DCP	۲	۴	۶	۸

مطالعات تورمی و مقاومت روغنی: مقاومت روغن آمیزه‌ها در ۱۰۰°C به مدت ۷۰ ساعت روغن ترمز Lockheed super 105,DOT3(انگلیس) اندازه‌گیری شده است. نمونه‌های EPDM بصورت قطعات مستطیلی متحدالشکل در ابعاد (۴۰×۲۰×۲) میلی‌متر شده وزن نمونه‌های خشک قبل از غوطه‌ور کردن در روغن یادداشت شده و در فواصل زمانی معین، نمونه‌ها بیرون آورده شده، در اتیل الکل غوطه‌ور شده و پس از

خشک کردن بین دو کاغذ صافی با استفاده از یک ترازوی دقیق آزمایشگاهی وزن شده‌اند. سپس برای جلوگیری از تغییرات دمایی نمونه‌ها سریعاً به درون ظرف آزمون در آون برگردانده شده‌اند.

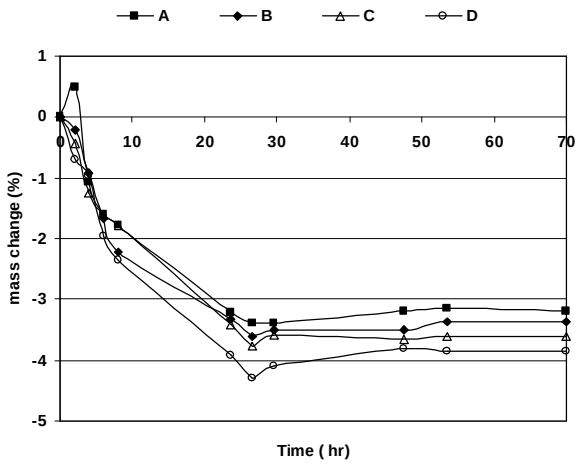
همچنین اثر زمانمندی (ageing) روی خواص مکانیکی نمونه‌ها نیز بررسی شده است. براساس مطالعات قبلی [۱۴] نمونه‌های کشش، سایش و سختی درون روغن ترمز در ۱۰۰ĊC به مدت ۷۰ ساعت غوطه‌ور شده و تغییرات خواص نمونه‌ها بعد از غوطه‌ورسازی در روغن، به عنوان معیاری برای تعیین مقاومت در برابر روغن آمیزه‌ها به کار رفته است. لازم به ذکر است که قبل از تستهای تورم،آزمون های مکانیکی و زمانمندی نمونه‌ها، در ۱۰۰ĊC به مدت ۲۴ ساعت پخت تکمیلی(post-cure) شدند. ضمنا برای هر آزمون حداقل از سه نمونه استفاده شده و میانگین نتایج گزارش شده است.

جدول ۳- خواص نمونه و نتایج آزمون زمانمندی (U= قبل از زمانمندی، A= پس از زمانمندی)

فرمولاسیون	A		B		C		D	
	U	A	U	A	U	A	U	A
استحکام کششی	۴	۵/۶	۱۵	۱۸/۴	۲۰/۳	۲۱/۶	۱۸/۲	۲۲/۶
مدول ۱۰۰٪ (Mpa)	۱/۴	۱/۷	۱/۶	۲/۳	۲/۱	۳/۳	۱/۹	۳/۸
مدول ۳۰۰٪ (Mpa)	۲/۲	۳/۷	۳/۶	۷/۶	۶	۱۳/۸	۶	۱۸/۳
ازدیاد طول در شکست (٪)	۸۷۰	۴۶۴	۹۵۶	۵۶۱	۶۶۰	۴۰۸	۵۸۰	۳۳۸
سختی (shore A)	۶۰	۶۲/۸	۴۰	۶۴/۷	۶۳/۸	۶۸/۸	۶۹	۶۸/۴
سایش (wt%)	۱۱/۲۷	۸/۶۳	۷/۰۳	۶/۲۳	۵/۷	۵/۳۷	۴/۹	۵/۴
تورم نهایی (wt%)	-	-۳/۲	-	-۳/۴	-	-۳/۶	-	-۳/۹

نتایج و بحث نتایج

نتایج جذب (Sorption) : نتایج جذب روغن بصورت افزایش وزن در ۱۰۰ گرم لاستیک EPDM بیان شده است. منحنی درصد افزایش وزن(Q_t) در مقابل زمان در شکل (۱) نشان داده شده است. می‌توان دید که هم نمونه ها در ۲ ساعت اول به حداکثر جذب می‌رسند، سپس یک کاهش ناگهانی با زمان نشان می‌دهند، دلیل این امر نیاز به ایجاد حجم آزاد اضافی لازم برای نفوذ مولکول های روغن ترمز است تا سرعت حرکتهای (انتقالات) مرزی را بیشتر از سرعت آسودگی بخشهای زنجیر EPDM شود . در مرحلهٔ بعد، نمودارها افت کرده و مسطح می‌شوند تا رسیدن به حد اشباع که در آن مرحله، دیگر خروج مواد بیشتری مشاهده نمی‌شود. مشاهده مقادیر منفی Q_t پس از رسیدن به حداکثر جذب در مطالعات قبلی نیز مشاهده شده است [۷] و به خروج مواد افزودنی در حضور حلال‌های خورنده نسبت داده شده است. بعلاوه، این مطالعات نشان داده است که بیرون آمدن افزودنیهای در فرمولاسیونهای حاوی روغن روی می‌دهد و فرمولاسیون‌های بدون روغن یک نوع روند افزایشی نشان می‌دهد.



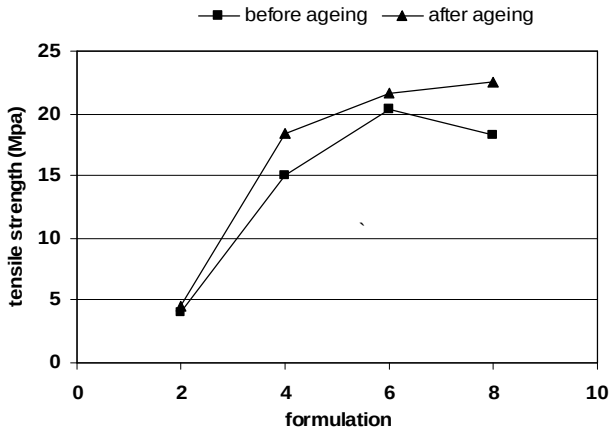
شکل۱- تغییرات جذب روغن با زمان و مقدار DCP

با افزایش مقدار DCP تغییرات قابل ملاحظه‌ای در خروج مواد مشاهده نگردید، اولین حداکثر تورم افزایش یافته و خروج مواد نیز افزایش یافت. لازم به ذکر است که اختلاف بین نمونه‌ها کمتر از ۱٪ است. نتایج قبلی نشان داد که درجه تورم لاستیک پخت شده ولکانیزه با افزایش تعداد پیوندهای عرضی (دانسیته اتصالات عرضی CLD) کاهش می‌یابد [۱۵]. پیش‌بینی میشد که افزایش مقدار DCP باعث افزایش تعداد اتصالات عرضی خواهد شد و تغییرات خواص مکانیکی این ایده را تأیید می‌کند .در این صورت باید نفوذ روغن ترمز در آمیزه EPDM و در نتیجه، مقدار خروج نهایی مواد با افزایش مقدار DPC باید کاهش می‌یافت اما نتایج ما اندکی افزایش در مقدار خروج مواد(Leaching) در اثر افزایش DPC را نشان داد. جدول (۴) تورم نهایی و مقدار روغن خارج شده محاسباتی را نشان می‌دهد. در این محاسبات فرض شده است که تمام کاهش وزن بدلیل (بخاطر) خروج روغن پارافین است.

جدول ۴- مقدار روغن در آمیزه‌ها و داده‌های خروج مواد

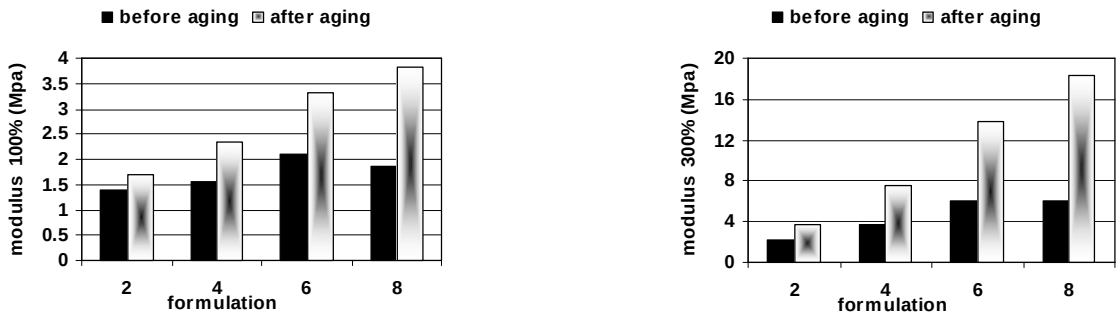
فرمولاسیون	A	B	C	D
روغن در آمیزه (phr)	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
درصد وزنی روغن در آمیزه	۵/۳۲	۵/۲۰	۵/۱۴	۵/۱۰
تورم نهایی	-۳/۲	-۳/۴	-۳/۶	-۳/۸
درصد وزنی روغن خارج شده	۶۱/۲	۶۵/۲	۶۶/۲	۷۶/۵

مشاهده می‌شود که درصد خروج روغن با افزایش مقدار DCP افزایش می‌یابد در حالیکه روغن درون آمیزه کاهش می یابد. به نظر می‌رسد افزایش مقدار DCP و تخریب (شکست پیوندهای پراکسید)،قطبیت آمیزه EPDM را افزایش داده ونفوذ مایع قطبی نظیر روغن ترمز درآمیزه همچنین خروج مواد افزایش می‌یابد. این نظریه با نتایج مطالعات قبلی [۸] که نشان دادند حضور پیوند دوگانه در لاستیک، مانند افزایش مقدار ENB در لاستیک EPDM، قابلیت نفوذ اُکتادکان در لاستیک‌های غیر اشباع و هیدروژنه را افزایش می‌دهد، انطباق دارد.



شکل ۲- تاثیر مقدار DCP (phr) و زمانمندی بر استحکام کششی آمیزه های EPDM.

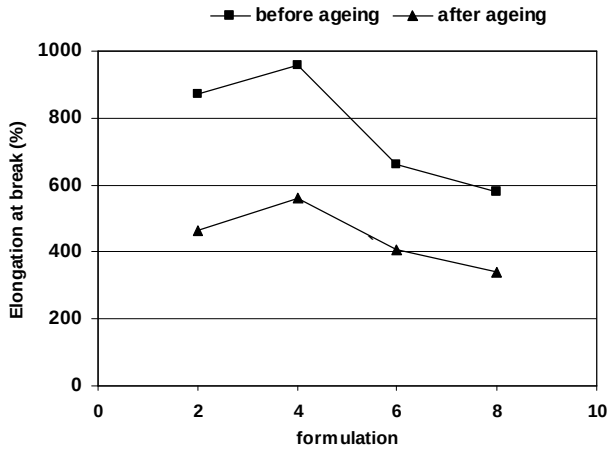
نتایج ارائه شده در شکل‌های ۲و۳ افزایش تدریجی در مقادیر استحکام کششی و مدول در اثر افزایش DCP را نشان می‌دهد. اما در مقادیر DCP بیشتر از ۴phr استحکام کششی و مدول شروع به کاهش می‌کنند. افزایش در استحکام کششی و مدول را می‌توان به افزایش در تعداد اتصالات عرضی، بدلیل افزایش مقدار عامل پخت DCP در فرمولاسیون لاستیک EPDM نسبت داد. از طرف دیگر کاهش استحکام شبکه در مقادیر بالاتر می‌تواند به دلیل شبکه‌ای شدن بیش از حد (over-cosslinking) باشد.



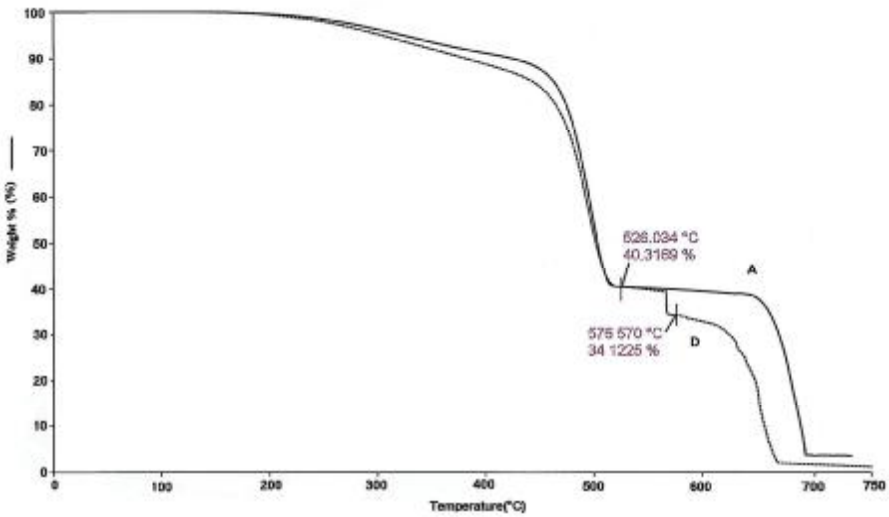
شکل ۳- تاثیر مقدار DCP و زمانمندی بر مدول آمیزه های EPDM

افزایش نسبی در استحکام کششی و مدول (شکل‌های ۲و۳ به ترتیب) ناشی از تخریب اکسیداسیون و افزایش سفتی (stiffness) است. هرچند برخی مطالعات نشان دادند که واکنش شبکه‌ای شدن در آمیزه‌های EPDM در مقیاس زمانی یکسان به همان اندازه تخریب اکسیداسیون می‌تواند اتفاق بیفتد زیرا هر دو واکنش اکسیداسیون و شبکه‌ای شدن فرآیندهایی رادیکالی هستند [۱۶و۱۳].

در مورد ازدیاد طول در شکست (شکل ۴) زمانمندی باعث کاهش ازدیاد طول می‌گردد. این مسأله نیز مانند تغییرات مدول و استحکام کششی وجود پدیدهٔ تخریب را تأیید می‌کند. نتایج مشابهی نیز در مقالات گزارش شده است [۱۷].Dunn [۱۸] نیز پدیده مشابهی در اکسیداسیون الاستومر NBR مربوط به اکسیداسیون به دلیل حمله رادیکالی به هیدروژن آلیلی گزارش کرده است.



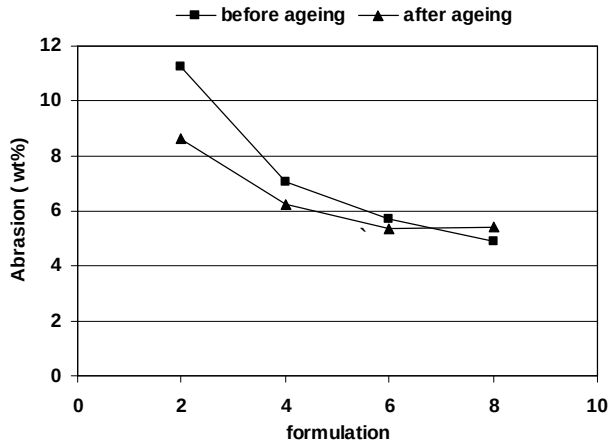
شکل۴- تاثیر مقدار DCP و زمانمندی بر ازدیاد طول آمیزه های EPDM



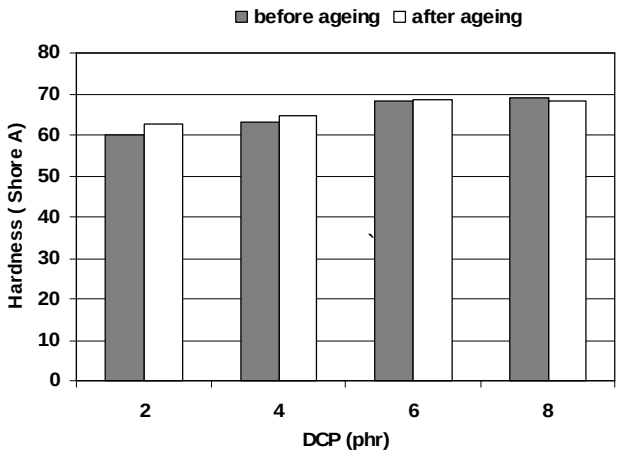
شکل۵- ترموگرام TGAنمونه های با مقادیر مختلف DCP

نتایج نشان داده شده در شکل (۴) نیز کاهش تدریجی در مقادیر ازدیاد طول در شکست در هر دو نمونه‌های زمانمندی نشده و زمانمندی شده در اثر افزایش DCP را نشان می‌دهد. اما مقدار ازدیاد طول در شکست در DCP ۲phr کمتر از آمیزه B(۴phr DCP) است. دلیل کاهش ازدیاد طول در شکست، افزایش تعداد اتصالات عرضی به دلیل افزودن بیشتر مقدار DCP در آمیزه EPDM است وکاهش اولیه مشاهده شد در مقادیر کم DCP می‌تواند مربوط به شبکه‌ای شدن کم (under-crosslinking) (پایین) باشد.

در شکل ۵ مقاومت حرارتی و تخریب نمونه ها با یکدیگر مقایسه شده اند. ترموگرام TGA نمونه ها نشان می دهد که با افزایش DCP سرعت تخریب نمونه ها افزایش می یابد. همانطور که پیشتر اشاره شد افزایش سرعت تخریب در نمونه ها با افزایش مقدار DCP به دلیل افزایش قطبیت و تعداد رادیکال های آزاد است که منجر به افزایش سرعت تخریب حرارتی –اکسیداسیونی نمونه‌ها می گردد.



شکل ۶- تاثیر مقدار DCP و زمانمندی بر سایش آمیزه های EPDM



شکل ۷- تاثیر مقدار DCP و زمانمندی برسختی آمیزه های EPDM

شکل‌های ۶و۷ به ترتیب تأثیر مقدار DCP و زمانمندی EPDM روی مقدار سایش و سختی را نشان می‌دهند. می‌توان دید که هم مقاومت سایش و هم سختی با افزایش در مقدار DCP به خاطر بالا رفتن دانسیته اتصالات عرضی (CLD) افزایش می‌یابد. مقاومت سایشی کم (افت سایش زیاد) و سختی کم در آمیزه A (۲phr DCP) ممکن است به دلیل شبکه‌ای شدن کم(under-crosslinking) نسبت داده شود زمانمندی سبب افزایش در مقاومت سایشی می‌گردد و وزن ساییده شده نمونه‌های زمانمندی شده کمتر از نمونه‌های اولیه است. این مسأله نیز به دلیل تخریب اکسیداسیونی و افزایش سفتی نمونه‌های زمانمندی شده، یا واکنش شبکه‌ای شدن در حین زمانمندی است. بعد از زمانمندی در روغن ترمز هیچ تغییر قابل ملاحظه‌ای در سختی نمونه ها مشاهده نمی‌گردد. احتمالاً وقتی روغن ترمز درون شبکه الاستومر EPDM نفوذ می‌کند، با روغن پارافین جابجا شده و بدون هیچ تغییری در سختی، مانند یک نرم کننده عمل کند. پدیدهٔ مشابهی نیز در مقالات گزارش شده است [۷].

نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که بیرون آمدن افزودنیها در فرمولاسیون حاوی روغن پارافین روی داده و با افزایش مقدار DCP تغییر قابل ملاحظه‌ای در حداکثر تورم (که در ۲ ساعت اول اتفاق می‌افتد) و خروج مواد (Leaching) نهایی مشاهده نگردید.

بعد از زمانمندی خواص مکانیکی مانند استحکام کششی، مدول و مقاومت سایشی بخاطر تخریب اکسیداسیونی افزایش یافته و سفتی کاهش می‌یابد واحتمال شبکه‌ای شدن به همان اندازه اکسیداسیون در طول زمانمندی است. در مورد ازدیاد طول در شکست، زمانمندی باعث کاهش ازدیاد طول می‌گردد و بعلاوه، هیچ تغییر قابل ملاحظه‌ای در سختی بعد از زمانمندی در روغن ترمز به دلیل جانشینی روغن پارافین با روغن ترمز مشاهده نشد.

منابع و مراجع

1. Cor E. Koning,"Production of colloidally stable latices from low molecular weight ethylene–propylene–diene copolymers" ,Polymer , 44, 26, 7883-7890, (2003).
2. F. Delor-Jestin, "Photo-thermal and natural ageing of Ethylene- Propylene-Diene monomer (EPDM) rubber used in automotive application, Influence of carbon black, crosslinking and stabilizing agent", Polymer Degradation and Stability, 67,469-477, (2000).
3. P. Ghosh, "Conducting carbon black filled EPDM vulcanizates: assessment of dependence of physical and mechanical properties and conducting character on variation of fillers loading", European Polymer Journal, 36, 1043-1054, (2000).
4. Nabba K. Dutta, "Mechanism and kinetics of isothermal thermodegradation of ethylene-diene (EPDM) elastomers", polymer degradation and stability, 80, 3, 525-531, (2003).
5. Namita Roy Choudhury ,"Weatherability of coated EPDM rubber compound by controlled UV irradiation ",Polymer Degradation and Stability, 69, 2, 157-168, (2000).
6. Rubber Technologists Handbook, J.R white and S.K.De (Ed), Rapra technology limited, 61-65, (2001).
7. B.Ohm, R.Annicell, T.Jablonowski and R. Mazzeo, "Compounding EPDM for heat resistance ", Rubber World, August, 33-37, (2002).
8. M.Ouddane, Y. Rancourt, "Sorption and diffusion of a brake fluid in EPDM elastomers ", Journal of Applied Polymer Science, 79, 7, 1178-1187, (2001).
9. The condensed chemical dictionary, 70th Ed., Revised by Gessner G. Hawley, 539, (1981).
10. S. S. Hamza, "Effect of ageing and carbon black on the mechanical properties of EPDM rubber", Polymer Testing, 17, 2,131-137, (1998).
11. T. Zaharescu, V. M eltzer, R. Vilcu, "Thermal Degradation of EPDM/NR blends", Polymer Degradation and Stability, 70(3):341-345, (2000).
12. T. Zaharescu, V. M eltzer, R. Vilcu, "DSC studies on specific heat capacity of irradiated ethylene-propylene elastomers- II. EPDM", Polymer Degradation and Stability, 61(3):383-387, (1998).
13. Mohamed Baba, "Crosslinking on ageing of elastomers, I. Photoageing of EPDM monitored by gel, swelling and DSC measurements", Polymer Degradation and Stability, 63,121-126, (1999).
14. C. Sirisinha, "Effect of fillers, maleated ethylene-propylene diene rubber and related ethylene octane copolymer on phase morphology and oil resistance in natural rubber/Nitril rubbers blends", Journal of Applied Polymer Science, 89, 4, 1159-1162, (2003).

15. A.M. Barakat, "Vulcanization of nitril rubber. Effect of some Accelerators on the physico-mechanical properties of vulcanized nitril Rubber for Resistance to fuel and general Use, Polymer Plastics Technology and Engineering, 31, 586, 485-503, (1992).
16. T. Zaharescu, "Irradiation Effect of ethylene-propylene elastomers in an aqueous environment", Polymer Testing, 15, 69-73, (1996).
17. V. Subramanian, S. Ganpathy, "Aging of vulcanizates of formulations for rubber seals", Journal of Applied Polymer Science, 70, 5,985-994, (1998).
18. D.R. Dunn, "Heat and fuel resistance of NBR and NBR-PVC blends", Plastic and Rubber Processing and Applications, 2, 2, 161-168, (1982).