تاثیر سامانه پخت گوگردی بر خواص مکانیکی و مقاومت کاهش سریع فشار گاز (RGD) در آمیزه های لاستیک EPDM

چکیده

در تحقیق حاضر، آمیزه های لاستیکی بر پایه EPDM بر اساس پخت گوگردی در سه نوع سامانه معمولی (CV)، نیمه موثر (SEV) و پخت موثر (EV) تهیه گردید. اختلاط آمیزه های در دستگاه غلطک دو میله ای انجام شد. عملیات ولکانش به صورت فرایند قالبگیری فشاری در دمای ۱۶۵ درجه سلسیوس، فشار ۱۰۰ بار و زمان پخت با توجه به داده های رئومتر MDR به مدت ۶ دقیقه تنظیم گردید. خواص مکانیکی شامل سختی، استحکام کششی، ازدیاد طول در نقطه شکست و مقاومت پارگی اندازه گیری شد. همچنین آزمون مقاومت نفوذ و تخریب بر اثر کاهش سریع فشار گاز (RGD) با گاز نیتروژن تحت دمای ۸۰ درجه سلسیوس و فشار ۸۰ بار طی ۵ سیکل کاری در مدت ۷ روز کامل انجام شد. نتایج نشان داد با وجود نزدیکی خواص مکانیکی در آمیزه های ولکانیده، استفاده از دو نوع شتاب دهنده CBS و TMTD و نسبت مقدار آنها بر روی رتبه RGD تاثیر دارد. به علاوه استفاده از سامانه پخت هیبریدی گوگردی- پروکسیدی می تواند بر موجب بهبود رتبه RGD گردد، البته این مساله نیاز به تحقیق بیشتر در ادامه فعالیت کنونی دارد.

کلمات کلیدی: لاستیک EPDM، پخت گوگردی، خواص مکانیکی، مقاومت RGD.

۱- مقدمه

یکی از پر استفاده ترین الاستومر های مورد استفاده در صنعت لاستیک، الاستومر EPDM می باشد که دارای خواص عالی از جمله مقاومت محیطی و اوزونی بالا، مقاومت شیمیایی و حرارتی خوب و مقاومت الکتریکی مناسب است و دارای کاربردهای زیادی در حوزه صنعت خودرو، کابل و روکش، آب و فاضلاب، نفت و گاز و پتروشیمی می باشد. یکی از چالش های قطعات لاستیکی، ایجاد نقص و ضعف ساختاری در برابر نفوذ و تخریب گازی به خصوص در شرایط دما و فشار بالا (HPHP) می باشد که منجر به ایجاد حباب، ترک داخلی و خارجی و از هم گسیختگی هایی در شرایط عملیاتی می‌شود. یامابه و نیشیمورا در سال ۲۰۱۱ [۱] اثر پنج نوع دوده بر پایه الاستومر EPDM، جهت بررسی مقاومت نفوذ پذیری با گازهای هیدروژن و نیتروژن در فشار بالای ۱۰ مگاپاسکال در دمای محیط را مورد بررسی قرار دادند. آنها دریافتند که لاستیک EPDM های پر شده با دوده دارای حلالیت گاز بیشتر نسبت به پرکننده های سیلیکا می باشد. به علاوه، دوده های ریزتر مانند N110 و N330 به مراتب دارای تراوایی کمتری نسبت به دوده های درشت تر مثل N550 و N774 می باشد. صالحی و همکاران در سال ۲۰۱۹ [۲] اثر گاز های مختلف از قبیل H_2S، CO_2، CH_4 بر آمیزه های الاستومری مختلف از جمله EPDM را بررسی کردند. تست RGD در دمای ۸۲ درجه سلسیوس و فشار ۶۹ بار مورد انجام شد. در بین این گازها بیشترین اثر تخریب گاز، به گاز CO_2 اختصاص داشت. هیچ اطلاعاتی در خصوص فرمولاسیون آمیزه های لاستیکی و سامانه پخت توسط ایشان ارائه نشده است. کوگا و همکاران در سال ۲۰۱۱ [۳] اثر گاز هیدروژن در الاستومر EPDM را بررسی کردند. تست RGD در دمای ۸۰ درجه سلسیوس و فشار ۹۰ مگاپاسکال انجام شد. نتایج ایشان نشان داد که میزان پر کننده دارای مقدار بهینه ای می باشد. احمد و همکاران [۴] اثر گاز CO_2 و H_2S با هدف بررسی تاثیر تخریب گازی بر اثر واکنش شیمیایی را مد نظر قرار دادند. در این تحقیق، نتایج خوبی برای آمیزه های بر پایه EPDM حاصل نشد و نمونه های اورینگ دارای ترک و نقص زیادی بود. همچنین اطلاعاتی در خصوص فرمولاسیون آمیزه ها ارائه نشد.

هدف اصلی در این پژوهش، ارزیابی خواص مکانیکی آمیزه لاستیکی EPDM و ارتباط آن با مقاومت RGD ولکانیده های لاستیکی در شرایط دما و فشار بالا می باشد. با توجه به رایج بودن سامانه گوگردی، سعی بر این است که ارتباط ساختار-خواص آمیزه های پخت شده لاستیک EPDM در این سامانه جهت دستیابی به مقاومت RGD مناسب مورد بررسی قرار بگیرد.

۲- مواد و روش تجربی

لاستیک EPDM از گرید تجاری KEP270 و دوده N550 از شرکت پارس کربن ساوه تهیه شده است. ماده DCP از نوع شکری و بقیه مواد آمیزه کاری شده در این پژوهش از منابع داخلی تهیه و خریداری شده است. در جدول ۱، طراحی فرمول های آمیزه های لاستیکی آورده شده است.

جدول ۱. فرمولاسیون آمیزه های لاستیکی EPDM در پژوهش حاضر

اجزا	EP1	EP2	EP3	EP4	EP5	EP6	EP7	EP8
S	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	0.5
CBS	1	1	2	0.5	0.5	-	-	1
TMTD	-	0.5	0.2	-	0.2	0.2	0.2	-
DCP	-	-	-	-	-	-	-	0.5

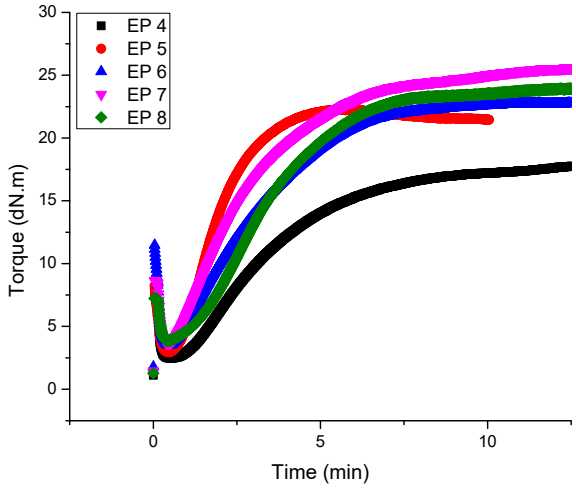
**مقادیر سایر اجزا: دوده N550 ۶۰ phr، اکسید روی ۵ phr، اسید استئاریک ۱phr و IPPD ۱phr

عملیات اختلاط مواد آمیزه کاری غلطک دو میله ای در محدوده دمایی ۳۵ تا ۵۵ °C، دور غلطک ۳۵ rpm و متوسط زمانی اختلاط حدود ۳۰ دقیقه انجام گردید. جهت بررسی رفتار پخت آمیزه ها از رئومتر MDR مدل SMD-200B شرکت

سنتام استفاده شد. پس از استراحت ۲۴ ساعت آمیزه ها، طی فرایند ولکانش به روش قالبگیری فشاری در دمای ۱۶۵ °C و زمان تعیین شده بر اساس نمودارهای رئومتری پخت، نمونه های لاستیکی به صورت ورق با ضخامت ۲ میلیمتر به ابعاد ۱۵ در ۱۵ سانتی متر مربع تهیه شد. خواص مکانیکی شامل سختی، استحکام کششی، مدول ۱۰۰٪ ، ازدیاد طول در نقطه شکست و مقاومت پارگی با دستگاه کشش مدل STM-20 ساخت سنتام اندازه گیری شد. جهت ارزیابی آسیب های وارد بر نمونه های لاستیکی، اورینگ استاندارد اندازه ۳۱۲ طی فرایند ولکانش فشاری تولید شد. آزمون نفوذ و تخریب RGD طبق رویه استاندارد ISO 23936-2 توسط دستگاه مدل ED100 در محیط گاز نیتروژن، تحت شرایط دمای ۸۰ °C و فشار ۸۰ bar مورد ارزیابی قرار گرفت. کلیه دستگاه ها و تجهیزات مورد اشاره، در آزمایشگاه تحقیقاتی و فناوری آزمون های قطعات پلیمری دانشگاه فردوسی مشهد واقع می باشد.

۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ نمودار رفتار پخت آمیزه های لاستیکی EPDM در دمای ۱۶۵ درجه سلسیوس آورده شده است. با افزودن شتاب دهنده تیورام TMTD سرعت پخت افزایش داشته و زمان برشتگی کوتاه تر شده است. زمان پخت مناسب آمیزه ها در فرایند ولکانش ورق ۶ دقیقه و برای اورینگ ۸ دقیقه تعیین شد.



شکل ۱. نمودارهای رئومتری پخت آمیزه های لاستیکی EPDM

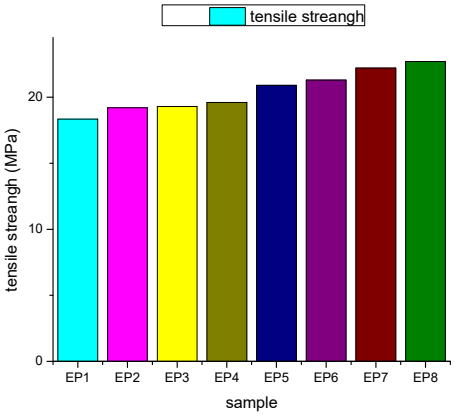
در جدول۳ خواص مکانیکی آمیزه های لاستیکی EPDM آورده شده است. با افزایش گوگرد از ۰/۵ به ۱ phr مشاهده می شود که سختی و استحکام کششی افزایش می یابد و ازدیاد طول و مقاومت پارگی با کاهش همراه است. این امر بدین مفهوم می باشد که با افزایش گوگرد، میزان اتصالات عرضی زیاد شده و خاصیت کشسانی شبکه لاستیکی کم می شود. افزایش مدول ۱۰۰٪ موجب بهبود مقاومت در برابر خستگی و تمرکز تنش می باشد.

جدول ۳ خواص مکانیکی آمیزه های ولکانیده EPDM

	EP1	EP2	EP3	EP4	EP5	EP6	EP7	EP8
سختی	69	73	73	67	69	68	70	68
مدول ۱۰۰٪ (MPa)	2.6	3.6	4.1	2.5	4.4	3.7	4.4	4.3

ازدیاد طول ٪	747	506	480	934	469	627	530	553
استحکام کششی (MPa)	18.3	19.2	19.3	19.6	20.9	21.3	22.2	22.7
مقاومت پارگی (kN.m)	68.7	46.5	42.2	62.5	44.3	51.5	49.5	59.8

در شکل ۲ نشان می دهد که با ثابت نگه داشتن مقدار گوگرد و تغییر در مقدار شتابا دهنده های CBS و به خصوص TMTD می توان خواص مکانیکی از جمله استحکام کششی و سختی را افزایش داد. با افزایش گوگرد در نمونه EP7 علیرغم مقدار شتابدهنده کمتر، به دلیل ایجاد پیوند های عرضی گوگردی بالاتر، افزایش استحکام کششی دور از انتظار نیست. همچنین در نمونه EP8، حضور همزمان دو عامل پخت گوگردی و DCP منجر به افزایش بیشتر اتصال عرضی بین زنجیرهای شبکه الاستومری می شود و استحکام کششی به بالاترین حد می رسد.



شکل۲ روند تغییر استحکام کششی در نمونه های لاستیکی EPDM

مطابق داده های جدول ۳، می توان دریافت که استحکام پارگی با سختی نمونه های ولکانیده رابطه عکس و با ازدیاد طول رابطه مستقیم دارد. این ارتباط مورد انتظار است و با نتایج دیگر محققین [۵] نیز مطابقت دارد. با تغییر میزان اتصالات عرضی با استفاده از اجزای سامانه پخت گوگردی، امکان کنترل خواص مکانیکی مقدور است.

در جدول ۴ نتایج آزمون RGD برای ۸ نمونه آمیزه لاستیکی در قالب تصویرهای برش خورده از سطح مقطع اورینگ های ولکانیده EPDM نشان داده شده است. در ملاحظه اول، با توجه به نزدیکی خواص مکانیکی برای کلیه آمیزه های EP1 تا EP8 ارزیابی نتایج چالش برانگیز است. با توجه به رتبه بندی به دست آمده، به نظر می رسد حضور همزمان دو نوع شتاب دهنده CBS و TMTD اهمیت دارد. در این راستا، مقایسه نتایج RGD بین نمونه های EP4 و EP6 حاکی از تاثیر حضور هر یک از شتاب دهنده ها قابل بحث و نظر می باشد. نسبت دو نوع شتاب دهنده CBS/TMTD به عنوان پارامتر موثر می تواند مطرح باشد و مقایسه رتبه ۴ در نمونه EP3 با رتبه ۲ در نمونه EP5 ناشی از تاثیرگزاری دو ماده مذکور بر ساختار شبکه عرضی و مقدار پیوندهای ایجاد شده است.

جدول۴. آسیب های قطعات اورینگ لاستیکی EPDM پس از انجام آزمون RGD

کد نمونه	بعد از تست RGD	رتبه RGD	نهایی

EP1				۴۴۳	۴
EP2				۳۴۳	۳
EP3				۲۱۳	۳
EP4				۱۲۴	۴
EP5				۱۱۲	۲
EP6				۱۱۲	۲
EP7				۱۲۱	۲
EP8				۱۱۲	۲

به نظر می رسد، عدم دستیابی به نمونه با مقاومت RGD بالا، به عبارتی رتبه بندی ۱ و یا حتی صفر، می تواند به نوع الاستومر، نوع و میزان پیوندهای گوگردی (پلی سولفید، دی سولفید و مونو سولفید) مرتبط شود که البته به تحقیق و بررسی بیشتر نیاز دارد. نتایج مقاومت RGD و تاثیر همزمان دو نوع سامانه پخت گوگردی- پروکسیدی، به عنوان یک امر محتمل در جهت کاهش آسیب دیدگی در برابر نفوذ و تخریب گاز می تواند مورد توجه قرار گیرد، شاهد این ادعا کاهش رتبه ۴ به ۲ در نمونه های EP1 به EP8 است. در حال حاضر، تحقیقات تیم پروژه بر روی این مساله متمرکز و در حال انجام است و نتایج در مقالات بعدی منتشر خواهد شد.

۴-نتیجه‌گیری

در تحقیق انجام شـده، تغییر خواص مکانیکی و مقاومت RGD آمیزه های لاسـتیکی بر پایه الاسـتومر EPDM در مقادیر مختلف گوگرد و شـتاب دهنده مورد بررسـی قرار گرفت. حضـور همزمان دو نوع شـتاب دهنده CBS و TMTD بر روی مقاومت RGD موثر ا ست که در مقایسه نتایج RGD بین نمونه های EP4 و EP6 قابل مشاهده می با شد. نسبت دو نوع شتاب دهنده CBS/TMTD به عنوان پارامتر موثر می تواند مطرح باشد و مقایسه رتبه ۴ در نمونه EP3 با رتبه ۲ در نمونه EP5 نا شی از تاثیرگزاری آنها بر ساختار شبکه عر ضی، نوع و مقدار پیوندهای عر ضی ا ست. تاثیر همزمان دو نوع سامانه پخت گوگردی- پروک سیدی، محتمل ا ست که در جهت کاهش آ سیب دیدگی در برابر نفوذ و تخریب گاز (کاهش رتبه ۴ به ۲ در نمونه های EP1 به EP8) مورد توجه قرار گیرد. در حال حاضـر، تحقیقات تیم پروژه بر روی این مسـاله متمرکز و در حال انجام می باشد که در آینده نزدیک نتایج بیشتری منتشر خواهد شد.

۵-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." *Journal of Applied Polymer Science* 122.5 (2011): 3172-3187.

[2] Salehi S. et al., "Performance verification of elastomer materials in corrosive gas and liquid conditions." *Polymer Testing* 75 (2019): 48-63.

[3] Koga, Atsushi, et al. "Evaluation on high-pressure hydrogen decompression failure of rubber O- ring using design of experiments." *International Journal of Automotive Engineering* 2.4 (2011): 123-129.

[4] Ahmed, Shawgi, et al. "Experimental investigation of elastomers in downhole seal elements: Implications for safety." *Polymer Testing* 76 (2019): 350-364.

[5] Mayasari, Hesty Eka, and Arum Yuniari. "Effect of vulcanization system and carbon black on mechanical and swelling properties of EPDM blends." *Majalah Kulit, Karet, dan Plastik* 32.1 (2016): 59-64.

[6] Dierkes, Wilma K., et al. "Designing of cradle-to-cradle loops for elastomer products." *Plastics, Rubber and Composites* 48.1 (2019): 3-13.

[7] Tan, Haisheng, and Avraam I. Isayev. "Comparative study of silica-, nanoclay-and carbon black-filled EPDM rubbers." *Journal of applied polymer science* 109.2 (2008): 767-774.

[8] Tu, Bryan, and Hoi Ling Cheng. "Alternative methodology for elastomeric seal RGD and aging testing validates long-term subsea seal performance and integrity." *Offshore Technology Conference*. OnePetro, 2016.

Effect of sulfur curing system on mechanical and rapid gas decompression resistance (RGD) of EPDM rubber compounds

Abstract

In the present study, EPDM-based rubber compounds have been prepared based on sulfur curing were prepared in three types of conventional (CV), semi-efficient (SEV) and efficinent curing (EV) systems. Mixing of compounds was performed in a two-roll mill equipment. Vulcanization operation was perfomred by a compression molding process at 165 °C, 100 bar pressure and curing time according to MDR rheometer data for about 6 minutes. Mechanical properties including hardness, tensile strength, elongation at break point and tear strength were measured. Also, the rapid gas decompression (RGD) resistance test was done with nitrogen gas under a temperature of 80 °C and 80 bar during 5 cycles for 7 full days. The results showed close mechanical properties in vulcanizates, however the use of two types of accelerators as CBS and TMTD and their value ratio my affect the RGD rating. In addition, the use of sulfur-peroxide hybrid cutrative could improve the RGD rating. This issue need more research in our future works.

Keywords: EPDM rubber, Sulfur curing, Mechanical properties, RGD resistance.