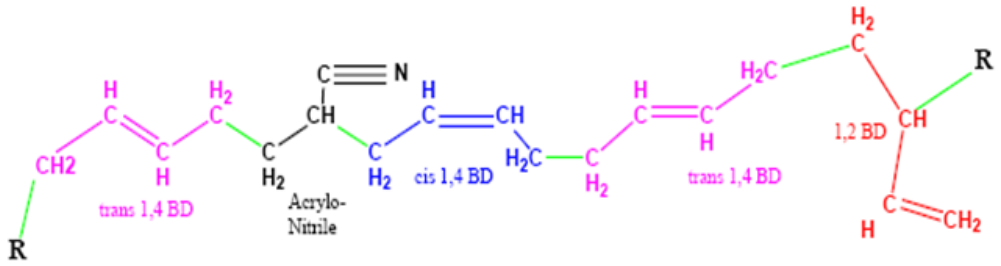
الجمهورية العربية السورية
المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا
قسم الفيزياء التطبيقية
ماجستير علوم وهندسة المواد

HIAST

دراسة وتطوير تراكيب مطاطية من النتريل- بوتاديين (NBR) Rubber

رسالة أُعدت لنيل درجة الماجستير في علوم وهندسة المواد
اختصاص البوليميرات والمواد المركبة



إعداد: نور الدين بوادقجي
بإشراف: د.رفيع جبره

1438هـ - 2017 م

إهداء

إلى رمز الحب وبلسم الشفاء....

إلى القلب الناصع بالبياض....

والدتي الحبيبة حفظها الله

إلى من كلت أنامله ليقدم لنا لحظة سعادة.....

والدي رحمه الله

إلى القلوب الطاهرة الرقيقة.....

أخي وأختي

كلمة شكر.....

أتقدم بجزيل الشكر والعرفان إلى من سُعدت بالتتلمذ على يديه الأستاذ الدكتور رفيع جبره الذي أشرف على هذه الرسالة ومنحني من فكره الرشيد ورأيه السديد وبذل من جهده الكثير مما كان له أكبر الأثر في إخراج هذه الرسالة إلى حيز النور.

كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من الدكتور فواز الديري والدكتور تمام درويش على ما بذلوه من جهد في مراجعة البحث علمياً ولغوياً لإظهاره في أحسن صورة.

وأيضاً أتقدم بالشكر إلى الكادر التدريسي والعاملين في المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا وأخص بالذكر قسم الفيزياء.

وأخيراً أتوجه بكل مشاعر الحب والعرفان لكل من ساعدني وقدم لي العون في إنجاز هذه الدراسة.

المحتويات

فهرس الأشكال

فهرس الجداول

الملخص.

يهدف العمل إلى تحضير خلطات مختلفة من مطاط نتريل- بوتاديين (NBR) طراز Krynac 3370F مع نسب مختلفة من ثلاث مواد مقوية لاعضوية: تقليدية، هباب الفحم N330، وجديدة نانومترية، هباب السيليكا aerosil 200، وميكروية الطف البركاني (السكوريا) وتوصيف خصائصها الميكانيكية. في صياغة هذه المزائج، ثُبتّت جميع الإضافات فيها (منشطات التفاعل، المسرعات، الملدنات، عوامل الفلكنة، مضادات الأكسدة) وفق النسب المُثلى المعمول بها وجرى تغيير نسبة المواد المالئة المقوية بين 10 و100 جزء في المئة. تناولت الدراسة أولاً، تحديد الشروط العملية المناسبة لتحضير الخلطات المطاطية وتشكيل عينات الإختبارات الميكانيكية، كما تناولت ثانياً، دراسة تأثير طبيعة ونسبة المواد المالئة المقوية على الخصائص الميكانيكية للمطاط المفلكن (مقاومة الشد، التشوه النسبي، معامل يونغ عند نسبة تشوه 100% و300%، طاقة الكسر، القساوة Shore A)وفق المواصفتين ASTM D412 و DIN 53505. خلُصت الدراسة إلى إمكانية تغيير نسبة المواد المالئة المقوية في مطاط NBR Krynac 3370F ضمن مجال واسع مما يسمح بتغيير الخواص الميكانيكية وتحسينها وفقاً لمتطلبات التطبيقات المختلفة. وسمحت الدراسة أيضاً بمقارنة تأثير المواد المالئة المقوية على شروط وعمليات تحضير مزائج مطاط NBR Krynac 3370F وعلى الخصائص الميكانيكية للخلطات المطاطية الناتجة.

الفصل الأول

مراجعة نظرية

الفصل الأول
مراجعة نظرية

1- مقدمة.

تشير كلمة المواد المطاطية إلى مجموعة البوليمرات التي تبدي سلوكا مطاطياً أو مرناً وتشمل المطاط الطبيعي والمطاط الصنعي. تُعرّف الجمعية الأميركية لاختبار المواد (ASTM) المطاط وفقا لـ (ASTM D1566-66T) بأنه مادة جزيئية عيانية تعود بسرعة إلى أبعادها الإبتدائية وشكلها الأصلي -بعد خضوعها لتشويه كبير بواسطة إجهاد ضعيف -عند إزالة الإجهاد. تستطيل المواد المطاطية بمقدار كبير يتراوح بين (200%) إلى (900%) من طولها الأصلي عند درجة حرارة الغرفة ثم تعود إلى حالتها الأصلية عند تحرير إجهاد الشد. يأتي المطاط الطبيعي -المعروف باسم مطاط هيفيا (Hevea Rubber) -من شجرة المطاط هيفيا برازيليانسيس. وقد جلب كولومبس هذه المادة الوثابة عند عودته إلى أوروبا، ولكن 300 سنة تقريباً مرت قبل أن تلفت الأنظار بشكل جدّي. نجمت تسمية المطاط بالانكليزية (ممحاة بالحك rubber) عن مقدرة المادة على محو علامات الرصاص عن الورق بواسطة الحك. وتنتشر اليوم مزارع المطاط في جنوب شرقي آسيا (تايلند، ماليزيا، سريلانكا، فييتنام، وكمبوديا...) وفي بعض الدول الاستوائية في إفريقيا (نيجيريا وليبيريا)، كما يجري التوسع بزراعته في موطنه الأصلي أمريكا الجنوبية. أما المطاط الصناعي فهو مركب هيدروكربوني مصدره الأساسي هو البترول. ولم تتطور فعلياً معالجة المطاط الصناعي نحو طريقة مناسبة تسمح بإنتاج مقادير كبيرة منه إلا عند بداية الحرب العالمية الثانية، وذلك عندما قُطعت طرق إمداد الولايات المتحدة بالمطاط من الهند فكان عليها استخدام كميات كبيرة من المطاط الصناعي.

يمكن تقسية (فلكنة) المطاط الطبيعي بإضافة الكبريت إليه وبتسخينه لتحسين مرونته واستطالته ومقاومته ولحمايته من التقادم. كما يمكن استخدام هباب الفحم كمادة مضافة إلى المطاط لتحسين مقاومته ولاسيما حين استخدامه في صناعة عجلات السيارات. وتقوي عملية التقسية الروابط بين السلاسل مما يزيد في القوة المطاطية أو المرونة وجعل المطاط أقسى وأقل قابلية للامتطاط.

عند تعريض المطاط لدرجة حرارة منخفضة دون الدرجة الحدية فإن أجزاء السلاسل تتجمد إلى حد ما وتأخذ شكلاً ثابتاً هندسياً، ويفقد المطاط على نحو مفاجئ خاصية المرونة. وإذا ما تعرض المطاط لدرجات حرارة منخفضة جداً فإنه يصبح هشاً ويتكسر إلى قطع (فتات) عند تعرضه للطرق، وقد أسهم تأثير الانخفاض الشديد وغير الاعتيادي في درجة الحرارة في الحلقات المطاطية الداخلة في بناء المركبة الفضائية تشالنجر (Challenger) في حدوث الكارثة التي أدت إلى سقوطها.

2-الإنتاج العالمي من المطاط.

يعطي الجدول رقم (1) تطور إنتاج المطاط عالمياً خلال القرن العشرين [1].

جدول رقم (1): تطور إنتاج المطاط عالمياً خلال القرن العشرين.

العام	المطاط الطبيعي (طن متري)	المطاط الصناعي (طن متري)
1900	**45000**	–
1910	**98,000**	–
1920	**348,000**	–
1930	**838,000**	–
1940	**1,440,000**	**43,000**
1950	**1,890,000**	**583,000**
1960	**2,035,000**	**2,021,000**
1970	**3,103,000**	**5,893,000**
1975	**3,315,000**	**8,855,000**
1980	**3,850,000**	**8,690,000**
1984	**4,250,000**	**8,950,000**
1990	**4,925,000**	**9,885,000**
2000	**5,700,000**	**9,000,000**

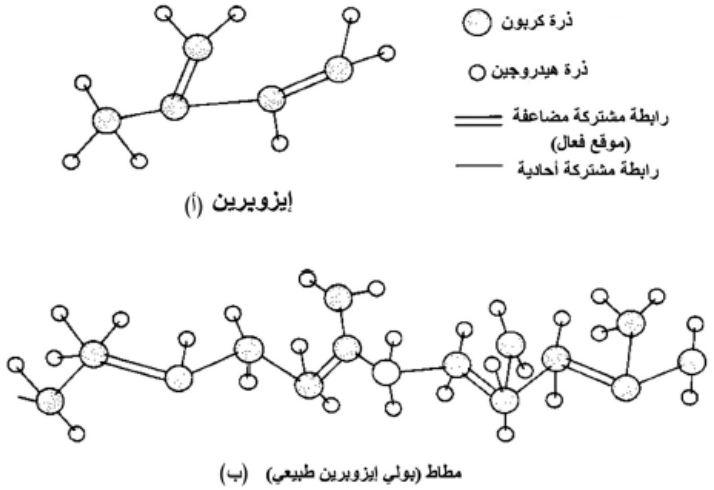
3- السمات العامة للحالة المطاطية.

- الوزن الجزيئي الوسطي للمطاط 350000 g/mole أي حوالي 5150 وحدة إيزوبرين، طول الرابطة C–C بحدود $1A^o$ ← طول وحدة الإيزوبرين بحدود $4A^o$ ← طول السلسلة A^o 20000 أي حوالي μ 2،
- استطالة كبيرة جداً تصل إلى (1000%)،
- تشوه آني عكوس،
- رجوعية مع حلقة بطاء،
- درجة حرارة استعمال أكبر من درجة حرارة الانتقال الزجاجي (Tg)،
- درجة Tg منخفضة،
- بنية زجاجية، أي أنه لا يتبلور بشكل طبيعي،
- قوى التبادل والتفاعل الفيزيائي بين السلاسل ضعيفة،
- وجود روابط تصالبية بين السلاسل،
- التسخين بفعل إجهاد سريع وكظوم.

4- المطاط الطبيعي.

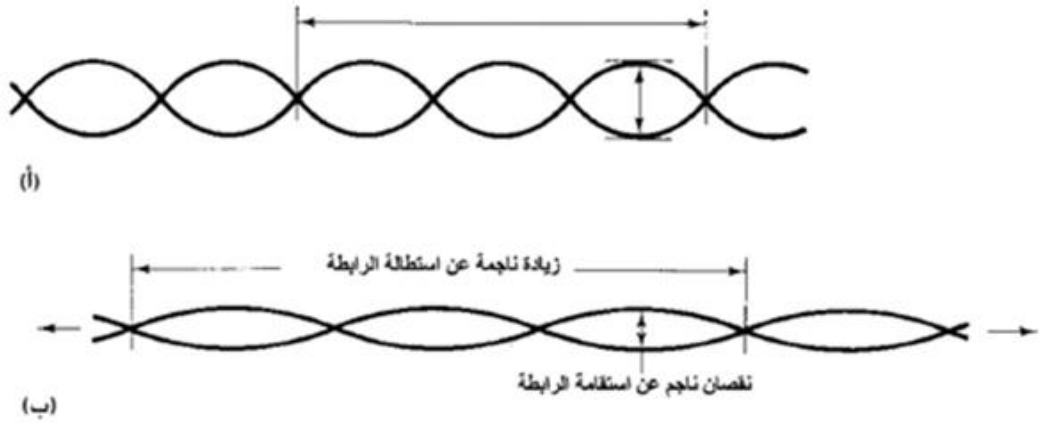
يتفوق المطاط الطبيعي على المطاط أو الكاوتشوك الصنعي بمواصفات عدة، أهمها امتلاك المطاط الطبيعي مرونة وقابلية التصاق عاليتين ومقاومة عالية لإجهادات الشد، لذلك يستخدم في صناعة الإطارات والعجلات العالية الجودة، وفي الزلاجات على الجليد والثلج. كما يقاوم القطع والثقب، ويستخدم مخدات إخماد بين مساند الجسور ومجازاتها، وكذلك بين عربات النقل الثقيلة المقطورة بالقطارات، وهو عازل وغير نفوذ للماء، ويمكن أن يستخدم عازلاً للعوامل المرضية مثل فيروس نقص المناعة(HIV) ، وفي صناعة القفازات المستخدمة في الفحوص الطبية والعمليات الجراحية [2].

يبين الشكل رقم (1) الوحدة البنيوية المتكررة للإيزوبرين، وسلسلة مطاط الإيزوبرين.



الشكل رقم (1): جزيئات الإيزوبرين

يُعرف المطاط الطبيعي –ويكون على شكل راتنج سائل يفرزه اللحاء الداخلي لشجرة الهيفيا برازيليانسيس –باسم اللاتكس وهو يتألف من جزيئات إيزوبرين (مستحلب مائي للإيزوبرين) حسب الشكل رقم (1) حيث يتشكل البولي إيزوبرين أو المطاط عبر بلمرة طبيعية تحدث في الشجرة. يجفف اللاتكس السائل ليغدو مادة بلاستيكية ذات تلدن حراري، أما البنية، فهي كتلة لا بلورية عديمة الشكل من سلاسل حلزونية وملتوية ذات حركة محرضة بالحرارة. ينكمش المطاط بدلا من إن يتمدد عندما يسخن لأن الاهتياج الحراري يسبب تشابك السلاسل وتوقف حركتها. تؤمن هذه البنية رجوعية المطاط ومقدرته على استعادة شكله عند ضغطه أو استطالته. الشكل رقم (2) أو ب [2].



الشكل رقم (2): آثار الشد في الرابطة (أ) غياب الحمولة، (ب) حمولة شد

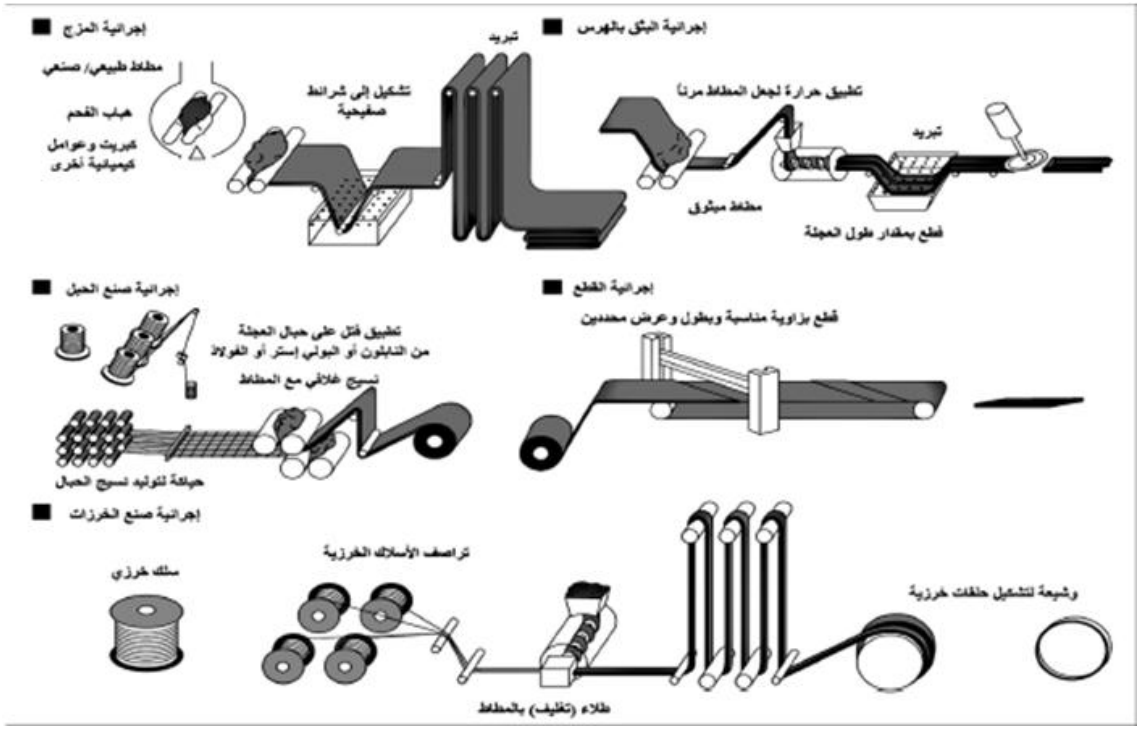
تتغير بنية المطاط عند تطبيق حمولة شد إذ أن السلاسل تستطيل وتستقيم بسبب استطالة الرابطة، ويحدث التبلور بدرجات مختلفة اعتماداً على مقدار الإجهاد. ومع تزايد التبلور، تغدو قيم المقاومة والمتانة والقساوة أكبر. إن التغيرات البنيوية في المطاط تجعله مناسباً لصنع العجلات لأن جزء العجلة الخاضع لإجهاد عالٍ يكون بلورياً، مما يوفر للسيارة التي يحملها السند والدعم الضروريين بينما تحافظ في الوقت نفسه أقسام العجلة غير الخاضعة لإجهاد عالٍ على رجوعيتها وتمتص الصدمات الناجمة عن النتوءات في الطريق. وكأمثلة على منتجات أخرى تستفيد من هذه الطبيعة المتينة واللينة للمطاط أحذية رياضتي التنس والجري وغيرها من الرياضات وكرات الغولف أيضاً، حيث تختلف فيما بينها بالكثافة والجساءة نظراً لاختلاف مقادير مزج مكونات الخلطة المطاطية.

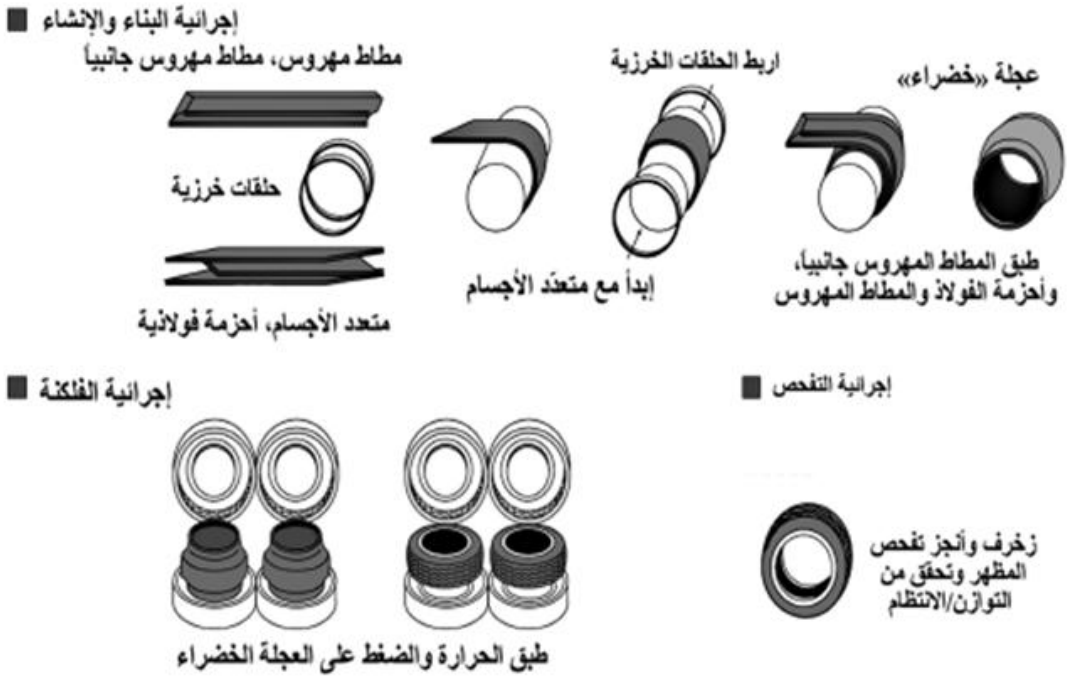
تكمن المشاكل مع المطاط الطبيعي في أنه ليّن جداً وفي تفاعلية روابطة المزدوجة العديدة، مما يتسبب بالأكسدة السريعة والتقادم مع الزمن. علاوة على ذلك، تؤدي لدونة المطاط الطبيعي إلى عدم رجوعيته التامة عند تعرضه لإجهاد عالٍ. اكتشف Charles Goodyear عام 1839 أنه من الممكن زيادة قساوة المطاط الطبيعي وتحسين مقاومته للأكسدة وللتفاعل مع المواد الكيميائية الأخرى وذلك من خلال إضافة الكبريت له.

يؤدي الكبريت إلى مايسمى فلكنة (vulcanization) المطاط أي تحويله من بوليمير تلدن حراري إلى بوليمير تصلب حراري. ويتم هذا الأمر عبر وصل سلاسل المطاط الجزيئية ببعضها البعض عند أماكن روابطه المضاعفة، وعندما يصبح (5%) من أزواج السلاسل تقريباً متصالبة الروابط، يصبح المطاط ليناً ورجوعاً وتزيد قساوته، أي، كلما زادت كمية الكبريت المضاف، أصبح المطاط المفلكن أكثر جساءة. ويؤدي فلكنة الخلطة الحاوية على ثلث حجمها من الكبريت والثلثين من المطاط إلى مايسمى الإبونيت أو المطاط الصلد. ويمكن استخدام فوق الأكاسيد وعوامل أخرى مثل التلوريوم والسيلينيوم بدلا من الكبريت لكن سعرها أعلى من الكبريت، وتحتاج فلكنة المطاط بالكبريت وحده إلى عدة ساعات وإلى درجات حرارة حوالي (145) درجة مئوية. ولكن، عند إضافة مسرعات ومنشطات إلى المزيج المطاطي، تحدث الفلكنة خلال دقائق. يُظهر المطاط الطبيعي المفلكن قيماً ممتازة لمقاومة الانعطاف أو قابلية التشوه ولمقاومة الشد والاهتراء ولكنه يتعرض للهجوم من قبل زيوت النفط والشحوم والغازولين ويمتلك خصائص هندسية إجمالية تتفوق على مثيلاتها في المواد الصنعية مع الأخذ بعين الاعتبار الميزات الخاصة المطلوبة والسعر وقابلية المعالجة [2].

9- خطوات إنتاج العجلة (شركة بريد جستون فايرستون).

يُبيّن الشكل رقم (3) الخطوات المتبعة أثناء عملية إنتاج عجلة السيارة الحديثة. يستعمل الضغط والحرارة في مرحلة المعالجة الأخيرة لإعطاء الشكل النهائي للعجلة، ثم يفلكن المطاط الموجود في حالة تصلب حراري أثناء التشكيل. يحدث في المرحلة الابتدائية مزج المطاط الطبيعي والصنعي بهباب الفحم وبالكبريت وبمضافات أخرى [2].





الشكل رقم (3): مراحل تصنيع العجلة المطاطية.

10- المطاط الصنعي.

يمتلك المطاط الطبيعي مقاومة ضعيفة ضد التقادم إذ تتم مهاجمته من قبل الضوء فوق البنفسجي والأوكسجين والحرارة، لأنه لا يزال يحوي العديد من المواقع التفاعلية، بسبب هذه النقائض ونظرا لان شجرة المطاط لا تنمو إلا في بيئات خاصة تتعرض لتأثيرات القرارات السياسية للدول، أدى البحث عن بديل إلى ابتكار أنواع عديدة من المطاط الصنعي.

في الفترة مابين الحرب العالمية الأولى والثانية، بدأ انتشار إنتاج المطاط الصناعي في ألمانيا والولايات المتحدة الأمريكية، وقد أُنتج خلال هذه الفترة مطاط الثيكول (Thiokol) ومطاط النيوبرين (Neoprene). وخلال الحرب العالمية الثانية، قامت كل من ألمانيا وروسيا وأميريكا بجهود كبيرة لإنتاج مطاط صناعي حتى يمكن الاستغناء عن المطاط الطبيعي المستورد. وكان من نتائج هذه الجهود، اكتشاف مطاط ستايرن_ بوتاديين (SBR). وارتفع إنتاج هذا المطاط من صفر عام 1941 إلى 10.700 كغ عام 1945. وقد ازداد عدد المواد المطاطية ذات الأغراض الخاصة. كما حملت التحسينات في المواد المطاطية الصنعية معها أيضا تحسينات في المواد اللاصقة والمالئة من أجل المطاط الطبيعي (NR) [2].

10-1- أنواع المطاط الصنعي.

يوجد طيف واسع جداً من أنواع المطاط الصناعي، ومن هذه الأنواع:

- بولي إيزوبرين مطابق تماماً للطبيعي فيما عدا أنه يظهر مقدرة أكبر على الامتطاط ولا يتبلور أثناء السحب والتبريد وخواصه الميكانيكية ضعيفة،
- مطاط الستيرين- بوتادين (SBR) وخواصه قريبة من خواص المطاط الطبيعي، إلا أن درجة انتفاخه في الزيوت المعدنية وقدرة امتصاصه للماء تكون أقل من المطاط الطبيعي، كما يتمتع بمقاومة عالية للتقادم ويحافظ على مرونته في درجات الحرارة المنخفضة، لكنه ضعيف المرونة ولا يملك خاصة الالتصاق،
- المطاط السيليكوني، ومن أهم مميزاته انه يتحمل درجات الحرارة العالية جداً والمنخفضة جداً فهو يتحمل حرارة أكثر من 300 درجة مئوية ودرجة حرارة منخفضة حتى 150- درجة مئوية. يظهر مقاومة عالية للأوزون والظروف الجوية بصفة عامة وعازلية كهربائية جيدة ومقاومة اللهب (anti flame). لكن مقاومته للأحماض والقلويات ضعيفة وخواصه الميكانيكية ضعيفة وخصوصا مقاومة الشد،
- المطاط النتريلي أو البونا N (NBR): ذو مقاومة عالية لتأثيرات البترول والشحم والزيت والشمع والمذيبات الضارة ويتحمل حرارة حتى 125 درجة مئوية،
- المطاط البوتيلي ومطاط الكلوروبرن ومطاط البولي يوريتان ومطاط الإتيلين-بروبلين والمطاط الفلوري.

من **الناحية الكيميائية**، هناك طائفتان رئيسيتان من المطاط الصناعي:

- مطاط صناعي ناتج عن مونومير واحد مثل المطاط البوتيلي (BR) والمطاط السيليكوني،
- المطاط الصناعي المؤلف من أكثر من مونومير في تركيبه وخاصة البوتاديين ويندرج تحت طائفة البوليميرات المشتركة، الأمر الذي يعطي تنوعاً كبيراً في خواص المطاط وسلوكه (SBR ، NBR ، CR ، EPDM).

يعطي الجدول رقم (2) تصنيف أنواع المطاط الصناعي الشائعة وفق النظام العالمي ASTM [3].

جدول رقم (2): تصنيف أنواع المطاط الصناعي الشائعة وفق النظام العالمي (ASTM).

ASTM designation	Common name	Chemical composition
NR	Natural rubber	*cis*-Polyisoprene
IR	Synthetic rubber	*cis*-Polyisoprene
BR	Butadiene rubber	*cis*-Polybutadiene
SBR	SBR	Poly (butadiene-styrene)
IIR	Butyl rubber	Poly (isobutylene-isoprene)
CIIR	Chlorobutyl rubber	Chlorinated poly (isobutylene-isoprene)
BIIR	Bromobutyl rubber	Brominated poly (isobutylene-isoprene)
EPM	EP rubber	Poly (ethylene-propylene)
EPDM	EPDM rubber	Poly (ethylene-propylene-diene)
CSM	Hypalon	Chloro-sulfonyl-polyethylene
CR	Neoprene	Poly chloroprene
NBR	Nitrile rubber	Poly (butadiene-acrylonitrile)
HNBR	Hydrogenated nitrile rubber	Hydrogenated poly (butadiene-acrylonitrile)
ACM	Polyacrylate	Poly ethylacrylate
ANM	Polyacrylate	Poly (ethylacrylate-acrylonitrile)
T	Polysulfide	Polysulfides
FKM	Fluoroelastomer	Poly fluoro compounds
FVMQ	Fluorosilicone	Fluoro-vinyl polysiloxane
MQ	Silicone rubber	Poly (dimethylsiloxane)
VMQ	Silicone rubber	Poly (methylphenyl-siloxane)
PMQ	Silicone rubber	Poly (oxydimethyl silylene)
PVMQ	Silicone rubber	Poly (polyoxymethylphenyl-silylene)
AU	Urethane	Polyester urethane
EU	Urethane	Polyether urethane
GPO	Polyether	Poly (propylene oxide-allyl glycidyl ether)
CO	Epichlorohydrin homopolymer	Polyepichlorohydrin
ECO	Epichlorohydrin copolymer	Poly (epichlorohydrin-ethylene oxide)

ويعطي الجدول رقم (3) الخصائص العامة لبعض أنواع المطاط[3].

جدول رقم (3): الخصائص العامة لبعض أنواع المطاط.

ASTM designation	NR	BR	SBR	IIR CIIR	EPM EPDM	CSM	CR	NBR	HNBR	ACM ANM
Durometer range	30–90	40–90	40–80	40–90	40–90	45–100	30–95	40–95	35–95	40–90
Tensile max, psi	4500	3000	3500	3000	2500	4000	4000	4000	4500	2500
Elongation max., %	650	650	600	850	600	500	600	650	650	450
Compression set	A	B	B	B	B-A	C-B	B	B	B-A	B
Creep	A	B	B	B	C-B	C	B	B	B	C
Resilience	High	High	Med.	Low	Med.	Low	High	Med.-Low	Med.	Med.
Abrasion resistance	A	A	A	C	B	A	A	A	A	C-B
Tear resistance	A	B	C	B	C	B	B	B	B	D-C
Heat aging at 212°F	C-B	C	B	A	B-A	B-A	B	B	A	A
T_g, °C	–73	–102	–62	–73	–65	–17	–43	–26	–32	–24, –54
Weather resistance	D-B	D	D	A	A	A	B	D	A	A
Oxidation resistance	B	B	C	A	A	A	A	B	A	A
Ozone resistance	NR-C	NR	NR	A	A	A	A	C	A	B
Solvent resistance										
Water	A	A	B-A	A	A	B	B	B-A	A	D
Ketones	B	B	B	A	B-A	B	C	D	D	D
Chlorohydrocarbons	NR	NR	NR	NR	NR	D	D	C	C	B
Kerosene	NR	NR	NR	NR	NR	B	B	A	A	A
Benzol	NR	NR	NR	NR	NR	C-D	C-D	B	B	C-B
Alcohols	B-A	B	B	B-A	B-A	A	A	C-B	C-B	D
Water glycol	B-A	B-A	B	B-A	A	B	B	B	A	C-B
Lubricating oils	NR	NR	NR	NR	NR	A-B	B-C	A	A	A

A = excellent, B = good, C = fair, D = use with caution, NR = not recommended

الفصل الثاني

مطاط النتريل ـــ بوتاديين

(NBR)

الفصل الثاني
مطاط النتريل–بوتاديين (NBR)

1– مطاط نتريل – بوتاديين (NBR).

1–1– الميزات والتطبيقات.

أكريلونتريل بوتاديين (NBR)، ويُسمّى أيضاً مطاط النتريل. كان أول ظهور له في ألمانيا عام 1930 وعُرف تجارياً عام 1934 وكان اسمه آنذاك (بونا–N) ثم بيربونان. بلغ إنتاجه عام 1962 حوالي (167000) طن متري وأصبح عام 2001 حوالي (480000) طن متري [4].

يعتبر هذا المطاط رافعة العمل في الصناعة، كصناعة المنتجات المطاطية للعربات والسيارات. وهو من عائلة البوليميرات المشتركة غير المشبعة من الأكريل نتريل والبوتاديين، وباختيار المطاط بنسبة أكريل نتريل ملائمة، يتحقق التوازن بين ميزات المطاط الأخرى. يمكن استعمال مطاط النتريل ضمن المجال الحراري 40– إلى 125+ درجة مئوية [5].

ميزات مطاط النتريل.

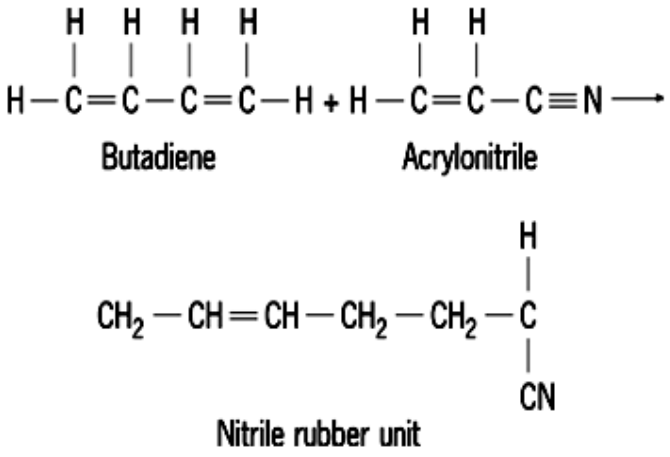
مجال القساوة (20–95 shore A) – مقاومة الشد (1.5–25 MPa) – الاستطالة (350–650%)– مقاومة الاحتكاك والاهتراء جيدة إلى ممتازة– الانضغاطية جيدة إلى ممتازة – مقاومة التمزق جيدة إلى ممتازة – مقاومة الحموض الممدة جيدة – مقاومة الزيوت والشحوم جيدة إلى ممتازة – مقاومة المّحلات جيدة إلى ممتازة – مقاومة اللهب ضعيفة – مقاومة العوامل الجوية متوسطة إلى جيدة – مقاومة الماء جيدة إلى ممتازة [6].

استخدامات مطاط النتريل.

يمكن أن يستخدم في التطبيقات التي تحتاج مقاومة عالية للزيوت والوقود والكيماويات مثل مجال السيارات والعربات وأنابيب نقل النفط وفي الملاحة والتطبيقات المائية. أما صناعياً، فيُستخدم كأغلفة للأسطوانات وأنابيب الهيدروليك وحوامل السير النقال ومانعات التسرب لأنابيب المياه والبترول.

1–2– كيمياء مطاط النتريل (NBR) وطرائق التصنيع.

يعّرف المطاط النتريلي بأنه بوليمير مشترك من الدائين والنتريل غير المشبع. أما اليوم، فإن النسبة الأكبر منه تُنتج كبوليمير مشترك من الأكريل نتريل والبوتاديين. يعطي الشكل رقم (4) الوحدة البنيوية المتكررة في مطاط النتريل.

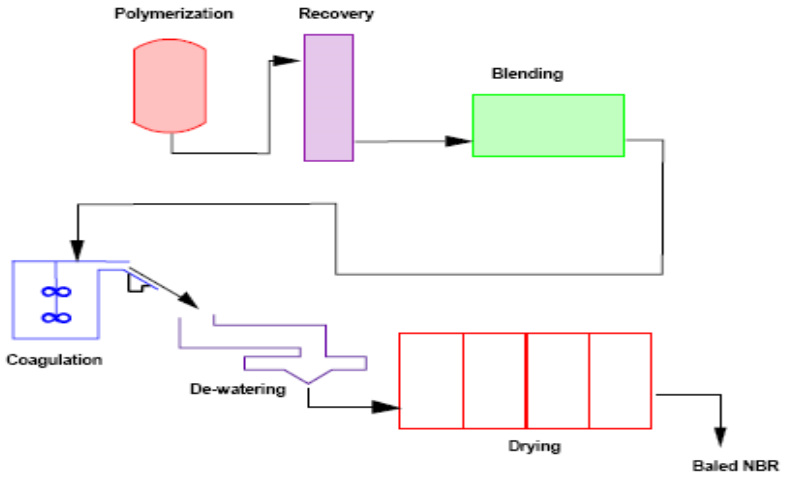


الشكل رقم (4): الوحدة البنيوية المتكررة في مطاط النتريل.

يتم إنتاج لمطاط النتريل بطريقة البلمرة الاستحلابية، حيث يتم وضع الماء وعامل الاستحلاب (الصابون) والمونوميرات (بوتاديين–أكريل نتريل) وعامل تنشيط لتوليد الجذور الحرة وإضافات أخرى في مفاعلات البلمرة. وتعطي عملية البلمرة الاستحلابية البوليمير الذي يكون على شكل مستحلب يتجمد (يتخثر) باستخدام مواد متنوعة مثل كلوريد الكالسيوم وسلفات الأمونيوم ليصبح مطاطاً على شكل قطع صغيرة تجفف وتضغط على شكل بالات أو تُعبأ على شكل قطع صغيرة لمنتجات خاصة.

يعطي اختلاف درجة حرارة البلمرة عند إنتاج مطاط النتريل (NBR) أنواعاً معينة منه (بارد أو ساخن)، وعند تغير نسب الأكريل نتريل والبوتاديين، تتغير المقاومة النوعية للمطاط تجاه الوقود والزيوت. وبشكل خاص، يمكن أن تحوي بوليميرات (NBR) مونومیراً ثالثاً مثل ثنائي فنيل بنزن وحمض ميتاكريليك. ويوجد بعض أنواع من الـ(NBR) تكون متحدة بالهيدروجين مما يخفض من الفعالية الكيميائية لسلاسل البوليمير ويحسن من المقاومة الحرارية. وبالتالي فإن أي تعديل في بنية مطاط النتريل، يساهم في إعطاء خواص وميزات مختلفة [5].

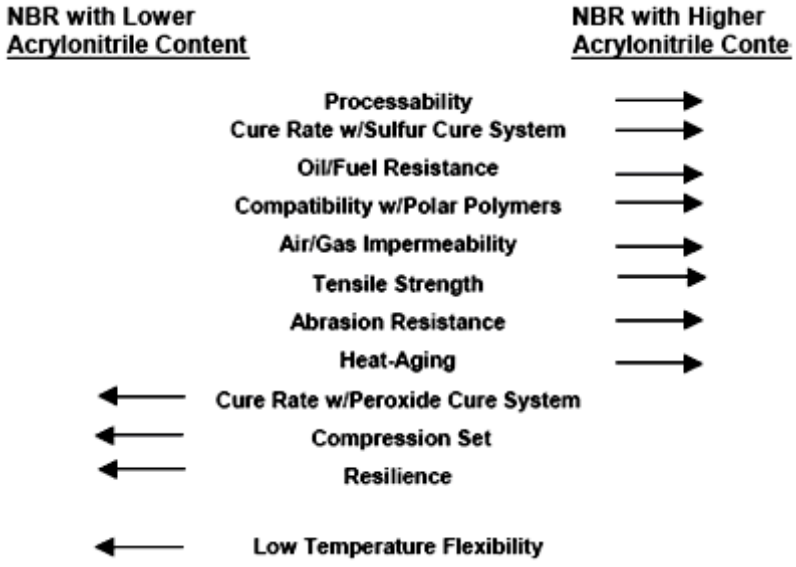
يوضح الشكل رقم (5) مخطط تصنيع مطاط النتريل (NBR).



الشكل رقم (5): تصنيع مطاط النتريل NBR.

1-3- محتوى الأكريل نتريل (ACN).

يعتبر محتوى الأكريل نتريل واحداً من معيارين أساسيين في توصيف كل نوع من مطاط النتريل (NBR)، كما أنه يعطي خواص القطبية للمطاط ويحدد كذلك العديد من الميزات الرئيسية، حيث أن النسب العالية من الأكريل نتريل تحسن من مقاومة الزيوت والشحوم والنفط والمُحلات وتزيد درجة الانتقال الزجاجي وأيضاً مقاومة الاهتراء. ويوضح الشكل رقم (6) علاقة نسبة (ACN) مع خواص مطاط الـ (NBR) [5].



الشكل رقم (6): علاقة نسبة (ACN) مع خواص مطاط (NBR).

1-4- اللزوجة (Mooney) ومحتوى الهلام.

تعتبر اللزوجة Mooney معياراً آخر لتوصيف مطاط النتريل (NBR)، ويعطينا تقرير اختبار اللزوجة فكرة عن عشوائية الوحدات والتجمعات الهندسية والتركيب الكيميائي للبوليمير وذلك تحت شروط محددة بدقة وباستخدام أجهزة خاصة تعتمد على سرعة قص ثابتة مثل جهاز RPA2000. تتعلق اللزوجة بكيفية تصنيع هذا البوليمير، فالمواد التي لها لزوجة منخفضة poise (30-50)، تستخدم للتشكيل بالحقن، بينما تلك الأعلى لزوجةpoise (60-80)، تستخدم للتشكيل بالبثق والكبس [5]. يوضح الجدول رقم (4) تأثير نسبة الأكريل نتريل واللزوجة على خواص مطاط النتريل (NBR) [7].

جدول رقم (4): تأثير نسبة الأكريل نتريل واللزوجة على خواص مطاط النتريل (NBR).

PROPERTY	UNITS	VALUES						
	ACN %	40	33	33	33	33	27	20
	Polymer Mooney	60	30	50	70	85	50	40
Tensile strength	MPa	17.9	15.8	16.0	17.6	19.5	14.2	13.4
Ultimate elongation	%	466	478	433	357	439	334	387
Modulus, 100%	MPa	3.6	3.1	3.2	3.9	3.5	3.7	2.9
Modulus, 200%	MPa	8.6	7.0	7.7	9.5	8.9	8.5	7.0
Modulus, 300%	MPa	13.0	10.5	11.7	14.8	14.1	12.8	10.5
Hardness	Shore A values	68	67	66	67	66	67	64

يكون عادة محتوى الهلام ضمن المجال (0–80%) والنوع الحاوي على الهلام يؤثر أيضاً على الخواص، فالهلام الدائم أو المتصالب في البوليمير ينتج عنه عادة مقاومة شد واستطالة ومقاومة احتكاك أقل، لكن عند استخدام الاسطوانات وآلات البثق في التصنيع، يعطي الهلام انكماشاً أقل وهي ميزة مفيدة. أما الهلام غير الثابت أو المؤقت، فهو يخرج أثناء تشكيل الخلطة فيزيد من مقاومة الشد ويقلل من سرعة تبريد المطاط غير المعالج ويولد عيوباً في عملية القولبة [5].

1-5- بعض أنواع مطاط النتريل (NBR).

1-5-1- مطاط NBR البارد(حسب درجة حرارة البلمرة).

يمتد هذا النوع على مجموعة واسعة من التركيبات ومحتوى نتريل يتراوح بين (15 إلى 51%) وقيم لزوجة مرتفعة جداً بحدود 110 poise، ويصنّع مع طيفٍ واسعٍ من عوامل الاستحلاب ومخثرات ومثبتات ومعدلات وزن جزيئي ومركبات كيميائية. ويمكن إضافة مونوميرات ثالثة لسلسة البوليمير الرئيسية لإعطاء أداء أفضل. وتتم البلمرة عند مجال حراري من 5 إلى 15 درجة مئوية، ويعطي هذا الانخفاض بالحرارة سلاسل بوليميرية خطية أكثر. وتعرف هذه البلمرة عالمياً بالمستمرة أو شبه المستمرة.

1-5- 2- مطاط NBR الساخن.

يتبلمر هذا النوع عند مجال حراري من 30 إلى 40 درجة مئوية، وتعطي هذه العملية تفرعات أكثر ضمن سلاسل البوليمير وينجم عنها خشونة سطحية وارتباطاً جيداً في تطبيقات اللواصق. كما يعطي هذا التشابك البنيوي لهذا النوع تحسناً ملحوظاً في مقاومة التمزق مقارنة مع نظيره البارد. وتتمتع هذه البوليميرات بمقاومة للانسياب مما يجعلها مرشحة ممتازة للقولبة بالضغط والتطبيقات التي يكون فيها الاحتفاظ بالشكل أمراً مهماً (كالبثق مثلاً).

1-5- 3- مطاط (NBR) الساخن المتصالب.

هو نوع من البوليميرات المتفرعة مع وجود تصالب أيضاً عن طريق إضافة مونومير ثلاثي الوظيفة، تستخدم هذه المنتجات عادة في أجزاء من القوالب لإعطاء قوة سكب كافية أو للضغط كما لها استخدام آخر هو توفير استقرار الأبعاد والحفاظ على الشكل في المنتجات المصنعة بطريقة البثق أو السحب، وتعطي مقاومة للصدم ومرونة جيدة عند تعديلها بالبولي فنيل كلوريد (PVC).

1-5- 4- مطاط النتريل الكربوكسيلي (XNBR).

في هذا النوع، تتم إضافة مجموعات كربوكسيلية إلى السلسلة الرئيسية للبوليمير مما يغير بشكل كبير من خواص المعالجة والتشكيل. وهذا ما يزيد من مقاومة الشد وعامل يونغ ومقاومة التمزق والاحتكاك، أما التأثير السلبي فهو نقصان الانضغاطية ومقاومة الماء واللدونة وبعض الخواص الحرارية.

1-5-5- مطاط (NBR) مع مضاد أكسدة.

يتوفر مطاط النتريل (NBR) مع مضاد أكسدة متبلمر مع سلسلة البوليمير، والغاية منه توفير حماية إضافية للمطاط أثناء الخدمة لفترات طويلة في السوائل وعند التعرض المستمر للهواء، ويمكن أن يحد من التقادم بفعل الهواء الساخن مع تحسين مقاومة الاحتكاك مقارنة مع مطاط (NBR) العادي أو التقليدي وخاصة عند الحرارة المرتفعة، كما يظهر خواصاً ديناميكية ممتازة [5].

1-5-6- مطاط النتريل الهيدروجيني (HNBR).

معروف على نطاق واسع لمقاومته الفيزيائية وحفاظه على خواصه بعد التعرض للحرارة والزيت والنفط والكيماويات لفترات طويلة وذلك اعتماداً على نسبة ونوع المادة المالئة. ويمتاز هذا النوع أيضاً بمقاومته الممتازة لسوائل العربات (زيت محرك، المبرد، الوقود وغير ذلك)، ويستخدم في العديد من الصناعات وحقول النفط كمانعات تسرب [5].

يمكن تحضير مزائج (Blends) من المطاط النتريلي (NBR) مع بوليميرات أو رانتجات أو أنواع أخرى من المطاط، وتفيد في تحسين الخواص الريولوجية للمادة ولإعطاء خواص فيزيائية وكيميائية معينة للمنتج النهائي مثل : (NBR/NR – NBR/PVC – NBR/SBR).

2- الهدف من المشروع.

يتناول هذا العمل مطاط النتريل- بوتاديين (NBR Krynac 3370F) وتصييغ ثلاث مجموعات من خلطات هذا المطاط، تختلف عن بعضها فقط في مسحوق التقوية:

- هباب الفحم (Carbon black N330) في المجموعة الأولى،
- وهباب السيليكا (Aerosil 200) في المجموعة الثانية،
- والطف البركاني (السكوريا) في المجموعة الثالثة.

مع مكونات أساسية معروفة ومعيارية ودراسة وتوصيف شروط تحضير هذه الخلطات وخواصها الميكانيكية.
كما يهدف أيضاً إلى توطين تقانة تحضير واختبار خلطات المطاط لاستخدامها في بعض التطبيقات الخاصة.

الفصل الثالث

صياغة الخلطة المطاطية

الفصل الثالث
صياغة الخلطة المطاطية

1- صياغة الخلطة المطاطية.

تتم صياغة خلطة مطاط النتريل NBR (ولأي نوع مطاط) للحصول على مجموعة واسعة من الميزات والخواص، وتتضمن الخلطة إضافة عدد من المواد العضوية واللاعضوية التي تتضافر جميعها في تحديد خواص وأداء المنتج المطاطي ومجالات تطبيقاته، وتتضمن هذه المواد والإضافات [8]:

أ- البوليميرات: المطاط الطبيعي أو المطاط الصناعي،

ب- أنظمة المواد المقوية: هباب الفحم، هباب السيليكا، كربونات الكالسيوم، الغضار وغيرها،

ت- أنظمة الفلكنة : الكبريت، المسرعات، المنشطات، بيروكسيدات وغيرها،

ث- أنظمة المثبتات: مضادات الأكسدة، مضادات الأوزون وغيرها،

ج- مواد خاصة: هي مركبات ثانوية مثل الملدنات، الأصباغ، الراتنجات، مساعدات معالجة أو إنتاج وألياف قصيرة.

وتتلخص الأغراض الرئيسية لصياغة الخلطة المطاطية فيما يلي:

- زيادة الثبات والاستقرارية الحرارية خلال مراحل التشكيل وحماية المطاط تجاه عوامل التقادم المختلفة،
- تسهيل عمليات التشكيل والقولبة والمعالجة عن طريق تغيير السلوك الريولوجي للخلطة المطاطية،
- زيادة كثافة المطاط وتحسين سيولته وانسيابه ضمن آلات التشكيل،
- الحصول على خواص فيزيائية وكيميائية محددة،
- تحقيق أداء محدد في الخدمة،
- زيادة عمر وفترة الحياة للمنتج.

2- أهم المواد المضافة إلى المطاط (الخلطة المطاطية).

2-1- المواد المالئة المقوية (Reinforcing fillers).

2-1-1- مقدمة.

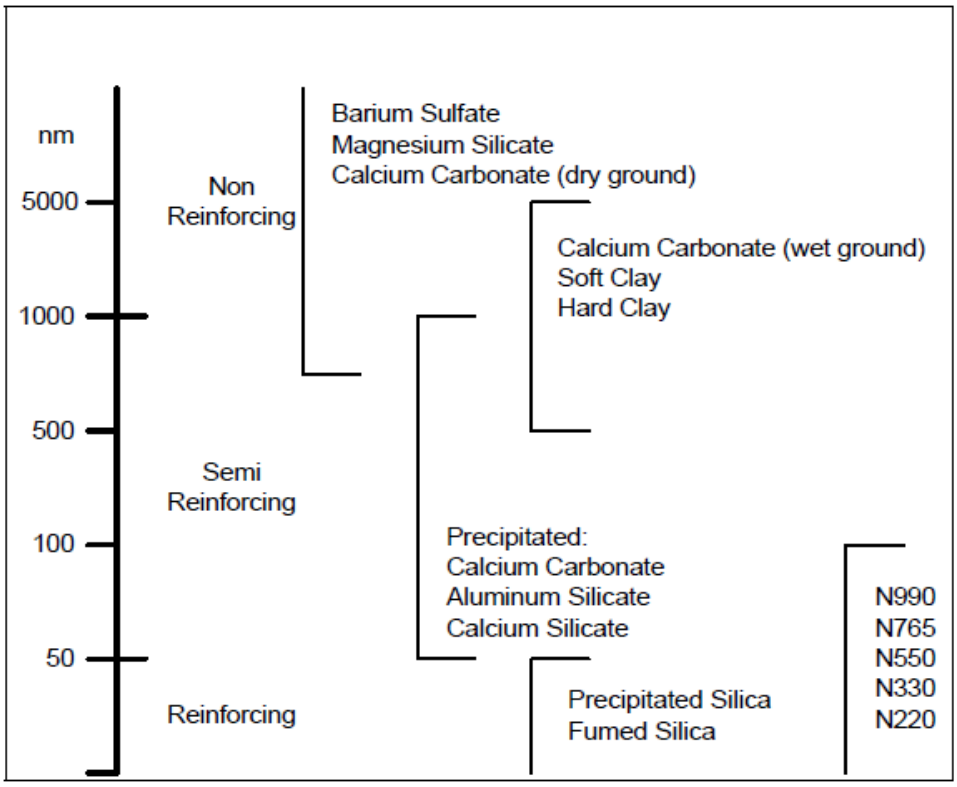
إن المواد المالئة المقوية هي واحدة من الإضافات الرئيسية المستخدمة في الخلطة المطاطية والتي تؤثر بشكلٍ ملحوظ على المواد والمنتجات المطاطية، وتقتصر وظيفة المواد المالئ المقوية على تعديل الخواص الفيزيائية والكيميائية للمطاط المفلكن (المعالج)، وقد تم استعراض آلية تقوية المطاط بالمواد المالئة المقوية من قبل العديد من العاملين في هذا المجال مثل (Brennan Jermyn,1965) وزملائه. وقد رأوا أن تأثير المادة المالئة المقوية ينعكس في الارتباط مع السلاسل المطاطية، وفي حالة الفلكنة بوجود المواد المالئة المقوية، فإن كفاءة التقوية تعتمد على التفاعل المعقد بين العديد من **البارامترات** المتعلقة بالمادة المالئة المقوية والسلاسل المطاطية ونظام الفلكنة مثل:

- الحجم الحبيبي،
- شكل الحبيبات،
- تشتت الحبيبات،
- السطح النوعي،
- الفعالية السطحية،
- بنية المادة المالئة،
- نوعية الترابط بين المادة المالئة والمطاط (السلاسل البوليميرية) [9].

ويتم استخدام المواد المالئة المقوية في الخلطة المطاطية لعدة أسباب:

خفض التكلفة، تحسين عملية الإنتاج، التحكم بالكثافة، تأثيرات بصرية، ناقلية حرارية، التحكم بالتمدد الحراري، ميزات كهربائية، ميزات مغناطيسية، مقاومة اللهب، تحسين الميزات الميكانيكية مثل القساوة ومقاومة التمزق.

ولكل مادة مالئة خصائص مختلفة تتأثر بدورها بالحجم الحبيبي والشكل والسطح الكيميائي [10]. يوضح الشكل رقم (7) أنواع المواد المالئة المقوية حسب الحجم الجبيبي [11].



الشكل رقم (7): أنواع المواد المالئة المقوية حسب الحجم الجبيبي.

2-1-2-هباب الفحم (Carbon black).

يعتبر هباب الفحم أو الكربون الأسود من أقدم المواد المضافة للمطاط وخاصة في صناعة العجلات، ويعدُّ من عائلة المواد المصنّعة التي تحضر من الاحتراق غير الكامل للهيدروكربونات. وجسيمات هباب الفحم هي عبارة عن

تجمعات غرافيتية تعتمد خواصها على مقدار سطحها النوعي وطبيعته [12]. يمكن وصف هباب الفحم من خلال عدد من الخصائص أبرزها [8]:

- حجم الجسيمات وسطحها النوعي،
- توزع أبعاد الجسيمات،
- البنية (تجمعات الجسيمات)،
- الفعالية السطحية والمجموعات الوظيفية مثل الكربوكسيل والكيتونات.

2-1-2-1-تحضير هباب الفحم.

يحضر هباب الفحم **صناعياً** بطريقتين أساسيتين [12]:

1.1.2.1.2. طريقة الأسطوانات (Channel process).

تعتمد هذه الطريقة على وجود آلاف من الشُعلات الصغيرة من الغاز الطبيعي التي ترتطم بسطح معدني بارد على شكل أسطواني أو قرص دوار، يتشكل هباب الفحم على هذا السطح المعدني ثم يعرّض لهواء ساخن جداً ليتأكسد سطح جسيمات هباب الفحم. وتكون هذه الجسيمات المتشكلة على شكل كرات صغيرة. وبهذه الطريقة، تتشكل جسيمات هباب الفحم بأبعاد صغيرة بحدود 10nm وبأكبر سطح نوعي وبأعلى نسبة هباب فحم.

2.1.2.1.2. الطريقة الحرارية (Thermal process).

في هذه الطريقة، يتشكل هباب الفحم من التفكك الحراري للغاز الطبيعي أو الأستيلين بغياب الهواء وذلك في حجرات من الآجر الحراري المسخن مسبقاً. تعطي هذه الطريقة هباب فحم أخشن من الطريقة السابقة بحجم جسيمات يصل إلى 500nm وسطح نوعي أقل.

2-1-2-2-التركيب الكيميائي لهباب الفحم وبعض خصائصه.

يبين الجدول رقم (5) التركيب الكيميائي لهباب الفحم مع بعض خصائصه [12].

جدول رقم (5): التركيب الكيميائي لهباب الفحم مع بعض خصائصه.

Composition and Properties of Carbon Black

Composition:	
Hydrogen	0.5 - 1.0 %
Nitrogen	0.02 - 0.09 %
Oxygen	2.5 - 7.0 %
Sulfur	0.01- 0.03 %
CO_2	0.1 - 1.5 %
CO	0.2 - 4.0 %
Carbon	balance
Surface area:	25 - 150 m^2/g
Particle size:	10 - 500 nm
Oil absorption:	0.5 - 1.5 cm^3/g

تطبيقات هباب الفحم.

التطبيق الأساسي لهباب الفحم هو كمادة مالئة مقوية للمطاط لتحسين المقاومة والجساءة والقساوة ومقاومة الحرارة والتمزق. ويستعمل أيضاً في صناعة الأحبار وفي بعض الطلاءات والدهانات [12].

2-1-2-3-الإنتاج العالمي لهباب الفحم.

يوضح الجدول رقم (6) الإنتاج العالمي لهباب الفحم [13].

جدول رقم (6): الإنتاج العالمي لهباب الفحم.

Country or region	Capacity, 10^3 t
North America	1815
Western Europe	1310
Eastern Europe	1545
Asia	2630
South America	480
Africa, Australia	185
Total	**7965**

2-1-2-4- أنواع هباب الفحم.

تعدُّ تكنولوجيا هباب الفحم معقدة مثل علوم البوليميرات، حيث يوجد مجموعة واسعة من هباب الفحم، ويعطي كل نوع منها ميزات معينة للخلطة المطاطية. وإن اختيار هباب الفحم المناسب لا يقل أهمية عن نظام تصنيع البوليمير للحصول على أداء معين للمنتج المطاطي النهائي. يعرض الجدول رقم (7) المجموعات العامة لهباب الفحم الخاصة بالمطاط حسب معيار (**ASTM D1765-04**). وتشمل التسمية أربعة خانات، الأولى تتعلق بسرعة المعالجة الحرارية (الفلكنة) (N:Normal و S:Slow) والثلاثة الأخرى بأبعاد الجسيمات الأساسية [8].

جدول رقم (7): مجموعات هباب الفحم.

Type	ASTM designation	Particle size (nm)
SRF: semi reinforcing furnace	N762	61-100
GPF: general purpose furnace	N660	49-60
FEF: fine extrusion furnace	N550	40-48
FF: fine furnace	N475	31-39
HAF: high abrasive furnace	N330	26-30
ISAF: intermediate super abrasive furnace	N220	20-25
SAF: super abrasive furnace	N110	11-19

وتجريبياً، فإن زيادة حجم التجمعات أو البنية يؤدي إلى تحسين مقاومة التعب، لكن نقصان حجم الجسيمات يزيد من مقاومة التمزق والاحتكاك وانخفاض اللدونة وزيادة التراكم الحراري.

2-1-2-5- بعض الدراسات حول هباب الفحم.

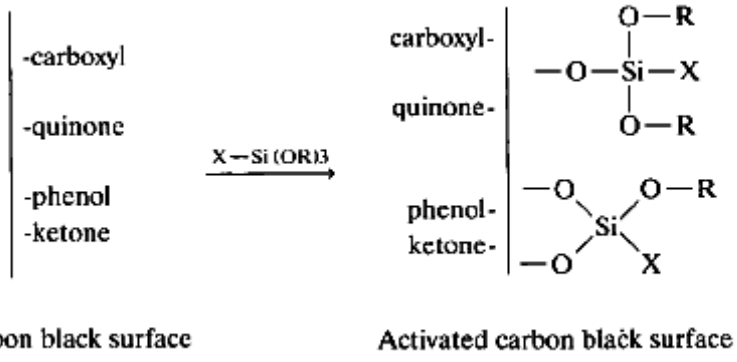
لقد جرى دراسة تأثير نوع ونسبة هباب الفحم على أداء المطاط المستخدم في جزء العجلة المطاطية الملامس للأرض وذلك على ثلاثة تركيبات تختلف بنسبة الزيت الملدن [8]. وجرى توثيق عدد من المعايير التي شملت: نسبة هباب الفحم وحجم التجمعات، والسطح النوعي والتدرج الحبيبي والبنية والفعالية السطحية، والتشتت وحالة التوزع ضمن نظام البوليمير غير المتجانس. وقد لوحظت النقاط التالية:

- يقلل تخفيض نسبة هباب الفحم من مقاومة دوران العجلة (التدحرج)، وعند تثبيت نسبة هباب الفحم وزيادة نسبة الزيت، يزداد احتكاكها الالتصاقي (مقاومة الجر) ومقاومة دورانها،
- تؤدي زيادة نعومة هباب الفحم إلى زيادة كل من مقاومة دوران العجلة واحتكاك الالتصاق،
- تؤدي زيادة التدرج الحبيبي للتجمعات إلى زيادة مقاومة دوران العجلة،
- يجب اختيار نوع هباب الفحم المناسب للحصول على أداء أفضل لمعايير مقاومة دوران العجلة والجر والتمزق والإهتراء.

تشير مراجعة الأدبيات إلى أن التفاعلات هباب فحم- مطاط توفر إمكانية أكبر لتعزيز أداء الخلطة المطاطية، وقد جرى التأكد من أن المجموعات الوظيفية على سطح هباب الفحم (كربوكسيل، فينول،.....) هي التي تتفاعل مع البوليمير، وتقديم أدلة على وجود تصالبات كيميائية بين هذه المجموعات في حالة الفلكنة [8].

2-1-2-6- تنشيط سطح هباب الفحم.

نظراً لتشكل مجموعات وظيفية عضوية على سطح هباب الفحم، جرى التحقق من تفاعلية مركبات السيلان مثل bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfane (TESPT) مع هباب الفحم [8]، حيث يمكن أن تتفاعل المجموعات الوظيفية مثل كربوكسيل، لاكتول وكيتون مع مجموعة الإيتوكسي من المركب السيلاني السابق وتربط بينه وبين سطح هباب الفحم وتنشطه كما في الشكل رقم (8).



الشكل رقم (8): تفاعل المجموعات الوظيفية لهباب الفحم مع (TESPT)

وبناءً على تحليل خواص الخلطة الحاوية على هباب الفحم المعالج (المنشط) مع مركبات سيلانية، جرى صياغة الإستنتاجات التالية:

أ- يرتبط هباب الفحم مع كمية محددة من مركبات تري الكوكسي سيلان.

ب- ترتبط مركبات السيلان مع المجموعات الوظيفية الحاوية على الأوكسجين على سطح دقائق هباب الفحم

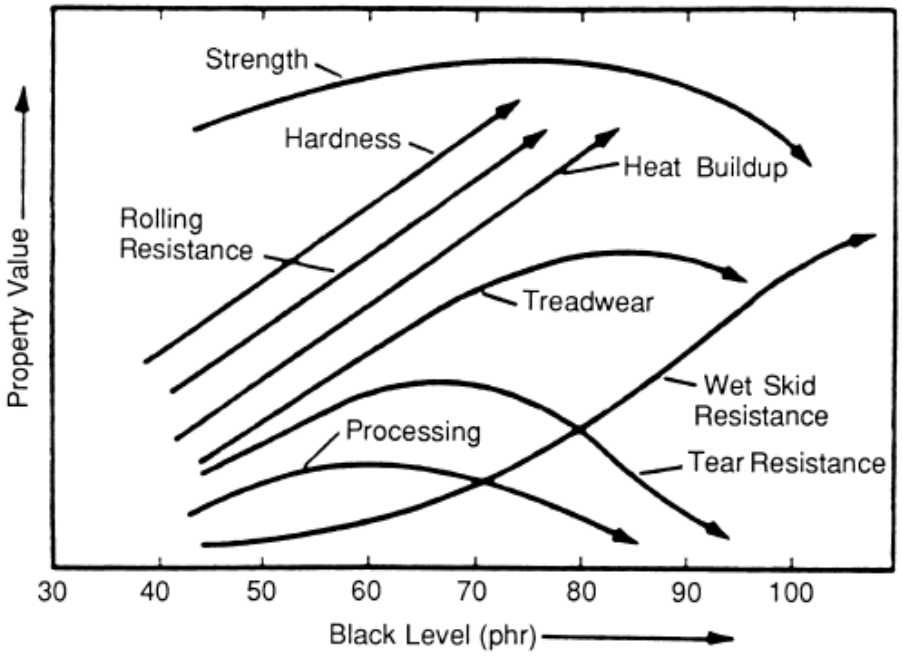
ت- تشكل مجموعات تري إيتوكسي سيلان الجزء التفاعلي السيلاني، الذي يشكل رابطة مشتركة مع هباب الفحم.

ث- يسمح تفاعل المركب السيلاني مع هباب الفحم بإنقاص حلقة البطاء للخلطة المطاطية.

وقد أدى هذا العمل إلى وضع أساسيات للعديد من تقنيات هباب الفحم الحديثة، حيث يتم معالجة سطح هباب الفحم بعد تصنيعه، أو خلال عملية تصنيعه بإدخال مواد تحسن أيضاً ميزاته الأساسية. ومن الأمثلة عن المعالجة اللاحقة، أكسدة السطح باستخدام الأوزون أو بيروكسيد الهيدروجين أو حمض الكبريت. وقد أُستخدمت في إنتاج هباب الفحم الناقل [8].

2-1-2-7- تأثير هباب الفحم على المطاط.

يوضح الشكل رقم (9) تأثير نسبة هباب الفحم على الخواص الفيزيائية للمطاط، فعند زيادة نسبة هباب الفحم يزداد التراكم الحراري والقساوة للمطاط. وفي الإطارات، تزداد مقاومة دوران العجلة ومقاومة الإنزلاق على السطوح المبللة ومقاومة الشد ومقاومة الاحتكاك، ونلاحظ المرور بالقيم العليا لخصائص المطاط وانحدارها مع الإفراط في زيادة نسبة هباب الفحم [8].



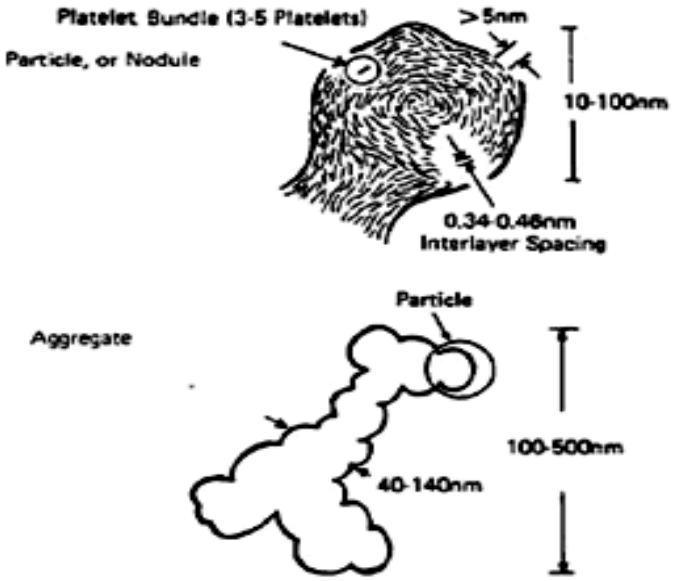
الشكل رقم (9): تأثير نسبة هباب الفحم على خواص المطاط (NBR)

2-1-2-8- مورفولوجيا هباب الفحم.

من المهم التأكيد على الشكل الحقيقي لهباب الفحم الذي بقي مجهولاً لعقود، حتى وإن كان يستخدم في صناعة المطاط، وذلك لصغر أبعاد الجسيمات الأصغر من (0.1mm). وقد حُلت هذه المشكلة باستخدام المجهر الالكتروني النافذ (TEM).

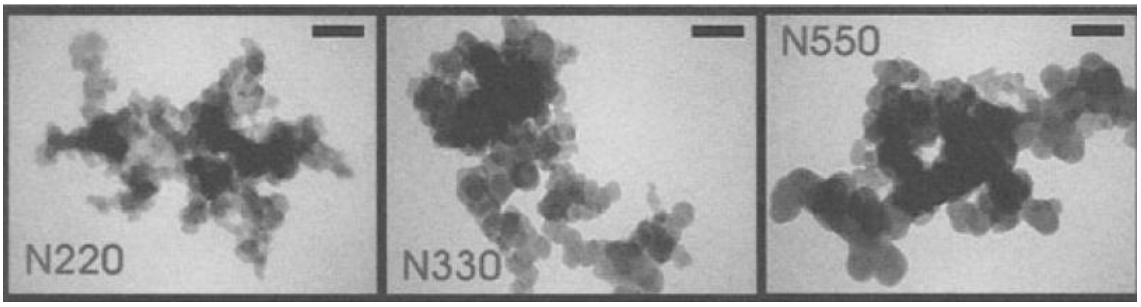
بيّن المجهر الالكتروني (TEM) أن هباب الفحم يظهر على شكل يشبه عناقيد دقائق غير منتظمة، أي على شكل تجمعات متحركة من كرات ملتحمة جزئياً (aggregates) حسب الشكل رقم (10). وتشكل هذه التجمعات

عناصر مسحوق هباب الفحم المرغوب تبعثره في الخلطة المطاطية رغم صعوبته في شروط الاستخدام العادية. لذلك يُحدد نجاح هذه العملية درجة التقوية الحقيقية [8].



الشكل رقم (10): تجمعات هباب الفحم.

وتجعل هذه البنية المتشعبة هذه التجمعات كبيرة الحجم نسبياً ويتجاوز تأثيرها الحجمي حجمها نفسه الذي يحدد التفاعل السطحي بين هباب الفحم والمطاط –الشكل رقم (11) [14].



الشكل رقم (11): صور (TEM) لهباب الفحم (N220، N330، N550)

2-1-2-9- السطح النوعي لهباب الفحم.

تُعتبر الطرائق التي تعتمد على المجهر الالكتروني لتحديد السطح النوعي صعبة ومكلفة. لذلك، تستخدم طريقة **الادمصاص الكيميائي** [8]:

أ- **ادمصاص النتروجين (BET):** سميت نسبة إلى (Brunauer,Emmet,Teller)، ويتم تحديد السطح النوعي بواسطة ادمصاص النتروجين على السطح. وهي الطريقة الأكثر انتشاراً في تحديد وتوصيف السطح النوعي لهباب الفحم، كما أنها طريقة عالية الحساسية ويمكن إجراؤها على جميع مواد التقوية.

ب- ادمصاص سيتيل تري إيتيل أمونيوم بروميد **(CATB):** وهي طريقة مستعملة بشكل واسع في صناعة هباب الفحم، ولاتتأثر بالمسامات الميكروية لكنها تتأثر بكيمياء السطح والشوائب. لذلك، تعد طريقة (BET) أكثر وثوقية.

ج- ادمصاص اليود : مثل طريقة (CATB)، هي طريقة خاصة لتوصيف هباب الفحم لأن اليود يدمص ويتفاعل جزئياً مع الروابط المضاعفة السطحية، وهي طريقة حساسة جداً لأي وظائف أو شوائب سطحية.

2-1-2-10- بنية هباب الفحم.

من الصعب تحديد البنية كمياً ويعتبر تحديدها أمراً هاماً جداً لأنه يعطي الحجم الحقيقي للمادة المالئة في المزيج. وتحدد البنية عن طريق [8]:

1. **ادمصاص ثنائي بوتيل فتالات (DBP):** تعتبر طريقة بسيطة وسهلة، حيث تعتمد على ملئ الفراغات داخل وبين تجمعات هباب الفحم بسائل (DBP) ثم يقاس حجمه بدقة آلياً. تكون قياسات (DBP) حساسة تجاه كيمياء السطح وتعتمد أيضاً على عملية تحبيب المادة المالئة.
2. **قياس المسام الزئبقي:** هي طريقة سهلة لتحديد بنية المادة المالئة (هباب الفحم)، حيث توضع المادة المالئة مع الزئبق في حجرة صغيرة ويتم رفع الضغط ليملأ الزئبق المسامات، ويعطي المنحني البياني حجم الزئبق في المسامات عند كل ضغط مطبق.

2-1-2-11- التوزع الحبيبي لتجمعات هباب الفحم.

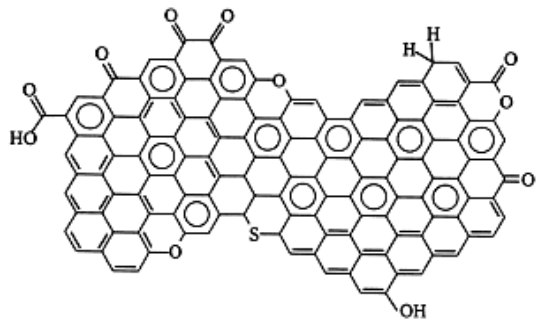
إن معرفة حجم تجمعات هباب الفحم أمر مهم لأنها تؤثر بشكل مباشر على المسافات بين دقائق مواد التقوية في المزيج المطاطي وتحدد بواسطة TEM أو القدرة على التلوين (Tint).

القدرة على التلوين أو شدة اللون: أتت هذه الطريقة من صناعة الأحبار والأصبغة وقياس شدة اللون هي طريقة بسيطة لتقدير الحجم الكلي لتجمعات هباب الفحم، تعتمد على تشكيل عجينة من كميات محددة من هباب الفحم مع مسحوق أبيض مثل أكسيد التيتانيوم أو الزنك مع زيت ملدن مثل دي بوتيل فتالات ثم قياس الانعكاسية الضوئية لهذه العجينة. ويمكن اعتبارها مؤشراً على اتساع التوزع الحبيبي لتجمعات هباب الفحم [8].

2-1-2-12- كيمياء السطح.

أ- الشوائب: يتضمن سطح هباب الفحم بعض الشوائب العضوية والفلزية الناجمة عن عمليات التصنيع. والعضوية منها، هي بشكل رئيسي هيدروكربونات متعددة الحلقات العطرية منخفضة النسبة وشديدة الادمصاص على هباب الفحم. ويتم استخلاصها باستخدام جهاز سوكسليه باستعمال مُحل قوي (تولوين) عند حرارة مرتفعة 80 درجة مئوية. وقد تبين أن هذه الشوائب ليس لها تأثير كبير على خواص التقوية لهباب الفحم. أما الشوائب المعدنية، فهي تأتي من مراحل التحبيب والتخميد لهباب الفحم خلال عمليات الإنتاج، وتكون على شكل أملاح معدنية مترسبة على سطح هباب الفحم. وتستخلص بسهولة بالإنحلال بالماء وهذا مايسمى بـ **(PH)** هباب الفحم. ولا تغير هذه الشوائب من ميزات التقوية لهباب الفحم لكنها تؤثر بشكل كبير على سرعة الفلكنة.

ب- المجموعات الوظيفية المؤكسدة: وقد لُوحظت هذه الوظائف على سطح هباب الفحم في مطلع 1950 ووصفت بشكل كامل من قبل H.P.Boehm عام 1960. وحتى هذا الوقت، ساد الاعتقاد أن التفاعل بين هباب الفحم والمطاط الطبيعي هو نتيجة للتفاعل الكيميائي بين المجموعات السطحية الحمضية لهباب الفحم مع أنصاف القلويات الموجودة في بنية المطاط. يوضح الشكل رقم (12) هذه المجموعات.



الشكل رقم (12): المجموعات الوظيفية السطحية لهباب الفحم.

واليوم، لا يمكن اعتبار سطح هباب الفحم خاملاً كيميائياً فهو يتفاعل مع اليود والأوكسجين. وبينت صور المجهر النفقي الماسح (STM) وجود عدد كبير من الروابط المضاعفة على سطح هباب الفحم، ويمكنها أن تتفاعل مع الكبريت والاوليفينات والجذور الحرة لتشكل روابط كيميائية بين سطح هباب الفحم والبوليمير. وقد لاحظ عدد من الباحثين وجود علاقة قوية بين محتوى الهيدروجين لهباب الفحم والقدرة على التقوية [8].

2-1-2-13- تشتت هباب الفحم.

تتعلق مقاومة الاحتكاك بتشتت هباب الفحم (المادة المالئة) في المطاط. وبشكل واضح، يرتبط تشتت المادة المالئة بالتأثيرات المتبادلة بين التجمعات (التكتلات)، وبالتالي، فهي بحاجة إلى طاقة أو قوة لإبعادها عن بعضها، فبالنسبة لهباب الفحم، هذه التأثيرات هي بشكل أساسي قوى فاندرفالس الضعيفة جداً (مقارنة بالروابط الهيدروجينية الموجودة بين جسيمات هباب السيليكا). بالإضافة لذلك، فإن عملية التحبيب تؤثر بشدة على تشتت المادة في المزيج، حيث أن أي عمل يؤدي إلى تراص أكبر في المادة المالئة يزيد من الترابط بين جسيماتها وبالتالي يقلل عملية التشتت. وعند مقارنة التشتت بين مزائج هباب الفحم وهباب السيليكا، فمن الضروري مراعاة شروط المزج وآلة المزج وتركيب الخلطة المطلوبة [8].

2-1-3-السيليكا.

لا يمكن اعتبار استخدام هباب السيليكا في خلطات المطاط أمراً جديداً لأن ذلك يعود إلى بداية القرن العشرين، حيث طرأ عاملان أساسيان لارتقاء هذه المادة كعامل تقوية بالإضافة لفائدتها الأساسية في تخفيض حلقة بطاء المطاط في الإطارات:

- كانت الخطوة الأولى في عام 1970 من قبل Wolff الذي اقترح استخدام عوامل ربط سيلانية محددة،
- وكانت الخطوة الثانية في براءة اختراع R.Rauline عام 1990 حيث أدخل استخدام السيليكا المترسبة في المطاط في شروط مزج محددة لتحقيق وتعزيز التقوية [8].

إن إضافة السيليكا إلى المطاط يعطي عدة مزايا كتحسين مقاومة التمزق وإنقاص التراكم الحراري. ويوجد بعض الخواص الرئيسية للسيليكا تؤثر على استخدامها في خلطات المطاط هي: أبعاد الجسيمات والسطح النوعي وعدد زمر الهيدروكسيل السطحية وبعض الميزات الفيزيائية الأخرى.

2-1-3-1-أنواع السيليكا.

يوجد نوعان رئيسيان للسيليكا:

- السيليكا المتوضعة بالترسيب،
- السيليكا المتوضعة في الطور الغازي.

بالإضافة إلى هلام السيليكا وسيليكا القوس الكهربائي.

2-1-3-1-1-السيليكا المتوضعة بالترسيب (Precipitated Silica).

يتم تحضير زجاج السيليكا بصهر مزيج من الرمل النقي مع ملح قلوي ثم حل هذا الزجاج بالماء والحمض عند درجة حرارة مرتفعة وترسيب الناتج ثم ترشيح معلق السيليكا وغسله وتجفيفه. ويجب أن يتم الترسيب بحذر وكذلك ضبط شروط التجفيف للحصول على دقائق صلبة وصغيرة والحفاظ على درجة تشتت عالية.

وتتميز السيليكا الناتجة بسهولة تعديلها كيميائياً بمعالجتها أو تطعيمها بمواد أخرى خلال أو بعد عملية التحضير.

وكمثال على طريقة الملح القلوي أعلاه، تتفاعل سيليكات الصوديوم مع حمض الكبريت حسب المعادلة التالية [8]:

$$Na_2O.XSiO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow XSiO_2 + Na_2SO_4 + H_2O$$

2-1-3-1-2-السيليكا المتوضعة في الطور الغازي (Fumed silica, Aerosil).

يحضر هباب السيليكا من أكسدة هيدرات السيليكون أو أكسدة المركبات ($SiHMe,SiH_2Me_2,\ldots\ldots$) عند درجة حرارة مرتفعة حسب التفاعل التالي [8]:

$$nSiH_4 + 2nO_2 \longrightarrow nSiO_2 + 2nH_2O$$

وتحضر أيضاً بحلمهة رباعي كلور السيليكون عند درجة حرارة (1000) درجة مئوية وذلك حسب التفاعلين التاليين [15]:

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

$$SiCl_4 + 2H_2O \longrightarrow SiO_2 + 4HCl$$

$$SiCl_4 + 2H_2 + O_2 \longrightarrow SiO_2 + 4HCl$$

يعود أول ظهور لهذه المادة إلى أوائل عام 1940، وهي غالية الثمن ولها تطبيقات صناعية خاصة. وأُستخدمت كمادة تقوية في المطاط السيليكوني ولإعطاء خاصية الهلام لبعض المواد كالبولي أستر والأيبوكسي وكعوامل تحكم ريولوجية في بوليميرات التلدن الحراري وفي مواد التجميل.

وتتميز بأن لها شكل زغبي بسبب حرارة التشكيل المرتفعة وبنية الشكل ثابتة جداً مع بعض زمر الهيدروكسيل السطحية (Si–OH) مقارنة مع السيليكا المترسبة، وهذا ما يمنحها درجة تشتت عالية وفعالية جيدة [15].

استخدامات أخرى:

مواد مازّة، طلاءات، مواد داعمة للوسائط المحفزة، مواد شحذ، مواد تلميع، مواد خام لزجاج السيليكا وعوازل حرارية [13].

2-1-3-2-الخواص العامة لأنواع السيليكا.

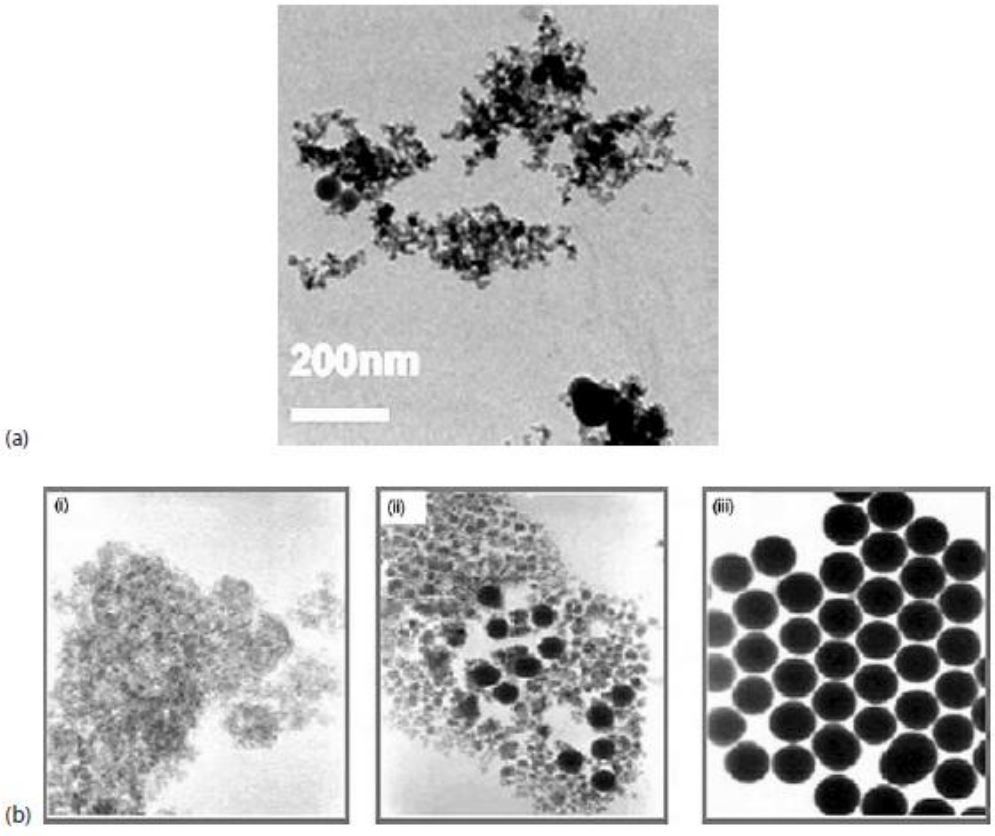
يوضح الجدول رقم (8) الخصائص العامة لجميع أنواع السيليكا [15]:

جدول رقم (8): الخصائص العامة لجميع أنواع السيليكا.

Synthetic silicas	Fumed	Electric arc	Silica gel	Precipitated
Surface area (m^2/g)	50–400	150–200	300–1,000	60–300
Oil absorption (cc/g)	150–250	80–120	150–250	50–250
Bulk density (g/l)	90–120	120–150	90–160	160–200
5% pH	3.6–4.3	3.5–4.2	4.0–7.5	6.5–7.5
% moisture	< 1.5	< 2.0	5.0	6.0
Silanol groups ($/nm^2$)	2–4	2–3	4–8	8–10
Primary particle size (nm)	7–40	–	–	10–30
Average particle size (μm)	0.8	4–8	4–10	1.5–10

2-1-3-3-التوصيف المورفولوجي.

ويتم باستخدام المجهر الالكتروني النافذ (TEM) [15]. يبين الشكل رقم (13) بنية أنواع مختلفة من السيليكا بواسطة مجهر (TEM).



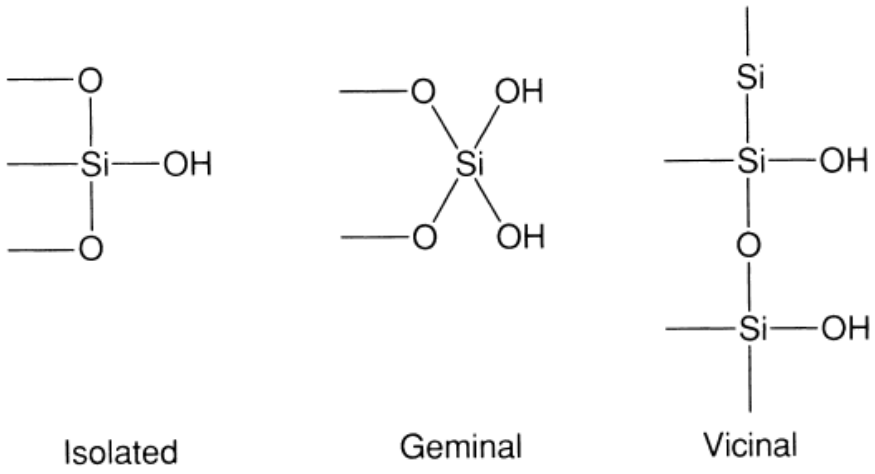
الشكل رقم (13): صور أنواع مختلفة من السيليكا بواسطة مجهر (TEM).

2-1-3-4-كيمياء السطح.

تُعنى على الخصوص بالمحتوى السطحي من زمر الهيدروكسيل (silanols) (Si–OH) التي تشكل روابط هيدروجينية، وهي ثلاثة أنواع [8]:

- أحادية (Isolated)،
- ثنائية (Geminal) (زمرتين هيدروكسيل على نفس ذرة سيليكون)،
- متجاورة (Vicinal) (تكون زمر الهيدروكسيل على ذرات سيليكون متجاورة).

يوضح الشكل رقم (14) هذه الزمر.



الشكل رقم (14): زمر الهيدروكسيل (silanols) على سطح السيليكا.

بالنسبة للسيليكا المتوضعة في الطور الغازي، يكون محتوى زمر الهيدروكسيل السطحية حوالي 2 $Si–OH/nm^2$ وفي السيليكا المترسبة 6–10 $Si–OH/nm^2$. وعندما يبلغ هذا المحتوى 2–3 $Si–OH/nm^2$، تغطي زمر الهيدروكسيل كامل السطح. تساهم مثل هذه القيم العالية في وجود سلاسل من بولي حمض السيليكون ($–[Si(OH)_2]_n–O–Si(OH)_3$). وفي الواقع، لا تأخذ طريقة BET بالحسبان المسامات الصغيرة جداً التي يمكن أن تتوضع فيها بعض زمر الهيدروكسيل. ولا يعتبر المحتوى السطحي لهذه الزمر مؤشراً على قدرة السيليكا على التقوية، ويمكن أن يولد العدد المرتفع منها عدداً أعلى من الروابط الهيدروجينية.

2-1-3-5-عوامل ربط سيلانية.

يمكن استخدام عوامل ربط سيلانية لربط سطح السيليكا مع المطاط الذي لا يتفاعل مع أكثر من 2 إلى 3 مركبات سيلانية سطحية، ويجب أن تكون هذه المركبات جزيئات ثنائية الوظيفة كشرط أساسي لتقوم بوظيفتها وتشارك بعملية الفلكنة وتصالبات الكبريت.

بشكل عام، تعطي السيليكا فعالية في تقوية المطاط القطبي مثل NBR وCR أكبر منها في المطاط غير القطبي مثل SBR، ولتعويض هذا النقص في الأنواع غير القطبية، يضاف إليها عوامل الربط السيلانية، ويوجد منها ثلاث مركبات معروفة تستخدم كمواد ربط سيلانية وتظهر نفس الخواص والميزات [8]:

- مركبتو بروبيل تري ميتوكسي سيلان (A189)،
- بيس (تري إيتوكسي سيليل إيتيل تولوين) بولي سولفيد (Y9194)،
- بيس (3- تري إيتوكسي سيليل بروبيل) تترا سولفيد (TESPT).

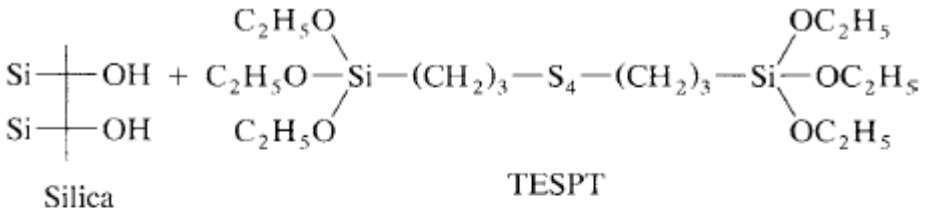
فوائد استخدام هذه المواد.

- ❖ تخفض التراكم الحراري وحلقة البطاء لخلطات المطاط،
- ❖ تزيد من عامل يونغ عند استطالة 300% وكذلك مقاومة الشد،
- ❖ تحسن من تأثير التقوية ومقاومة التمزق والاحتكاك.

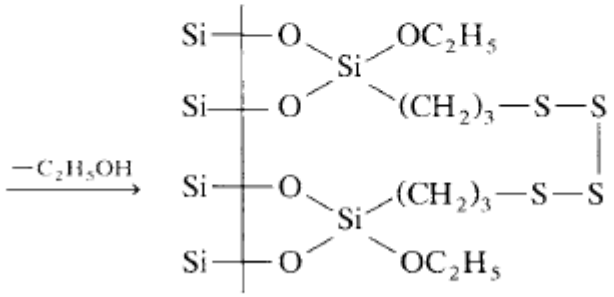
آلية تفاعل عوامل الربط السيلانية.

تتم آلية تفاعل عوامل الربط السيلانية وفق مرحلتين [8]:

أ- تفاعل عامل الربط مع السيليكا حسب التفاعل التالي:



Silica TESPT



Silica/TESPT intermediate product

الشكل رقم (15): تفاعل عامل الربط مع السيليكا.

ب- تشكيل تصالبات بين السيليكا المعدلة والبوليمير وتتم بعدة تفاعلات معقدة.

2-1-3-6-درجة التشتت (التبعثر).

تقسم السيليكا بشكل عام حسب درجة التشتت إلى ثلاث مجموعات أو أصناف:

- السيليكا القياسية أو التقليدية،
- السيليكا عالية التبعثر Semi highly dispersible (Semi HD)،
- السيليكا فائقة التبعثر Highly dispersible silica (HDS).

ومن المتوقع أن تكون السيليكا فائقة التبعثر سيليكا أعلى تركيزاً بزمر الهيدروكسيل الثنائية في حين أن السيليكا التقليدية تظهر أعلى نسبة من زمر الهيدروكسيل السطحية الأحادية. ويوضح الجدول رقم (9) المجموعات الثلاثة السابقة مع المساحة السطحية وبعض التطبيقات [8]:

Surface Area (m^2/gm)	90–130	130–180	180–220
Conventional	Tire casing. Non-tire internal & external components	Tire treads. Tire casings & non-tire products external components	Tire treads & non-tire external components for abrasion resistance
Semi-highly dispersible	Tire casing. Non-tire products external components	Tire treads. Tire casings	Tire treads
Highly dispersible	Tire casings. Tire treads	Tire treads	High performance tire treads

جدول رقم (9): أنواع السيليكا حسب درجة التشتت.

2-1-4-الطف البركاني (السكوريا).

هو في الأصل مصهور بازلتي صعد إلى السطح وتطاير في الهواء نتيجة فعاليات بركانية انفجارية متلاحقة، ويتواجد النقي منه حول المخاريط البركانية المتوافقة مع اتجاه الريح السائدة أثناء الفعاليات البركانية، وتقل أبعاد هذه المادة كلما ابتعدنا عن جسم المخروط لتصبح أخيراً رماداً بركانياً وهي زجاجية البنية شديدة المسامية [16].

2-1-4-1-تواجد الطف البركاني في سورية.

تنتشر توضعات الطف البركاني على نطاق كبير وبكميات هائلة في المناطق التالية:

1- المنطقة الجنوبية.

- **تل شيحان (منطقة شهبا-السويداء)** : وتعتبر من أهم المناطق المستثمرة من حيث النوعية والمواصفات الفيزيائية والميكانيكية. تتألف من رمال بازلتية هشة ذات مسامية عالية، وتتألف بتروغرافياً من بنية زجاجية غالبة. يوجد ضمنها القليل من بلورات ميكروفينوكريست من الأوليفين، ويتواجد ثلاث أنواع منها: خفيف ومتوسط وثقيل، يتراوح الوزن الحجمي بين 0.72-1.57 غ / سم^3 والمسامية بين 29-75%.

أُجريت دراسة للموقع من قبل شركة B.C الألمانية عام 1983، وتضمنت الدراسة دراسة جيولوجية وتقدير الاحتياطي مع إجراء تحاليل مخبرية وانجاز تجارب نصف صناعية **لتصنيع المنتجات** التالية من الطف البركاني:

- صوف بازلتي،
- ألواح مسبقة الصنع خفيفة الوزن،
- بلوكات مفرغة خفيفة الوزن،
- مواد تصفية وتنقية وعزل،
- الأسمنت البوزلاني المقاوم.

ويتواجد أيضاً في مواقع أخرى (القلعة وغرارة الجمل)، وهي من الأنواع الجيدة وتقارب في مواصفاتها سكوريا تل شيحان وتستخدم في أعمال البناء.

- **موقع تل دكوة (ريف دمشق)** : ويستخدم كامل الاستثمار لصناعة الأسمنت وهو ذو مواصفات نوعية جيدة.

2- **المنطقة الشمالية الشرقية (الحسكة، الرقة):** حيث يتواجد في منطقة جبل كوكب في الحسكة والمنخر الشرقي والغربي في الرقة [16].

2-1-4-2-التركيب الكيميائي.

يُبيّن الجدول رقم (10) التركيب الكيميائي للطف البركاني (السكوريا) الموجود في تل شيحان 16[].

جدول رقم (10): التركيب الكيميائي للطف البركاني – تل شيحان.

Total	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	FeO	Al_2O_3	TiO_2	SiO_2
100	1.90	2.99	9.78	8.30	4.98	9.95	17.04	3.09	41.97

2-1-4-3-الاحتياطي المقدر.

يوضح الجدول رقم (11) الاحتياطي المقدر من مادة الطف البركاني في سورية [16].

جدول رقم (11): احتياطي الطف البركاني (السكوريا) في سورية.

الموقع	الخامات المستثمرة (مليون طن)				
	الاحتياطي المأمول	الاحتياطي المدروس	الاحتياطي القابل للاستثمار	الكميات المستثمرة	الكميات الجاهزة للاستثمار
ريف دمشق تل دكوة وشيخ تلول	300	121.6	87.76	2	83
السويداء شيحان القلعة – غزارة	40	40	32	7	35
الرقة – المناخير	15	–	–	–	–
الحسكة – كوكب	20	–	–	–	–

2-2-المواد الملدنة (Plasticizers/Oils).

هي عبارة عن مركبات كيميائية (سائل أو راتنج عضوي) ذات وزن جزيئي عالي وقليلة التطاير، تمزج مع الخلطة المطاطية لتخفيض المجال الحراري لـ Tg وتسهيل عمليات التشكيل وزيادة قابلية التشوه. ويجب امتزاجها بشكل جيد مع المطاط مما يساعد على جودة إضافات المواد الأخرى [17].

2-2-1- كيف يعمل الملدن ؟

تنتشر جزيئات الملدن بين سلاسل البوليمير مشكلاً روابط ثانوية معها، ويباعد هذه السلاسل عن بعضها البعض مما يقلل التأثيرات المتبادلة والقوى الفيزيائية فيما بينها ويسهل حركيتها وانزلاقها بالنسبة إلى بعضها البعض، وتساهم كافة هذه العوامل في تخفيض الـ Tg.

2-2-2-تأثير الملدنات على الخواص الفيزيائية وعلى عمليات الإنتاج والتصنيع.

تخفيض القساوة وزيادة الاستطالة وتحسين عمر المنتج عند الثني وتعديل خواص الانتباج ومقاومة اللهب وتخفيض اللزوجة وتسريع توزع المادة المالئة وتسهيل التشتت وتخفيض الحرارة المتولدة خلال الإنتاج وتحسين الانسيابية وزيادة المرونة وتخفيض Tg وعامل يونغ وتخفيض نسبة الانكماش أثناء العمل [17].

2-2-3- مواصفات الملدن الجيد.

التوافق مع البوليمير وفعالية التلدين الحراري والوفرة والسعر والديمومة وسهولة التعامل وانخفاض التطاير وضعف أو انعدام الرائحة وعدم السمية والاستقرار الحراري والضوئي ومقاومة اللهب.

2-2-4-أنواع الملدنات.

تقسم الملدنات إلى نوعين: إما على شكل زيوت هيدروكربونية أو ملدنات صنعية.

وتشتمل الزيوت الهيدروكربونية على ثلاث مجموعات رئيسية [4] :

- **زيوت بارافينية (paraffinic)**: تحوي نسبة عالية من السلاسل الهيدروكربونية حوالي 55% كحد أدنى وتعتبر مقاومة جيدة لتغير اللون والأكسدة وذات محتوى عطري منخفض ولا ينصح باستخدامها مع البوليميرات القطبية.
- **زيوت نفتينية (naphthenic)**: يبلغ مجموع الحلقات العطرية فيها 30% كحد أدنى. وبشكل عام، لا ينصح باستخدامها مع البوليميرات القطبية ويمكن استعمالها مع البوليميرات متوسطة القطبية.
- **زيوت عطرية (aromatic)**: يبلغ محتوى الحلقات العطرية فيها لدرجة مرتفعة 70% كحد أدنى، وتستخدم من أجل البوليميرات القطبية والمتوسطة القطبية. وتؤثر النسبة المرتفعة من عدم الإشباع فيها على ثباتية اللون ومقاومة الأكسدة.

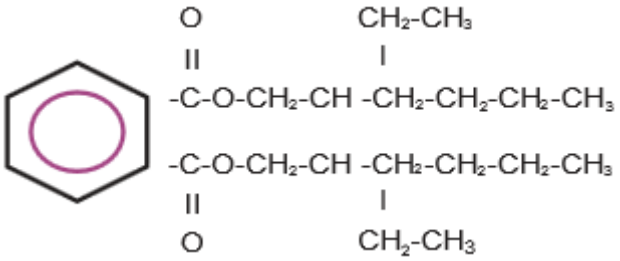
يوضح الجدول رقم (12) أهم مواصفات هذه الزيوت مع البوليميرات المتوافقة معها [8].

جدول رقم (12): مواصفات الزيوت الهيدروكربونية.

Property	Paraffinic	Naphthenic	Aromatic
Specific gravity	0.85 - 0.89	0.91 - 0.94	0.95 - 1
Pour point (Fº)	0.0 to +10	−40 to +20	+40 to +90
Refractive index	1.48	1.51	1.55
Aniline point	200 - 260	150 - 210	95.0 - 150
Molecular weight	320 - 650	300 - 460	300 - 700
Aromatic content	15.0	44.0	68.0
Polymer	NR−polyisoprene−butyl−SBR−polychloroprene	EPDM−polychloroprene−SBR−PBD	NR−SBR−polybutadiene

تستخدم بعض أسترات الحموض العضوية أو حمض الفوسفوريك **كملدنات صنعية** في الشروط التي يكون فيها استعمال الزيوت الهيدروكربونية غير مناسب (غير متوافقة مع البوليمير مثلاً). وتستعمل بشكل خاص مع المطاط النتريلي (NBR) ومطاط الكلوروبرين (CR)، ومن الأمثلة على هذه الملدنات:

ثنائي الكيل فتالات (ثنائي اوكتيل فتالات DOP)



أسترات ثنائية اليفاتية (ثنائي أوكتيل أديبات DOA) وبولي بروبلين أديبات (PPA)، ملدنات فوسفاتية (ثلاثي إكسليل فوسفات TxP) [18].

2-2-5-اختيار الملدن المناسب.

يُعدُّ اختيار الملدن المناسب مهماً جداً، فيجب أن يتوافق مع المطاط من جهة ومع مكونات الخلطة المطاطية (مواد الإضافة) من جهة أخرى، فعدم توافقية الملدن، يمكن أن تؤدي إلى ضعف في قابلية التشكيل والتصنيع أو تشكل نتوءات سطحية في المنتج النهائي بسبب انفصال الملدن عن المطاط وهذا ينعكس سلباً على الإنتاجية.

ويجب أيضا تحديد قطبية كلٍ من البوليمير والملدن المستخدم بحيث يكون لهما نفس القطبية تقريباً لضمان تشكيل مزيج متجانس ومستقر من البوليمير والملدن.

يوضح الجدول رقم (13) تناقص القطبية لأهم أنواع المطاط مع الملدنات المتوافقة [17].

جدول رقم (13): توافقية المطاط مع الملدنات حسب القطبية.

Elastomer	Plasticizer
HIGH	
NBR, very high nitrile	
	Phosphates
AU, EU	
NBR, high nitrile	Dialkylether aromatic esters
	Dialkylether diesters
NBR, medium nitrile	
ACM, AEM	Tricarboxylic esters
	Polymeric plasticizers
CO, ECO	Polyglycol diesters
CSM	Alkyl alkylether diesters
	Aromatic diesters
CR	Aromatic triesters
NBR, low nitrile	
CM	
HNBR	
SBR	Aliphatic diesters
BR	Epoxidized esters
NR	
Halo-IIR	Alkylether monoesters
EPDM	
EPM	Alkyl monoesters
IIR	
FKM	
Q	
LOW	

2-3- المثبتات (Stabilizers).

هي مركبات كيميائية تضاف بنسب صغيرة إلى الخلطة المطاطية (عدة واحدات بالمائة) لحماية المطاط من الأكسدة أو تحوله خلال التصنيع والاستخدام وبالتالي تحول دون تقادم المطاط.

إن وجود الروابط المضاعفة كربون-كربون في المطاط يجعل منه عرضة للهجوم من قبل الأوكسجين والأوزون وأيضا التقادم الحراري. وتزداد سرعة أكسدة المطاط بوجود عدد من العوامل: الحرارة والتلوث بالمعادن الثقيلة والضوء والجو والتعب والأوكسجين والأوزون والإشعاع والرطوبة والانتباج في المُحلات [19].

ويوجد في الخلطة المطاطية ثلاثة متغيرات تلعب دوراً بارزاً في مقاومة التقادم:

- نوع البوليمير،
- نظام المعالجة (الفلكنة)،
- نظام مضاد التقادم.

إن نظام الفلكنة له الدور الأكبر والأساسي لمقاومة الأكسدة الحرارية، فعند الفلكنة باستخدام البيروكسيد، يكون المنتج أكثر مقاومة، بسبب عدم وجود الكبريت وتشكيل تصالبات كربون-كربون.

وكما سوف نرى لاحقاً في فقرة أنظمة الفلكنة، فإن أنظمة الفلكنة الفعالة (Efficient Vulcanization: EV) تتميز بمستويات منخفضة من الكبريت ونسب عالية من المسرعات. وكذلك الأمر لدى استخدام مانحات الكبريت، تظهر ثباتية حرارية ومقاومة تجاه الأكسدة، ولكن مع مقاومة ضعيفة للتعب بسبب وجود تصالبات أحادية الكبريتيد (Monosulfidic Crosslinks).

تتميز أنظمة المعالجة التقليدية بنسب عالية من الكبريت وتراكيز منخفضة من المسرع، وبالتالي تظهر مقاومة ضعيفة تجاه الحرارة والأكسدة بسبب التصالبات متعددة الكبريتيد (Polysulfidic Crosslinks) التي تكون غير مستقرة حرارياً وسريعة الأكسدة ولكن مع مقاومة أفضل للتعب.

وتكون أنظمة المعالجة شبه الفعالة (Semi EV) متوسطة الموقع بين النظامين السابقين، وبالتالي، تكون حلاً وسطاً بين مقاومة الأكسدة والتعب.

وتتم الأكسدة عن طريق آليتين أساسيتين:

- التصالبات: حيث تتكسر شبكة التصالبات من ثنائي أو متعدد الكبريتيد إلى تصالبات أحادية الكبريتيد ويصبح المطاط أكثر قساوة أو أقل مقاومة للتعب، كما يصبح أكثر جساءة ويميل مطاط SBR و EPDM وNBR و بولي كلوروبرين إلى هذا السلوك.
- انقطاع السلاسل: أي يحدث انقطاع في سلسلة البوليمير مسبباً تليُناً في المطاط وانخفاضاً في مقاومة الاحتكاك والتآكل، ويميل المطاط الطبيعي إلى هذا النوع من التقادم [19].

يوضح الجدول رقم (14) تأثير التقادم على بعض أنواع المطاط.

جدول رقم (14): تأثير التقادم على بعض أنواع المطاط.

Elastomers	Effect Of Degradation
Natural Rubber (NR)	Scission (Softens)
Poly Isoprene (IR)	Scission (Softens)
Polychloroprene (CR)	Cross linking & Scission (Harden)
Styrene Butadiene Rubber (SBR)	Cross linking & Scission (Harden)
Acrylo Nitrile Butadiene Rubber (NBR)	Cross linking (Harden)
Polybutadiene Rubber (BR)	Cross linking (Harden)
Isobutylene Isoprene Rubber (IIR)	Scission (Softens)
Ethylene Propylene Rubber (EPM)	Cross linking & Scission (Harden)
Ethylene Propylene Ter-polymer (EPDM)	Cross linking & Scission (Harden)
Chlorosulfonated Polyethylene (CSM)	Cross linking (Harden)
Polyacrylic Rubber (ACM)	Cross linking (Harden)
Fluorinated Hydrocarbon Rubbers (FPM)	Cross linking (Harden)
Polysulfide Rubbers (T)	Cross linking (Harden)
Chloro Isobutylene Isoprene Rubber (CIIR)	Cross linking (Harden)

2-3-1-آلية التقادم.

إن آلية تقادم المطاط غير المشبع تكون ذاتية التحفيز عبر تفاعل الجذور الحرة وتحدث وفق ثلاث مراحل:

1. Initiation

$$RH\,(\text{elastomer}) \xrightarrow[\text{heat}]{O_2,\,\text{light}} R_{\cdot}HOO_{\cdot}\,(\text{free radical}).$$

2. Propagation

$$\begin{aligned} R_{\cdot} + O_2 &\longrightarrow ROO_{\cdot}, \\ ROO_{\cdot} + R'H &\longrightarrow ROOH + R'_{\cdot}, \\ ROOH &\longrightarrow RO_{\cdot} + {}_{\cdot}OH, \\ RO_{\cdot} + R''H &\longrightarrow ROH + R''_{\cdot}, \\ {}_{\cdot}OH + R'' &\longrightarrow R''_{\cdot} + H_2O. \end{aligned}$$

3. Termination

$$\begin{aligned} &R_{\cdot} + {}_{\cdot}R, \\ &R_{\cdot} + ROO_{\cdot} \longrightarrow \text{Nonradical products}, \\ &ROO_{\cdot} + {}_{\cdot}OOR. \end{aligned}$$

وكأي تفاعل كيميائي، فإن سرعة التفاعل تزيد بازدياد الحرارة، وبالتالي، يؤدي ارتفاع حرارة الاستخدام إلى زيادة سرعة تقادم المطاط [19].

إن تعرض سطح المنتج المطاطي للأشعة فوق البنفسجية سيؤدي إلى بداية تشكل الجذور الحرة وطبقة من المطاط المُؤكسد، ويمكن أن يسبب وجود الحرارة والرطوبة تشققات سطحية تساعد فيما بعد على التآكل. يكون مثل هذا التقادم أكثر شدة في الخلطات غير السوداء (غير الحاوية على هباب الفحم).

إن انتقال الشوارد المعدنية الثقيلة مثل الحديد والمنغنيز والنحاس يمكن أن يحفز عملية أكسدة المطاط، حيث أن مركبات هذه الشوارد مثل ستيرات النحاس تنحل بسهولة في المطاط مسببة أكسدة سريعة للمطاط [25]، ويمكن استخدام مضادات بارا فينيلين ثنائي الأمين لإعاقة نشاط مثل هذه الشوارد. ويمكن أن يحدث التفاعل وفق ما يلي : [18]

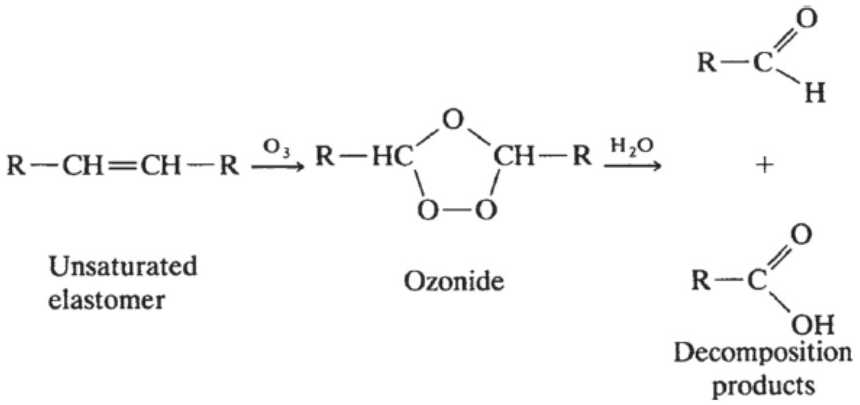
$$ROOH + M^{n+} \longrightarrow ROO\bullet + M^{(n-1)+} + H\bullet$$

$$ROOH + M^{(n-1)+} \longrightarrow RO\bullet + M^{n+} + OH\bullet$$

$$H\bullet + OH\bullet \longrightarrow H_2O$$

$$2ROOH \longrightarrow ROO\bullet + RO\bullet + H_2O$$

إن السبب الرئيسي في ضعف المنتجات المطاطية هو نشوء التشققات السطحية، كما إن نمو مثل هذه التشققات تحت شروط التشوه يسبب إجهاد التعب. وتبدأ هذه التشققات في المناطق ذات الإجهاد العالي ويمكن أن يُحدث هجوم الأوزون بداية التشققات السطحية التي تنمو مع ثني المطاط. ويتفاعل الأوزون بسرعة مع الروابط المضاعفة كربون–كربون الموجودة ضمن أنواع المطاط غير المشبعة مشكلاً الأوزونيدات حسب التفاعل التالي:



وتحت الإجهاد، تتفكك هذه الأوزونيدات مشكلة انقساماً ضمن السلسلة وانخفاضاً في الوزن الجزيئي للبوليمير[19].

يقوم المثبت أو مضاد الأكسدة المناسب (AH) بإيقاف تفاعل التقادم (التفاعل السابق) إما:

- عن طريق اصطياد الجذور الحرة المتشكلة،
- أو عن طريق ضمان تفكك البيروكسيدات والهيدروبيروكسيدات المتشكلة إلى أجزاء غير ضارة أي بدون أن تسبب تقادم البوليمير أو تشكيل جذور حرة جديدة.

يُبيّن ما يلي تفاعلات التثبيط الممكنة [18]:

$$AH + O_2 \longrightarrow A\bullet + HOO\bullet$$

$$AH + ROO\bullet \longrightarrow A\bullet + ROOH$$

$$AH + RO\bullet \longrightarrow ROH + A\bullet$$

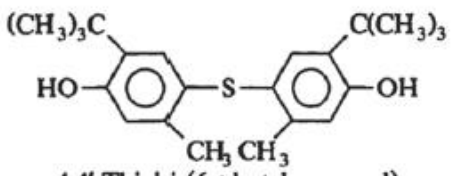
$$A\bullet + RH \xrightarrow{O_2} AOOH + ROO\bullet$$

$$A\bullet + ROO\bullet \longrightarrow AOOR$$

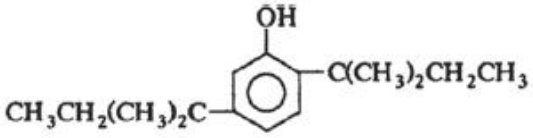
$$2A\bullet \longrightarrow A{-}A$$

2-3-2-أنواع مضادات التقادم.

1- مضادات أكسدة غير ملوِنة (لا تسبب تغير في اللون): تقسم إلى أربعة مجموعات وهي : فوسفيتات، فينولات مُعاقة فراغياً، بيس فينولات مُعاقة، هيدروكينونات.

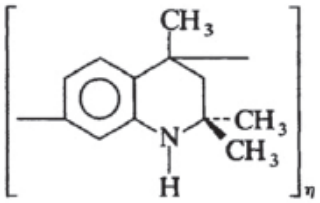


4,4'-Thiobis(6-*t*-butyl-*m*-cresol)

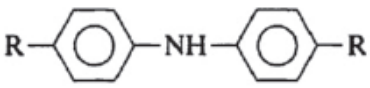


2,5-di-*tert*-amylhydroquinone

2- مضادات أكسدة ملوِنة (تسبب تغير في اللون): لها نوعين واسعين في الاستخدام: ثنائي هيدروكينولينات المتبلمرة وثنائي فينيل أمينات.



Polymerized 1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinoline



Diphenylamine class antioxidants

3- مضادات الأوزون: هي مركبات بارافنيلين ثنائي الأمين (PPDs) المستخدمة بكميات كبيرة ولها البنية العامة التالية:

وهي لا تحمي فقط من الأوزون، بل تقوم بتحسين مقاومة التعب والأوكسجين والحرارة والشوارد المعدنية ولها ثلاث فئات:

- **ثنائي الكيل PPDs:** تكون المجموعات المستبدلة (R) زمرتين الكيليتين مثل: ثنائي إيزوبروبيل-بارافنيلين ثنائي الأمين وتميل إلى الهجرة السريعة نحو السطح بسبب انخفاض وزنها الجزيئي.

- **الكيل أريل PPDs:** تكون أحد المستبدلات (R) زمرة الكيلية والأخرى حلقة عطرية، وهي الأكثر استخداماً مثل: N–1،3 ثنائي متيل بوتيل –Ñ فينيل –بارا فينيل ثنائي الأمين (6PPD) وIPPD وتعطي حماية ديناميكية وستاتيكية جيدة وميزات هجرة بطيئة ومناسبة لحياة منتج طويلة.
- **ثنائي أريل:** وهي تحتوي على حلقتين عطريتين مثل: ثنائي فينيل– بارا فينيلين ثنائي الأمين وتكون ذات نشاط أقل من الألكيل أريل PPDs مما يجعلها غير مناسبة للعديد من التطبيقات [8].

2–3–3–معايير اختيار المثبت المناسب.

يمكن تلخيص معايير اختيار مضاد التقادم بمايلي [8]:

1. **التلوين أو عدم التلوين:** بشكلٍ عام، لا تسبب مضادات الأكسدة الفينولية تغيراً في اللون على عكس مضادات الأكسدة الأمينية.
2. **قابلية التطاير:** كلما زاد الوزن الجزيئي لمضاد الأكسدة قلت قابلية التطاير.
3. **الانحلالية:** تسبب الانحلالية المنخفضة لمضاد التقادم كتلاً سطحية في المنتج، وبالتالي، ستقل حمايته من التقادم. ويجب أن ينحل مضاد الأوزون خاصة حتى نسبة phr 2، وأن يكون أيضاً غير قابل للانحلال في الماء أو المذيبات الأخرى.
4. **الثباتية الكيميائية:** تجاه الحرارة والضوء والأوكسجين والمّحلات.
5. **التركيز:** إن معظم مضادات التقادم لها تركيز أمثلي كي تعطي أفضل فعالية، وبعد ذلك، تصبح انحلاليتها محدودة مثل بارا فينيلين ثنائي أمين يعطي مقاومة أكسدة جيدة بنسبة phr 1–0.5 ومضاد أوزون عند phr 5–2.
6. **البيئة والصحة والسلامة:** لسهولة التعامل معها وتجنب استنشاق غبارها.

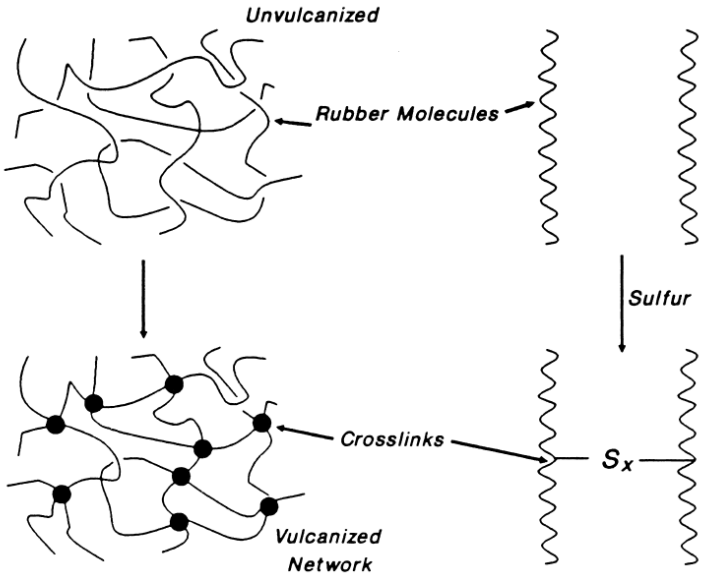
2–4–أنظمة الفلكنة.

2–4–1–مقدمة.

لايمكن أن تُصنّع معظم المنتجات المطاطية المفيدة كالإطارات والقطع الميكانيكية دون درجة كبيرة من الفلكنة. وقد نُسبت أول طريقة فلكنة تجارية إلى العالم Charles Goodyear. حيث قام عام 1841 في الولايات المتحدة بتسخين المطاط الطبيعي مع الكبريت. وبعد ذلك بسنة واحدة قام العالم Thomas Hancok بنفس العملية في انكلترا. ومنذ تلك الأيام، يستمر العمل نحو تحسين هذه العملية ونتائجها على المطاط الطبيعي ثم على المطاط الصناعي. وبالإضافة إلى الكبريت، تم إدخال العديد من المواد الأخرى على عملية الفلكنة (المعالجة) كالبيروكسيدات والراتنجات والأكاسيد المعدنية.

2–4–2–تعريف الفلكنة:

هي عملية تطبق بشكل عام على المواد المطاطية، حيث تحدث عادة عبر خلط المطاط مع عوامل الفلكنة وتسخينه ثم إجراء القولبة (تشكيل بالكبس) تحت الضغط، مما يزيد من رجوعية المطاط وينقص نسبة التشوه الدائم المتبقي فيه بعد إزالة قوة التشوه، أي، تزيد المرونة وتقل اللدونة. ويتم إنجاز هذه العملية بتشكيل شبكة جزيئية متصالبة بين سلاسل البوليمير كما في الشكل رقم (16):



الشكل رقم (16): تشكل الشبكة المتصالبة بعد الفلكنة.

ويمكن أن تكون هذه التصالبات من ذرات كبريت في سلسلة قصيرة أو ذرة واحدة أو رابطة كربون–كربون أو جذر حر متعدد التكافؤ أو مجموعة أيونية أو شاردة معدنية [8].

2-4-3-تأثير عملية الفلكنة على خواص المطاط.

يوضح الجدول رقم (15) تغير خواص المطاط قبل وبعد إجراء عملية الفلكنة [20]:

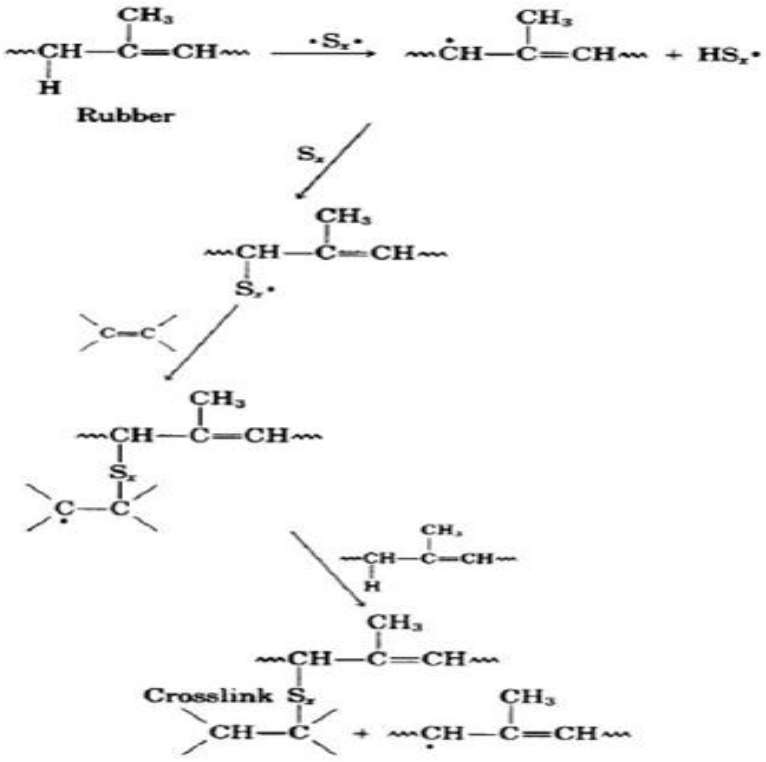
جدول رقم (15): تأثير الفلكنة على خواص المطاط.

Un-vulcanized Polymer	Vulcanization Process	Vulcanized (Cross linked Polymer)
▪ Low Viscosity ▪ Low Modulus (static & dynamic) ▪ Low Tensile Strength ▪ High Elongation ▪ Low Hardness ▪ High Compression & Tension Set ▪ Low Rebound Resilience ▪ Low Abrasion Resistance ▪ Low Flex-Fatigue ▪ Low / No Elasticity ▪ Dissolves / High Swelling in Solvent	Vulcanizing Agent + Accelerator + Activator + Heat / Pressure *Vulcanization* →	▪ High Viscosity ▪ High Modulus ▪ High Tensile Strength ▪ Low Elongation ▪ High Hardness ▪ Low 'Set' ▪ High Resilience ▪ High Abrasion Resistance ▪ High Flex-Fatigue ▪ High Elasticity ▪ Only Swelling (% Swelling depends on Base Polymer)

2-4-4-أنواع أنظمة الفلكنة.

2-4-4-1- الفلكنة بالكبريت بدون مسرعات.

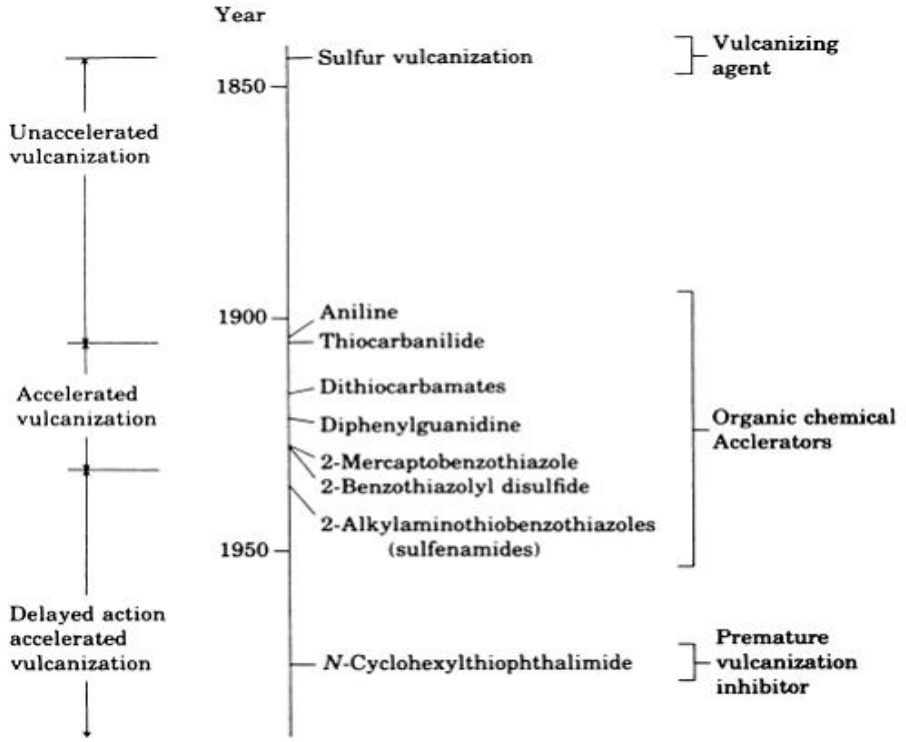
في البداية تم إنجاز الفلكنة باستخدام الكبريت بتركيز 8 أجزاء لكل 100 جزء (phr) من المطاط. وتطلبت العملية 5 ساعات عند الدرجة 140C°. وعند إضافة أكسيد الزنك، نقص الزمن إلى 3 ساعات. وباستخدام المسرعات بتركيز منخفض يصل إلى 0.5 phr، قل الزمن إلى 1-3 دقيقة. وكنتيجة، لا تعتبر عملية الفلكنة بالكبريت بدون مسرعات ذات أهمية تجارية. وتحدث التفاعلات الكيميائية على فترة طويلة من المعالجة، وقد وجد بعض العلماء أن الآلية تحدث بمشاركة الجذور الحرة كما يلي [8]:



الشكل رقم (17): آلية الفلكنة بالكبريت بدون مسرع.

2-4-4-2- الفلكنة بالكبريت بوجود مسرعات.

لم تُستخدم المسرعات الكيميائية العضوية حتى عام 1906 (أي بعد 65 سنة من تطوير Goodyear-Hankock للفلكنة غير المسرعة) عندما اكتشف العالم Oenslager تأثير الأنيلين على الفلكنة بالكبريت، مما أدى إلى تطوير الإطارات الهوائية، ثم ظهور (thiocarbanilide) عام 1907، ثم نواتج التفاعل بين ثنائي كبريت الكربون والأمينات الاليفاتية، أي، (dithiocarbamates) في عام 1919، التي ما تزال تعتبر من أكثر المسرعات فعالية لارتباطها بسرعة التصالب وامتداد تشكلها. ويوضح الشكل رقم (18) تسلسل ظهور المسرعات [8]:



الشكل رقم (18): تسلسل ظهور مسرعات الفلكنة.

وتُعدُّ الفلكنة بواسطة الكبريت بوجود المسرعات الأسلوب الأكثر استخداما على نطاق واسع للعديد من التطبيقات، كما تم استخدامها على المطاط الطبيعي وأغلب أنواع المطاط الصناعي (EPDM,NBR,SBR,....). وهي مفضلة لعدة أسباب:

- ❖ اقتصادية،
- ❖ ممتازة للتحكم بسرعة الفلكنة باستخدام المسرعات والمؤخرات،
- ❖ إمكانية التأثير على طبيعة التصالبات بواسطة نوع وكمية المسرعات وكذلك كمية الكبريت المستخدمة، فتصالبات متعددة الكبريتيد تعطي مواد مرنة ومقاومة للشد، إما أحادي وثنائي الكبريتيد، فهي تعطي مواداً مقاومة حرارياً [13].

وتتألف عادة الخلطات المستخدمة في هذا النوع من الفلكنة (مع أي نوع من لمطاط) على الشكل التالي:

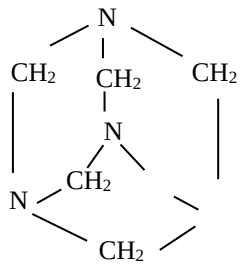
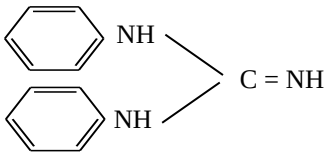
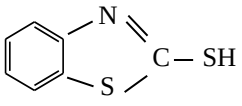
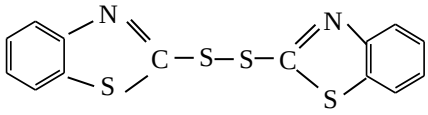
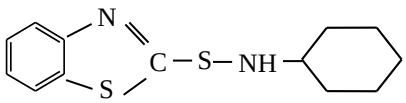
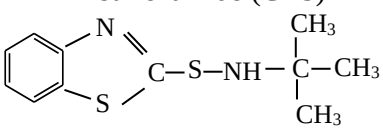
- 100 phr مطاط،
- 2–10 phr أكسيد زنك،
- 1–4 phr حمض دسم (الشمع)،
- 0.5–2 phr مسرع،
- 0.5–4 phr كبريت.

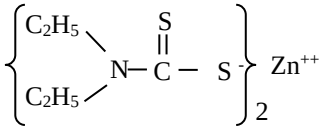
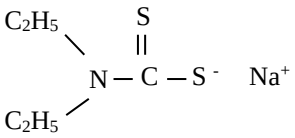
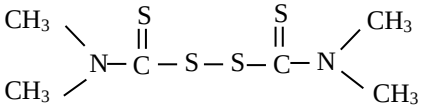
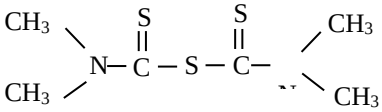
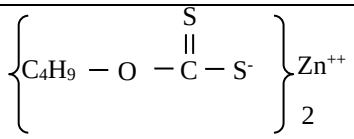
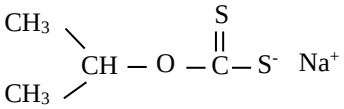
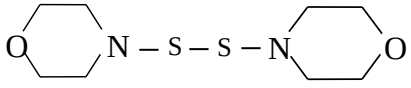
حيث يلعب أكسيد الزنك والحمض الدسم دور منشطات تشكل أملاحاً معقدة تتفاعل مع المسرعات ونواتج التفاعل بين المسرعات والكبريت [8].

ملاحظة: في كثير من الأحيان، يتم استخدام مزيج من المسرعات (عادة بنزوثيازول مع كمية قليلة من دي ثيوكاربامات)، حيث يقوم كل نوع بتنشيط الآخر، ويمكن أن يؤثر ذلك على سرعة التصالب

ويوضح الجدول رقم (16) المجموعات الأساسية للمسرعات مع أمثلة وبعض الميزات [18].

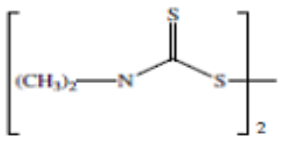
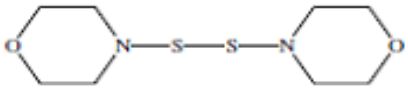
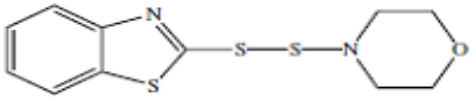
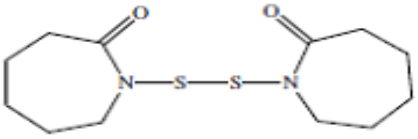
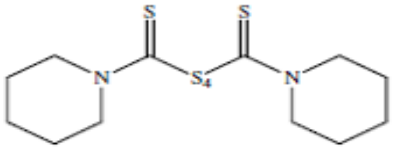
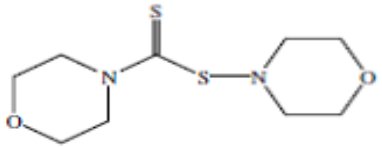
جدول رقم (16): أنواع المسرعات مع بعض الخواص.

Types	Examples	Remarks
Aldehyde – amines	 Hexamethylene Tetramine (HMT)	➢ Moderately test ➢ Primary accelerator for NR and synthetic rubbers ➢ Occasionally used as secondary plasticizer ➢ Used in self curing adhesive
Guanidines	 1,3 Diphenyl Guanidine (DPG)	➢ Moderately fast ➢ Secondary accelerator for thiazoles, sulfenamides and thiurams
Benzothiazoles	 Mercaptobenzothiazole (MBT)  Dibenzothiazyl disulfide (MBTS)	➢ Fast accelerator ➢ Apt to be scorchy ➢ General purpose ➢ Primary accelerators for NR & synthetic rubber ➢ Delayed action ➢ Safe processing ➢ Moderate cure rate ➢ Primary accelerator for NR & SBR
Sulfenamides	 N-cyclohexylbenzothiazyl sulfenamide (CBS)  N-t-butyl-2-benzothiazylsulfenamide(TBBS)	➢ Delayed action, semiultra ➢ Safe processing ➢ Moderate cure ➢ For NR and synthetic rubbers ➢ Delayed action ➢ primary accelerator for NR and synthetic rubbers

Types	Examples	Remarks
Dithocarbamates	 Zinc diethyldithiocarbamate (ZDC)	➢ Delayed action ➢ Safe processing ➢ Primary accelerator for NR & synthetic rubbers ➢ Ultra accelerator ➢ Low temperature use
	 Sodium diethyldithiocarbamate (SDC)	➢ Water soluble ultra accelerator used for latex
Thiurams	 Tetramethylthiuram disulfide (TMTD)	➢ Ultra accelerator ➢ Safe, especially good for IIR & CR ➢ Excellent for fast press cure
	 Tetramethyl thiurum monosulfide (TMTM)	➢ Ultra accelerator ➢ Booster for thiazoles especially for nitrile rubber
Xanthates	 Zinc butyl xanthate (ZBX)	➢ Low temperature ultra accelerator
	 Sodium isopropyl xanthate (SIX)	➢ Water soluble ultra accelerator for latex work
Morpholines	 4,4 - dithiobismorpholine	➢ Used principally as vulcanizing agent for NR & synthetic rubbers ➢ Provides excellent heat ageing properties

ويمكن إجراء <u>عملية الفلكنة باستخدام مانحات الكبريت</u>، فإلى جانب الكبريت توجد مركبات عضوية حاوية على هذا العنصر الذي يتحرر عنها لدى تفككها عند درجات حرارة مرتفعة ويشكل بدوره جسوراً تصالبية بين سلاسل المطاط. ويمكن استخدام هذه المركبات كعوامل فلكنة حيث ترتبط مع المسرعات لإنتاج مواد مقاومة للحرارة. يعطي الجدول رقم (17) أبرز هذه المركبات [13].

جدول رقم (17): مانحات الكبريت الشائعة.

TMTD	
4,4´-dithiodimorpholine (DTDM)	
2-morpholino-dithio-benzothiazole (MBSS)	
caprolactam disulfide (CLD)	
Dipentamethylenethiuram tetrasulfide (DPTT)	
N-oxydiethylene thiocarbamyl-N´-oxydiethylenesulfenamide (OTOS)	

وهناك الآن ثلاثة أنظمة للفلكنة بواسطة الكبريت مع مسرع [20]:

- **الفلكنة التقليدية بالكبريت:** تطبق على المطاط الطبيعي والمطاط الصناعي القائم على الإيزوبرين والبوتاديين، ويستخدم فيها نسباً عالية نسبياً من الكبريت الذي يترابط مشكلاً على الأرجح تصالبات من متعدد الكبريتيد (ملاحظة: تختلف كمية الكبريت الحر ونسبته إلى المسرع من نوع مطاط إلى آخر).
- **الفلكنة الفعّالة (Efficient Vulcanization: EV):** تطبق أيضاً على المطاط الطبيعي والصناعي القائم على الإيزوبرين والبوتاديين، وينتج عنها تصالبات أحادية الكبريتيد ثابتة حرارياً. وتشمل هذه الفلكنة مانحات الكبريت أو مزيج من تراكيز منخفضة من الكبريت الحر (أقل من 0.5 phr) مع تراكيز عالية من المسرعات.
- **الفلكنة شبه الفعّالة (Semi Efficient Vulcanization):** تطبق على أنواع المطاط السابقة نفسها، وتُستخدم فيها تراكيز من الكبريت والمسرعات بين تراكيز النوعين السابقين.

يوضح الجدول رقم (18) أنواع أنظمة الفلكنة.

جدول رقم (18): تغير نسب المسرعات والكبريت بتغير نوع الفلكنة.

Material	Conventional cure system, phr	Semi-EV (semiefficient vulcanization system, phr	EV (efficient vulcanization system), phr
Natural rubber	100	100	100
N330 Carbon Black	50	50	50
ZnO	4	4	4
Stearic acid	1	1	1
6PPD[a]	1	1	1
Sulfur	2.5	1.5	0.15
CBS[b]	0.5	1	2
TMTD[c]			2.5

المنشطات: هي مواد تضاف إلى الخلطة المطاطية لزيادة سرعة الفلكنة (المعالجة) من خلال تنشيط المسرع ليقوم بدوره بفعالية أكبر، وتكون منشطات المسرع ضمن مجموعتين [18]:

- **مركبات غير عضوية (أكاسيد معدنية عادة):** أكسيد الزنك وأول أكسيد الرصاص وأكسيد المغنزيوم. وأكسيد الزنك هو الأكثر استخداماً إذ أنه يرتبط مع الحمض الدسم ليشكل صابوناً منحلاً في المطاط. وتكون أغلب الأكاسيد المعدنية المستخدمة معالجة لكي تتشتت في المطاط بشكل أسرع.
- **أحماض عضوية:** تتحد عادة مع الأكاسيد المعدنية (أكسيد الزنك) وتتألف من حموض دسمة أحادية أو بشكل مزائج من عدة أنواع (حمض الشمع وحمض الزيت وحمض النخيل والميرستيك) وزيوت مهدرجة من زيت النخيل والخروع وبذر الكتان. ويعتمد استخدام كل نوع على نوع المسرع والمواد المضافة للخلطة المطاطية.

آلية الفلكنة.

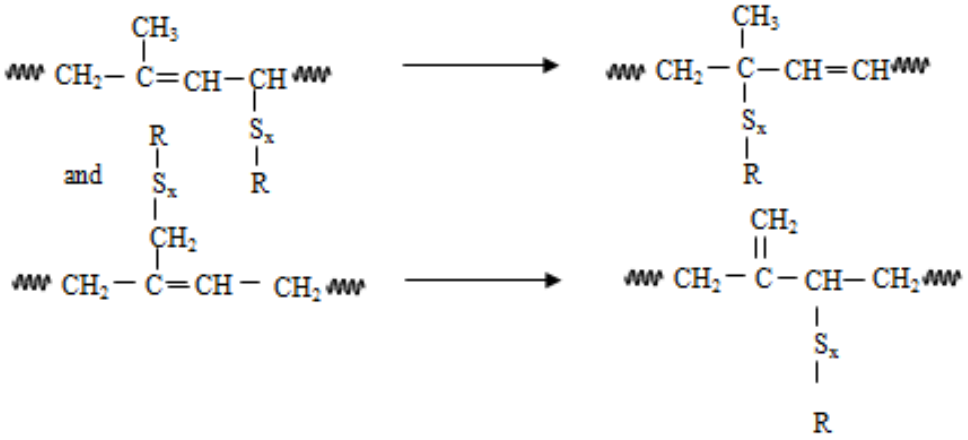
في البداية، يتم تفاعل الكبريت مع أملاح الزنك المتفاعلة مع المسرع ليتشكل ملح ثنائي الكبريتيد XS_xZnS_xX، حيث X : مجموعة مشتقة من المسرع (مجموعة ثيوكاربامات أو بنزوثيازول مثلاً)، ويتفاعل هذا الملح مع المطاط RH حسب التفاعل التالي:

$$X\ S_x\ Zn\ S_x\ X + RH \longrightarrow X\ S_x\ R + ZnS + HS_{x-1}X$$

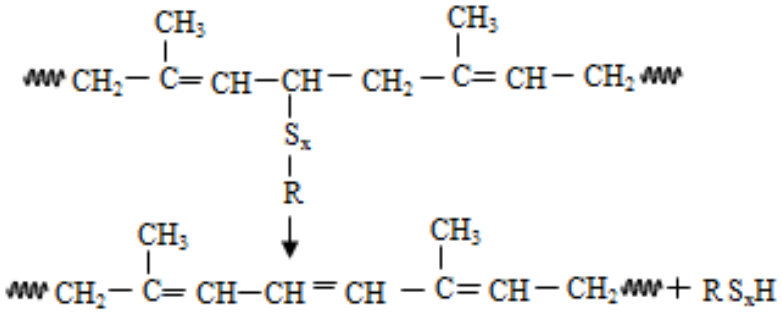
ويتفاعل المركب الوسيطي XS_xR مع جزيء مطاط هيدروكربوني RH ليشكل تصالباً ويولد جزيء مسرع حسب التفاعل التالي:

$$X\ S_x\ R + RH \longrightarrow R\ S_{x-1}\ R + XSH$$

وتتم التصالبات في المطاط الطبيعي، مثلاً، على النحو التالي [18]:



وفي نفس الوقت، يمكن أن يحدث اختفاء تصالبات ثنائي أو متعدد الكبريتيد وتشكيل trienes (وجود ثلاثة روابط مضاعفة) حسب التفاعل [18]:



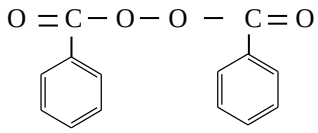
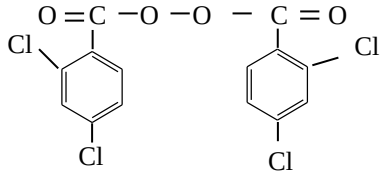
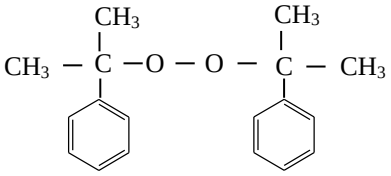
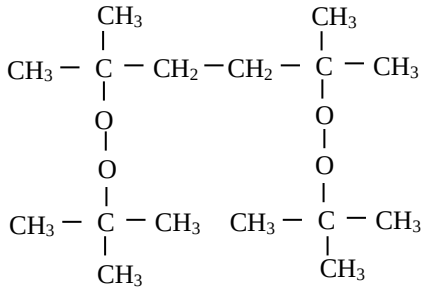
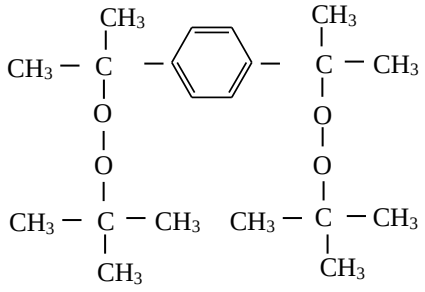
2-4-4-3- الفلكنة بالبيروكسيدات.

تفيد مركبات البيروكسيدات العضوية من أجل تصالب البوليميرات غير المشبعة والمشبعة التي لا تحتوي على مواقع للهجوم من قبل عوامل الفلكنة. وحيث لا تدخل هذه المركبات ضمن سلاسل المطاط، وإنما تشكل جذوراً حرة تولد روابط كربون-كربون بين سلاسل المطاط المتجاورة، فهي مفيدة للمطاط إتيلين -بروبلين (EPR) أو المطاط السيليكوني. وبشكل عام، ليست مفيدة كثيراً لمطاط البوتيل و poly (isobutylene –co–isoprene) لأنها تميل إلى إحداث قطع بالسلاسل أكثر من تشكيل تصالبات عند معالجتها بالبيروكسيدات.

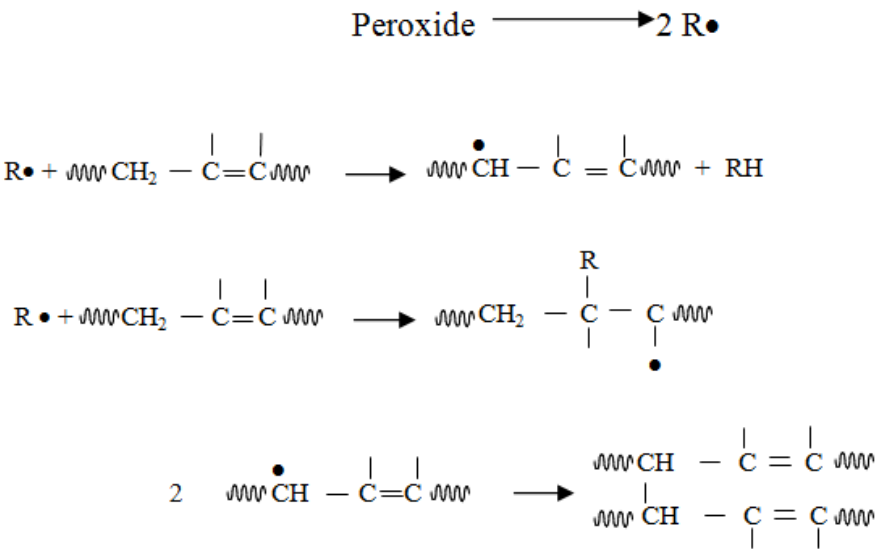
تتصالب أغلب أنواع المطاط المشتقة من الإيزوبرين والبوتاديين بسرعة بواسطة البيروكسيدات. ومع ذلك، فإن خصائص المطاط المعالج بها تكون أدنى من المطاط المعالج بالكبريت مع المسرع، ويكون استخدام البيروكسيدات ضرورياً عندما يُراد تحسين خواص التقادم الحراري والانضغاطية [18].

يُبيّن الجدول رقم (19) أنواع البيروكسيدات المستخدمة في الفلكنة [18].

جدول رقم (19): أنواع البيروكسيدات الشائعة المستخدمة في الفلكنة.

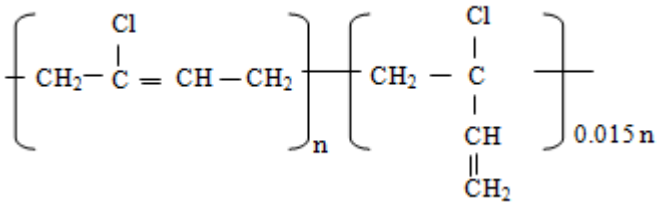
Chemical Name & Formula	Remarks
 Benzoyl peroxide	➢ Used for silicone rubber ➢ Not suitable for olefin rubbers
 2,4 Dichlorobenzoyl peroxide	➢ Used for silicone rubber ➢ Not suitable for olefin rubbers
 Dicumyl peroxide	➢ Used for natural and synthetic olefin rubbers ➢ Also used for silicone rubber
 2,5-Di-(t-butyl peroxy)-2,5-dimethyl hexane	➢ Used for natural and synthetic olefin rubbers ➢ Also used for silicone rubber
 Di- (t- butyl peroxy)-p- diisopropyl benzene	➢ Used for natural and synthetic olefin rubbers ➢ Also used for silicone rubbers

تعطى آلية تفاعل الفلكنة بالبيروكسيد على النحو التالي [18]:



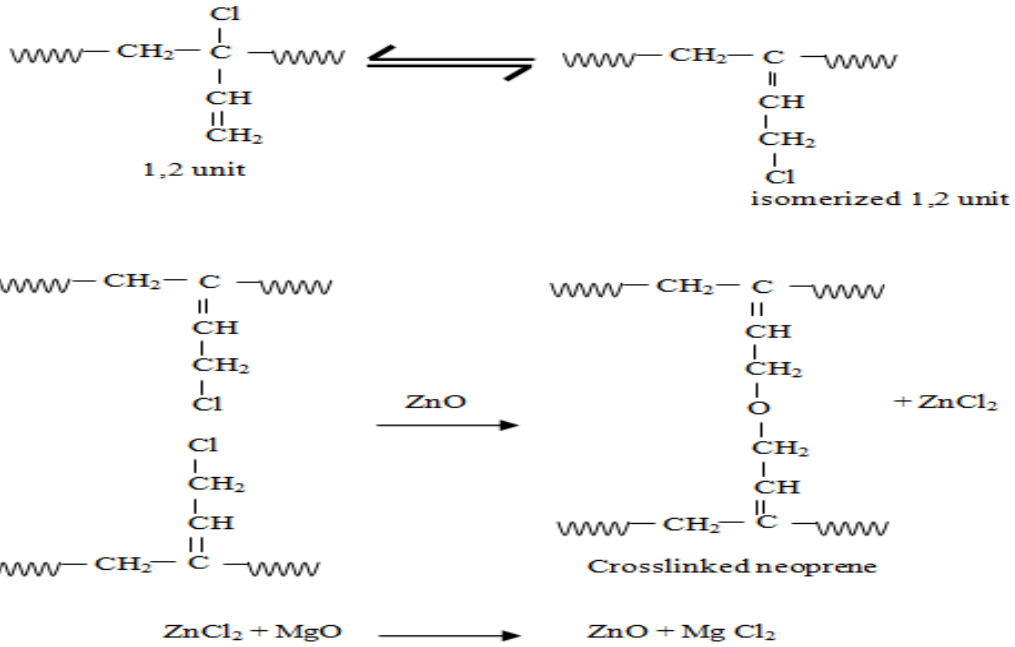
2-4-4-4- الفلكنة بالأكاسيد المعدنية.

يمكن للمطاط النتريلي الكربوكسيلي ومطاط SBR أن يتصالبا من خلال التفاعل بين أكسيد الزنك والمجموعات الكربوكسيلية على السلاسل البوليميرية وتشكيل أملاح الزنك. ويمكن أن يتم التفاعل مع أكاسيد أخرى بنفس الطريقة. في حالة مطاط النيوبرين، تكون الرابطة المضاعفة صعبة المنال بسبب ذرات الكلور المجاورة، فتكون الفلكنة بالكبريت غير ممكنة [18]. تعطى صيغة النيوبرين على النحو التالي:



وبالتالي، تجري فلكنة النيوبرين باستخدام أكسيد الزنك، وعادة ما يُستخدم معه أكسيد المغنزيوم الذي يقاوم الفلكنة المبكرة.

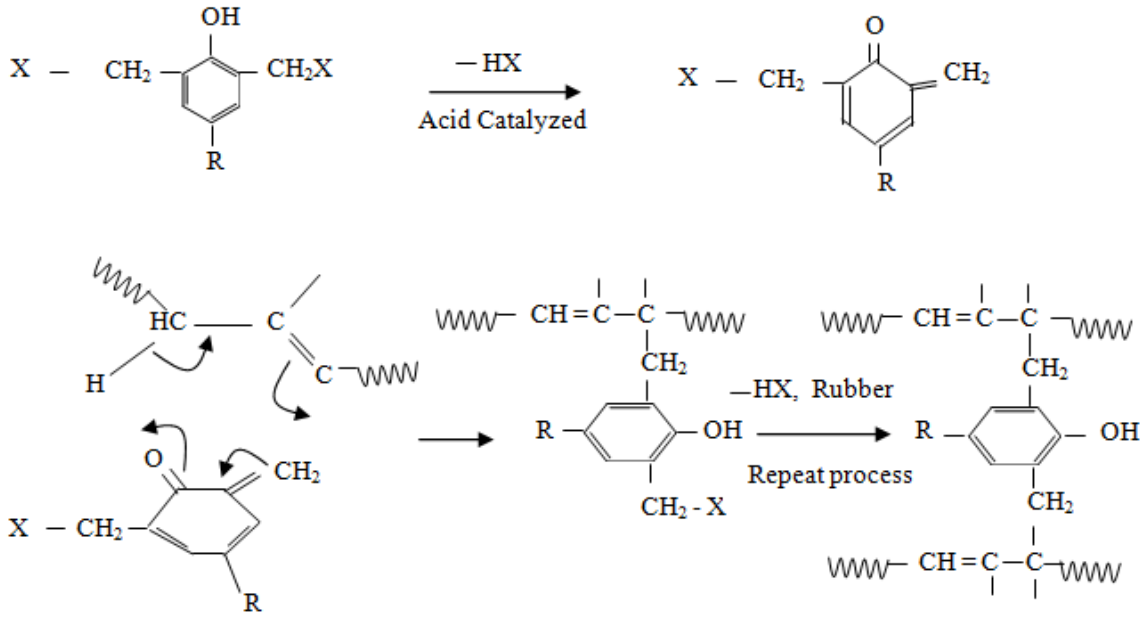
تعطى آلية تفاعل فلكنة النيوبرين على النحو التالي [18]:



2-4-4-5- الفلكنة بواسطة الراتنجات.

تشكل بعض المركبات ثنائية الوظيفة تصالبات مع المطاط عن طريق تفاعلها مع جزيئتين بوليميريتين وتشكيل جسور بينها. تُستخدم راتنجات الايبوكسي مع مطاط النتريل، ودي أوكسيم الكينون (quinone dioximes) والراتنجات الفينولية مع مطاط البوتيل، والأمينات الثنائية مع مطاط فلوروكربونات [18].

وتعطى آلية تفاعل مركبات الفينول مع مطاط الدائين مثل (المطاط الطبيعي والبوتيل والستايرين-بوتاديين) على النحو التالي:



2-4-5-مقارنة بين أنواع الفلكنة.

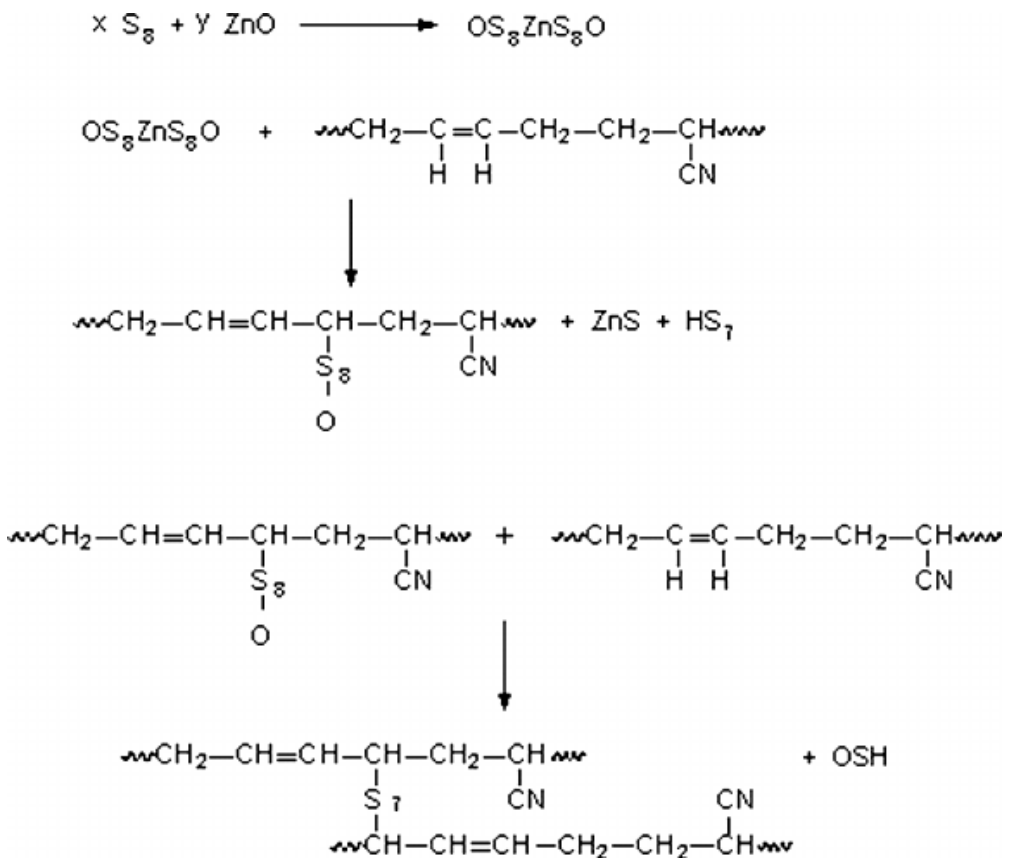
يوضح الجدول رقم (20) ميزات وسلبيات كل نوع من أنواع الفلكنة مع المطاط الموافق لكل نوع [21].

جدول رقم (20): الإختلاف بين أنواع الفلكنة.

Accelerator Class	Elastomer	Advantages	Disadvantages
Sulfur	Dienes	Versatile	Heat and compression set resistance
Sulfur donors			
Peroxides	Saturated polymers	Heat and compression set resistance	Cure rate control
	Dienes		
Resins	Primarily butyl-based polymers	Heat resistance	Slow cure rate
Metal oxides	Halogenated polymers	Preferred for CR, CSM	Water resistance

2-4-6- فلكنة مطاط النتريل NBR بواسطة الكبريت وأكسيد الزنك.

تتم فلكنة المطاط NBR حسب التفاعل التالي [22]:



ويجري تفاعل فلكنة مطاط النتريل NBR وفق المراحل الثلاثة التالية:

المرحلة الأولى: يتم التفاعل بين أكسيد الزنك (ZnO) والكبريت (S_8) مشكلاً ملح من المنشط الكبريت (OS_8ZnS_8O).

المرحلة الثانية: يتفاعل هذا الملح مع المطاط النتريلي مشكلاً مركباً وسيطياً.

المرحلة الثالثة: يتفاعل المركب الوسيطي مع جزيئات مطاط أخرى معطياً التصالب في المطاط NBR.

2-5- مساعدات التشكيل (Processing Aids).

تلعب هذه المواد دورين هامين:

- تجنب الالتصاق بين القالب والمطاط خلال عمليات التشكيل والقولبة،
- تحسين سيولة المطاط قي القوالب أثناء التشكيل.

وتتضمن هذه المواد شموع البولي إتيلين وأملاح حمض الستياريك (ستيارات الزنك) ومركبات فعالة سطحياً وزيوت سيليكونية، وتضاف بنسبة 5%-2.

الفصل الرابع
بعض الدراسات حول مطاط النتريل- بوتاديين (NBR)

الفصل الرابع

بعض الدراسات السابقة حول مطاط النتريل-بوتادیین (NBR)

1- تأثير نوع المسرع على خواص مطاط النتريل ـ بوتاديين (NBR).

قام Sabrenal H. Elhamouly عام 2010 بدراسة تأثير عدة أنواع من المسرعات على الخواص الميكانيكية لخلطات المطاط النتريلي (NBR) مع هباب الفحم التالية [23].

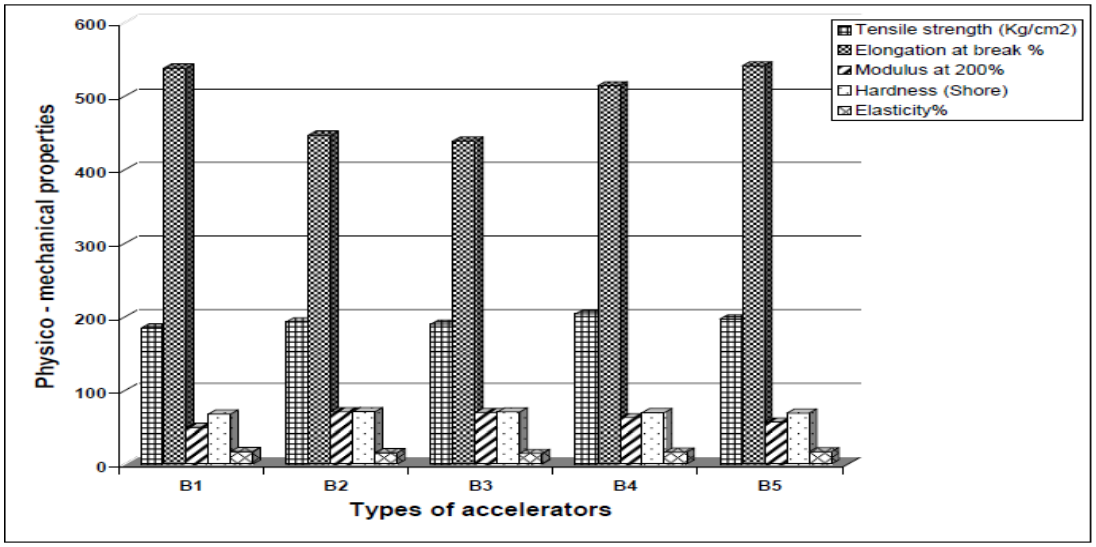
جدول رقم (21): مكونات الخلطات المدروسة.

Composition (phr)	B1	B2	B3	B4	B5
NBR	100	100	100	100	100
Zinc oxide	5	5	5	5	5
Stearic acid	1	1	1	1	1
Anti oxidant irganox 1010	1	1	1	1	1
Carbon black (HAF)	45	45	45	45	45
Processing oil (37)	5	5	5	5	5
Sulphur	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
TMTD	-	1	-	-	-
TMTM	-	-	1	-	-
DOTG	-	-	-	1	-
NPV/C	-	-	-	-	1

حيث:

TMTD: Tetra methyl thiuram disulphide, TMTM: Tetra methyl thiuram mono sulphide, DOTG: Di-o-tolyl guanidine, NPV/C: Ethylene thiourea of 2- mercapto imidazoline

يبين الشكل رقم (19) تأثير نوع المسرع على الخواص الميكانيكية لمطاط النتريل (NBR) [23].



الشكل رقم (19): تأثير نوع المسرع على الخواص الميكانيكية للمطاط NBR

وتشير هذه النتائج إلى أن إضافة المسرعات للخلطة المطاطية يزيد من مقاومة الشد ويخفض المرونة. كما أعطى المسرع DOTG أفضل مقاومة شد والمسرع NPV/C أفضل استطالة عند الكسر لمطاط النتريل (NBR).

2- تأثير نوع هباب الفحم على خواص المطاط نتريل ـ بوتاديين (NBR).

قامت شركة cancrab المصنعة لهباب الفحم في عام 2010 بدراسة تبين تأثير الاختلاف بين هباب الفحم N990 و N550 على خواص خلطات مطاط NBRالواردة في الجدول رقم (22) [24].

جدول رقم (22): تغير الخواص الميكانيكية للمطاط NBR بتغير نوع هباب الفحم المستخدم.

*NBR (JSR230SL)	100	100	100	100	100	100	-
**NBR(JSR N 220S)	-	-	-	-	-	-	100
MC sulpur	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Stearic acid	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Zinc Oxide	5	5	5	5	5	5	5
N 550	45	30	65	40	90	60	60
N990	-	35	-	55	-	65	-
DOP	10	10	10	10	20	20	10
TDQ	1	1	1	1	1	1	1
CBS	2	2	2	2	2	2	2
TMTD	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

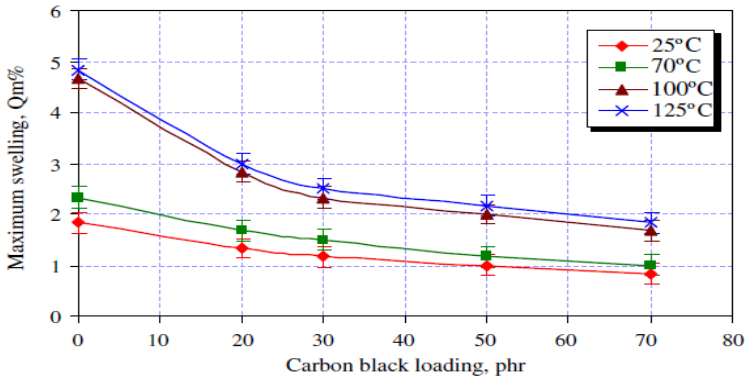
Hardness, Shore A	62	61	70	71	80	79	71
100% modulus(Kg/cm^2)	33	27	46	41	77	55	49
200% modulus (Kg/cm^2)	75	68	121	115	168	157	129
300% modulus (Kg/cm^2)	140	132	186	174	212	-	205
Tensile Strength (Kg/cm^2)	191	232	227	182	220	187	233
EB%	480	540	400	380	310	260	390
Tear Strength (Kg/cm)	43	43	49	45	45	45	57

وتبين نتائج هذه الدراسة أن تغير الخواص الميكانيكية للمطاط يرتبط بنوع هباب الفحم N990 وN550 المضاف للخلطة المطاطية، بسبب اختلاف الحجم الحبيبي والبنية لكل نوع هباب فحم.

3- تأثير نسبة هباب الفحم على الانتباج وسلوك الانضغاطية للمطاط نتريل- بوتاديين (NBR) في درجات حرارة مختلفة.

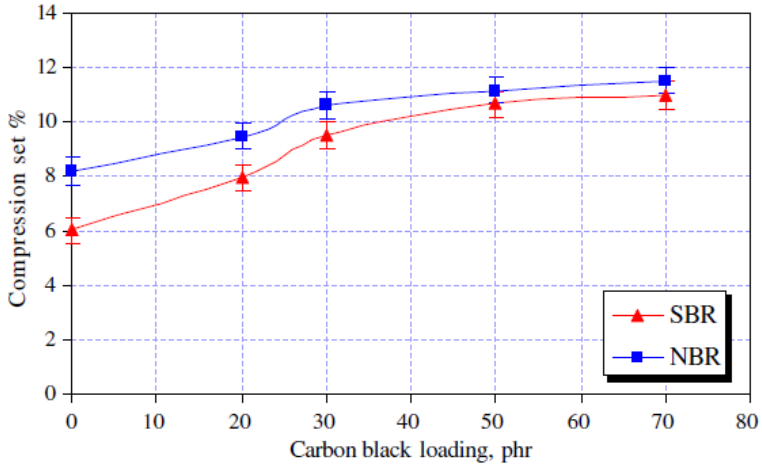
قام A. Mostafa وزملاؤه عام 2008 بدراسة تأثير نسبة هباب الفحم في المطاط النتريلي NBR على الانتباج وسلوك الانضغاطية وذلك في درجات حرارة مختلفة. وقد أجروا مقارنة مع المطاط SBR ولاحظوا أن [25]: النسبة المئوية للانتباج تقل مع زيادة نسبة هباب الفحم على عكس الانضغاطية، مع تفوق واضح لمطاط النتريل NBR على مطاط SBR، وذلك بسبب زيادة كثافة التصالبات مع زيادة نسبة هباب الفحم، الأمر الذي يحد من قابلية الحركة للسلاسل المطاطية ويجعل عملية تشتت الزيت في الفراغات صعبة، فتقل بالتالي النسبة المئوية للانتباج وتزيد من سلوك الانضغاطية وتزيد الجساءة أيضاً بزيادة نسبة هباب الفحم في المطاط.

يبين الشكل رقم (20) تغير النسبة المئوية للانتباج مع تغير نسبة هباب الفحم ودرجة حرارة المطاط.



الشكل رقم (20): تغير النسبة المئوية للانتباج مع تغير نسبة هباب الفحم ودرجة حرارة المطاط.

كما يبين الشكل رقم (21) تغير الانضغاطية مع تغير نسبة هباب الفحم للمطاط NBR و SBR.



الشكل رقم (21): تغير الانضغاطية مع تغير نسبة هباب الفحم للمطاط NBR و SBR.

4- تأثير أنظمة المعالجة (الفلكنة) على خواص مطاط النتريل ـ بوتاديين (NBR).

تناول Khaled F. El-Nemr عام 2010 تأثير أنظمة الفلكنة (الكبريت، دي كوميل بيروكسيد مع وبدون عامل مساعد) على الخواص الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية لمطاط النتريل -بوتاديين (NBR) المحمل بهباب الفحم حسب الخلطات التالية [26]:

جدول رقم (23): تركيب الخلطة المطاطية المدروسة.

Code formulation (phr)*	S_1	$S_{1.5}$	S_2	P_1	$P_{1.5}$	P_2	P_1-PFM	$P_{1.5}$-PFM	P_2-PFM
NBR	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearic acid	2	2	2	2	2	2	2	2	2
TMQ	1	1	1	1	1	1	1	1	1
DOP	6	6	6	6	6	6	6	6	6
MBTS	1	1	1	–	–	–	–	–	–
TMTD	0.5	0.5	0.5	–	–	–	–	–	–
Sulfur	1	1.5	2	–	–	–	–	–	–
HAF	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Peroxide (DCP)	–	–	–	1	1.5	2	1	1.5	2
PETRA	–	–	–	–	–	–	5	5	5

حيث: PETRA: عامل مساعد penta erythritol triacrylate.

يعطي الجدول رقم (24) نتائج هذه الدراسة:

جدول رقم (24): تغير خواص المطاط (NBR) مع تغير عامل الفلكنة.

	Formulation			Formulation			Formulation		
	S_1	$S_{1.5}$	S_2	P_1	$P_{1.5}$	P_2	P_1 – PFM	$P_{1.5}$ – PFM	P_2 – PFM
Mechanical properties									
Modulus at 100% elongation (M_{100}), MPa	2.12	2.30	2.42	2.18	2.53	3.22	4.15	4.82	5.90
Tensile strength (TS), MPa	17.44	16.00	15.85	13.41	16.09	13.57	11.89	12.73	8.84
Elongation at break (E_b), %	1070	739	659	541	481	331	200	190	133
Young's modulus (E_o)	0.92	1.24	1.37	1.23	1.56	2.29	3.3	3.76	4.88
Hardness, shore A	58	60	60	60	63	65	70	72	75
Physico-chemical properties									
Soluble fraction (SF)	0.093	0.081	0.07	0.089	0.079	0.072	0.066	0.064	0.06
Volume fraction of rubber in swollen gel (V_r)	0.24	0.28	0.31	0.27	0.31	0.34	0.365	0.39	0.42
Swelling ratio (Q)	4.17	3.56	3.24	3.73	3.26	2.94	2.75	2.56	2.38
Molecular weight between crosslink's (M_c), g/mol	1154.5	794.33	636.04	885.01	646.82	500.07	420.55	354.17	289.84
Cross-link density $\times 10^{-4}$ ($v = 1/2M_C$), mol/cm^3	4.37	6.3	7.86	5.62	7.73	9.98	11.89	14.22	17.25

تبين هذه الدراسة أن كثافة التصالب لخلطات مطاط النتريل (NBR) تزداد بازدياد محتوى عامل الفلكنة (الكبريت ودي كوميل بيروكسيد)، الذي ينعكس على الخواص الميكانيكية لهذه الخلطات.

5- دراسة الثباتية الحرارية للمطاط النتريلي (NBR).

قام Mohaimen Alneamah و Mohammed Almaamori عام 2015 بدراسة وتحسين الثباتية الحرارية لمطاط النتريل المحمل بهباب الفحم، وذلك بإضافة البولي إيميد بنسب مختلفة للخلطة المطاطية التالية [27]:

جدول رقم (25): تركيب الخلطة المطاطية المدروسة.

Ingredients	Phr*
NBR	100
Polyimide	0, 25, 50, 100
Zinc oxide	5
stearic acid	2
TMQ	2
MBTS	1.5
TMTD	0.5
Sulfor	1.5
Carbon black(N320)	40
Castor oil	10

بينت الدراسة باستخدام جهاز التحليل الحراري الوزني (TGA) وجهاز التحليل الحراري الميكانيكي الديناميكي (DMTA) أن درجة الحرارة التي يبدأ عندها المطاط بالتفكك قد ارتفعت من 360 إلى 368 درجة مئوية ودرجة Tg قد زادت من 5- إلى 11.6 درجة مئوية.

6- تأثير أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدار على خواص مطاط النتريل NBR ومطاط النتريل الهيدروجيني HNBR.

قام Bla˘z Likozar و Zoltan Major عام 2010 بدراسة تأثير أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدار على الخواص الميكانيكية والحرارية لمطاط النتريل NBR ومطاط النتريل الهيدروجيني HNBR، وتغير هذه الخواص بتغير نسبة الأكريل (ACN%) للمطاط واستخدام دي كوميل بيروكسيد كعامل تصالب وفق التركيب التالي [28].

Materials	Amounts (phr[a])
Nitrile and hydrogenated nitrile rubber (NBR and HNBR)	100
Cross-linking agent: dicumyl peroxide (DCP)[b]	15
Filler: multi-walled carbon nanotubes (MWCNT)	30

يعطي الجدول رقم (26) تغير خواص مطاط NBR بتغير نسبة الاكريل نتريل.

جدول رقم (26): تغير خواص مطاط NBR بتغير نسبة الاكريل نتريل.

	AN content (wt%)									
	0.0	19.0	28.5	29.0	33.0	39.0	21.0 (H)	34.0 (H)	36.2 (H)	39.0 (H)
Hardness (shore, type A)	97	92	87	87	89	87	76	79	80	80
Hardness (IHRD)	99	91	91	87	91	91	84	83	85	83
Elastic modulus at 0.1% elongation (MPa)	980.8[a] 1074.2[b]	90.9[a] 131.5[b]	48.9[a] 73.6[b]	43.1[a] 61.1[b]	65.4[a] 107.0[b]	71.8[a] 125.1[b]	13.7[a] 14.3[b]	20.1[a] 22.9[b]	24.6[a] 27.1[b]	16.5[a] 17.9[b]
Elastic modulus at 100% and 200% elongation (MPa)	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	11.8- -	15.09 12.9	8.3 -
Tenstile strength (MPa)	17.3	17.2	13.5	19.2	20.4	14.7	7.0	21.0	27.7	9.6
Elongation at break (%)	17	39	48	77	57	79	81	187	216	125
Permament set (%)	2	1	1	1	1	0	1	1	0	1
Average molecular weight between cross-links (g/mol)	9[c] 57[d]	93[c] 219[d]	174[c] 663[d]	194[c] 911[d]	132[c] 676[d]	118[c] 373[d]	572[c] 384[d]	408[c] 319[d]	331[c] 255[d]	485[c] 265[d]
Cross-link density ($\times 10^{26}$ m^{-3})	794.2[c] 118.8[d]	73.6[c] 31.2[d]	39.6[c] 10.4[d]	34.9[c] 7.4[d]	53.0[c] 10.3[d]	58.2[c] 18.4[d]	11.1[c] 16.6[d]	16.3[c] 20.8[d]	19.9[c] 25.8[d]	13.3[c] 24.5[d]
Loss tangent at the glass transition temperature	0.067[e] 0.074[f]	0.342[e] 0.367[f]	0.529[e] 0.536[f]	0.545[e] 0.551[f]	0.497[e] 0.486[f]	0.535[e] 0.587[f]	0.591[e] 0.623[f]	0.633[e] 0.617[f]	0.656[e] 0.684[f]	0.651[e] 0.653[f]
Density ($g cm^{-3}$)	1.131	1.134	1.144	1.126	1.158	1.142	1.057	1.102	1.095	1.075
Tear strength ($nK m^{-1}$)	4.1	8.2	8.1	7.4	10.5	11.2	7.1	8.6	11.2	9.0

بينت هذه الدراسة أن أنابيب الكربون النانوية حسنت أداء مطاط النتريل (NBR) ومطاط النتريل الهيدروجيني (HNBR) بشكل كبير وملحوظ، (القساوة 97 shore A وعامل يونغ 981 MPa ومقاومة الشد 27.7 MPa). ويعود ذلك إلى توزع أنابيب الكربون النانوية بشكل كبير ضمن خلطات المطاط.

7- تأثير المركبات السيلانية كعوامل تصالب في مطاط النتريل NBR.

لقد عمل Sunil padhiyar و Darshan Shah عام 2013 على دراسة تأثير المركبات السيلانية (SI 69: Bis(triethoxysilylpropyl)terasulfide) على خواص المطاط النتريلي المفلكن بالكبريت (كثافة التصالبات، ظاهرة الانتباج ومقاومة الشد) مع هباب الفحم والسيليكا [29].

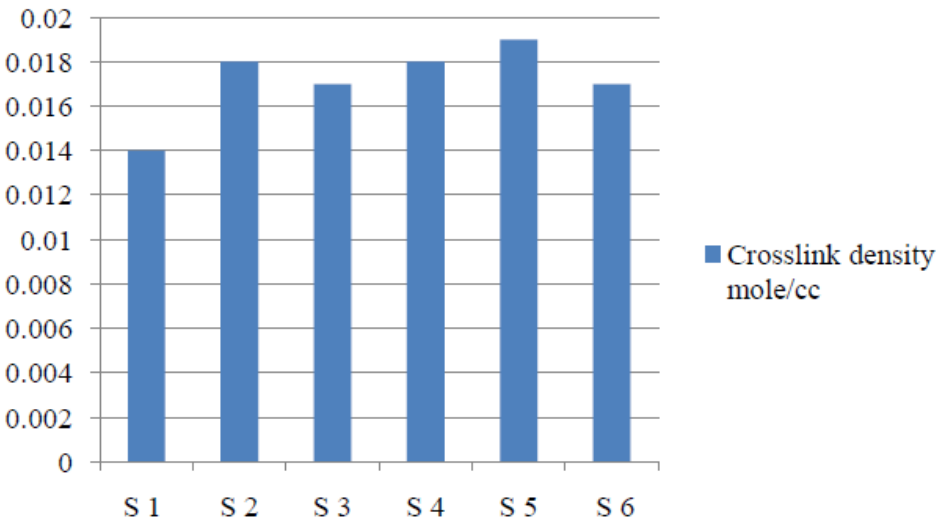
يعطي الجدول رقم (27) تراكيب الخلطات المطاطية المدروسة.

جدول رقم (27): تراكيب الخلطات المطاطية المدروسة.

	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6
NITRILE 3445	100	100	100	100	100	100
Sulphur	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ZnO	5	5	5	5	5	5
St. ACID	1	1	1	1	1	1
HAF carbon	50	50	50	0	0	0
Silica	0	0	0	50	50	50
DOP	5	5	5	5	5	5
DEG	0	0	0	2	2	2
Si -69	0	2	4	0	2	4
SP 1068	4	4	4	4	4	4
MBTS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

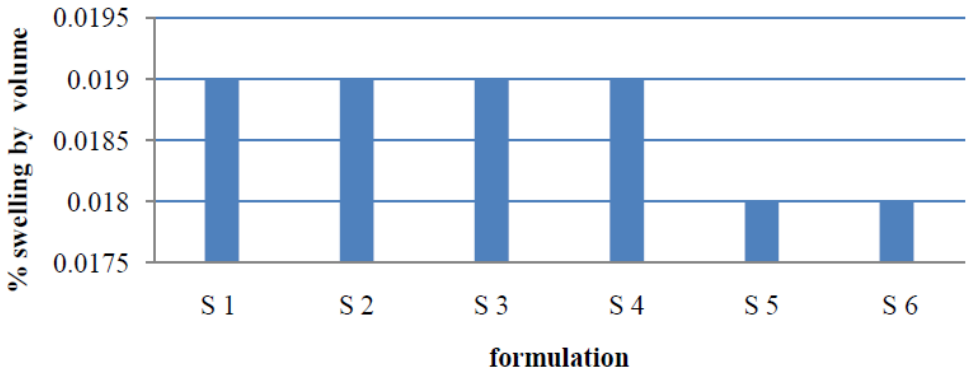
وتحسن إضافة هذه المركبات من توزع المادة المالئة ضمن الخلطة، حيث تتفاعل مع المادة المالئة المقوية ومع السلسلة البوليميرية كعامل تصالب يساهم في عملية الفلكنة.

يبين الشكل رقم (22) تغير كثافة التصالبات في الخلطات المطاطية.



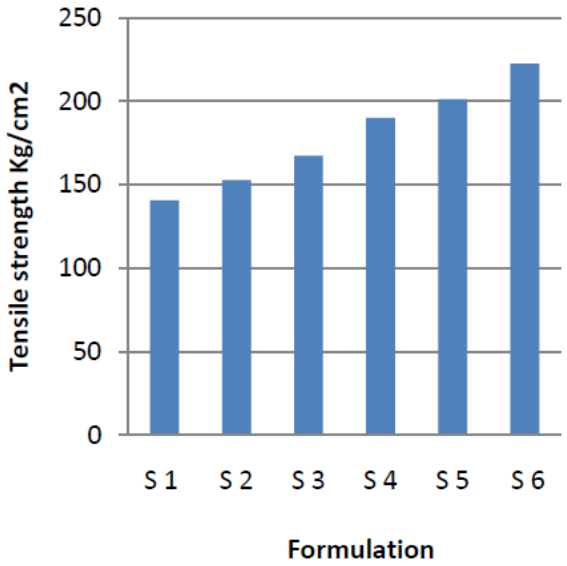
الشكل رقم (22): تغير كثافة التصالبات في الخلطات المطاطية.

ويعطي الشكل رقم (23) تغير نسبة الانتباج في الخلطات المطاطية.



الشكل رقم (23): تغير نسبة الانتباج في الخلطات المطاطية.

كما يعطي الشكل رقم (24) تغير مقاومة الشد في الخلطات المطاطية.



الشكل رقم (24): تغير مقاومة الشد في الخلطات المطاطية.

تلخص نتائج هذه الدراسة على النحو التالي:

- تحسن المركبات السيلانية من لزوجة الخلطة المطاطية وتزيد من كثافة التصالبات،
- تقلل المركبات السيلانية من مقاومة الانتباج للمطاط المحمل بالسيليكا فقط،
- تزداد مقاومة الشد بزيادة نسبة المركبات السيلانية (Si 69)، لكن هذه الزيادة تبقى بحدود 20–25%.

الفصل الخامس

المواد والتجهيزات والطرائق

الفصل الخامس

المواد والتجهيزات والطرائق

1- المواد والتجهيزات.

- **المواد الأولية.**

- مطاط NBR Krynac 3370F خام شركة Lanxess [30].

جدول رقم (28): خواص المطاط. NBR Krynac 3370F

لزوجة المطاط الخام عند الدرجة 100 °C وفق مقياس Mooney (ML 1+4)	**70±5**
نسبة الأكريل نتريل (%)	**33±1.0**
المادة المتطايرة (wt)	**Max 0.5**
الوزن النوعي (g/cm^3)	**0.97**
نسبة الرماد (wt)	**Max 0.7**
نوع وحرارة البلمرة (C^o)	**Emulsion, Cold (5-15)**

- منشط تفاعل (أكسيد الزنك الفعال) من شركة Richon،
- مزلق (حمض الشمع التجاري)،
- مواد تقوية: هباب الفحم N330 شركة Richon [31], هباب السيليكا Degussa [32], الطف البركاني (تل شيحان- السويداء- سورية)،
- مسرع (DPG) شركة Richon،
- مضاد أكسدة IPPD شركة Richon،
- ملدن DOP شركة KLJ،
- كبريت (نقاوة 98%)،
- مانع التصاق (بخاخ سيليكوني)،

يبين الجدول رقم (29) أهم خصائص المواد المستعملة في نطاق هذا العمل.

جدول رقم (29): خصائص المواد المستعملة في العمل.

توصيف المواد الأولية									
المادة	ملدن DOP	مسرع DPG	حمض الشمع	الكبريت	مضاد أكسدة IPPD	اكسيد الزنك	مواد تقوية Fumed silica	مواد تقوية Carbon N330	مواد تقوية Volcanic Tuff
الصيغة الكيميائية	$C_{24}H_{38}O_4$	$C_{13}H_{13}N_3$	$C_{18}H_{36}O_2$	S	$C_{15}H_{18}N_2$	ZnO	SiO_2	C	-
التسمية النظامية	Dioctyl phthalate	Diphenyl guanidine	Stearic Acid	Sulfer	N-isopropyl- N'-phenyl-p phenylene-Diamine-	Zinc Oxide	Silicon Dioxide	Carbon Black	Volcanic Tuff
اللون	شفاف	رمادي- أبيض	أبيض	أصفر	بني داكن	أبيض	أبيض	أسود	رمادي
الوزن الجزيئي gr/mol	390	211.3	284.48	32	226.3	81.4	-	-	-
الكثافة g/cm3	0.980-0.986	1.13-1.23	0.94	1.96	1.1	5	-	-	0.72-1.57
درجة حرارة الغليان°C	231	170	232(15mmHg)	444	166	-	-	-	-
درجة حرارة الانصهار°C	-	145	70	115	72	يتفكك عند الدرجة 1975°C	-	-	-
الانحلالية	يتحل في الماء بشكل ضعيف، يتحل في الكحول والهكسان	كلوروفورم، بنزن، تولوين، إيثانول وغير متحل في الكازولين، الماء	يتحل بالماء، حمض الخل، الاسيتون، ثنائي كلور الميثان، التولوين،الايثانول	يتحل في ثنائي كبريتيد الكربون وبنسبة أقل في التولوين، البنزن	يتحل في الايثيل أسيتات، الاسيتون، ميثيلن كلوريد، لايتحل بالماء	لا يتحل بالماء	-	-	-
مساحة سطح الامتصاص وفق (m2/g)BET	-	-	-	-	-	45	200±25	78-88	-
الشكل	سائل	مسحوق	حبيبات	مسحوق	حبيبات	مسحوق	مسحوق 7-19nm	مسحوق	مسحوق
النقاوة	-	98%	-	98%	98%	99%	99%	96%	
نسبة الرماد %	-	≤0.3	-	-	≤0.2	-	-	-	-
ملاحظات	-	حساس تجاه الرطوبة	-	-	-	نسبة الكاديميوم 2ppm	-	-	-
الشركة المصنعة	K L J	Richon	Richon	-	Richon	Richon	Digussa	Richon	تل شيحان

- **التجهيزات والأدوات.**
  - مشرط،
  - بياكوليس الكتروني،
  - سباتولة معدنية،
  - هاون لطحن المواد،
  - كأس بلاستيك،

- ميزان الكتروني Sartorius دقة 0.001 g− الشكل رقم (25)،

الشكل رقم (25): ميزان الكتروني Satorius دقة 0.001g.

- مطحنة كرات طراز Retsch- الشكل رقم (26)،

الشكل رقم (26): مطحنة كرات طراز Retsch.

- مجموعة مناخل طراز Retsch- الشكل رقم (27)،

الشكل رقم (27): مجموعة مناخل طراز Retsch.

- عجّانة داخلية (Brabender Mixer)– الشكل رقم (28)،

الشكل رقم (28): جهاز Brabender mixer لعجن المطاط.

المواصفات الفنية لجهاز Brabender mixer لعجن المطاط.

- الطراز: PL2200 نمط W 50،
- حجم حجرة المزج: $55\ cm^3$،
- وزن المواد الأولية: 40–70 g،
- العزم الأعظمي: 200N.m،
- نسبة سرعة اللوالب: 2:3،
- درجة الحرارة الأعظمية: 250 °C،
- أبعاد العجّانة: 700*200*450 mm،
- وزن العجّانة: 18Kg.

– آلة لقص عينات الشد (شركة Ceast) الضغط المطبق 4 bar، موصولة مع ضاغط هواء تحوي على أداة قص مطابقة للأبعاد المطلوبة–الشكل رقم (29)،

الشكل رقم (29): آلة قص عينات الشد (شركة Ceast).

- مكبس حراري يتألف من بلاطتين مع حساس حراري وقارئ لمعرفة درجة الحرارة، البلاطة السفلية متحركة والعلوية ثابتة، الحمولة العظمى 18 tons، درجة الحرارة العظمى 300 ^{o}C مع دارة تبريد بواسطة المياه (شركة Ceast)– الشكل رقم (30)،

الشكل رقم (30): مكبس حراري (شركة Ceast).

- جهاز شد طراز DY34 Adamel Lhomargy (حمولة 10KN)– الشكل رقم (31)،

الشكل رقم (31): جهاز شد طراز DY34 Adamel Lhomargy.

- جهاز قساوة طراز Qualites- الشكل رقم (32).

الشكل رقم (32): جهاز قساوة طراز Qualitest.

2- طرائق تحضير وتشكيل المطاط NBR (NBR Mixing and Processing).

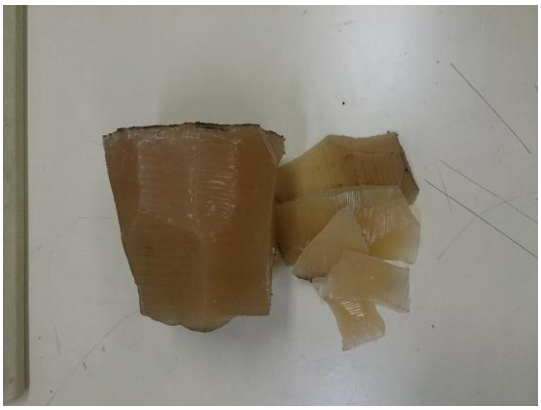
2-1- تحضير المطاط (عجن المطاط).

- **وزن المواد الأولية،**

تجدر الإشارة إلى أن مادة الطف البركاني-الشكل رقم (33) -قد تعرضت لعملية طحن خلال 1 ساعة باستعمال مطحنة كرات طراز Retsch، من أجل الحصول على مسحوق ميكروي أبعاد حبيباته أصغر من فتحة منخل 20 µ.

الشكل رقم (33): الطف البركاني قبل الطحن.

- تقطيع المطاط بواسطة المشرط للوصول إلى الكمية المطلوبة الشكل رقم (34)،



الشكل رقم (34): مطاط NBR خام.

- طحن مضاد الأكسدة IPPD بواسطة الهاون،
- إضافة المواد وفق الأزمنة الواردة في الجدول رقم (30).

جدول رقم (30): أزمنة إضافة مواد الخلطة المطاطية.

المكونات	الزمن (min)
المطاط	2-3
المادة المالئة	5-40
الملدن DOP	5-40
أكسيد الزنك	1-2
حمض الشمع	1-2
مضاد الأكسدة IPPD	1-2
المسرع DPG	1-2
الكبريت (98%)	1-2

- **مرحلة العجن.**

يتم عجن وتجانس خلطة المطاط NBR بواسطة عجّانة داخلية (Brabender mixer) وذلك عند درجة حرارة 120 °C لتخفيض لزوجة المطاط وتحقيق توزيع متجانس للإضافات مع الحرص على عدم تجاوز درجة الحرارة 125 °C في نهاية عملية العجن (لتجنب حدوث فلكنة مبكرة). ويتم التحكم بالعجّانة بواسطة الحاسب لإدخال المعاملات الضرورية مثل درجة الحرارة ومجال العزم وسرعة الدوران عند 30 دورة / دقيقة. خلال مرحلة العجن، يصار إلى تسجيل ومراقبة درجة الحرارة ومنحني العزم بدلالة الزمن عند درجة الحرارة المطبقة وإضافة المواد كل مادة على حده أي بطريقة الخلطة النظامية (master batch). يستمر العجن خلال 2–3 دقيقة بعد نهاية إضافة مواد الخلطة الشكل رقم (35).

الشكل رقم (35): عجن الخلطة المطاطية.

جرى وفق هذه المنهجية تحضير المجموعات الثلاثة الواردة في الجدول رقم (31).

جدول رقم (31): نسب المواد المضافة للخلطة المطاطية.

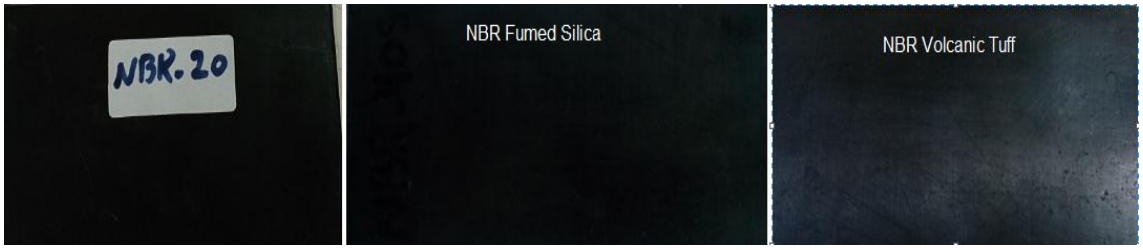
المكونات	النسبة (phr)
NBR Krynac 3370F	100
Carbon Black N330 (group1) Fumed Silica (group2) Volcanic tuff (group3)	0,10,20,30,40,50,75,100 0,10,20,30,40,50,75 0,10,30, 50,75
ZnO	3
Stearic acid	2
DOP	10
IPPD	1
DPG	1
S (98%)	2.5

2-2- تشكيل صفائح المطاط.

توضع كتلة خلطة المطاط داخل قالب معدني طُلي مسبقاً بغشاء رقيق من مانع التصاق-الشكل رقم (36) - ويسخن القالب والخلطة بدون تطبيق ضغط لمدة 2-1 دقيقة للتأكد من انسياب المطاط داخل القالب مع الحرص على فتح مجموعة القالب والغطاء جزئياً من 3-2 مرة للتخلص من الجيوب الهوائية. يُطبق الضغط ويُثبت لمدة 50 دقيقة عند درجة الحرارة 160°C ثم يُبرد القالب حتى الدرجة 40°C (لتجنب حدوث انكماش في أبعاد العينة) مع إبقاء الضغط للحفاظ على أبعاد المنتج.

الشكل رقم (36): القالب المستعمل لتشكيل صفائح المطاط.

ويبين الشكل رقم (37) ثلاث عينات من ثلاث خلطات ممثّلة، واحدة مع هباب الفحم والثانية مع هباب السيليكا والثالثة مع الطف البركاني، أبعادها cm^3 0.25*15.5*9.5.

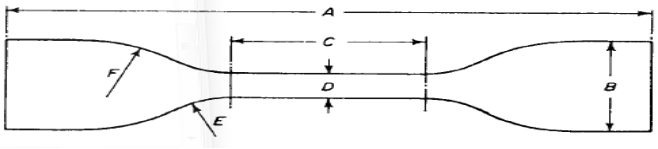


الشكل رقم (37): عينات ثلاث خلطات الأولى مع هباب الفحم والثانية مع هباب السيليكا والثالثة مع الطف البركاني.

بهذه الطريقة، جرى تشكيل عينات مطاطية مماثلة من أجل نسب هباب فحم قدرها 10,20,30,40,50,75,100 phr ونسب هباب السيليكا قدرها 10,20,30,40,50,75 phr ونسب الطف البركاني قدرها 10,30,50,75 phr. ولم تسمح هذه الطريقة والمواد الأولية بزيادة نسبة هباب السيليكا بشكلٍ أكبر نظراً لصغر أبعاد دقائقه النانومترية ولسطحه النوعي الكبير والتأثيرات الفيزيائية المتبادلة بينه وبين سلاسل المطاط، الأمر الذي يعيق عملية المزج، وبالنسبة للطف البركاني كانت أبعاد الجسيمات كبيرة نسبياً وسطحها النوعي صغير (لعدم توفر تقنيات لتنعيم الحبيبات) مقارنة بهباب السيليكا وبالتالي لم تتشتت ضمن سلاسل البوليمير بشكل كبير ولم تعطي تحسن في الخواص بعد هذه النسبة.

2-3- تشكيل عينات الشد.

من أجل اختبار الشد، تُقص العينات وفق الأبعاد المبينة في الشكل رقم (38) والجدول رقم (32) باستخدام آلة قص من طراز (Ceast) بتطبيق ضغط 4 bar وبشوط واحد للعمل على خلو العينة من العيوب.



الشكل رقم (38): عينة اختبار الشد.

جدول رقم (32): أبعاد عينة اختبار الشد.

الأبعاد (mm)	
طول العينة A	75
عرض النهايات B	12.5 ±1
طول الجزء الفعال C	25 ±1
عرض الجزء الفعال D	4±0.1
نصف القطر الخارجي E	8 ±0.5
نصف القطر الداخلي F	12.5 ±1

2-4- تشكيل عينات القساوة.

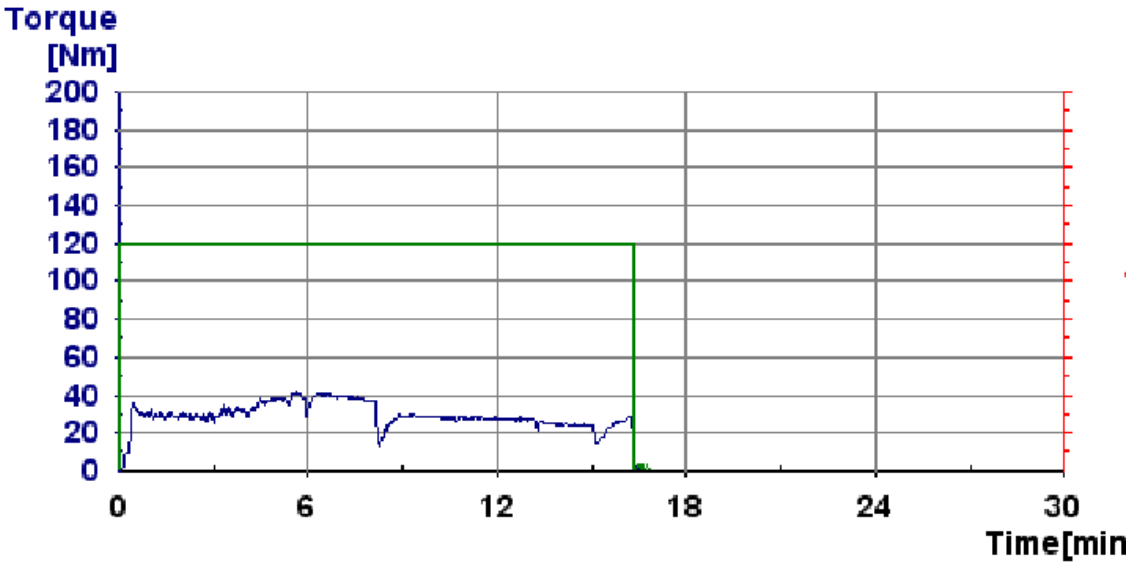
يتطلب اختبار القساوة وفق نظام Shore A والمواصفة DIN 53505 [33] سماكة عينات بحدود 3-6 mm. ولهذا الغرض، تم تصميم وتصنيع قالب نحاسي دائري - الشكل رقم (39). يبلغ قطر القالب وارتفاعه الداخليان 55 mm و 7 mm على الترتيب.

الشكل رقم (39): قالب تشكيل عينات اختبار قساوة المطاط.

3- طرائق اختبار وتوصيف المطاط NBR.

3-1- عجن المطاط.

يصار خلال مرحلة العجن إلى تسجيل ومراقبة منحني عزم الفتل بدلالة زمن العجن عند درجة حرارة العجن 120 °C، وخلال زمن قدره 30 min وعند سرعة دوران 30 rpm. يبين الشكل رقم (40) منحني عزم الفتل لخلطة مطاطية مع 30 phr من هباب الفحم.



الشكل رقم (40): منحني عزم الفتل لخلطة مطاطية مع 30 phr من هباب الفحم.

يشير الشكل رقم (40) إلى تزايد عزم الفتل عند بداية إضافة مادة التقوية حتى 42 Nm وهذا يدل على زيادة لزوجة المطاط وصعوبة عملية العجن حتى إضافة كامل كمية مادة التقوية والملدن حيث تتناقص بعدها اللزوجة مع استمرار عملية التلدين والتجانس عند درجة الحرارة 120 °C.

3-2- الوزن النوعي.

يتم حساب الوزن النوعي لعينات الخلطات المطاطية من خلال نسبة الوزن (g) على حجم العينة المطاطية ($9.5*15.5*0.25\ cm^3$) حيث يساوي الحجم الطول xالعرضx السماكة.

يمكن تقدير الوزن النوعي لمطاط NBR نظرياً بدلالة نوع ونسبة مادة التقوية من هباب الفحم وهباب السيليكا بالاعتماد على قانون المزائج ($\rho = \rho_1V_1+\rho_2V_2$) حيث ρ_1 كثافة المطاط و V_1 نسبته الحجمية وρ_2 كثافة مادة التقوية و V_2 نسبتها الحجمية.

3-3- اختبار الشد.

يتم اختبار الشد وفق المواصفة ASTM D412 [34] حيث يُصار إلى إدخال المعاملات التالية إلى الحاسب الذي يتحكم بآلة الاختبارات الميكانيكية العامة (Adamel Lhomargy): طول الجزء الفعال (طول العينة الأولي) 25mm ؛ عرض الجزء الفعال 4mm ؛ السماكة 2mm ؛ مساحة السطح الفعال (مقطع العينة الأولي)؛ سرعة الاختبار 300mm/min.

يعطي منحني اختبار الشد، الإجهاد σ بدلالة التشوه النسبي ε أي $\sigma = f(\varepsilon)$، المواصفات الميكانيكية التالية لكل عينة اختبار وتحسب القيمة الوسطية والانحراف المعياري لنتائج اختبار 5 عينات:

- ✓ **مقاومة الشد عند الكسر:**

$$\sigma = F/S$$

حيث σ: مقاومة الشد عند الكسر (MPa)، F: قوة الشد عند الكسر (N)، S: مساحة مقطع العينة الأولي (m^2).

- ✓ **معامل المرونة (يونغ):**

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon}$$

حيث E : معامل يونغ (MPa)، $\Delta\sigma$: فرق إجهاد الشد (MPa) بين نقطتي التشوه النسبي 0% و 300% ، $\Delta\varepsilon$: فرق التشوه النسبي بين نقطتي التشوه النسبي 0% و300% أي 300%.

- ✓ **التشوه النسبي عند الكسر:**

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{Lo} \times 100$$

حيث ε: التشوه النسبي عند الكسر، ΔL: الاستطالة (mm) عند الكسر، L_0: طول العينة الأولي (mm).

- ✓ **طاقة الكسر (J):** الطاقة المستهلكة لكسر العينة وتساوي المساحة تحت منحني اختبار الشد، $\sigma = f(\varepsilon)$.

3-4- اختبار القساوة.

من أجل كل خلطة مطاط، يتم اختبار القساوة وفق نظام Shore A والمواصفة DIN 53505 على عينات اسطوانية قطرها 55 mm وسماكتها 7 mm. يسجل جهاز الاختبار قيمة القساوة الناتجة عن غرز إبرة معيارية في عينة اختبار القساوة وتتكرر العملية 5 مرات على كل عينة وتعتمد القيمة الوسطية للقراءات الخمسة.

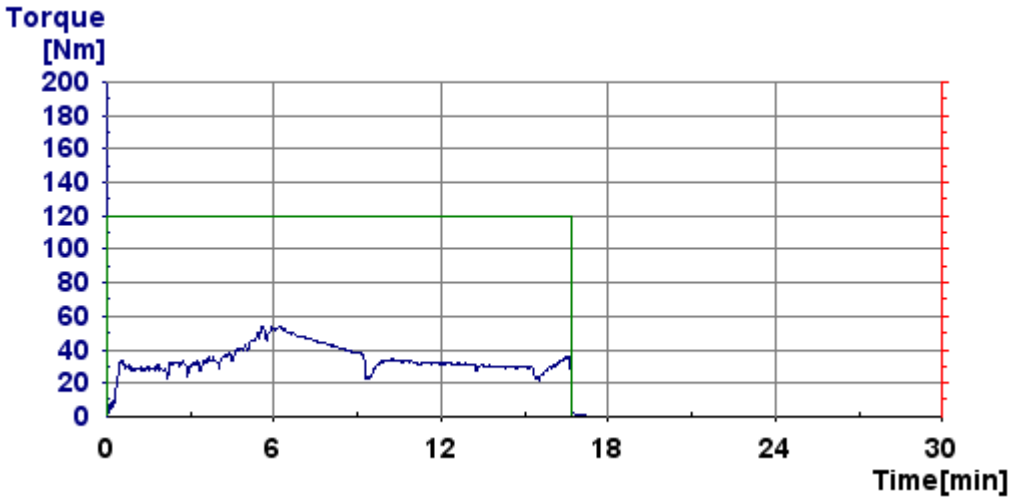
الفصل السادس

النتائج والمناقشة

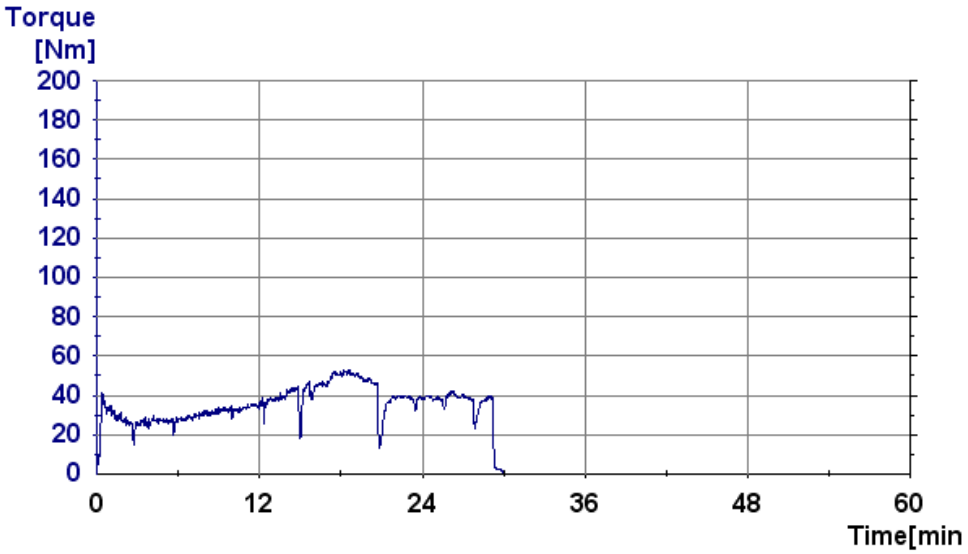
الفصل السادس
النتائج والمناقشة

1- سلوك الخلطة المطاطية خلال عملية العجن.

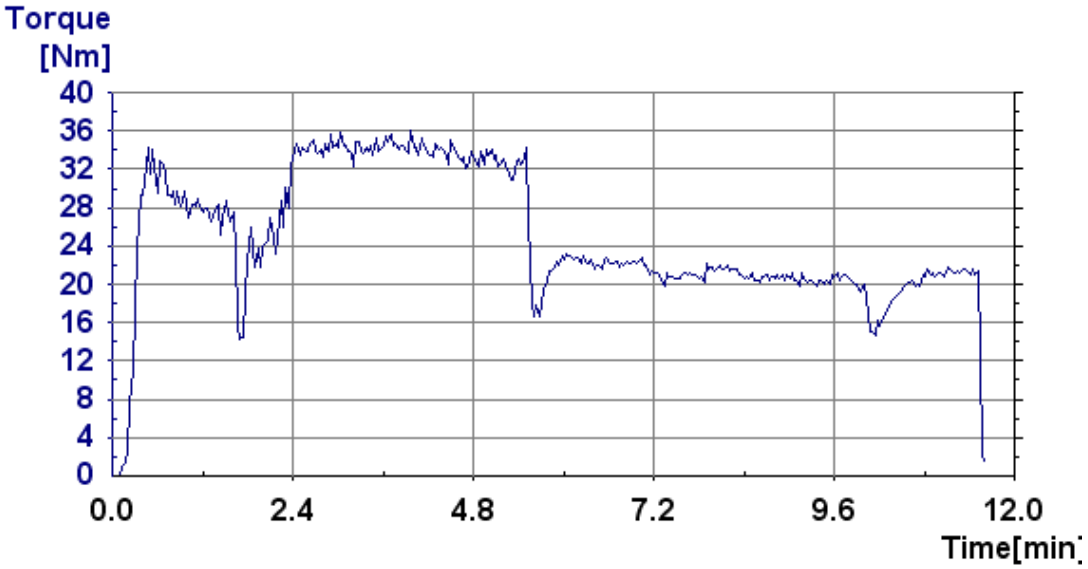
عند إدخال مطاط NBR إلى حجرة العجن، يتميع المطاط تدريجياً بفعل حرارة التسخين ودوران اللولبين، ويرافق ذلك تزايد عزم الفتل حتى حوالي 30 Nm واستقراره أو انخفاضه بشكل طفيف، وعند إضافة مواد التقوية، تزداد اللزوجة وطبيعة الاحتكاك ويرافق ذلك زيادة عزم الفتل إلى حدود 60 Nm ومن ثم تناقصه بفعل تجانس درجة الحرارة وإضافة الملدن للخلطة المطاطية حتى حدود 30-40 Nm دون أي تأثير لإضافة باقي مكونات الخلطة المطاطية. عند هذه النقطة، تبدأ عملية الفلكنة التي تترافق عموماً مع زيادة واضحة في عزم الفتل وتصلب المطاط، لهذا، كان يتم إيقاف عملية العجن ونقل الخلطة المطاطية إلى قالب التشكيل بواسطة المكبس الحراري. تسمح مراقبة عزم الفتل خلال عجن وتجانس الخلطات المطاطية بدلالة نسبة مادة التقوية عند درجة حرارة ثابتة وسرعة دوران 30 دورة / دقيقة بمتابعة آنية ومستمرة لتغير عزم الفتل في نظام المزج. تعطي الأشكال رقم (41، 42، 43) منحنيات عزم الفتل لثلاث خلطات مطاطية مع 50 phr (هباب الفحم، هباب السيليكا والطف البركاني).



الشكل رقم (41): منحني عزم الفتل لخلطة مطاطية مع 50 phr من هباب الفحم.

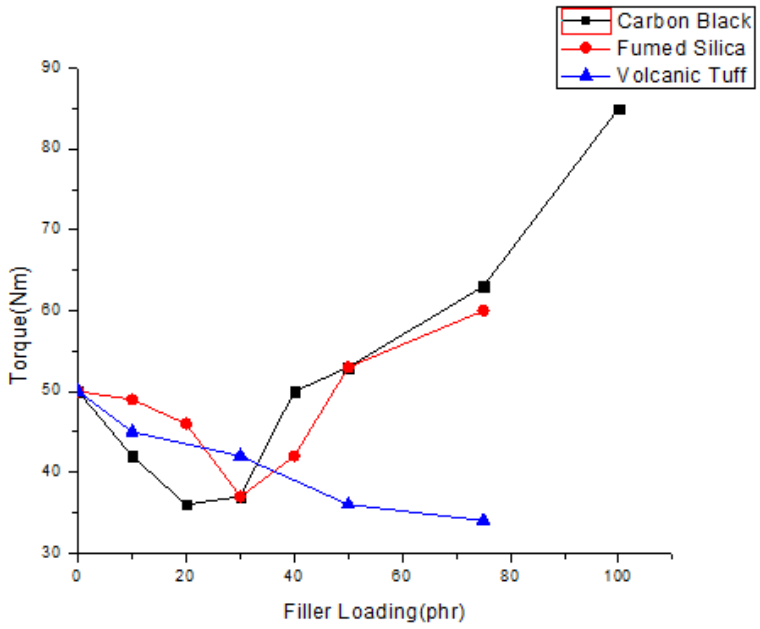


الشكل رقم (42): منحني عزم الفتل لخلطة مطاطية مع 50 phr من هباب السيليكا.



الشكل رقم (43): منحني عزم الفتل لخلطة مطاطية مع 50 phr من الطف البركاني.

يعطي الشكل رقم (44) تغير أعلى قيمة لعزم الفتل خلال مرحلة العجن بدلالة نسبة مادة التقوية.



الشكل رقم (44): تأثير نسبة ونوع المادة المالئة المقوية على عزم دوران العجن

يُبيّن الشكل رقم (44) تناقص قيم عزم الفتل مع ازدياد نسبة المادة المالئة في الخلطة المطاطية حتى النسبة 40 phr (لهباب الفحم وهباب السيليكا) بسبب نقصان لزوجة الخلطة الناتج عن الملدن. بعد ذلك يزداد العزم بزيادة نسبة المادة المالئة وزيادة اللزوجة، حيث تصبح الخلطة أكثر جساءة مع صعوبة عملية العجن وتفتت العجينة المطاطية والحاجة إلى عزم أكبر لإتمام العملية. سبَّب كل ذلك التوقف عند نسبة 75 phr من هباب السيليكا لتحاشي زيادة نسبة الملدن من أجل تخفيض لزوجة الخلطة مع نسبة أكبر من 75 phr هباب سيليكا. أما الطف البركاني، فيستمر تناقص العزم مع زيادة نسبته في الخلطة بسبب الحجم الحبيبي الكبير نسبياً والسطح النوعي الصغير مقارنة بهباب الفحم وهباب السيليكا.

2- توصيف الخواص الفيزيائية والميكانيكية للمطاط المفلكن.

يُبيّن الجدول رقم (33) الخواص الفيزيائية والميكانيكية للمطاط NBR Krynac 3370F المفلكن عند إضافة نسب مختلفة من: هباب الفحم (N330)، هباب السيليكا (aerosil 200) والطف البركاني (السكوريا):

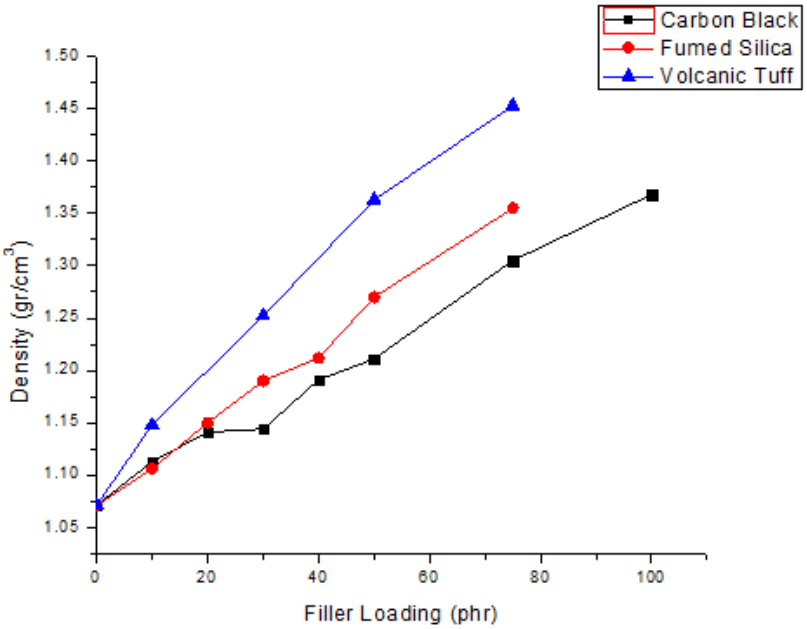
جدول رقم (33): الخواص الفيزيائية والميكانيكية لخلطات مطاط NBR Krynac 3370F.

العينة	الوزن النوعي g/cm^3 (التجريبية)	الوزن النوعي g/cm^3 (النظرية)	مقاومة الشد MPa	التشوه النسبي %	معامل يونغ عند تشوه (100%) MPa	معامل يونغ عند تشوه (300%) MPa	طاقة الكسر J	القساوة Shore (A)
NBR	1.07	1.07	2.25(0.71)	182 (67)	1.36(0.17)	0	0.50(0.31)	53
NBR10C	1.11	1.11	4.83(0.45)	366 (25)	1.42(0.07)	1.25(0.07)	1.82(0.25)	55
NBR20C	1.14	1.15	7.03(2.48)	412(153)	1.74(0.20)	1.63(0.14)	3.08(2.19)	61
NBR30C	1.14	1.19	12.58(3.15)	452(122)	2.96(0.67)	2.77(0.45)	6.31(3.50)	65
NBR40C	1.19	1.22	19.21(2.99)	479 (70)	3.81(0.63)	3.86(0.41)	10.06(2.85)	67
NBR50C	1.21	1.24	20.48(3.45)	484(148)	3.58(1.02)	4.09(0.85)	9.94(4.05)	75
NBR75C	1.30	1.31	18.02(5.77)	274 (68)	6.79(1.51)	6.42(3.58)	6.69(3.05)	85
NBR100C	1.37	1.36	14.08(1.46)	109 (14)	13.37 (6)	0	2.51(0.63)	86
NBR10S	1.11	1.12	5.02(0.63)	434 (55)	1.45(0.09)	1.16(0.10)	2.43(0.55)	57
NBR20S	1.15	1.17	8.12(1.84)	490 (85)	2.04(0.17)	1.68(0.11)	4.60(1.66)	63
NBR30S	1.19	1.21	18.05(1.53)	797 (59)	2.23(0.10)	1.90(0.17)	13.89(1.74)	67
NBR40S	1.21	1.25	22.12(4.31)	817(182)	2.28(0.52)	2.26(0.45)	18.76(6.42)	73
NBR50S	1.27	1.29	25.40(2.66)	755 (85)	3.57(1.29)	3.18(0.70)	19.88(3.08)	87
NBR75S	1.35	1.37	24.98(4.70)	478 (60)	6.07(0.41)	5.31 (0.65)	16.31(4.82)	87
NBR10VT	1.25	-	3.62(0.77)	263 (53)	1.85(0.36)	0	1.09(0.31)	53
NBR30VT	1.15	-	3.28 (0.46)	257 (35)	1.69(0.23)	0	0.97(0.20)	58
NBR50VT	1.25	-	3.49 (0.25)	339 (63)	1.51(0.16)	1.05 (0.48)	1.34(0.31)	64
NBR75VT	1.36	-	4.21 (0.60)	303 (37)	2.12(0.32)	1.33 (0.75)	1.45(0.32)	65

NBR C: NBR Carbon black, NBR S:NBR Silica, NBR VT:NBR Volcanic tuff, (SD): (Standard Deviation).

2-1- الوزن النوعي للمطاط المفلكن.

يتم حساب الوزن النوعي من خلال نسبة الوزن (g) على حجم العينة المطاطية ($9.5*15.5*0.2\ cm^3$). يبين الشكل رقم (45) تغير الوزن النوعي مع اختلاف نوع المادة المالئة عند النسب (10,20,30,40,50,75 phr).



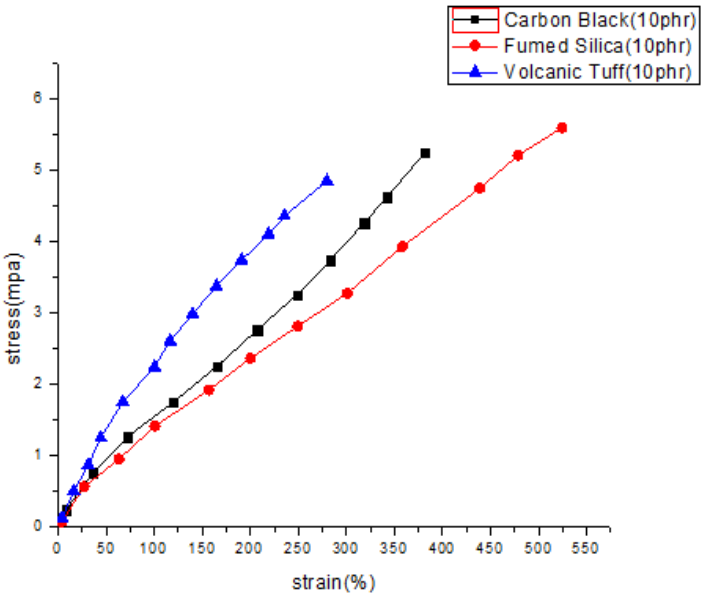
الشكل رقم (45): تأثير نسبة ونوع المواد المالئة المقوية على الوزن النوعي للمطاط.

يزداد الوزن النوعي عموماً مع زيادة نسبة المادة المالئة المقوية (هباب الفحم [35]، هباب السيليكا، طف بركاني). وتُعزى زيادة الوزن النوعي مع نسبة المادة المالئة إلى كون كثافة كلٍ من دقائق هباب الفحم وهباب السيليكا والطف أعلى من كثافة مطاط NBR Krynac 3370F. ويفترض أن يكون ترتيب الوزن النوعي لهذه المساحيق (بافتراض الطف البركاني عديم المسامية على مستوى الحبيبة، الأمر غير المؤكد) الطف البركاني ≤ هباب السيليكا < هباب الفحم. وهذا ينسجم مع نتائج تغير الوزن النوعي مع نوع ونسبة المادة المالئة. ونلاحظ زيادة قيم الوزن النوعي للمطاط مع الطف البركاني مقارنة مع هباب الفحم وهباب السيليكا نظراً لوزنه النوعي العالي. وبالنسبة لهباب السيليكا وهباب الفحم، فإن ذلك يرتبط بخواص وسلوك كلٍ من هاتين المادتين حيث أن كثافة دقائق هباب السيليكا أكبر منها في هباب الفحم. هناك فرصة لتصغير أبعاد الطف البركاني مما قد يحسن خواص الخلطة المطاطية، لكن ذلك يتطلب أزمنة طحن كبيرة ومكلفة. تبين نتائج الوزن النوعي انسجاماً بين القيم التجريبية والقيم النظرية.

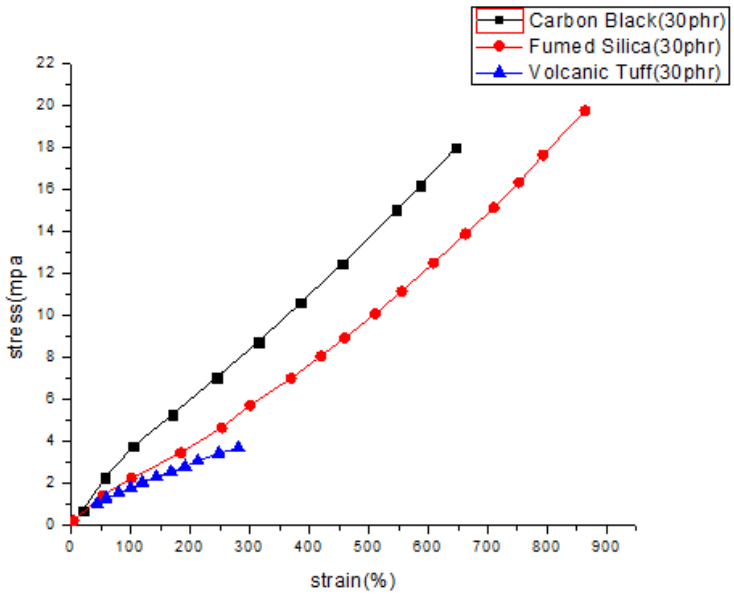
3- الخواص الميكانيكية للمطاط بدلالة نوع المواد المالئة المقوية ونسبتها.

3-1- خواص الشد.

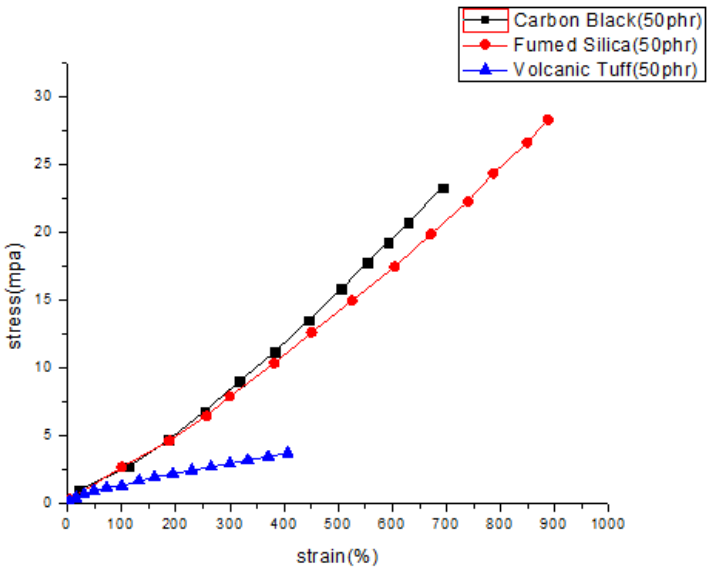
تعطي الأشكال ذات الرقم (46,47,48,49) منحنيات الإجهاد–تشوه لبعض الخلطات المطاط بدلالة نوع ونسبة المادة المالئة المقوية.



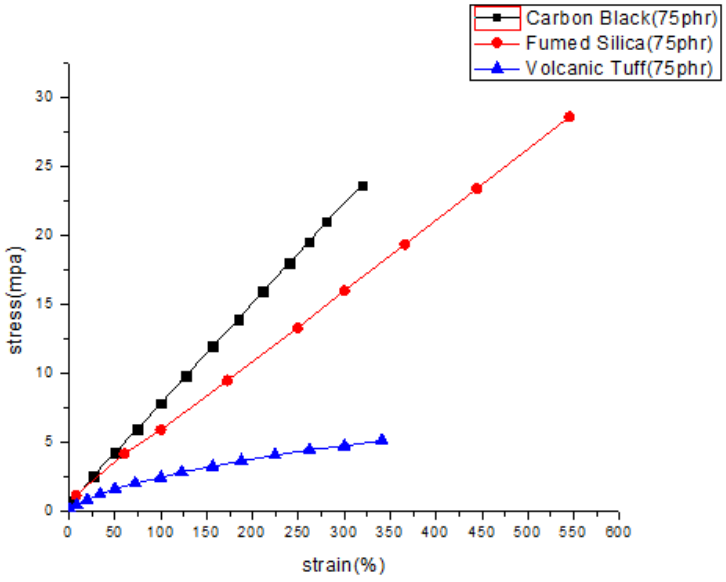
الشكل رقم (46): منحني الإجهاد – تشوه نسبي عند نسبة 10 phr مادة مالئة مقوية.



الشكل رقم (47): منحني الإجهاد – تشوه نسبي عند نسبة 30 phr مادة مالئة مقوية.



الشكل رقم (48): منحني الإجهاد – تشوه نسبي عند نسبة 50 phr مادة مالئة مقوية.

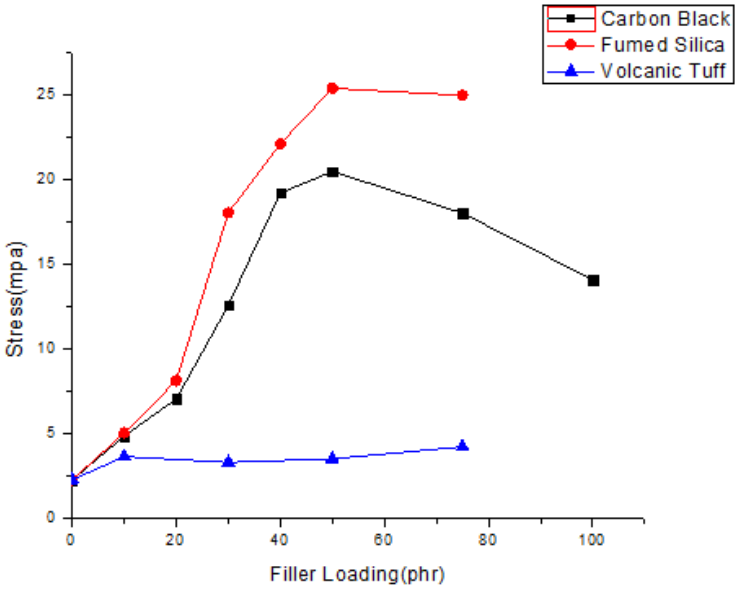


الشكل رقم (49): منحني الإجهاد – تشوه نسبي عند نسبة 75 phr مادة مالئة مقوية.

3-1-1- تأثير نوع ونسبة المادة المالئة المقوية على مقاومة الشد.

تم إجراء دراسة ومقارنة الخواص الميكانيكية لمجموعات المطاط المفلكن (مقاومة الشد، التشوه النسبي، معامل يونغ عند نسبة تشوه 100% و 300%) وفق المواصفة ASTM D412.

يعطي الشكل رقم (50) تغير مقاومة الشد مع نسبة ونوع مادة التقوية.



الشكل رقم (50): مقارنة تغير مقاومة الشد مع نسبة المواد المقوية (هباب فحم، هباب السيليكا والطف).

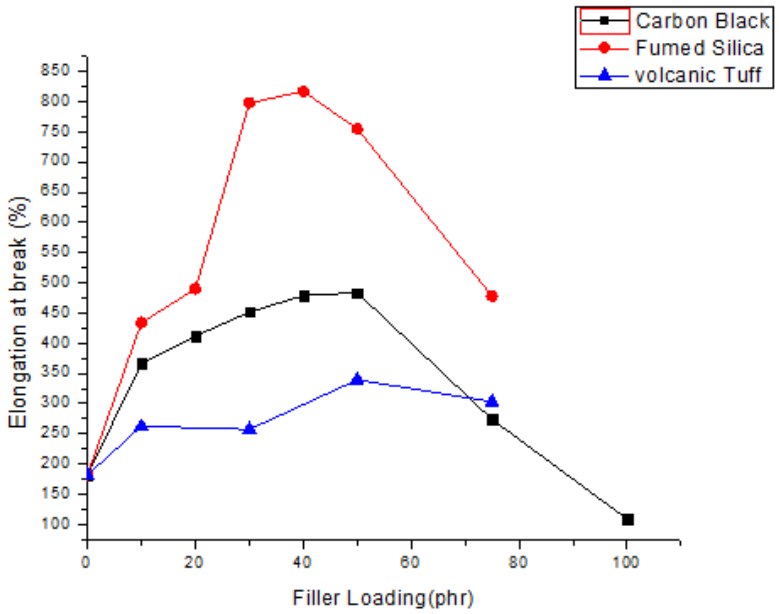
تأثير هباب الفحم على مقاومة الشد: يبين الشكل رقم (50) أنه عند زيادة نسبة هباب الفحم، تزداد مقاومة الشد لمطاط NBRبشكل واضح لتصل إلى القيمة 20.48 MPa عند النسبة 50 phr.بعد ذلك، يبدو أن مقاومة الشد تستقر أو تميل نحو التناقص ويمكن أن يُعزى ذلك إلى زيادة النسبة الحجمية لدقائق هباب الفحم وعدم كفاية المطاط للربط بينها، وهذا مايتفق مع الدراسة التي قام بها Mohammad H.Al-maamori عام 2015 [35].

تأثير هباب السيليكا على مقاومة الشد: يُبيّن الشكل رقم (50) أن هباب السيليكا يحسن الخواص الميكانيكية للمطاط NBR بشكل كبير، وهذا ما أكده K.Rajkumar وزملاؤه عام 2013 عند نسبة تحميل 5 phr هباب سيليكا [36]. كما يبين الشكل رقم (50) أيضاً أن تقوية المطاط بواسطة هباب السيليكا أكثر فعالية من مثيلتها في هباب الفحم [37]، ويمكن أن يعود ذلك إلى قطبية المطاط NBR التي تُعزّز التأثيرات المتبادلة بينه وبين دقائق هباب السيليكا القطبية أيضاً. من جهة أُخرى، تُظهِر دقائق هباب السيليكا سطحاً نوعياً أكبر بكثير من السطح النوعي لدقائق هباب الفحم، وهذا ما يساهم أيضاً في زيادة تلك التأثيرات المتبادلة هباب سيليكا–مطاط NBR، تؤدي كل هذه العوامل إلى تحسين الخواص الميكانيكية لمطاط NBR مع هباب السيليكا.

تأثير الطف لبركاني على مقاومة الشد: إن تأثير الطف البركاني على مقاومة الشد ضعيف جداً ويمكن أن يعود ذلك لأبعاد حبيباته الميكروية الكبيرة نسبياً وصغيرة السطح نوعي مقارنة مع حبيبات هباب الفحم وهباب السيليكا، وبالتالي، لا تستطيع سلاسل المطاط التوزع ضمنها. ومن المتوقع أن عملية تنعيم حجم حبيبات الطف البركاني لأبعاد تحت ميكرونية سيُحسن من فعاليته في تقوية المطاط NBR Krynac 3370F.

3-2- تأثير طبيعة ونسبة المادة المالئة المقوية على التشوه النسبي للمطاط.

يُبيّن الشكل رقم (51) تأثير نسبة المواد المالئة على الاستطالة عند الكسر للمطاط NBR.

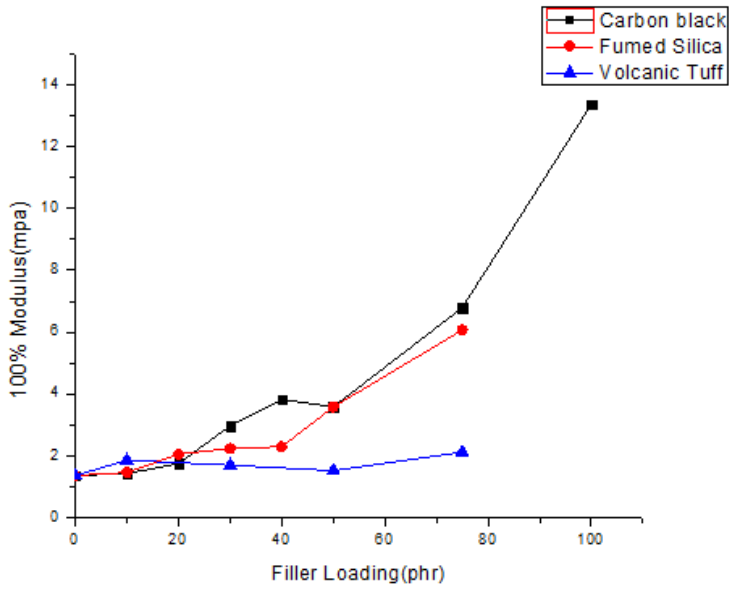


الشكل رقم (51): التشوه النسبي عند الكسر بدلالة نسبة المواد المقوية.

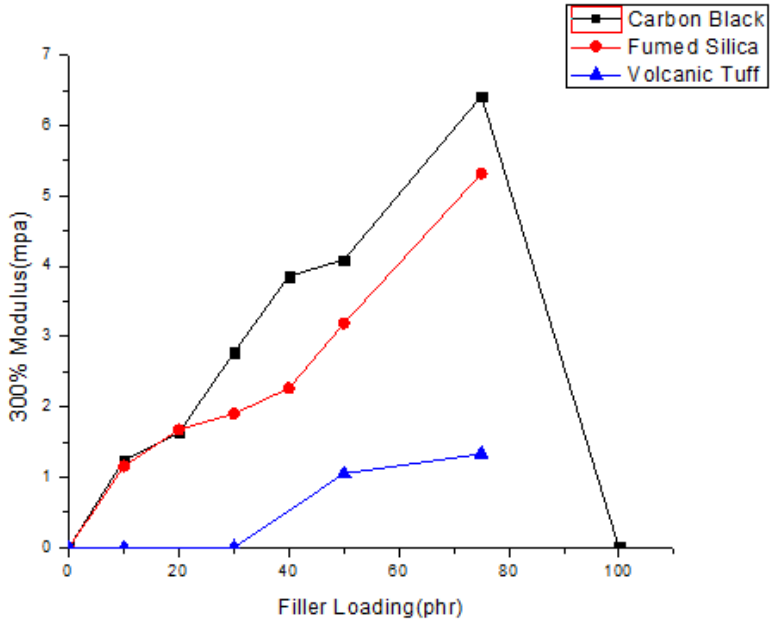
تؤدي زيادة نسبة المواد المالئة لكلٍ من هباب الفحم وهباب السيليكا والطف البركاني حتى حوالي 50 phr إلى زيادة استطالة المطاط NBR عند الكسر. بعد ذلك، يُلاحظ تناقصٌ واضحٌ في الاستطالة مع زيادة نسبة هباب الفحم وهباب السيليكا [36]. ويمكن أن يُعزى ذلك إلى زيادة النسبة الحجمية لدقائق هباب الفحم وهباب السيليكا وعدم كفاية المطاط للربط بينها. يتبيّن أيضاً أن هباب السيليكا يُكسب المطاط استطالة عند الكسر تفوق 800% أي قابلية تشوه كبيرة ورجوعية كاملة عند إزالة الإجهاد، بينما تبلغ هذه الاستطالة حوالي 500% مع هباب الفحم، ويعود ذلك إلى اختلاف طبيعة دقائق المادتين حجمياً وسطحياً والى التأثير المحتمل لهباب السيليكا على تخفيض كثافة التصالب، وهذا ما يتفق مع الدراسة التي قام بها Ali Asghar Davoodi وزملاؤه عام 2014 [37]، حيث وضحوا أن انخفاض كثافة التصالب في المطاط NBR الحاوي على هباب السيليكا يرتبط بالمجموعات الوظيفية الموجودة على سطح هباب السيليكا التي تقوم بامتصاص عوامل الفلكنة وبالتالي تقلل نسبة التصالب في المطاط. فيما يتعلق بالطف البركاني، فإن استطالة مطاطNBR Krynac3370F المقوّى به عند الكسر تبقى محدودة ضمن المجال 200–300%. ويتعلق ذلك بأبعاد حبيباته الميكروية الكبيرة مقارنة مع حبيبات كلٍ من هباب الفحم وهباب السيليكا ومحدودية فعاليته السطحية.

3-3- تأثير طبيعة ونسبة المادة المالئة المقوية على معامل يونغ عند تشوه نسبي 100% و300%.

يُبيّن الشكلان رقم (53,52) تأثير نسب المواد المالئة (هباب الفحم، هباب السيليكا والطف البركاني) على معامل يونغ عند تشوه نسبي 100% و 300% في المطاط NBR Krynac3370F.



الشكل رقم (52): معامل يونغ عند نسبة تشوه 100% بدلالة تغير نسبة المادة المقوية.

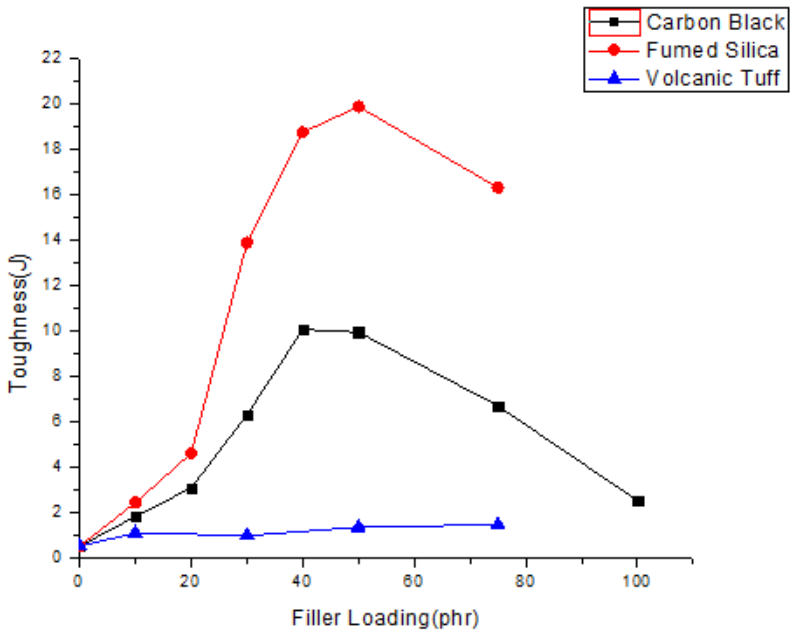


الشكل رقم (53): معامل يونغ عند نسبة تشوه 300% بدلالة تغير نسبة المادة المقوية.

عند تشوه نسبي 100%، تؤدي زيادة نسبة هباب الفحم [35،38] وهباب السيليكا إلى تزايدٍ ملحوظٍ ومتكافئ في معامل يونغ. أما عند تشوه نسبي 300%، يتفوق هباب الفحم بشكل واضح على هباب السيليكا بين 20–80 phr [37] حيث لا يبلُغ مطاط NBR مع 100 phr هباب فحم نسبة تشوه 300%. فيما يتعلق بالطف البركاني، فإن تأثيره على عامل يونغ ضعيف جداً عند تشوه نسبي 100% وتشوه نسبي 300% عند نسبة (30–80 phr) طف بركاني، حيث أن العينات تتقطع قبل الوصول إلى التشوه 300% من أجل نسبة (0–30 phr) طف بركاني. بناء على ما سبق، يتعلق تأثير المادة المالئة بعدّة عوامل: نسبتها في الخلطة المطاطية والتأثيرات المتبادلة بين دقائقها والسلاسل المطاطية وأبعاد حبيباتها وخواصها الذاتية واحتمال تأثيرها على كثافة تصالب المطاط

3-4- تأثير طبيعة ونسبة مادة التقوية على طاقة الكسر.

يُبيّن الشكل رقم (54) تأثير تغير نسبة ونوع مادة التقوية على طاقة الكسر للمطاط NBR Krynac3370F.

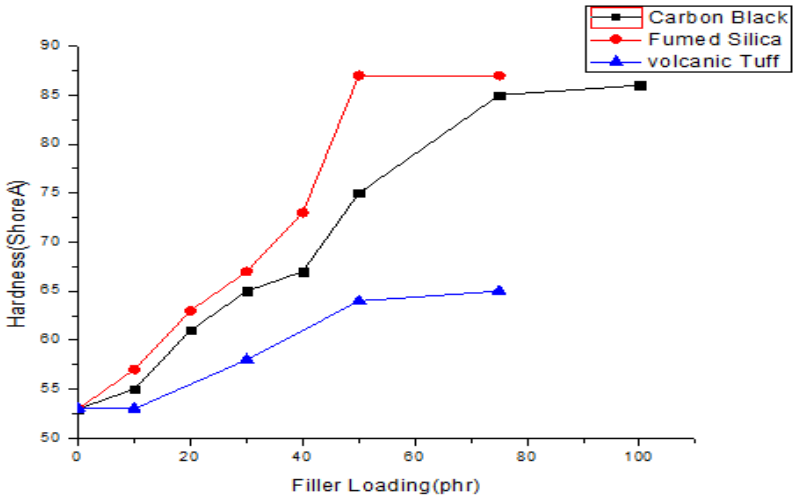


الشكل رقم (54): تأثير تغير نسبة ونوع مادة التقوية على طاقة الكسر للمطاط NBR Krynac 3370F.

يتضح من الشكل رقم (54) أن طاقة الكسر لمطاط NBR Krynac3370F المقوّى بواسطة هباب السيليكا تتفوق بشكل واضح عن مثيلتها في المطاط المقوّى بواسطة هباب الفحم، وبالتالي يمكن القول إن زيادة نسبة هباب السيليكا أكسبت مطاط NBR تشوها نسبياً كبيراً مما يساهم بشدة في زيادة طاقة الكسر. بالنسبة للطف البركاني، كان تأثيره ضعيفاً جداً مقارنة مع هباب الفحم وهباب السيليكا ويعود ذلك إلى انخفاض التشوه عند الكسر مع الطف البركاني وإلى حجم حبيباته الكبير وصغر سطحه النوعي.

3-5- تأثير نسبة المادة المالئة المقوية على القساوة.

يبين الشكل رقم (55) تأثير نسبة هباب الفحم وهباب السيليكا والطف البركاني على قساوة المطاط NBR.



الشكل رقم (55): تغير القساوة مع ازدياد نسبة المادة المالئة المقوية.

يتبيّن أنه عند زيادة نسبة المادة المالئة المقوية في المجموعات الثلاثة (هباب الفحم [35،38]، هباب السيليكا [36] والطف البركاني)، تزداد قساوة المطاط بشكل واضح لتصل في المجموعة الأولى إلى القيمة 86 Shore A عند النسبةphr 100، وإلى القيمة 87 Shore A عند النسبة 75 phr في المجموعة الثانية، وإلى القيمة 65 Shore A عند النسبة 75 phr في المجموعة الثالثة. ويعود ذلك إلى توزع المادة المالئة المقوية بشكل جيد داخل بنية المطاط مع ازدياد نسبة المادة المالئة المقوية وإلى التأثيرات المتبادلة بين الزمر الوظيفية الفعّالة المتواجدة على سطح المواد المالئة المقوية والمطاط.

يتبيّن أيضاً أن هباب السيليكا يُكسب المطاط قساوة أكبر نسبياً مقارنة بمثيلتها مع هباب الفحم، ويعود السبب إلى أن قساوة دقائق هباب السيليكا أكبر منها في هباب الفحم [37].

4- التأثير المشترك لهباب الفحم (N330) وهباب السيليكا (Aerosil 200) على المطاط NBR.

يمكن مقارنة التأثير المشترك لهباب الفحم وهباب السيليكا من خلال مقارنة نتائج الخصائص الميكانيكية لخلطة مطاط NBR تتضمن 50 phr من هباب الفحم وهباب السيليكا بالتساوي مع الخلطتين الحاويتين على 50 phr من هباب الفحم و 50 phr من هباب السيليكا. يبين الجدول رقم (34) الخواص الميكانيكية والفيزيائية لهذه الخلطات الثلاثة.

جدول رقم (34): الخواص الميكانيكية والفيزيائية لمطاط NBR مع هباب الفحم وهباب السيليكا.

العينة	الوزن النوعي (g/cm^3)	مقاومة الشد (MPa)	التشوه النسبي (%)	معامل يونغ عند تشوه %100 (MPa)	معامل يونغ عند تشوه %300 (MPa)	طاقة الكسر (J)	القساوة (shore A)
NBR25C-25S	1.25	21.98	550	3.84	3.71	12.90	74
NBR50C	1.21	20.48	484	3.58	4.09	9.94	75
NBR50S	1.27	25.40	755	3.57	3.18	19.88	87

يُلاحظ أن مطاط NBR المقوى بهباب السيليكا يتفوق بمعظم الخواص والميزات باستثناء عامل يونغ، وذلك لما له من خصائص (سطح نوعي كبير، كثافة مرتفعة، قساوة كبيرة، قطبية وغير ذلك). وهذا ما يتفق مع الدراسة التي قام بها Ali Asghar Davoodi وزملاؤه عام 2014 [37].

الفصل السابع
الخلاصة والاستنتاجات

الفصل السابع
الخلاصة والاستنتاجات

1- الخلاصة والاستنتاجات.

من خلال النتائج التجريبية السابقة، يمكن صياغة الاستنتاجات التالية:

- توصلت الدراسة إلى تحديد الشروط العملية المناسبة لتحضير الخلطات المطاطية وتشكيل عينات الاختبارات الميكانيكية،
- كما تناولت دراسة تأثير طبيعة ونسبة المواد المالئة المقوية على الخواص الميكانيكية للمطاط المفلكن (مقاومة الشد، التشوه النسبي، معامل يونغ عند نسبة تشوه 300% و100%، طاقة الكسر، القساوة Shore A)،
- خلصت الدراسة إلى إمكانية تغيير نسب المواد المالئة المقوية في مطاط NBR Krynac 3370F ضمن مجال واسع مما يسمح بتغيير الخواص الميكانيكية وتحسينها وفق متطلبات التطبيقات المختلفة،
- سمحت هذه الدراسة في تحقيق خلطات مطاطية متجانسة وملائمة من مطاط NBR Krynac 3370F مع نسب من هباب السيليكا كمادة تقوية مالئة حتى نسبة 75 phr ودون استعمال مادة رابطة سيلانية بسبب قطبية هذا المطاط التي جعلت هباب السيليكا تعطي فعالية تقوية كبيرة معه،
- تتوافق نتائج هذه الدراسة فيما يتعلق بتحضير الخلطات المطاطية وبخواصها الميكانيكية مع حالة التقانة الحديثة في تكنولوجيا المطاط،
- بينت النتائج التجريبية في هذه الدراسة تحسن الخواص الميكانيكية لخلطات مطاط NBR Krynac 3370F مع هباب الفحم ومع هباب السيليكا مع تفوق واضح للثاني. حيث أعطى هباب السيليكا فعالية تقوية كبيرة مع هذا النوع من المطاط. أما بالنسبة للطف البركاني فكانت تجربة جديدة استخدامها كمادة مالئة في المطاط باعتبارها مادة وطنية رخيصة الكلفة ومتوفرة بكميات كبيرة، لكنها لم تعط تحسن في الخواص الميكانيكية بسبب حجم حبيباتها الكبير نسبياً حيث يمكن إضافتها لخفض الكلفة وزيادة الكثافة،
- بينت النتائج التجريبية درجة تقوية للمطاط NBR Krynac بواسطة هباب السيليكا توازي نتائج التقوية باستخدام مواد متقدمة مثل ألياف الكربون النانومترية أو باستخدام عوامل الترابط السيلانية،
- هناك بالتأكيد خواص ميكانيكية أخرى لم يتسن تناولها في إطار هذا العمل وخاصة مقاومة الاحتكاك والاهتراء، الإنتباج والانضغاطية.

2- التوجهات الحديثة والآفاق المستقبلية في مجال المطاط.

طورت شركة **InMat** مادة مركبة نانوية مطاطية ذات طبقات بهدف خلق لب كتوم (غير نفوذ)، وطُبقت على كرات تنس ذات ميزات كامنة من أجل تطوير كرات أخرى ومن أجل تطوير العجلات حيث تحافظ هذه الكرات على الضغط لفترة زمنية تعادل ضعفي قيمته في الكرات النظامية. تتكون البنية المركبة ذات الطبقات من طبقة اللاتكس التي تحوي كريات معلقة من البوتيل ذات أبعاد من مرتبة الميكرومتر تليها صفيحات سيراميكية من الفيرميكوليت (Vermiculite) (فلزات متنوعة للميكا تتضمن سيليكات مائية وتنجم غالبا عن تمدد واتساع حبيبات

الميكا عند درجات الحرارة المرتفعة وهذا يعطي مادة خفيفة وماصة للماء) ذات الأبعاد النانوية ضمن الطبقة اللُبية الداخلية وهذا ما يشكل طبقة إجمالية بسماكة حوالي 20 ميكرومتر تكون كتيمة وغير نفوذة بالنسبة للهواء [2].

العضلات الاصطناعية: إن المواد المطاطية المرنة الحيوية (bioelastics) هي ألياف مركبة تسلك سلوكاً مماثلاً لسلوك العضلات وهي قائمة على بروتين الإيلاستين الطبيعي وتفيد من أجل الترميمات الجراحية بالإضافة إلى استعمالاتها الصناعية كأيد للرجال الآليين. ولا تكون المواد المطاطية المرنة الحيوية سامة بل متلائمة حيوياً مع النسيج البشري وقابلة للتقادم الحيوي وبما أن المواد المطاطية المرنة الحيوية تستطيع تحويل الطاقة الكيميائية إلى ميكانيكية فإن لديها مقدرة كامنة للعمل كحساسات أو محولات طاقة [2].

البوليميرات الذكية: منها ما يدخل في عمليات توسيع الأوعية والشرايين القلبية أو ما يسمى بالقثطرة منها بوليميرات التلدن الحراري (مطاط البولي يوريتان) حيث تم تصنيع شبكة (stent) من مادة بوليميرية بدلاً من المعادن التي تعاني مع الزمن من التكلسات. ويمتاز هذا البوليمير بأنه شبه بلوري أي له درجة تزجج ودرجة انصهار. وتعمل هذه الشبكة (stent) عند درجة معينة من الحرارة وبما يتوافق مع درجة حرارة الدم في الجسم حيث تستطيل وتأخذ شكل الوعاء أو الشريان.

3- التوصيات والمقترحات.

- دراسة تأثير معالجة هباب السيليكا وهباب الفحم والطف البركاني بوجود عوامل ربط سيلانية على تقوية مطاط NBR Krynac 3370F،
- دراسة مقاومة الاحتكاك والاهتراء والانضغاطية والانتباج بدلالة نسبة هباب السيليكا وهباب الفحم والطف البركاني كمواد تقوية لمطاط NBR Krynac 3370F،
- دراسة تأثير عوامل التقادم على مطاط NBR Krynac 3370F المقوى بواسطة هباب السيليكا وهباب الفحم والطف البركاني،
- دراسة الثباتية الحرارية لمطاط NBR Krynac 3370F المقوى بواسطة هباب السيليكا وهباب الفحم والطف البركاني،
- دراسة السلوك الديناميكي لمطاط NBR Krynac 3370F المقوى بواسطة هباب السيليكا وهباب الفحم والطف البركاني،
- توسيع مجال دراسة المواد المطاطية على أنواع أخرى مثل مطاط الكلوروبرين (CR) ودراسة المزائج المطاطية مثل NBR/SBR–NBR/PVC– NBR/NR.

4- الخاتمة.

يتم التوجه في مجال المطاط أساساً لتصنيع مطاط اصطناعي أفضل للحصول على منتجات من المطاط محسنة للاستخدام المنزلي والصناعي، بالإضافة إلى ضرورة إيجاد أنواع غير عادية من المطاط في عصر الطاقة النووية ورحلات الفضاء. ولتطير الطائرات الجديدة بسرعة أسرع من سرعة الصوت، ولتستطيع الصواريخ الوصول إلى ارتفاعات شاهقة بسرعات عالية، فهي تحتاج إلى أجزاء من المطاط تستطيع أن تتحمل درجات حرارة تتراوح بين –84°م و370°م. ويأمل الكيميائيون في تطوير المطاط الذي سوف يزيد الوقاية من الإشعاعات النووية في المحطات الذرية. ويحاول الباحثون أيضًا تطوير المطاط الذي يمكن صنعه بأقل طاقة ممكنة. فعلى سبيل المثال، لا يحتاج المطاط المسحوق أو السائل لآلات العمل الشاق للخلط أو لتصنيع المنتجات.

المراجع.

1. www.International Rubber Study Group.com. [Online]

2.**Jacobs, James A. and Thomas F. Kilduff.** Engineering Materials Technology:Structures, Processing, Properties and Selection,Elastomers: Natural and Synthetic Rubbers. s.l. : Pearson Education, Inc., 2005.

3. **Schaefer, Ronald J.** Mechanical Properties Of Rubber. Chapter 33. 1996.

4.**Klingender, Robert C.** Handbook Of Specialty Elastomers. Chapter12: Plasticizers,Process Oils, Vulcanized Vegetable Oils. s.l. : CRC Press, 2008.

5. **International Institute of Synthetic Rubber Producers, Inc.** synthetic rubber/ NBR.

6. **Robinson Rubber Products.** Nitrile or Buna N. s.l. : Robinson Rubber Products Company, Inc, 2005.

7. **E.Mark, James.** Polymer Data Handbook. s.l. : Oxford University Press, Inc., 1999.

8.**Mark, J.E., B. Erman, and F.R. Eirich.** Science and Technology of RUBBER,Chapter 8-9. Third Edition. s.l. : Elsevier Academic Press, 2005.

9. **Egwaikhide, P. A and Akporhonor, E. E and Okieimen, F. E.** Effect of coconut fibre filler on the cure characteristics physico–mechanical and swelling properties of natural rubber vulcanisates. International Journal of Physical Sciences. February 2007, Vol. 2, 2, pp. 039-046

10. **Murphy, John.** Additives for Plastics Handbook. 1 October 1996.

11. **Ciullo, Peter A.** Industrial Minerals And Their Uses: A Handbook And Formulary. Chapter 6: Rubber. New Jersey : Noyes Publication, 1996.

12.**O.Pierson, Hugh.** Hand Book of Carbon, Graphite,Diamond and Fullerenes. Chapter10: Natural Graphite,Graphite Powders,Particles and Compounds. New Jersey : Noyes Publications, 1993.

13. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 2005, 6th edition. Vols. 1 to 39.

14.**A.Abe, A.C.Albertsson, H.J.Cantow, K.Dusek, S.Edwards, H.Hocker, J.F.Joanny, H.H.Kausch, S.Kobayashi,K.S.Lee, I.Manners, O.Nuyken, S.I.Stupp, U.W.Suter, G.Wegner.** Filler- reinforced elastomers scanning force microscopy: Advances in polymer science (164), springer,2003.

15.**Kim, James L. White ؛Kwang-Jea.** Thermoplastic and Rubber Compounds:Technology and Physical Chemistry. Chapter1: Overview and Compound Ingredients. s.l. : Hanser Gardner Publications, Inc., 2008.

16 **المؤسسة العامة للجيولوجيا والثروة المعدنية.**

17.**Brendan Rodgers**. Rubber Compounding chemistry and application. Chapter 8: General Compounding. Marcel Dekker, Inc, 2004.

18.**Dr**. **Niyogi, Utpal Kumar.** Polymer Additives and Compounding,Additives for Rubbers. Division of material Science, Shri Ram Institute for Industrial Research. Delhi : s.n., 2007.

19.**Walter Waddell, Brendan Rodgers.** The Science of Rubber Compounding. Chapter 9. s.l. : Elsevier Inc, 2013.

20.**The Arivind Mafatlal Grroup.: Nocil Limited.** Vulcanization & Accelerators. Delhi ,India : s.n., 2012.

21. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology.** 2005, Vol 11, rubber compounding

22. **Fábio Roberto Passador, Antonio Rodolfo Jr, Luiz Antonio Pessan.** In Situ Dynamic Vulcanization of Poly (Vinyl Chloride)/Acrylonitrile-butadiene Rubber Blends. Journal of Macromolecular Science, Part B. 2009, No 48, pp. 282-298.

23. **Elhamouly, Sabrenal H.** Influences of Accelerators on the Structures & Properties of Nitrile Butadiene Rubber. Modern Applied Science. April 2010, Vol. 4, No. 4, pp. 47-61.
24. **Cancarb Limited.** Thermax® N990 Medium Thermal Carbon Black in Nitrile Rubber Compounds. April 28, 2010.
25. **A. Mostafa , A. Abouel-Kasem, M.R. Bayoumi, M.G. El-Sebaie.** Effect of carbon black loading on the swelling and compression set behavior of SBR and NBR rubber compounds. Elsevier Ltd. 30, 2008, pp. 1561–1568.
26. **El-Nemr, Khaled F.** Effect of different curing systems on the mechanical and physico-chemical properties of acrylonitrile butadiene rubber vulcanizates. Materials and Design. 32, 2011, pp. 3361–3369.
27.**Alneamah, Mohaimen and Mohammed Almaamori.** Study of Thermal Stability of Nitrile Rubber/Polyimide Compounds. International Journal of Materials and Chemistry. 2015, pp. 1-3.
28. **Likozar, Blaˇz and Zoltan Major.** Morphology, mechanical, cross-linking, thermal, and tribological properties of nitrile and hydrogenated nitrile rubber/multi-walled carbon nanotubes composites prepared by melt compounding: The effect of acrylonitrile content and hydrogenation. Applied Surface Science. 257, 2010, pp. 565–573.
29. **padhiyar, Sunil and Darshan Shah.** Effect of silanes as crosslinking agent with the NBR rubber. International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology. Vol. 2, Issue 5,, 2013, Vol. May 2013.
30. **LANXESS Deutschland, Business Unit Technical Rubber Products. Krynac 3370F.** Product Data Sheet. December17,2004.
31. **N330 Carbon Black Application Data Sheet.** N3CB-06-301. 2006.
32. **Degussa, AEROSIL® 200.** Product Information/ July 04/ WWW.AEROSIL.COM.
33. **DIN 53505.**
34. **ASTM D412.**
35. **Mohammed H.Al-maamori, Ali.A.Al-zubaidi, Ahmed.A.Subeh.** Effect of carbon black on mechanical physical properties of acrylonitrile butadiene rubber (NBR) composite. Academic Research Internationa. 2015, Vol. 6, No 2, pp. 28-37.
36.**K.Rajkumar, Prem Ranjan, P.Thavamani, P.Jeyanthi, P.Pazhanisamy**; Dispersion studies of nanosilica in NBR based polymer nanocomposite. RASAYIN J.CHEM**,** 2013**,** 6 (2**),** pp**.** 122-133**.**
37. **Ali.A.Davoodi, Tal'at Khalkhali, Mohammad.M.Salehi, Soheil.S.Fard.** Burst diaphragms based on carbon black/silica hybrid filler reinforced nitrile rubber compounds. Journal of soft matter. vol 2014, 2014, pp. 1-6.
38.**V. Jovanovic, B.Simendic, S.Jovanovic, G. Markovic, M. Cincovic**; The influence of carbon black on curing kinetics and thermal aging of acrylonitrile-butadiene rubber. Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, 2009, 15(4), pp. 283-289.

Study and development of Nitrile-Butadiene rubber (NBR) formulations.

Abstract.

The present research aims at preparing and characterizing of different formulations of NBR Krynac 3370F rubber with different contents loading amounts of three inorganic reinforcing fillers: conventional N330 carbon black, new nanometric aerosil 200 silica and micrometric volcanic tuff scoria. In compounding rubber batches, the content of various additives (reaction activator; accelerator; plasticizer, anti-oxidant & vulcanizing agents) were fixed at the optimum known proportions and the reinforcing filler content has been varied between 10 and 100 phr. The study addressed, firstly, the determination of appropriate processing conditions for batches and testing samples preparation, and secondly the investigation of filler nature and content effects on the vulcanized rubber mechanical properties, namely, tensile strength, tensile elongation at break, Young modulus, toughness and Shore A hardness based on ASTM D412 and DIN 53505. The present work showed the feasibility of changing reinforcing fillers content in NBR Krynac 3370F rubber within large interval enabling varying and improving its mechanical properties according to the requirement of various applications. The present work allowed also the comparison of carbon black, fumed Silica and volcanic tuff effects on NBR Krynac 3370F rubber formulations processing conditions and mechanical properties.