Ministry of Higher Education and Scientific Research
University of Babylon
College of Engineering

Effect of Some Plant Emulsion on The Physical Properties of Rubber(NR)

A Thesis
Submitted to the College of Engineering / Materials Department The University of Babylon in Partial Fulfillment of The Requirements For The Degree of Master of Science in Materials Engineering/Polymer

By
The Student
Massar Najim Obaid

Supervised By

Dr. M. H. AL-Maamory
Assist. Prof.
2009

Dr. K. F. AL-Sultani
Lecturer
1430

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بابل
كلية الهندسة

تاثير بعض المستخلصات النباتية على الخواص الفيزيائية لمطاط (NR)

رسالة تقدمت بها الطالبة

مسارنجم عبيد الفنهراوي

إلى كلية الهندسة / جامعة بابل
وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير علوم في هندسة المواد / اللدائن

بإشراف

د. محمد حمزة المعموري
أستاذ مساعد

د. كاظم فنطيل السلطاني
مدرس

1430 هـ

2009 م

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿ اللهُ نُورُ السمواتِ والارضِ مثلُ نورِهِ كمشكوةٍ فيها مِصباحُ
المِصباحُ في زُجاجةِ الزُجاجةُ كانها كوكبٌ دُرّيٌ يُوقَدُ
من شجرةٍ مباركةٍ زيتونةٍ لاشرقيةٍ ولا غربيةٍ يكادُ
زيتُها يضيءُ ولو لم تمسَسهُ نارٌ نورٌ على نورٍ يهدي اللهُ لِ نورِهِ مَنْ
يشاءُ ويَضربُ اللهُ الامثالَ للناسِ واللهُ بكُلِ شيءٍ عليمٌ ﴾

صدق الله العلي العظيم

{النور/35}

Abstract:

This research project deals with design and studying of the rubber dough suitable for manufacturing sport surfaces by adding nontoxic and cheap plant extractions by simple way that can be using as traditional way for extractions.

The sample of natural rubber was prepared with vulcanization agents, accelerators then developed by adding different percent from extraction materials of waste product of Okra as blowing material for production of sponge rubber that can be act as shock absorber for easy playing and decrease dangers of trauma during falling on ground. Some it's had been studied physical and mechanical properties e.g. (specific gravity, tensile properties, hardness and damping properties) and compared with properties of trade product. The sample undergo to UV light for different time and physical and mechanical tests after radiation.

When we added blowing material that extract from plant of okra (0-25)% , we get productions of cells inside the sample due to release of gases as shown in microscopically examination pictures for cross section of sample then getting sponge rubber causes decrease specific gravity (from 0.997 to 0.982) , tensile strength (from 13.295 to 7.881)MPa, modulus of elasticity (from 2.745 to 1.512)MPa ,hardness (from 37.5 to lower than 30) IRHD, Resilience (from 77.64 to 41.53)% and damping time (from 57.79 to 18.55) sec. Also developed from damping properties of rubber at low temperatures (0,-8) °C by good percent in compare with pure sample, the best percent blowing material to get rubber dough suitable for sport surface material ranging between (5-15) % .

Natural rubber dough was developed by adding different percent of chlorophyll pigment as colorant, stabilizer and plasticizer, then do many physical and mechanical tests and exposed to UV light for different time and do physical and mechanical tests after radiation . Chlorophyll acts as plasticizer that interact between rubber chains and decrease interaction molecular forces that reduce specific gravity (from 0.997 to 0.986), tensile strength (from 13.295 to 8.384)MPa, modulus of

elasticity (from 2.745 to 1.312) MPa, hardness (from 37.5 to 31.5) IRHD, resilience (from 77.64 to 73.66) % and damping time (from 57.79 to 45.96) sec. By adding different percent of chlorophyll pigment between (0-0.5) pphr also developed damping properties at low temperature (0, -8)°C by good percent in compare with pure sample . Also fine chlorophyll act as stabilizer that protect rubber from UV light because it absorbed UV light and transmit it to no harm heat, this protect sport surfaces in outdoor sports from effect of UV light and decrease cost of repair and increase service life for sport surfaces . The best percent of chlorophyll pigment that added to rubber dough suitable for manufacturing of sport surfaces is between (0.05-0.2) pphr.

The cause of protect of blowing material of rubber from effect of UV light is it's containing some percent of chlorophyll and also because phenol compound (Quercetin and Ferulic Acid) that acts as antioxidant decrease effect of degradation by UV light.

توصية الأساتذين المشرفين

نقر ان اعداد الرسالة الموسومة (تاثير بعض المستخلصات النباتية على الخواص الفيزيائية لمطاط NR). المقدمة من قبل الطالبة (مسار نجم عبيد) قد جرت باشرافنا في كلية الهندسة / جامعة بابل وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في هندسة المواد.

التوقيع:

الاسم: د. محمد حمزة المعموري

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

التاريخ: / / 2009

التوقيع:

الاسم: د. كاظم فنطيل السلطاني

المرتبة العلمية: مدرس

التاريخ: / / 2009

توصية رئيس قسم هندسة المواد

بناءً على التوصية المقدمة من قبلنا احيلت هذه الرسالة الى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها.

التوقيع:

الاسم: د. أحمد عودة جاسم

المرتبة العلمية: مدرس

التاريخ: / / 2009

إقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة الموقعين أدناه نشهد بأننا اطلعنا على الرسالة الموسومة (**تأثير بعض المستخلصات النباتية على الخواص الفيزيائية لمطاط NR**) المقدمة من قبل الطالبة (**مسار نجم عبيد**) وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في هندسة المواد. وبعد إجراء المناقشة العلنية وجدت اللجنة إن الرسالة مستوفية لمتطلبات الشهادة المذكورة وعليه نوصي بقبولها وبتقدير (**امتياز**).

رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. بلقيس محمد ضياء

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: / / 2009

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. جليل كريم احمد

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: / / 2009

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. زهير جبار عبد الأمير

المرتبة العلمية : مدرس

التاريخ: / /2009

عضو اللجنة(المشرف)

التوقيع:

الاسم: د.محمد حمزة المعموري

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: / / 2009

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

الاسم: د.كاظم فنطيل السلطاني

المرتبة العلمية: مدرس

التاريخ: / / 2009

مصادقة قسم هندسة المواد- جامعة بابل

نصادق على ما جاء أعلاه

التوقيع:

الاسم: د.احمد عودة جاسم

المرتبة العلمية: مدرس

التاريخ: / / 2009

مصادقة عمادة كلية الهندسة- جامعة بابل

نصادق على ما جاء أعلاه

التوقيع:

عميد كلية هندسة :د.صلاح توفيق البزاز

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: / / 2009

الإهداء

إلى نبع الحنان .....

والديَّ

إلى من ساندني واعطاني الامل .....

إخوتي

الأعزاء

أهدي جهدي المتواضع هذا..

مسار

شكر وعرفان

الحمد لله رب العالمين ، المتفضل علينا بالهداية والعناية والتمكين ، والمنعم على عباده بكل خير وسعادة ليكونوا صالحين ، من توكل عليه كفاه وحفظه من كيد الشياطين ، ومن تنكب عن صراطه فهو من

المخذولين . والصلاة والسلام على سيد المرسلين واكرم الخلق اجمعين سيدنا محمد عليه وعلى آله الأطهار أفضل التحية والسلام .

أتوجه بالشكر والعرفان إلى استاذيَّ الفاضلين الأستاذ الدكتور محمد حمزة المعموري والدكتور كاظم فنطيل السلطاني على جهودهما الكبيرة في إخراج هذا البحث بحلته الراهنة والى عمادة كلية الهندسة وقسم هندسة المواد لدعمهم المتواصل لإكمال البحث.

واتقدم بوافر الشكرالى السادة مدير السيطرة النوعة ومدير المختبرات المركزية والى جميع العاملين في المختبرات الفيزياوية والكيمياوية في معمل اطارات بابل.

كما اتقدم بالشكر الخالص الى مدير دائرة علوم المواد والى جميع منتسبي مختبر الاغشية الرقيقة في وزارة العلوم والتكنلوجيا والى كلية العلوم/قسم الكيمياء/ في جامعتي وجامعة الكوفة.

وأتوجه بالشكر لكل من ساهم في إظهار هذا البحث بالشكل النهائي.

وآخر دعوانا ان الحمد لله رب العالمين.

مسار

الخلاصة:

ان فكرة هذا البحث هي تصميم ودراسة عجنة مطاطية ملائمة لصناعة السطوح الرياضية باضافة مستخلصات نباتية رخيصة و غير سامة. فقد استخلصت هذه المضافات النباتية بطريقة مبسطة اذ يمكن ان تكون عملية استخلاصها عملية تجارية.

حضرت عينة من المطاط الطبيعي مع المفلكنات والمعجلات ثم طورت باضافة نسب مختلفة من المادة المستخلصة من مخلفات ثمرة الباميا Okra كمادة نافخة (Blowing Material) للحصول على مطاط اسفنجي يمتص الصدمة ليسهل اللعب ويقلل خطر الاصابة للاعبين في اثناء السقوط , ودرست بعض خواصها الفيزيائية والميكانيكية مثل (الوزن النوعي ,خواص الشد ,الصلادة وخواص التخميد) وتم مقارنتها بخواص المنتج التجاري , ثم عرضت الى اشعة UV لفترات زمنية مختلفة واجريت الفحوصات الفيزياوية والميكانيكية بعد التشعيع . وتبين انه عند اضافة نسب مختلفة من المادة النافخة المستخلصة من مخلفات ثمرة الباميا (0-25)% تتكون فجوات داخل العينة نتيجة تحرر الغازات (كما هو مبين في ضوء صور الفحص المجهري لسطح مقطع العينة) وبالتالي تم الحصول على مطاط اسفنجي سبب في انخفاض الوزن النوعي (من 0.997 الى 0.982) ومقاومة الشد Mpa(من13.295 الى 7.881) ومعامل المرونة Mpa (من2.745 الى 1.512) والصلادة IRHD(من37.5 الى اقل من 30) والارتدادية % (من 77.64الى41.53) وزمن التخميد sec (من57.79 الى 18.55) كما حسن من خواص التخميد للمطاط في درجات الحرارة الواطئة C ° (8-,0) بنسبة اكبر من العينة غير المضاف اليها المادة النافخة .وان افضل النسب للمادة النافخة المضافة لتعطي عجنة مطاطية ملائمة لصناعة السطوح الرياضية تتراوح بين % (15-5).

كما طورت عجنة المطاط الطبيعي باضافة نسب مختلفة من صبغة الكلوروفيل(Chlorophyll Pigment) كمادة ملونة وملدنة ومثبتة ,اذ اجريت العديد من الاختبارات الفيزيائية والميكانيكية وعرضت ايضا الى اشعة UV لفترات زمنية مختلفة واجريت الفحوصات الفيزيائية والميكانيكية بعد التشعيع . وتبين ان الكلوروفيل Chlorophyll يعمل كملدن(Plasticizer), اذ يتغلغل ما بين سلاسل المطاط ويباعدها ويضعف قوى التجاذب الجزيئي الداخلي ولذا سبب في انخفاض الوزن النوعي(من 0.997 الى 0.986) و مقاومة الشد Mpa(من 13.295 الى 8.384) ومعامل المرونة Mpa (من 2.745 الى 1.312) والصلادة IRHD(من

37.5 الى 31.5) والارتدادية %(من 77.64الى 73.66) وزمن التخميدsec (من 57.79 الى 45.96) باضافة نسب مختلفة من صبغة الكلوروفيل تتراوح pphr(-0 0.5) وكذلك فهو يحسن من خواص التخميـــد (Damping Properties) عند درجات الحرارة الواطئة C ° (8-,0) بنسبة اكبر مقارنة بالعينة غير المضاف اليها صبغة الكلوروفيل. كما تبين انه يعمل كمادة مثبتة (Stabilizer) اذ انه يحمي المطاط من اشعة UV وذلك لكونه يمتص اشعة UV ويحولها الى حرارة غير مؤذية وبالتالي سوف يحمي السطوح الرياضية في الملاعب المفتوحة من تاثير اشعة UV ويقلل من كلف الصيانة ويزيد العمر الخدمي للسطح الرياضي. وان افضل نسب صبغة الكلوروفيل المضافة لتعطي عجنة مطاطية ملائمة لصناعة السطوح الرياضية تتراوح بين pphr (0.2-0.05). كما ان السبب في حماية المادة النافخة للمطاط من تاثير اشعة UV ناتج من احتوائها على نسبة من الكلوروفيل اضافة الى مركبات الفينول (الكيورستين Quercetin وحامض الفريوليك Ferulic Acid) التي تعد هذه المواد مواد مانعة للاكسدة (Antioxidant) تقلل من اثر الانحلال بفعل اشعة UV .

قائمة الرموز والمصطلحات

Symbol	*Explain*	*No*
n	**درجة البلمرة**	**4**
NR	**المطاط الطبيعي**	**5**
CR	**النيوبرين (البولي كلوربرين)**	**6**
SBR	**مطاط ستايرين بيوتادين**	**7**
BR	**مطاط البيوتادين**	**8**
LDPE	**البولي اثلين الواطئ الكثافة**	**9**
SMR20	**مطاط طبيعي بنسبة شوائب 20% ماليزي المنشأ**	**10**
SMR5	**مطاط طبيعي بنسبة شوائب 5% ماليزي المنشأ**	**11**
UV	**الاشعة فوق البنفسجية**	**12**
pphr	**الدرجة الوزنية لكل مادة بقيمة الجزء لكل مئة جزء من المطاط**	**13**
Tg	**درجة الانتقال الزجاجية**	**14**
ASTM	**American Society For Testing & Materials** **الجمعية الأمريكية للفحص والمواد**	**15**
ER	**راتنج الايبوكسي**	**16**
UPE	**بولي استر غير المشبع**	**17**
PVC	**بولي فنيل كلورايد**	**18**
EPDM	**مطاط الاثلين بروبلين دايين**	**19**
I_o	**شدة الضوء**	**20**
I_R	**شدة الضوء المنعكس**	**21**
I_T	**شدة الضوء النافذ**	**22**
I_A	**شدة الضوء الممتص**	**23**
X-Rays	**الأشعة السينية**	**24**
CED	**كثافة طاقة التماسك (J/cm^3)**	**25**
3SVR	**مطاط طبيعي بنسبة شوائب 3% فتنامي المنشأ**	**26**

27	معامل المرونة (N/m^2)	E

المحتويات:

الموضوع	الصحيفة
الفصل الاول : المقدمة والدراسات السابقة	
1-1 المقدمة	1
1-2 الدراسات السابقة	3
1-3 هدف البحث	8
الفصل الثاني : الجزء النظري	
2-1 البوليمر	9
2-1-1 المطاط	9
2-1-1-1 لزوجة المطاط	11
2-1-1-2 الطبيعة اللزجة – المرنة للمطاط	11
2-2 الفلكنة	12
2-2-1 بعض العوامل المؤثرة على عملية الفلكنة	14
2-3 المكونات الأساسية للعجنة المطاطية	14
2-3-1 المطاط	14
2-3-2 مواد الفلكنة	14
2-3-3 المعجلات	15
2-3-4 المواد المنشطة	15
2-4 الخصائص الميكانيكية	15
2-4-1 الصلادة	15
2-4-2 مقاومة الصدمة والارتدادية	16
2-4-3 التخلفية(الهسترة)والتخميد	18
2-4-3-1 العوامل المؤثرة على التخميد	19
2-4-4 الإجهاد- الانفعال/خواص الشد	19
2-4-5 السلوك في درجات الحرارة الواطئة	20
2-5 انحلال المطاط	21

2-5-1 الانحلال الحراري	22
2-5-1-1 التفاعلات التي تشمل كسر السلسلة الرئيسة في البوليمر	22
2-5-1-2 التفاعلات التي يمر بها البوليمر مع احتفاظه بالسلسلة الرئيسية	22
2-5-2 الانحلال الإشعاعي	23
2-5-3 الانحلال الميكانيكي	24
2-5-4 الانحلال الكيميائي	24
2-5-4-1 الانحلال البايولوجي	25
2-5-4-2 الانحلال ألتأكسدي	25
2-5-4-3 التماس مع السوائل	25
2-6 المضافات	26
2-6-1المثبتات	26
2-6-1-1 تأثير المثبتات	27
2-6-2 الماليئات	27
2-6-3 الملدنات	28
2-6-3-1 آلية التلدين	28
2-6-4 المواد النافخة	29
2-6-5 الملونات	30
2-6-5-1 الصبغات	32
2-7 الصبغات الطبيعية	33
2-7-1 الكلوروفيل	33
2-7-2 حالات الطاقة للكلوروفيل	35
2-8 المخاطر الكبيرة للمضافات الصناعية	36
2-9 الاسفنجيات المرنة	37
2-10 المطاط الاسفنجي	38
2-10-1 المطاط الاسفنجي ذوالفجوات (المسامات)المغلقة	39
2-10-2 المطاط الاسفنجي ذو الفجوات (المسامات) المفتوحة	39
2-11 السطوح الرياضية	40

2-11-1 اختيار السطوح الرياضية	40
2-11-2 الأداء الرياضي	41
2-11-3 أنواع السطوح الرياضية	41
2-11-3-1 أخشاب التامبر	41
2-11-3-2 الأرضيات الصفائحية	42
2-11-3-3 السطوح البوليمرية	43
2-11-3-4 الأرضيات النسيجية	44
2-12 طرق التحليل الطيفي	44
2-12-1 التحليل الطيفي لأشعة UV	45
الفصل الثالث : الجزء العملي	
3-1 المقدمة	46
3-2 فحص الخواص الميكانيكية لنموذج تجاري من سطوح الارضيات الرياضية	46
3-3 استخلاص صبغة الكلوروفيل	47
3-4 استخلاص المادة النافخة	47
3-4-1 الطريقة الاولى	47
3-4-2 الطريقة الثانية	47
3-4-3 الطريقة الثالثة	48
3-5 العجنة الأساس	49
3-6 الطرق المقترحة للبحث	49
3-7 عملية الخلط	50
3-8 تحضيرعينات الفحص	51
3-8-1 عينات فحوصات الصلادة ، والارتدادية والوزن النوعي	51
3-8-2 تحضير عينات الشد و معامل المرونة	53
3-9 أجهزه الفحص	54
3-9-1 جهاز قياس الصلادة	54
3-9-2 جهاز فحص خواص الشد	55

3-9-3 جهاز قياس الارتدادية	56
3-9-4 جهاز قياس الوزن النوعي	57
3-9-5 جهاز فحص تأثير الأشعة فوق البنفسجية (UV)	58
3-9-7 فحص طيف UV (UV – Spectroscopy Test)	58
3-10 الفحص المجهري لسطوح مقاطع العينات	59
3-11 فحص خواص التخميد (الارتدادية وزمن التخميد) بدرجة حرارة منخفضة	60
3-11-1 فحص خاصية الارتدادية وزمن التخميد بدرجة الصفر المئوي (0 ºC)	60
3-11-2 فحص خاصية الارتدادية وزمن التخميد بدرجة (-8ºC)	60
الفصل الرابع : النتائج والمناقشة	
4-1 المقدمة	61
4-2 تاثير اضافة الكلوروفيل	61
4-2-1 الوزن النوعي	63
4-2-2 مقاومة الشد ومعامل المرونة	64
4-2-3 الصلادة	65
4-2-4 الارتدادية وزمن التخميد	65
4-3 تأثير إضافة المادة النافخة A,B,C	67
4-3-1 نتائج الفحص المجهري لسطح مقطع العينة	67
4-3-2 الوزن النوعي	72
4-3-3 مقاومة الشد ومعامل المرونة	73
4-3-4 الصلادة	75
4-3-5 الارتدادية وزمن التخميد	77
4-4 نتائج التعرض للاشعة فوق البنفسجية (UV)	79
4-4-1 تأثير إضافة صبغة الكلوروفيل لمقاومة تأثير أشعة (UV)	79
4-4-1-1 نتائج فحص (UV- Visible Spectroscopy)	79
4-4-1-2 الوزن النوعي	80

4-4-1-3 مقاومة الشد ومعامل المرونة	82
4-4-1-4 الصلادة	84
4-4-1-5 الارتدادية وزمن التخميد	86
4-4-2 تأثير إضافة المادة النافخة C لمقاومة تأثير أشعة (UV)	88
4-4-2-1 الوزن النوعي	88
4-4-2-2 مقاومة الشد ومعامل المرونة	90
4-4-2-3 الصلادة	93
4-4-2-4 الارتدادية وزمن التخميد	94
4-5 تاثير التعرض لدرجة الحرارة الواطئة	97
4-5-1 تأثير إضافة صبغة الكلوروفيل على خواص التخميد عند درجة الحرارة الواطئة	97
4-5-2 تأثير إضافة المادة النافخة C على خواص التخميد عند درجة الحرارة الواطئة	99
4-6 مقارنة خواص النموذج التجاري بنتائج البحث	100
الفصل الخامس : الاستنتاجات والتوصيات والمصادر	
5-1 الأستنتاجات	102
5-2 التوصيات	103
المصادر	104

الفصل الاول

المقدمة والدراسات السابقة

الفصل الثاني

الجزء النظري

الفصل الثالث

الجزء العملي

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

الفصل الخامس

الاستنتاجات والتوصيات

References المصادر

1- R.K Mattham "Rubber Engineering", Tata McGraw—Hill Publishing Company, Deihi , 1998.

2- Murice Morton" Rubber technology ", Litton Educational Publishing, Inc(1973).

3- J.Kerey and K. Friedrich , J. of Plastics and Rubber Processing and Applications, Vol. 11, PP.93-94, 1989.

4- Anil K.Bhowmick and Bidyut Charkraburty , J. of Plastics and Rubber Processing and Applications, Vol. 11, PP. 99-106, 1989.

5- د.محمود عمر "الكيمياء الهندسية للصفوف الاولى", الطبعة الاولى ,مطبعة جامعة بغداد , 1983.

6- Elrich, F., and Coran A.,"Scince and Technology of Rubber ", Academic Press, New York, 1994.

7- Al-Zubady , Alaa "Effect of Some Weather Condition on The Rubber" , M. Sc. Thesis Science College, Babylon University, 2002.

8- كور كيس ,عبد آل آدم " تكنولوجيا و كيمياء البوليميرات" مطبعة كلية العلوم ، جامعة البصرة ، 1983.

9- http://www.stockwell.com/pages/materials_ccsponge.php, 2008.

10- www. Tartan - The ORIGINAL Polyurethane Athletic Sure.htm , (2007).

11- S. Lin, J.Applied Surfaces Science, Vol. 26, No. 461, 1985 .

12- L.Maecker and B. Priddy , J. of Applied Polymer Science, Vol. 42 , No. 21, 1991.

13 - J.Kubo, J. of Applied Polymer Science, Vol. 47, No. 925, 1993.

14- S.Choi, J. of Applied Polymer Science, Vol. 75, N0. 1378,2000.

15- N.Peethambaran , K. Kurian and K. Mary, J. of Applied Polymer Science, Vol. **78**, No. 304 , 2000 .

16- S.Choi, Bull. Korean J. Chem . Soci ., Vol. 21, No. 628, 2000.

17- M.A.Salem, J. of Sol., Vol. 24, No. 2, 2001.

18- D.Datta [1,a], J. Kirchhoff [b] ,D.Mewes [b,*] ,W. Herrmann [c] and G.Galinsky [c], J. of Polymer Testing, Vol. 21, PP. 209-216 , 2002.

19- Nandhan and Ravi V., j. of Industrial & Engineering Chemistry Research , Vol. 43, No. 24, pp. 7716-7722, 2005.

20- Nächste Meldung, "Light – Protection for Food Packaging", Fraunhofer-Gesellschaft-Presse, 2006.

21- AL- Asadee, Zuhair " Addition of Some Natural Pigments as Colorants and Stabilizers Materials for Polymers" Ph.D. thesis, Engineering College, Babylon University, 2007.

22- الكواز, عمار عماد "تحضير مواد مطاطية مركبة كوسائد تحميل للجسور ودراسة بعض خواصها الفيزيائية والميكانيكية" أطروحة ماجستير, جامعة بابل كلية الهندسة , 2008 .

23- Eun- Kyoung Lee and Sei – Young Choi , Korean J. Chem. Eng., Vol. 24, PP. 1070-1075, 2007.

24- C.W.Kosten[a] and C.Zwikker[a] , J.of Physica, Vol. 4, PP. 843-852, 2008.

25- Hiroyuki Mae , J. of Materials Science And Engineering A ,2008.

26- C.W.Kosten[a] and C.Zwikker[a] , J. of Physica, Vol. 8 , PP.933- 946, 2008.

27- Wang, B.Q., Peng, Z.L. , Zhang, Y. ,Zhang, Y.X. , J. of Plastics Rubber And Composites , Vol. 35, PP. 360-367 , 2008.

28- Lawrence H.Van Vlack "Materials For Engineering Concepts And Application" , 1982.

29- J.M.Kelvey "Polymer Prosing" John Wiley and Son , New York, 1962.

30- A.Harper. "Plastic Handbook" Technology Seminars,Inc., Lutherville, Maryland, 2000.

31- المسعودي,عودة جبار"تحضير مواد مطاطية مركبة ودراسة استخدامها في الوسائد لامتصاص الاهتزازات" أطروحة ماجستير, جامعة بابل كلية الهندسة , 2008 .

32- Peter A Ciullo and Norman Hewitt "The Rubber Formulary", 1999.

33- Robert O. Babbit "The Vanderbilt Rubber Handbook" Published by R.T. Vanderbilt Company Inc, 1987.

34- A.Whelan and K.Lee," Developments in Rubber Technology " , Hertford ,UK, 1979.

35- C. George, K. Ninan, Gabril Groenin and Sabu Thomas, J. of Applied Polymer Science , Vol, 78, No. 1281, 2000.

36- فريدر بليميير,"اساسيات علم البوليمر" ,ترجمة د.صلاح محسن عليوي,جامعة الموصل.الطبعة الثانية,1981.

37- مهند خشان,"تصميم وتصنيع عجنات رولات سحب القماش من مادة مطاطية مركبة" أطروحة ماجستير, جامعة بابل كلية الهندسة , 2007.

38- Werner Hofmann "Vulcanization and Vulcanizing Agents" NewYork: Palmerton Publishing Co. Inc, 1979.

39- ب.بافلوف و ا.تيرنيتن, " الكيمياء العضوية" , الطبعة الثانية, دار(مير) للطباعة والنشر, الاتحاد السوفيتي- موسكو, 1975 .

40- Edwards, R.C. "Automotive Elastomers and Design" March3 ,1983

41 - Murice Morton" Rubber technology " Litton Educational publishing, Inc(1973).

42- عبد الفتاح محمود طاهر "علم و تقنية البوليمرات" كلية العلوم التطبيقية والهندسية , جامعة ام القرى – مكة المكرمة , المملكة العربية السعودية , 2000.

43- AL Marshedy "Alternative Method to Produce Steal WIRES Used for

Reinforcement of Babylon Tyre" M.S.C, thesis, Engineering College, Babylon University, 2000.

44- AL- Hatammi, Mujed " Optimization Study of Rubber Blends And Their Effects on Passenger Tyre Tread Properties " Ph.D., thesis, Engineering College, Babylon University, 2007.

45- Al-Maamory, Mohammad "Mechanical and Physical Properties of Rubber Composite for Engine Mounting" Ph. D. thesis, University of Technology, 2005.

46- http: //hom. Earth link. Net!Vtte!ahout-html , 2005.

47- N.Suzaki, J. of Polymer , Vol. 46, No. 193 , 2005.

48- Bayer AG "Manual for The Rubber Industry" Lever Kusen,Germany, Technical Service Department, Rubber,1970.

49- www. Rubber.Bayer. Company.

50- M.Andrew, K.K. Chalwla "Mechanical Behavior of materials" Prentice Hall, new Jersey ,1999.

51- C.A. Harper "Handbook of Plastics ,Elastomer and Composite " McGraw-Hill , Handbook 2004.

52- Annual Book of ASTM Standards / part 28, 1971.

53- AL Shamri, Amer "Preparation of Polymeric Composites and Study of Some Electrical Conductivity, Mechanical and Swelling Properties" Ph.D., thesis, Engineering College, Babylon University, 2006.

54- J. Donnet "Carbon Black- Physics, Chemistry and Elastomer Reinforcement" Marcel Dekker , New York,1976.

55- Steven Blow " Testing & Identification of Rubber " Galatia Publication prti Ltd. Delhi,1998.

56- الرماحي, فائز ،" دراسة سلوك التعتيق الحراري للخلطة المطاطية لطبقة الاطار الملامسة للارض" ، رسالة ماجستير ، جامعة الكوفة ، 1997 .

57- مالكولوم ب ستيفنس ،" كيمياء البلمرة" ،ترجمة د.قيس عبد الكريم ابراهيم د.كاظم غياض

اللامي ، جامعة البصرة ، 1989 .

58- Andrew Willam Batchelor, "Materials Degradation and Its Control By Surface Engineering ", World scientific pub. Co. Pte. Ltd., Singapore, 2000.

59- J.Calvert and J. Pitts , "Photo Chemistry " , John wiley and Sons , New York , 1967 .

60- Hakkorainen M. and Lindstrom A. , J. of Applied Polymer Science, Vol. 100, PP. 2180 - 2188, 2006.

61- Rohatgi – Mukherjee, K. K., "Fundamentals of Photo Chemistry", New York, Willey, 1978.

62- د. اكرم عزيز محمد " كيمياء اللدائن" , جامعة الموصل 1993 .

63- B.Bell , D.Beyer , N.Maecker , R.Papenfus and D.Priddy , J. of Applied Polymer Science , Vol. **54**, PP. 1605 , 1994 .

64- J.Bonekamp and N.Maeeker , J. of Applied Polymer Science , Vol. **54**, No. 1593 ,1994.

65- C.Hepburn and E.Hatam , J. of Plastic and Rubber Processing and Application , Vol. 6 , No. 4 , PP.197 , 1986.

66- C. Geoge , Manfred Knorgen and Ssabu Thomas , J. of Membr. Science , Vol. 163 , No.1 , 1999 .

67- Galt, B. Maxell, Mod. J. of Plastics, Vol. 42, No. 12, PP 175,1964.

68- Rudolph,D.Deanin,Ph.D.,"Polymer Structure,Properties and Applications" Cahners Publishing Company,Inc., 1972.

69- http://composite about.com/library/glossary/b/bldef-b712.htm,2008.

70- http://www.experts4additives.com/pma/en/products/blowing_agents, 2008.

71 - I. M. Makhadmeh [a]; Khalil I. Ereifej [a], J. of Food Properties, 2004.

72- Zhiliang Huang[a],Baowu Wang[a],Doris H.Eaves[a],James M.Shikany[b] and Ralphenia D.Pace[a], J. of Food Chemistry , Vol.103 , PP. 1395-1402, 2006.

73- http:// www.Quercetin, 2007.

74- http:// www.Ferulic Acid, 2008.

75- Cato Brede, Ingun Skjevrak, and Per Fjcldal, "Colour Substances in Food Packaging materials", Statens Naering Smiddeltilsyn (SNT) Opplag: 375 , 2003.

76- Lwao Teraoka, "Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties", Polytechnic University, New York, John Wiley, 2002.

77- Harborne, "phytochemical Methods", 2nd edition, London, Chapman and Hall, 1984.

78- http://www.biologie.uni-hamburg.de/b-online/ ,2008.

79- Raymond Chang,"Physical Chemistry for the Chemical and Biological Sciences", University Science Book, 2000.

80- Zuo, Zhao, and Zhang , J. of Biophys. , Vol. 90, No. 11, PP. 4145 – 4154, 2006.

81- Joseph Katz, J. of Naturwiss Enschaften , Vol. 60 , No. 1 , springer , Berlin , 2004 .

82- Novoderezhkin VI, Palacios MA, and Van A. H., J. of Physica Vol. 108, PP. 10363 – 10375, 2004.

83- Brenda Platt, Tom Lent, and Bill Walsh, "Guide to Plastic Lumber", Healthy Building Network, Washington, 2nd addition, 2005.

84- http://www.stockwell.com/pages/materials_ccsponge.php,2008.

85- http:// www.usrubberco.com. ,2008.

86- www.english.sports.gov.uk , Sport England, July 1999

87- http://www.sportengland.org/ , Sport England, September 2007

88- www. ASTM Standards for Athletic Fields.htm ,2004.

89- Alan S. Wingrove and Robert L. Caret, "Organic chemistry", Harper & Row publishers, New York, 1981.

90- http://www.Rubbercal.com⁄Sponge ~ns4.html, 2008.

1-1 المقدمة Introduction

احتلت المواد المركبة المطاطية باختلاف انواع المطاط مجالاً واسعاً من مجالات الدراسة والبحث لكون المطاط يمتلك خواص جيدة في تخميد الانفعال المرن العالي الذي ينتج من قوة الصدمة الفجائية, ولذلك تكون مستعملة في تطبيقات الاسناد والتخميد .

وقد تحسنت الانواع المختلفة من المطاطيات الممزوجة (Blended Rubber) باستعمال طرق التقوية, مثل استعمال الجسيمات (Particles) والالياف لتكوين مواد مركبة مطاطية تحسن من الخواص الديناميكية لاغراض الاحمال العالية [4-1] .

يعد المطاط (Rubber) من المواد البوليمرية الطبيعية أو الصناعية التي تتميز عن باقي المواد الهندسية بعدة صفات كاستطالتها العالية, والارتدادية, ومواصفاتها التخميدية الجيدة وقابليتها لتغيير شكلها الخارجي عند وقوعها تحت تأثير ضغط معين, ثم رجوعها إلى حالتها الاصليه بعد زوال المؤثر عنها ,وكذلك درجة انتقالها الزجاجية Tg التي تكون غالبا اقل من درجة حرارة الاستخدام [5] . يمتلك المطاط معامل احتكاك عالٍ عندما يكون جافا ولكنه سرعان ما يقل عندما يبلل بالماء. ويعد موصلا رديئا للكهربائية لان أواصره من النوع التساهمي ولعدم وجود حوامل للشحنة, كما يعد موصلا رديئا للحرارة فهو ذو معامل توصيل حراري (0.2-0.3)W/m°C [6]. كما أن الطبيعة المرنة (Elastic) للمطاط المفلكن هي التي يعزى اليها وجود صفة الارتدادية الاستثنائية (Resilience) للمنتجات المطاطية المفلكنة، إذ إن الارتدادية تعني اقل طاقة حركية يتم خسارتها على شكل حرارة في أثناء تكرار التشوه نتيجة الإجهاد.وهذه الارتدادية للمطاط الطبيعي تأتي من نظام (cis) نتيجة للسلاسل المطاطية الطويلة المتبلمرة وتفرعاتها الجانبية المتميزة بحرية الدوران[2,7].

يستعمل اسم البولي يوريثانات وهو من الاسفنجيات المرنة (Flexible Foam) عادة لوصف المنتوجات المستحصل عليها من تفاعل الداي ايزوسيانات مع المركبات المتعددة الهيدروكسيل. إن إنتاج اسفنجيات البولي يورثان المرنة بسيطة من حيث المبدأ ولكن لها الكثير من المشاكل في أثناء عملية التطبيق . فتتبلمر المواد الأولية وفي نفس الوقت يتولد هناك غاز يقوم بعملية نفخ البوليمر مكونا التركيب الإسفنجي للبوليمر . ومعظم الصعوبات في صناعتها تتعلق بالسيطرة على العمليات الفيزيائية والكيميائية لغرض الحصول على الرغوة الإسفنجية ذات الخواص المرغوبة.

إن المستوى التكنولوجي الرفيع لهذه الصناعة في الوقت الحاضر هو نتيجة للتطوير المستمر الذي قام به منتجو المواد الأولية والمصنعين لهذه الرغوة الإسفنجية[8]. اذ تم انتاج المطاط الاسفنجي (Sponge Rubber) عن طريق خلط نفس المركبات ألمستعملة لإنتاج

المنتجات المطاطية وبنفس الاجهزة والمعدات المستخدمة لإنتاجها ولكن تضاف لها المواد النافخة الكيميائية وتحت تاثير الضغط والحرارة لعملية الفلكنة يتم تحلل هذه المواد وتختلط مع مكونات المطاط ويتحرر غاز النايتروجين [9].

تعاني الملاعب الرياضية من صعوبة الحصول على سطوح رياضية تمتاز بخواص متوازنة وملائمة لنوعية الالعاب الرياضية التي تصمم لها. فعلى سبيل المثال ان سطح المضمار الاصلب يساعد على سرعة الركض فيه ولكنه في نفس الوقت يكون مؤذياً للاعبين في أثناء السقوط عليه , لذا يجب الموازنة في المتطلبات الواجب توفرها في السطح الرياضي من خلال إيجاد سطح يرجع كل الطاقة إلى الرياضيين بسرعة ليساعد على الاستمرار بالركض ولكن ليس مقدار الارجاع للطاقة يكون ذا قيمة عالية الى الحد الذي يسبب الاصابات للاعبين ,كما تعاني السطوح الرياضية من انخفاض مقاومتها للظروف الجوية وخاصة لاشعة UV في الملاعب المفتوحة اذ يقل العمر الخدمي لهذه السطوح ويجرى تبديلها خلال فترات زمنية قصيرة مما يضيف كلفة اضافية لكلفة تصنيعها [10] .

تم في هذا البحث تصميم عجنة مطاطية اسفنجية ذات خواص ميكانيكية جيدة لامتصاص الصدمة ومقاومة للظروف الجوية من خلال اضافة مستخلصات وصبغات نباتية غير سامة ومتوفرة ومنخفضة الكلفة. إذ تم إضافة مادة مستخلصة من مخلفات ثمرة الباميا كمادة نافخة للحصول على مطاط اسفنجي يمتص الصدمة ، كما تم اضافة صبغة الكلوروفيل كمادة ملونة طبيعية وملدنة (لكونها جزيئة كبيرة نسبيا) وكمادة مثبتة (لكونه يمتص اشعة UV ويحولها الى حرارة غير مؤذية) وقد تم اجراء العديد من الفحوصات الميكانيكية على هذه العجنات منها اختبار خواص الشد والتخميد والصلادة باستعمال أجهزة تنطبق مواصفاتها الى المواصفات القياسية العالمية (ASTM) ومقارنتها مع نتائج الفحوصات الميكانيكية لسطوح تجارية مستوردة, كما تم تعريض هذه العينات إلى أشعة UV لبيان مدى مقاومتها لهذه الاشعة .وتم فحص خواص التخميد في درجات حرارة منخفضة لبيان مدى احتفاضها لخواص التخميد في درجات الحرارة المنخفضة.

1-2 الدراسات السابقة

* قام **Lin** [11] عام 1985 بتعريض نماذج للمطاط (SBR) المفلكن للاشعة فوق البنفسجية بطول موجي (350) نانومتر لمدة شهر في الهواء وكانت النتيجة حصول عملية اكسدة لتراكيب المطاط ونتج عن ذلك تكوين مجاميع الكاربونيل والهيدروكسيل وزيادة في مركبات ZnS , ZnO مع زيادة في كمية الاوكسجين المستهلكة.

* درس الباحثان **Maecker** و**Priddy** [12] عام 1991 الاكسدة الضوئية لمطاط الاثيلين – بروبلين (Ethylene-Propylene Rubber) اذ تسببت الاكسدة في قطع السلسلة قطعاً واسعاً وشاملاً ويصبح سطح المطاط لزجاً عند التعرض للاشعة فوق البنفسجية مدة (500) ساعة ويسيل أو ينصهر عند التعرض مدة (850) ساعة .

* إستعمل الباحث **Kubo** [13] عام 1993 مانعات اكسدة جديدة تنتج بواسطة هدرجة الزيوت الاروماتية الثقيلة من البترول (Heavy Hydroaromatics From Petroleum) (HHAP) بدلاً من مانعات الاكسدة التقليدية (IPPD) اذ بينت تجاربه ان إستعمال المانعات الجديدة مع مطاط SBR , NR , CR كان اكثر فعالية من إستعمال المانعات التقليدية في منع المطاط من التلف.

* درس الباحث **Choi** [14] عام 2000 تغير كثافة التشابك لانواع المطاط الطبيعي NR والصناعي SBR وBR المفلكن بنظام التقسية الفعال (Efficient Vulcanization System) بالتعتيق الحراري بدرجات حرارية (40،60،80)ºC ولفترات زمنية (5، 10 ، 15 ، 20 ،25) يوماً اذ لاحظ ان كثافة التشابك تزداد بعد التعتيق الحراري وانها تأخذ الترتيب الاتي :SBR>BR>NR .

* درس الباحث **Peethambaran** [15] عام 2000 والاخرون تأثير الاشعة فوق البنفسجية فترات زمنية (24،48، 96) ساعةعلى الخواص الفيزيائية للخيوط المصنوعة من عصارة المطاط الطبيعي (Natural Rubber Latex Thread) فوجدوا ان الاشعة فوق البنفسجية تسبب تلفاً مهماً في قوة الشد للمطاط الطبيعي .

* درس الباحث **Choi** و[16] عام 2000 التغير في كثافة التشابك وتشوه المطاط بالتعتيق الحراري (Thermal Aging) باستخدام المطاط الطبيعي بانظمة فلكنة مختلفة اذ لاحظ ان المطاط الطبيعي المفلكن قد تشوه بالتعتيق الحراري عند (80،60)ºC اذ ان اعلى درجة حرارة تعتيق هي اعلى درجة تشويه . ان السبب في تغير كثافة التشابك يعزى الى انحلال او تكسر تشابك الكبريت الموجود، و تكون تشابكات جديدة بالكبريت الحر وتفاعل عناصر الفلكنة.

* درس الباحث **M.A.Salem** [17] عام 2001 تاثير اشعة UV على الخواص الميكانيكية لرقائق (Films) من LDPE المطلية باسود الكاربون وثاني اوكسيد التيتانيوم باشكال مختلفة . وتبين بان استعمال كلا الصبغتين بتراكيز مناسبة يعطي تحسن للخواص الميكانيكية والفيزياوية والكيميائية لرقائق LDPE المتعرضة لاشعة UV .

* درست الباحثة **الزبيدي، آلاء فرحان** [7] عام 2002 تأثير درجة الحرارة والرطوبة والأشعة فوق البنفسجية (UV) على خواص المطاط الطبيعي نوع (SMR20) والمطاط الصناعي نوع (SBR150) و قامت بتعريض المطاط الصناعي والطبيعي الخام للرطوبة والتقادم الحراري والاشعة فوق البنفسجية (UV) وإدخالها في العجنة المطاطية ومقارنة النتائج للخواص الميكانيكية والفيزياوية مع خواص المنتج غير المعرض.

* قام الباحث **D.Datta[1,a]** وآخرون [18] عام 2002 بإستعمال تقنية الأمواج الفوق الصوتية (Ultrasonic Technique) لمراقبة عملية النفخ في أثناء الفترة الزمنية لعملية الفلكنة للمطاط الإسفنجي وكانت نتائج الفحص لتركيب المطاط الإسفنجي بالموجات الفوق الصوتية مطابقة للنتائج الفحص بالمجهر الضوئي ,إذ كانت النتائج تثبت وجود تراكيب خلوية (إسفنجية) مختلفة . كما أثبتت النتائج مدى دقة الفحص بالأمواج الفوق الصوتية , إذ تتميز هذه الطريقة بكونها سهلة ورخيصة وبسيطة ويمكن أن تتم عند الزمن الحقيقي لعملية النفخ للمطاط وعند موقع الإنتاج.

* درس الباحث **Ravi** و**Nandhan** [19] عام 2005 انحلال البوليمر مع الاكاسيد المعدنية المختلفة مثل ZnO,Fe_2O_3,Co_3O_4 وTiO_2 والكلوريدات المعدنية مثل$ZnCl_2$,$AlCl_3$,

$FeCl_3$, $CoCl_2$وبالتالي فهذا البحث وضح الانحلال المتزايد بوجود المركبات المعدنية نتيجة للفعالية العالية لجذر الكلور وكلوريد الهايدروجين والتي تقود الى فقدان الاستقرارية للبوليمر.

* درس الباحث **Nächste Meldung** [20] عام 2006 الحماية من اشعة UV لاغلفة لاطعمة باستعمال صبغة الكلوروفيل , إذ إن مساهمة الأوكسجين وأشعة UV سبّا أنواعاً مختلفةً من الانحلال ,فالقناني والرقائق البلاستيكية المصبوغة بالكلوروفيل والمستعملة كمواد تغليف تبقى شفافة وترشح الاشعة التي تكون في مديات موجية حرجة, وبالتالي اصبح من الممكن خزن الطعام باستخدام الكلوروفيل و لفترة زمنية طويلة تحت التعرض للاشعة.

اذ تبين امكانية طلاء انواع مختلفة من المواد البلاستيكية والمستعملة لخزن الأطعمة بإستعمال تقنيات مختلفة اعتمادا على نوع وسمك الرقائق (Films) وشدة اللون المرغوب . فالكلوروفيل اما يضاف الى البلاستك الخام قبل التصنيع او يضاف كطلاء الى الرقائق المحضرة , اما الرقائق المركبة والمتكونة من عدة طبقات فيمزج الكلوروفيل مع المادة اللاصقة للطبقات . كما يوجد خطط لتطوير حبر الطباعة بإستعمال الصبغة الطبيعية.

* درس الباحث الاسدي, زهير جبارعبد الامير [21] عام 2007 تاثير اضافة صبغات طبيعية مستخلصة من النباتات مثل (الكلوروفيل والكاروتين والانثوسيانين) بوصفها مواد ملونة Colorants ومثبتة Stabilizers وملدنة Plasticizers لبعض البوليمرات مثل (راتنج الايبوكسي ER والبولي استر الغير مشبع UPE والبولي فينيل كلورايد PVC) بدلا من الملونات والمثبتات والملدنات الصناعية والمستعملة حاليا لتجنب سميتها وكلفتها المرتفعة.

وقد بينت النتائج امكانية الكلوروفيل على حماية البوليمرات اعلاه من تاثير الحرارة والاشعة فوق البنفسجية UV والظروف الجوية عند تعرض البوليمرات لهذه الاختبارات. واخذ الفقدان بالوزن كمؤشرعلى الحالات السابقة الذكر. أما الانثوسيانين فقد اظهر سلوك مشابه للكلوروفيل لان كليهما يحتوي على مجاميع فاعلة والتي تتفاعل مع البوليمر , بينما الكاروتين يكون سلوكه مختلفاً تماماً,والذي يظهر من خلال انخفاض الخواص الميكانيكية وذلك راجع الى غياب المجاميع الفاعلة القوية. كما إنها معروفة بأنها صبغات دهنية.

* درس الباحث الكواز , عمارعماد كاظم [22] عام 2007 اضافة اسود الكاربون الى المطاط الطبيعي NR من نوع SMR5 ومطاط النيوبرين CR لانتاج وسائد مطاطية للجسور

واختبارخواصها الميكانيكية ومقاومتها للتقادم الحراري المعجل وتأثيرات الأشعة فوق البنفسجية (UV). إذ أظهرت النتائج للفحوصات الميكانيكية أن أفضل الخواص التي تم الوصول إليها كانت عند النسبة الوزنية لاسود الكاربون (60pphr) في حالة المطاط الطبيعي , اما في حالة المطاط النيوبرين فكانت النسبة الوزنية لاسود الكاربون(70pphr) إذ تحسنت معامل القص وقوة الالتصاق بالمعدن والاستطالة عند القطع والقوة عند القطع ونسبة التقادم للصلادة ونسبة تأثير أشعة (UV) لخواص الصلادة والقوة عند القطع.

كما درس اضافة PVC الى عجنة الوسائد المطاطية وتحسن الخواص الميكانيكية واستخدام تقنية فحص FTIR لغرض بيان حصول تفاعل أو عدم حصول تفاعل بين أل(PVC) والمطاط وقد أثبت أن هنالك تفاعلاً قد حصل بين مطاط النيوبرين ومادة (PVC) الدقائقية أدى إلى تحسين خواص المنتج النهائي.

* درس الباحثان **Eun- Kyoung Lee and Sei – Young Choi** [23]عام 2007 تأثير درجة حرارة عملية تكوين الرغوات (Foaming Temperature) ونسبة اسود الكاربون على سلوك الفلكنة والخواص الميكانيكية لرغوات المطاط الطبيعي , ووجد انه بزيادة نسبة المادة المالئة (اسود الكاربون) و درجة حرارة عملية تكوين الرغوات (Foaming Temperature) ترفع معدل الفلكنة لرغوات المطاط الطبيعي ويقل أيضا الفرق بين زمن الفلكنة وزمن الاحتراق .

كما وجد أن درجة الحرارة المثالية للفلكنة وتكوين الرغوات هي 165˚C , كما تزداد مقاومة الشد ومقاومة التمزق وعامل المرونة بزيادة نسبة اسود الكاربون ولكنها تقل بزيادة درجة حرارة عملية تكوين الرغوات , أما بالنسبة للاستطالة عند الكسر فتقل بزيادة كل من درجة حرارة عملية تكوين الرغوات ونسبة اسود الكاربون .وبذلك فقد استنتج إن درجة حرارة عملية تكوين الرغوات هي عامل مهم ورئيسي يؤثر على خواص الفلكنة بينما الخواص الميكانيكية ترتبط مع نسبة المادة المالئة أكثر من ارتباطها مع درجة حرارة عملية تكوين الرغوات.

* درس الباحثان **C.W.Kosten[a] و C.Zwikker[a]** [24]عام 2008 أنواع المطاط الإسفنجي المستخدم كمادة مخمدة للاهتزازات والصدمة من خلال دراسة العوامل التي تعتمد عليها أنواع التخميد . والصيغة المستنتجة من الإعاقة الميكانيكية للمطاط الإسفنجي قد استنتجت من حساب المسامات الموجودة في المادة وقد أعطت نتائج مرضية , كما بينوا أن أنواع التخميد تعتمد على كمية ونوع وحجم المسامات وأبعادها.

* قام الباحث **Hiroyuki Mae** [25]عام 2008 بدراسة تأثير معدل الانفعال ألموقعي وشكل المسامات المايكروية على الخواص الميكانيكية للشد عند معدلات متوسطة وعالية من الانفعال من خلال ملاحظة شكل المسامات المايكروية في الرغوات الصناعية المتكونة من خلط مطاط الاثلين بروبلين (EPR) وبولي بروبلين الصناعي, وقد وجد أن معدل الانفعال ألموقعي يكون ذا قيمة اقل عندما يكون شكل المسامات المايكروية كروية الشكل مقارنة بالمسامات ذات الشكل الاهليجي. ومعدل الانفعال المعتمد على معامل المرونة وإجهاد الخضوع للرغوات الصناعية يعتمد على خواص مادة الأرضية (Matrix) وقيمة إجهاد الخضوع تعتمد على شكل المسامات المايكروية على الرغم من أن معامل المرونة لا يتأثر بشكل المسامات المايكروية . وعندما يؤخذ معدل الانفعال ألموقعي بنظر الاعتبار فانه يمكن التنبؤ بإجهاد الخضوع باستعمال قانون الخلائط البسيط في الرغوات الصناعية التي تكون المسامات فيها بشكل كروي.

* قام الباحثان **C.W.Kosten[a]** و**C.Zwikker[a]** [26]عام 2008 بفحص نوعين من المطاط الخلوي (مطاط مسامي ذو مسامات غير متصلة مع بعضها) بأسماك مختلفة ونوعين من المطاط الإسفنجي (مطاط مسامي ذو مسامات متصلة مع بعضها) بأسماك عديدة ودرس مدى ملائمتها لاستعمالها كطبقات تغليف الجدران لامتصاص الصوت وتبين إن سلوك المطاط الخلوي يطابق النظرية العامة لامتصاص الصوت من قبل المواد المضغوطة, والأنواع المختلفة من المطاط الإسفنجي تعد مواد ماصة ممتازة للصوت وهي تسلك كمواد مسامية غير مضغوطة.

* درس الباحث .**Wang B.Q** وآخرون [27] عام 2008 تحضير مطاط الاثلين بروبلين EPDM الرغوي (الإسفنجي) ودراسة تأثير نسبة عوامل النفخ ودرجة حرارة التصنيع على تركيب الفجوات (Cells) وأظهرت النتائج انه بإضافة المادة النافخة Azodicarbonamide (AC) يكون مقدار التحلل أعلى من معدل الفلكنة والتي تبين إن معدل المادة النافخة المتحللة يكون أسرع من فلكنة المطاط بزيادة درجة الحرارة. وكذلك تقل كثافة الرغوة بزيادة نسبة المادة النافخة أو بزيادة درجة الحرارة. وأظهرت النتائج أن فلكنة المطاط وتحلل المادة النافخة تكون متوافقة فقط باستعمال معجل جدا بطيء وهو Diphenylguanidine (DPG) .

1-3 هدف البحث

يهدف البحث الى تصميم واختيار عجنة مطاطية اسفنجية ذات خواص ميكانيكية جيدة ومقاومة للظروف الجوية ولاشعة UV , ويمكن توظيفها في صناعة السطوح الرياضية لأمتصاص الصدمة مما يسهل من استمرار اللعب وتقليل من خطر إصابة اللاعبين وذلك بإضافة بعض المستخلصات والصبغات النباتية الى العجنة المطاطية المعتمدة في البحث لكونها مواد غير سامة ومنخفضة الكلفة وذات الوان جذابة بدل من الملونات الصناعية الغالية الثمن والسامة.

2-1 البوليمر polymer

مصطلح بوليمر هو كلمة اغريقية مؤلفة من جزئين هما (Poly) وتعني عديد و(Mer) وتعني اجزاء او وحدات , وايضا يطلق عليه مصطلح الجزيئة العملاقة (Macromolecule) والتي يصل وزنها الجزيئي (10 مليون) والتي تتكون من اتحاد جزيئات صغيرة تسمى مونومير وترتبط هذه الجزيئات باواصر تساهمية. إذ أن مصطلح مونومير يقصد به مركب كيميائي يمكنه التفاعل مع مونومير اخرمن نفس النوع اومع مونوميرذو تركيب كيميائي مختلف وتحت الظروف المناسبة لتكوين سلسلة البوليمر. اما الوحدة التركيبية المتكررة هي التي يتكرر وجودها على طول سلسلة جزيئة البوليمر وتوضع صيغتها بين قوسين كما في المعادلة الآتية.

$$n\,(CH_2 = CH_2) \longrightarrow [-CH_2-CH_2-]n$$

الاثلين — بولي اثلين

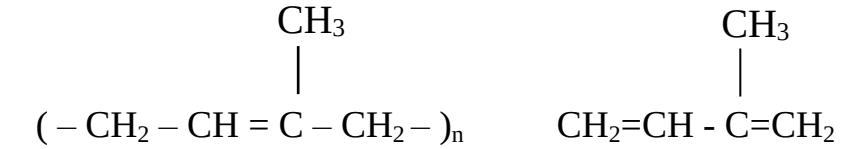
(المونومير) — (البوليمر)

ويتم عملية تكوين جزيئة البوليمربعملية البلمرة. أما درجة البلمرة فهي تمثل عدد الوحدات المتكررة في سلسلة جزيئة البوليمرويعبرعنها بالعدد (n) والتي توضع اسفل القوس الذي يحتوي على الوحدة التركيبية المتكررة . وكلما زادت درجةالبلمرة لاي بوليمر كلما دل ذلك على ان وزنه الجزيئي كبير. وتصنف البوليمرات اعتمادا على تاثير درجة الحرارة على سلوكها الى البوليمرات المطاوعة للحرارة (Thermoplastic) ,البوليمرات المتصلدة بالحرارة (Thermoset), المواد المطاطية(Elastomer) , ثرموالاستك بلاستك (Thermoelastic Plastic) و البلاستك القضيبي الجاسئ (Rigid Rod Plastic) [28-30] .

2-1-1 المطاط Rubber

يعود استخدام المطاط الى تاريخ اكتشاف المطاط الطبيعي الى القرن الحادي عشر في أمريكا [31].حيث يعتبر المطاط الطبيعي هو النموذج الأصلي لكل المطاطيات والذي يكون على هيئة (Latex) مادة حليبية تتصلب عند تخثرها وهي تستخرج من أشجار خاصة به اشهرها Hevea. وبسبب أصله الطبيعي فانه يكون ذا درجات صلابة مختلفة اعتمادا على نقاوته (اللون ونسبة المواد الغريبة), لزوجته , ثباتية أللزوجية له , مقاومته للتأكسد ومعدل التقسية (Cure Rate) [7,22,32].

أما من الناحية الكيميائية فان المطاط الطبيعي يتكون من وحدات الايزوبرين (Isoprene) ذي التركيب الأتي :



مونيمر الايزوبرين **بولي الايزوبرين(مطاط طبيعي)**

يتواجد المطاط الطبيعي على هيئة (1,4 cis) [2,8,33], ولكن لوحظ إن بعض أنواع المطاط الطبيعي المستخرج من بعض الأشجار تكون بهيئة(1,4 Trans)[7] . ونتيجة للانتظامية العالية لتركيب المطاط الطبيعي فأنه يميل للتبلور عند درجات الحرارة الواطئة (مثلا في أثناء الخزن في فصل الشتاء) ,وعند عملية المط له إذ إن التبلور في درجات الحرارة الواطئة يسبب الجساءة للمطاط الطبيعي. ولكن عند التسخين سوف يفقدها [32,33]. يعطي المطاط الطبيعي اكبر قوة شد بالمقارنة للأنواع المطاط الأخرى وذلك لسلوك السلاسل المطاطية وأخذها شكلا بلوريا هندسيا خلال الشد ويقاوم القطع والتمزق, ويكون المطاط الطبيعي مقاوما خفيفا للتأكسد بالأوكسجين أو الأوزون لاحتوائه على أواصر مزدوجة سهلة التفاعل مع الأوكسجين ولهذا السبب تضاف مواد مانعة للتأكسد (Antioxidant) تتفاعل مع النهايات الحرة مما يقلل الأكسدة[36-34]. إن طول السلسلة للمطاط الطبيعي يتغير بشكل فعال نتيجة تسليط القوه على المطاط وعندما تزال القوة فان السلسلة تحاول استعادة شكلها الأصلي وهذه الحالة هي التي تعطي صفة المرونة للمطاط الطبيعي[32].

وفي عام 1839 م اكتشف العالم هانكوك من إنكلترا والعالم جوديير من أمريكا عملية فلكنة المطاط التي جعلت منه مادة قابلة للصب Moldable واستعمل في صناعة إطارات السيارات القديمة, ثم جاء بعد ذلك العالم دنلوب عام 1888 م الذي ابتكر إطار السيارة الهوائي واكتشف إضافة مادة اسود الكاربون كماده مقويه للمطاط مع المواد العضوية المسرعة لعملية الفلكنة. ونتيجة لذلك تطورت صناعة المطاط بشكل كبير.وحتى الحرب العالمية الثانية كان شجر المطاط يزرع في ماليزيا واندونيسيا أكثر مما كان يزرع في أمريكا الجنوبية, وفي الفترة مابين الحرب العالمية الأولى والثانية بدأ انتشار إنتاج المطاط الصناعي ولاسيما في ألمانيا وفي الولايات المتحدة الأمريكية وقد أنتج خلال هذه المدة مطاط الثيكول Thiokol ومطاط النيوبرين Neoprene [37] .

2-1-1-1 لزوجة المطاط Rubber Viscosity

نـادرا مـا تسـتخدم المـواد المطاطيـة بشـكلها الاعتيـادي نظـرا لطبيعتهـا اللزجـة التـي تحـد مـن استخدامها, لذا فان الفلكنة تعد ضرورية لجعلها أكثر تماسكا وصلاحية للاستعمال[31,38].

تقاس لزوجة المطاط الخام ومركباته بمقياس موني Mooney وتعادل لزوجة موني (10^5 Centipoises) وهي لا تعكس الوزن ألجزيئي للمطاط فقط بل تتناول توزيع الوزن ألجزيئي وكمية التركيب المتشابك الموجود في المطاط , فيما تقاس سهولة تصنيع المطاط بواسطة دلتا موني (Δ Mooney) وهي الفرق بين لزوجة موني عند 1½min وعند 15 min ,وان قيمتها العظمى تعني السلوك التصنيعي الامثل للمطاط[1,31].

إن لزوجة موني (Mooney Viscosity) للمطاط الطبيعي تتراوح (55-90) وفي أثناء الخزن والنقل من المنتج إلى المستهلك تزداد حوالي (70-100) اعتمادا على الفترة الزمنية المستغرقة لذلك, كما أن ظاهرة التصلد للمطاط الطبيعي في أثناء الخزن تعزى إلى تفاعل التشابك (Cross Linking)[33] .

2-1-1-2 الطبيعة اللزجة ـ المرنة للمطاط

يملك المطاط في تركيبه كلا من خاصيتي المرونة واللزوجة وبذا تكون استجابته للتشوه مرنة لزجة.ترتبط الاستجابة اللزجة بمعدل التشوه في حين ترتبط الاستجابة المرنة بكمية التشوه مما يعني أن سلوكه مرنا لزجا (Viscoelastic) ويمكن ملاحظته في الحالات الآتية[31]:

1.الزحف (Creep) :ويتعرض المطاط فيه لإجهاد ثابت ولفترة محددة,إذ يزداد الانفعال خلال تلك الفترة الزمنية.

2.استرخاء الجهد (Stress Relaxation): وهو عكس الزحف ويمثل تغير الجهد اللازم للمحافظة على توتر أو استطالة ثابتة مع مرور الزمن.

ينشأ استرخاء الجهد من تحول السلاسل إلى المواقع الأقل إجهاداً, وتحتاج كل سلسلة فاصلاً زمنياً معيناً لكي تسترخي, إذ يعتمد هذا الفاصل على حجمها وشكلها وترتيبها الفراغي. ففي دورات التشوه المتناهية الزمن تتمكن بعض أجزاء السلسلة من الاسترخاء, ولا يتمكن بعضها من ذلك تبعا لنسبة زمن استرخائها إلى الزمن الكلي للدورة مما يعني ارتفاعاً في الطاقة المفقودة كلما انخفض زمن الدورة.

3.التشوه الدائم أو المتبقي (Residual (Permanent) Set) في الأجزاء المطاطية بعد إزالة الإجهاد ويعزى ذلك إلى الحركة النسبية للسلاسل في أثناء التشوه مما يعني احتياج المطاط وقتا معينا لكي يتشوه لحده الأقصى (Ultimate Level)[1].

4. طور التخلف بين الإجهاد والانفعال.

5. عندما يتعرض للاهتزاز فان المطاط يصبح أكثر جساءة وذا معامل مرونة ديناميكي, وهو أعلى بمرتين أو ثلاث مرات من معامل المرونة الستاتيكي [31].

2-2 الفلكنة Vulcanization

عملية الفلكنة هي عملية تقسية أو إنضاج تصبح فيها جزيئات المطاط متشابكة بالأبعاد الثلاثة بسبب تكون أواصر كيميائية بين سلاسل المطاط المتجاورة[33].مصطلح الفلكنة يستعمل مع البوليمرات المرنة المطاطية ولايستعمل للتعبير عن التشابك في البوليمرات الاخرى [22,31]. وقد اكتشفت الفلكنة عام 1839م من قبل العالم جودبير وبذلك قد تم التغلب على مشاكل المطاط آنذاك والمتمثلة بتليينه بضوء الشمس وتصلبه بالبرودة[37,39].

يتكون المطاط الطبيعي وكذلك المطاط الصناعي أساسا من جزيئات خطية طولية تحتوي في تركيبها على روابط مزدوجة عديدة على طول جزيء البوليمر وتمثل هذه الروابط ألاماكن التي يتم عندها تكون الارتباطات العرضية بين سلاسل البوليمر الخطية لإنتاج شبكة في ثلاثة أبعاد [1,37] ,إذ إن معدل الفلكنة يتأثر بنسبة المواقع الغير مشبعة (الأواصر المزدوجة) في تركيب المطاط فلذا يتفلكن المطاط الطبيعي بسرعة وبسهولة لأنه يمتلك آصرة مزدوجة لكل خمس ذرات كاربون [31,40] .

إن الدرجة القليلة من التشابك تكفي لتقليل حركة سلاسل البوليمر ومنعها من الانسياب فوق بعضها ,والنسبة القليلة نسبيا من التشابك تعطي البوليمر خواص مطاطية أي القابلية على استعادة أبعاده الأصلية بعد زوال الإجهاد, فعند تسليط إجهاد ميكانيكي على بوليمر غير متشابك فانه يعاني تشوها,ومن الناحية الأخرى فانه عند زيادة درجة التشابك يصبح هشا.[1,37]

عملية الفلكنة تزيد مقاومة الشد ومعامل المرونة (Modulus) والجساءة والصلادة ومقاومة الاحتكاك والارتدادية والتخلفية (Hysteresis) وتخلفية الانضغاط (Compression Set) [31,32], كما تقل قابلية الانتفاخ في المذيبات بازدياد الارتباطات التشابكية وتقل القدرة للغاز على الانتشار خلال المساحة المطاطية [22]. ومن الجدير بالذكرأن مقاومة الشد والتمزق المثلى تلاحظ عند كثافة تشابكات معينة , ولذا يكون التغير بالخواص متأثراً بعملية الفلكنة ويكون هو نسبة إلى عدد التشابكات وأطوال تلك التشابكات إذ عدد التشابكات الكبيرة بالامكان أن تحول المطاط إلى مطاط صلد وصلب وهش, وكذلك فان الارتباطات العرضية (التشابكات) القصيرة الأحادية والثنائية (Mono –Disulfide) تكون أكثر استقرارا مقارنة بالارتباطات (Polysulfide) وكذلك تزيد من الاستقرارية للحرارة وتخفض تخلفية الانضغاط (Compression Set) ومن الجانب الآخر فان الارتباطات

(Polysulfide) تزيد من المرونة الجزيئية (Molecular Flexibility) , وتكون مقاومة الكلال والشد والتمزق أفضل .

الكبريت هو أكثر العناصر شيوعا لإستعماله كعامل مفلكن للمطاطيات ذات العمود الفقري غير ألمشبع كيميائيا وخاصة مطاطيات الدايين المعروفة وتشمل المطاط الطبيعي , مطاط ستايرين بيوتادين SBR, بولي بيوتادين ,النترايل, بولي كلوربرين وبولي ايزوبريين وهناك عوامل مفلكنة أخرى بالامكان أن تستعمل مع المطاطيات غير ألمشبعة ولكن استخدام الكبريت هو السائد بسبب كلفته وسميته المنخفضتين وملائمته بشكل كبير مع المضافات الأخرى وقابليته على التزويد بخواص فلكنة مرغوبة [32], وهو مادة خاملة جدا لانه يوجد بشكل حلقة مستقرة ذات ثمانية أضلاع [41] ونسبة الكبريت المضافة للمطاط تتراوح بين pphr(3-1)ويمتلك حجم حبيبي اقل من 150 مايكرون وله وزن نوعي مقداره(2.1)[22]

عادة تكون انظمة الفلكنة المثالية باستعمال الكبريت مؤلفة من الكبريت واوكسيد معدني (غالبا يكون اوكسيد الخارصين) والحامض ألدهني (ليذوب الاوكسيد المعدني) مع واحد أو أكثر من المعجلات العضوية. إذ الارتفاع بدرجة الحرارة يؤدي إلى فتح الحلقة عند طاقة تنشيط (270 kJ / mol) مكونة نهايات ذات جذور حرة فعالة عند نقاط انكسار السلسلة , وهذه الجذور الحرة تكون لها القابلية للترابط مع المواقع الفعالة (غير المشبعة كيميائيا) لسلاسل المطاط وربط بعضها مع البعض الأخر من خلال الروابط التشابكية (Cross Linking) [31,37] .كما يمكن ان يقوم الكبريت بعملية الفلكنة حتى بدون إضافة المعجلات ولكن تكون العملية بطيئة وتستلزم توفير حرارة وزمن كافيين.

الخواص المختلفة التي تتحسن في أثناء عملية الفلكنة لا يمكن أن تصل إلى قيمتها المثالية آنيا أو عند أي زمن في أثناء عملية الفلكنة لذا فان زمن الفلكنة (Cure time) يكون هو المقياس لتحسن هذه الخواص, ولهذا فان زمن الفلكنة يعرف على انه الزمن اللازم لكي يصل المركب المطاطي إلى مرحلة التقسية التي عندها تكون هناك موازنة للخواص .فعندما يكون المركب المطاطي قد تم تقسيته إلى ما بعد النقطة التي عندها تتم الموازنة المثلى للخواص فان المركب المطاطي يكون قد تعرض إلى عملية إفراط بالفلكنة تكون (Over Cure) , وبالنسبة لمعظم المطاطيات فان عملية الإفراط بالفلكنة تعني إن المركب المطاطي قد أصبح طريا وضعيفا ومع الفقدان الملحوظ بالقوة نتيجة لانحلال التشابكات وتحرر الكبريت[32,37].

يؤثر اختيار المعجل على طول الارتباطات العرضية وهذا التأثير يمكن التحكم به عن طريق التحكم بنسبة المعجل إلى الكبريت, فبزيادة هذه النسبة تدريجيا سوف تزداد الارتباطات العرضية القصيرة[32] .

2-2-1 بعض العوامل المؤثرة على عملية الفلكنة:

1. كمية الكبريت المضافة:

تتم عملية الفلكنة بالكبريت بإضافة حوالي pphr(3-1), فالكبريت يزيد من مقاومة الشد والصلادة للمطاط. ولكن إذا ترك التفاعل ليستمر حتى تكون كمية الكبريت الداخلة تصل إلى 30 أو 50 جزء بالوزن لكل 100 جزء بالوزن من المطاط فانه ينتج مادة ليست لها صفات المطاط تسمى بالمطاط القاسي أو الايبونايت (Ebonite). مقاومة الشد للايبونايت تزداد عن مقاومة الشد للمطاط ولكن الايبونايت لا يكون محتفظا بنسبة استطالة عالية, وإذا استمرت عملية الفلكنة بنسبة كبريت أكثر من ذلك فان كلا من قوة الشد ونسبة الاستطالة للايبونايت تنخفض إلى قيم اقل[42].

2. زمن الفلكنة:

تصاحب عملية الفلكنة تحسن في مقاومة الشد ومقاومة التمزق والصلادة وتزداد هذه الخواص مع زيادة زمن الفلكنة حتى تصل إلى القمة ولكن الخواص مثل الاستطالة وثباتية الأبعاد تنخفض انخفاضا مستمرا مع زيادة زمن الفلكنة [37,43].

3.درجة الحرارة:

زيادة درجة الحرارة تتسبب في الحصول على نفس قيم خواص المطاط المفلكن بأي كمية كبريت ولكن في وقت قصير. أي أن درجة الحرارة تزيد من معدل سرعة الفلكنة [37,43].

2-3 المكونات الأساسية للعجنة المطاطية:

2-3-1 المطاط:

يستعمل مطاط طبيعي او صناعي اعتمادا على المواصفات التصميمية ونوع المطاط المناسب لها.

2-3-2 مواد الفلكنة:

وهي مواد ضرورية لعملية الفلكنة, فبدون احتواء التفاعل الكيميائي الخاص بالارتباطات التشابكية على هذه العوامل سوف لن يحدث تحسن في الخواص الفيزيائية للمطاط المفلكن ونوع هذه المواد تتغير مع المطاط المستخدم وأكثر العوامل استخداما هو الكبريت وذلك بدخوله في تفاعلات مع المطاط غيرألمشبع لإنتاج الارتباطات التشابكية إضافة إلى السيلينيوم والتيليريوم التي تنتمي إلى نفس العائلة للكبريت وتقوم بنفس وظيفته و اوكسيد المغنيسيوم وغيرها من العوامل الأخرى [1,2].

2-3-3 المعجلات Accelerators:

الفلكنة للمطاط مع الكبريت لوحده تكون بطيئة وتكون متأثرة بصورة كبيرة بنوع ومواصفات المطاط المستخدم لذلك يتم مزج المعجلات مع عوامل الفلكنة لتقليل زمن الفلكنة (Cure Time) عن طريق زيادة معدل الفلكنة ولزيادة القدرة على التحكم بدرجة حرارة الفلكنة , فضلا عن الاقتصاد بالحرارة وتحسين الخواص الفيزيائية [22,38,44].

2-3-4 المواد المنشطة Activators:

المواد المعجلة تحتاج بدورها إلى مواد منشطة تجعلها تعمل بكفاءة عالية . وهذه المواد المعجلة تعمل أحسن ما يمكن في وجود صابون معدني لإذابتها والذي يتكون من تفاعل اوكسيد الخارصين (وهو عبارة عن مسحوق ابيض أو على شكل كريات ويمتلك وزن نوعي 5.5) [22] مع الحامض الدهني, والحامض المستخدم في هذا البحث هو حامض ألستريك (Stearic Acid) وهو حامض دهني(شحمي) ابيض اللون يمتلك وزن نوعي مقداره 0.85 يستخدم مع اوكسيد الخارصين في عملية الفلكنة لينتج مركب وسطيا من الصابون قابل الذوبان والذي بتفاعله مع المعجل يجعله أكثر نشاطا وكفاءة في تعجيل عملية الفلكنة [2,43,44] .

2-4 الخصائص الميكانيكية Mechanical Properties

إن من أهم الاعتبارات التي تحدد استخدام المادة البوليمرية هي معرفة السلوك الميكانيكي الذي يتضمن التشوه في المواد بتسليط إجهاد ثابت كما في اختبار الزحف أو متحرك كما في اختبار الصدمة .

كل نوع من المواد البوليمرية تتصف بصفات مختلفة الواحدة عن الأخرى نتيجة لوجود نوعين من الروابط ، الروابط الكيميائية بين ذرات السلاسل نفسها وقوى فاندرفالز بين السلاسل البوليمرية [1] .

2-4-1 الصلادة Hardness

الصلادة بالامكان إن تعرف على إنها مقاومة المادة الصلبة للخدش والقشط ,ومن الممكن المقارنة بين صلادة سطحين من خلال قياس ارتدادية الكرة المعدنية من كلا السطحين والصلادة الأعلى تعطي ارتدادية أعلى. تعد الصلادة صفة مهمة في إنتاج المواد المطاطية ويمكن أن تعرّف على أنها مقاومة سطح المادة للاختراق نتيجة للضغط المسلط على سطح المطاط [45- 47]

إن وحدة الصلادة International Rubber Hardness Degree (IRHD), ودقة القراءة لأجهزة الاختبار تعتمد على مدى معدل التحميل وعلى مدة بقاء الحمل[51], فعادة تقاس صلادة المطاط باستخدام مقياس (Small Spring –Loaded Hardness Gauge)

وحسب المواصفات القياسية الأمريكية (DurometerASTMD-2240). إذ يتم قياس الصلادة بضغط المثلم على العينة وقراءة المقياس scale والذي يكون مدرج بوحدات محددة تتراوح من 0 (لين) إلى 100 (صلد)[32].

يستعمل مقياس الصلادة من نوع (A-durometer) لمنتجات المطاط التي تكون جدا طرية وكذلك إن (D-durometer) يستعمل للمطاط الصلد والمواد البلاستيكية التي تشابهه بالصلادة .كما يمكن اختبار الصلادة طبقا لمواصفة1415- D للمواد المطاطية ذات الطراوة المعتدلة والمواد المطاطية الصلدة تقاس ضمن المواصفة D-530 [32].

الصلادة أكثر الخواص التي يتم قياسها للمواد المطاطية المفلكنة وأحد الأسباب المهمة لقياس الصلادة هو لمعرفة وبيان معامل المرونة للمطاط حيث إن الصلادة ومعامل المرونة هما صفتان متلازمتان[50-48].

2-4-2 مقاومة الصدمة والارتدادية Impact Strength & Resilience

مقاومة الصدمة هي مقاومة المادة للكسر تحت تأثير الصدمة الفجائية أو قوة الصدم وهي مقياس لمتانة المواد[32]. إن دراسة مقاومة الصدمة تعد المفتاح الأول لدراسة خصائص المواد وتعرف للعينة الغير محززة بالطاقة الممتصة خلال الصدم إلى مساحة المقطع العرضي للعينة.البولمير ذو المتانة العالية يعطي طاقة تصدع عالية ومن الممكن حساب مقاومة الصدمة في الضوء العلاقة الآتية[45,51,52]:

$$\text{مقاومة الصدمة} = \frac{\text{الطاقة اللازمة للتصدع}}{\text{مساحة المقطع العرضي}}$$

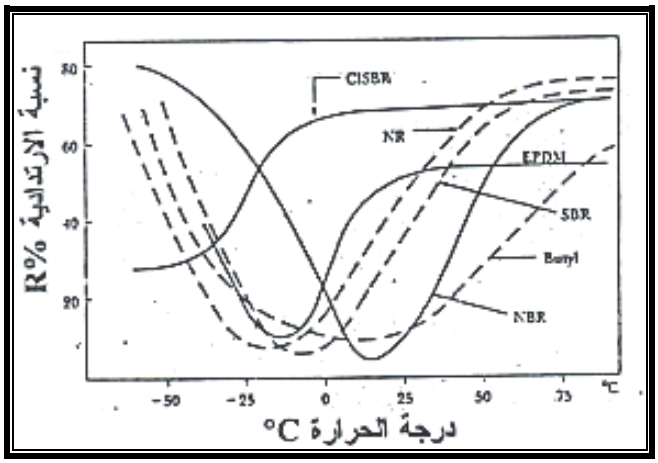
وحداتها هي $Joule/m^2$ وهي تعتمد على عدة متغيرات منها نوع المادة ,درجة الحرارة ,نظام الإجهاد ,معدل الانفعال والتصنيع والظروف البيئية[51].عادة تكون مقاومة الصدمة محددة فقط للمواد البلاستيكية والمركبات المطاطية الصلدة (التي تكون بمدى صلادة D- durometer)وفي حالة المركبات المطاطية الطرية فان الوضع يختلف ,إذ إن المطاط سوف ينحني ولا ينكسر عند الصدم إلا إذا بردت هذه المركبات تحت درجة حرارة الهشاشة لها.

فعندما يتشوه المطاط فان الطاقة لا ترجع بوصفها طاقة ميكانيكية بصورة كاملة ولكن يتبدد جزء منها على شكل حرارة داخل المطاط لذلك فان النسبة بين الطاقة الراجعة الى الطاقة المسلطة تسمى بالارتدادية, وهي تمثل مقدرة المطاط على التخميد[31,32], إذ ترتبط الارتدادية بالتخميد بالعلاقة آلاتية:

R% =100 % - Damping

تعرف الارتدادية بانها النسبة بين الطاقة الراجعة من التشوة الى الطاقة اللازمة لإحداثه (يعبر عنها عادة بنسبة مئوية),وهي دالة لكل من معامل المرونة الديناميكي والاحتكاك الداخلي للمطاط وتعني قيمها الواطئة وجود احتكاك داخلي عالي في المطاط مع توليد كميات كبيرة من الحرارة, كما تشير الى عدم القدرة على نقل الاهتزازات ولذا تكون هذه القيم مرغوبة في تطبيقات عزل وامتصاص الاهتزازات (المخمدات)[53, 32]. أما القيم العالية فتكون مطلوبة في الاطارات وذلك للاقتصاد بالوقود (اقل مقاومة دوران)[32].

تتاثر الارتدادية بحالة الفلكنة لذا يمكن عدها طريقة لفحص درجة الفلكنة , أما تغيرها مع درجة الحرارة فيمكن ملاحظته من الشكل (1-2) , فبانخفاض درجة الحرارة يصبح المطاط اصلد وأكثر جساءة وهذا يؤدي الى خفض ارتداديته[1,31].كما أن للارتدادية أهمية كبيرة إذ تؤثر على درجة حرارة تحضير المنتج المطاطي وبالتالي فهي تؤثر على سلوك المقاومة والتقادم له[45] .



الشكل (1-2) تاثير درجة الحرارة على ارتدادية بعض انواع المطاط [1]

اختبار الارتدادية بالامكان ان ينجز بمدى من درجات الحرارة (-40 °C to +121 ºC) [32].

في اختبار رجوع البندول تكون العينة مثبتة عند منطقة الصفر لموقع البندول الساقط التي تكون صدمت بواسطة مركز البندول و زاوية الرجوع تسجل من خلال(Scale) والارتدادية تحسب من المعادلة[22] :

$$R\% = \frac{1 - \cos(angle\ of\ rebound)}{1 - \cos(angle\ of\ fall)} * 100 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (2\text{-}1)$$

2-4-3 التخلفية (الهسترة) والتخميد Hystresis & Damping

إن التخميد Dampingوالتخلفية (الهسترةHystresis) مصطلحان يمكن استخدام أي منهما بدلا عن الآخر,فهما يشيران إلى كمية الطاقة المفقودة في إثناء التشوه أي ظاهرة تبعثر وضياع الطاقة وانتشارها بهيئة حرارة بسبب عدم مرونة وسط الانتقال إذ يضيع جزء من الطاقة بسبب الاحتكاك الناشئ من اصطدام الأمواج بأسطح التشققات والفجوات والعيوب الأخرى داخل المادة[31].

تمتلك المواد كالمطاط والفلين والبلاستك الرغوي والمواد الثرموبلاستيكية سعات تخميد عالية مقارنة بالمعادن, لذا فأنها تستخدم في الوسائد المضادة للاهتزاز , إذ تحتل البوليمرات (ومن ضمنها المطاط) مكانة متوسطة بين المواد المرنة والسوائل اللزجة لذلك يطلق عليها المواد المرنة اللزجة (Viscoelastic Materials), فالمواد المرنة ليس لها تخميد أي انه عند تسليط إجهاد عليها فان طاقة الإجهاد تخزن دون أي تبذير, وتعود هذه الطاقة المخزونة بشكل آخر عند زوال المؤثر, أما السوائل اللزجة فإنها تستنفد جميع الطاقة المصروفة عليها وتحولها إلى حرارة, في حين يحصل عند تسليط إجهاد على المطاط تخزين جزء من الطاقة على هيئة طاقة كامنة Potential Energy ويستنفد جزء آخر من الطاقة على هيئة حرارة. إن جزء الطاقة المستنفد كحرارة يمثل التخميد أما الجزء المخزون من الطاقة فيمثل المرونة[54].

إن تعاقب ارتفاع الحرارة داخل المطاط بسبب استمرار تبدد الطاقة يكون ارتفاعا موقعيا بسبب رداءة التوصيل الحراري للمطاط ,ويسمى بالحرارة المتراكمة (Heat Building) فيما تسمى النسبة المئوية للطاقة المفقودة لكل دورة تشوه بالتخلفية (الهسترة), فإذا سحبت قطعة من المطاط وسمح لها بالتقلص مرة ثانية, وتم رسم القوة المسلطة ضد الانحراف والزمن سيظهر إن السحب والتقلص لا يتبع طريقا متطابقا [31,40] بل بشكل اهليجي (بيضوي) يسمى منحني ليساجو البيضوي (Lissajou Ellipse) .

يدل مقدار التخميد على نوعية المادة ومدى مرونتها ,ويستفاد منه في حساب تأثير القوى الديناميكية كقوة الرياح وتأثير الزلازل وغيرها من القوى المتحركة المؤثرة على المنشات والأجهزة والمعدات,كما هو الحال عند تأثير الاهتزازات في أداء المحركات الكهربائية ومكائن الاحتراق الداخلي في السيارات.

إن التخميد العالي مرغوب فيه لأنه يرمز إلى قوة المادة ومتانتها. فهو مثلا يزيد الاحتكاك بين إطارات السيارات وسطح الطريق المبلط كما تغطى أرضيات المستشفيات

وصالات المسارح والسينمات بمواد ذات تخميد عال وذلك لاخفات الأصوات وتقليل الضوضاء ومنع الترددات,أو في الأقل تقليل حدوثها او اضعافها [8],وينتج عن التخميد العالي تلاش سريع للاهتزازات الحرة وتقليل لسعة الاهتزاز عند الرنين للهياكل المعرضة لإثارة مستقرة,بيد أن الارتفاع المفرط في سعة تخميد مادة ما يجعلها معتمدة أكثر في استجابتها على درجة الحرارة [5] مما قد يؤدي أحيانا إلى حصول التفكك (Degradation) في الإطارات بسبب ارتفاع درجة حرارتها أو حصول عدم ثبات الأبعاد[8].

2-4-3-1 العوامل المؤثرة على التخميد:

1.مواصفات المطاط مثل درجة التبلور,Tg,كثافة طاقة التماسك CED ودرجة التشابك.

2.مواصفات المادة المالئة ومقدار قوى التجاذب بينها وبين المطاط إذ يرتفع التخميد بزيادة مساحتها السطحية وزيادة عدم التماثل في تراكيبها Anisometry وكذلك بانخفاض امتزازها الفيزياوي.

3.درجة الحرارة: يقل معامل التخميد بارتفاع درجة الحرارة وذلك لانخفاض اللزوجة[31,6].

2-4-4 الإجهاد- الانفعال/خواص الشد Stress-Strain/Tensile Properties

يمكن الإفادة من بيانات Stress-Stain أو خواص الشد في التطبيقات الصناعية ,اذ تنشا منحنيات الشد في أثناء السحب أو انفعال الشد للعينة (Dumbbell) طبقا للمواصفة ASTM) (D-412, إذ (Dumbbell) يقطع من sheet مفلكن بسمك 2mm وان الجهد المطلوب لقطع نموذج أل Dumbbell يمثل مقاومة الشد, ونسبة الانفعال أو المط تكون مسجلة عند لحظة القطع وتسمى (Elongation at Break) أو تسمى ببساطة الاستطالة.كما انه من الشائع تسجيل قيم الإجهاد عند الاستطالة 100%و200% .....الخ بدل من رسم المنحنيات [32].

تقاس خواص الشد عند درجة حرارة الغرفة (حواليC°23) كما توجد أجهزة اختبار لها القدرة على قياس هذه الخواص عند درجة حرارة اقل أو أكثر من درجة حرارة الغرفة والتي يكون لها تأثير واضح على الصلادة والجساءة للمركب المفلكن.مقاومة الشد يمكن ان تعرف بأنها القوة لكل وحدة من مساحة المقطع الأصلية والتي تكون مسلطة عند زمن القطع لعينة الاختبار والتي يعبر عنها بالباوند لكل أنج مربع أو Mega Pascal.

إن مقاومة الشد عند القطع هي صفة مهمة لتحسين خواص المادة والسيطرة على التصنيع وقد تشير قيم مقاومة الشد إلى بقية الخواص الميكانيكية للمادة, فعند القيم العالية لمقاومة الشد فإنها تشير إلى ان المادة ذات خواص ميكانيكية جيدة, والمقاومة المنخفضة تشير إلى أن المادة ذات خواص ميكانيكية منخفضة, وأما القيم المتوسطة من مقاومة الشد حوالي psi(1500-3000) فيكون من الصعب ربط مقاومة الشد بالخواص الميكانيكية الأخرى .

تمثل الاستطالة التمدد بين (Benchmarks) الذي ينتج بواسطة قوة الشد المسلطة على العينة ويعبر عنها بنسبته إلى الطول الأصلي بين benchmarks. وقد شاع إطلاق مصطلح (Modulus)على إجهاد الشد الذي هو الإجهاد اللازم لإنتاج استطالة محددة. إن قيم Modulus تأخذ من منحنيات (Stress/Strain)عند أي قيمة للاستطالة. ويتم تحديد خواص الشد للمطاط من خلال تقطيع Sheet من المطاط المفلكن إلى عدة نماذج Dumbbell ,ويتم الفحص لجميع النماذج ومن ثم اخذ المعدل لهذه القيم [32].

2-4-5 السلوك في درجات الحرارة الواطئة Low Temp. Behavior

عندما تكون المركبات المطاطية مبردة تحت درجة حرارة الغرفة سوف تصبح هذه المركبات متميزة بالجساءة. وهذه الجساءة سوف تتدرج حتى تصل إلى درجة حرارة الجساءة (Stiffening Temperature) أو ما تسمى بدرجة حرارة الانتقال من الدرجة الثانية.

وعند درجات الحرارة الواطئة جدا سوف تصبح المركبات المطاطية هشة وتتشقق أو تتكسر إذا تعرضت إلى صدمة فجائية أو حتى إذا تعرضت إلى حني (Bending). ودرجة الحرارة التي تحدث عندها هذه الحالة يطلق عليها نقطة الهشاشة (Brittle Point) أو درجة حرارة الهشاشة (Brittleness Temperature). وهي ليست لها علاقة بالجساءة, إذ إن مقاييس الجساءة قد تبين درجة عالية من المرونة Flexibility عند درجة الهشاشة, ولكن في اختبار الصدمة تلاحظ المادة تكون هشة عند نفس الدرجة أو أعلى منها [32].

عندما تنخفض درجة حرارة المادة المرنة إلى درجة حرارة واطئة فهناك أنواع مختلفة من التصلب سوف تحدث اعتماداً على معدل التبريد, فعندما يبرد المطاط بمعدل عالٍ سوف يصبح صلب(تصلب مفاجئ), وعند الاستمرار بالانخفاض بدرجة الحرارة تصبح المادة هشة وتشبه الزجاج عند درجة حرارة الانتقال الزجاجية Tg , تحت الحمل الثابت تكون درجة الانتقال الزجاجية Tg للمطاط الطبيعي (-73°C) [22].

ولكن عندما تنخفض درجة الحرارة للمادة المرنة بمعدل بطئ سوف يخضع المطاط إلى تغيير بالطور (حصول تراص أو ترتيب جزيئي) وفي هذه الحالة يصبح المطاط جاسئاً وهذا التغيير يسمى بالتبلور(Crystalization). وعادة تزداد نسبة التبلور عند تسليط الإجهاد , ومن الجدير بالذكر أن درجة الحرارة الواطئة التي يحصل فيها التبلور للمطاط تكون غير مهمة في حالة إذا كان المطاط متعرضا لحركات متكررة (الاهتزازات) وذلك لان هذه الحركات المستمرة تولد حرارة خلاله والتي تؤدي إلى ذوبان البلورات. يكون التصلب في درجة حرارة منخفضة انعكاسياً, لذلك فان هذا التصلب ينهار عند رفع درجة حرارة المطاط[22,55].

ولكل مادة مرنة هناك درجة حرارة معينة يحصل فيها التبلور بصورة سريعة. ففي حالة المطاط الطبيعي (NR) تكون هذه الدرجة حوالي (-25°C) ,وفي الحقيقة إن في درجات الحرارة المنخفضة جداً(-45°C) لا يحصل تبلور في NR. وتفسر هذه الحالة على أن الجزيئات عند هذه الدرجة تكون في حركة ثابتة (حركة بروانية) تبعاً لطاقتها الحرارية, وعند هذه الحالة يمكن تصورها إنها تشبه البلورة في علاقة الجزيئات مع بعضها, ولذلك يصعب تحريكها لتنتظم بشكل بلوري فعند درجة حرارة الغرفة, فان الطاقة الحرارية للجزيئات تكون عالية بصورة كافية لإزالة القوى التي تسبب الروابط البلورية. ولكن عند بعض الدرجات المتوسطة بين هاتين الدرجتين فان الجزيئات تمتلك طاقة حرارية كافية لتتحرك و تترتب بالشكل البلوري ,وقد يضاف ملدن للمطاط لتقليل من نقطة الهشاشة ويعجل من قابلية التبلور في درجات الحرارة المنخفضة [22] .

2-5 انحلال المطاط Degradation of Rubber

الانحلال هو تلك العملية التي تشمل كسر أو تغير الأواصر الكيميائية ضمن السلسلة الرئيسة لجزيئة المطاط [1], وقد زاد اهتمام العلماء والباحثين في حقل البوليمرات والمطاط ولاسيما في القرن الماضي بعملية الانحلال أو التجزؤ في البوليمرات، وقد زادت الأهمية بعد الحرب العالمية الأولى ثم توسعت الدراسات بشكل كبير وذلك لتزايد عدد المركبات البوليمرية المصنعة وأنواعها وزيادة الاختلافات في المواد المستخدمة والنتائج المتحققة من ذلك مع اختلاف التطبيقات للمركبات البوليمرية الصناعية .

في الكيمياء العامة يستخدم مصطلح الانحلال بمعنى تحطم التركيب الكيمياوي, أما في كيمياء البوليمرات فيتضمن مصطلح الانحلال التناقص في الوزن ألجزيئي[7]. وانحلال البوليمرات عملية ضارة يجب تجنبها أو منعها في أغلب الأحيان .

العوامل التي تكسر الأواصرتكون اماعوامل فيزياوية ، مثل الحرارة ، والإشعاع ، والضغط، اوعوامل كيماوية مثل الأوزون ، والأوكسجين ، والحوامض ، والقواعد والماء ،وقد تكون هذه العوامل مجتمعة أو منفردة . ويحصل الانحلال في طور التصنيع، أو التحوير، أو الاستعمال من عمر البوليمر[56].

يحصل الانحلال (التجزؤ) نتيجة تحطيم الأواصرالكيماوية بين الذرات في السلسلة الرئيسية (Main Chain) للبوليمرأو في التشابكات العرضية (Cross Links) أو في الجزيئات الكبيرة (Macromolecules).ويوجد انواع مختلفة من الانحلال:

2-5-1 الانحلال الحراري Thermal Degradation

الانحلال الحراري يعني حدوث تغيرات فيزياوية وكيمياوية في البوليمرات عند تسخينها إذ يؤدي ذلك إلى تحررغازات وسوائل مع تغير في ألوانها ، وتدعى قابلية مقاومة البوليمر للتغيرات الكيميائية عند الدرجات المرتفعة بالاستقرارية الحرارية (Thermal Stability)، وتعين الاستقرارية الحرارية عادة عند الدرجة الحرارية التي يبدأ عندها البوليمر بتحرير غازات أو سوائل أو تغير في شكله أو وزنه ألجزيئي ، وتقسم التغيرات الكيميائية التي يمر بها البوليمر عند الدرجات الحرارية العالية إلى نوعين رئيسين[7,57].

2-5-1-1 التفاعلات التي تشمل كسر السلسلة الرئيسة في البوليمر .

هذه التفاعلات تتم عندما يتعرض البوليمر لحرارة عالية . فأن الطاقة المتولدة عن الحركة الحرارية عند بعض نقاط النظام تعادل أو تزيد على طاقة الأواصر الكيميائية التي تربط ذرات السلسلة وبذا ستحطم هذه الأواصر. إن العامل الذي يحدد مدى ثبات البوليمرهو قوة الأواصر بين الذرات التي تشد هيكل السلسلة والتي تقل بوجود ذرات أو مجاميع أخرى مرتبطة مع السلسلة .حيث يتم التفاعل بأحد الطرق التالية [7]:

1- انحلال السلسلة عند نقاط معينة في نهاياتها (Depolymerization)

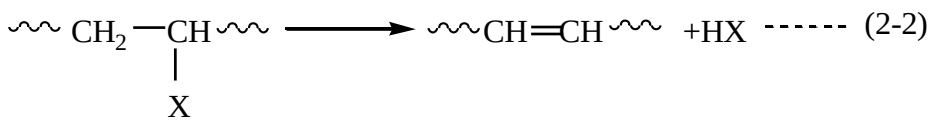
2- انشقاق (قطع) السلسلة العشوائي والتشابكات العرضية

(Random Chain Scission and Cross-Linking)

2-5-1-2 التفاعلات التي يمر بها البوليمر مع احتفاظه بالسلسلة الرئيسية

ويشمل التفاعلات التي تحدث من دون كسر السلسلة الرئيسية للبوليمر (Degradation Without Chain Scission) والتي تؤدي إلى إحداث تغيرات في الصفات الفيزيائية والكيميائية للبوليمرات عند تسخينها إلى درجات حرارية عالية من دون أن تتأثر سلسلتها الرئيسة, حيث تساهم المجاميع الجانبية في التفاعل .

في بوليمرات الفاينيل ذات التركيب $(-CH_2 - CHX-)_n$ حيث X يمثل مجموعة وظيفية ذات شحنة سالبة مثل ذرة الهالوجين والهيدروكسيل ومجموعة الاسيتيت (Acetate) [21,58] كما ان الصيغة الشائعة لهذا التفاعل هو



(2-2)

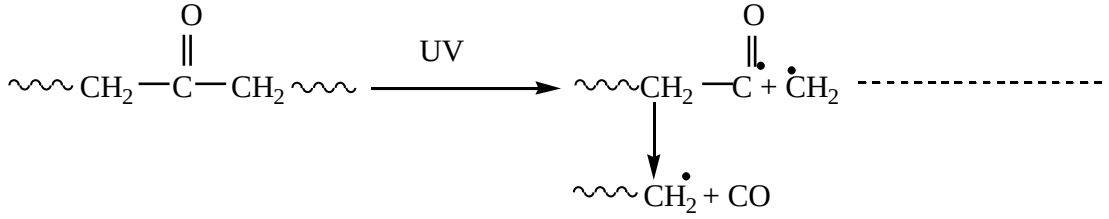
2-5-2 الانحلال الإشعاعي Radiation Degradation

يحدث هذا الانحلال تحت تأثير إشعاعات الطاقة العالية (بروتونات ، الجسيمات الثقيلة المشحونة ، الإشعاع الكهرومغناطيسي ...الخ)على البوليمرات في الحالة الجافة (الصلبة) أو في محاليلها المخففة ، إذ ان امتصاص هذه الأشعة من قبل جزيئة البوليمر يهيجها ثم يفككها إلى جذور حرة أو ايونات, ويكون العمر الزمني للايونات قصيراً نسبياً لذا فأن الجذور هي التي تدخل غالباً في التفاعلات الكيميائية التي يطلق عليها التحولات الإشعاعية الكيميائية (Radiochemical). وتكون الحصيلة النهائية لمثل هذه التحولات بوليمرات ذات أشكال خطية أو متفرعة أو متشابكة [1,7] . تتم عملية الانحلال الضوئي (Photodegradation) بتأثير الأشعة الضوئية إذ ان هذا النوع من الانحلال يكون واسع التأثير على البوليمرات ولاسيما البوليمرات غير المشبعة التي تتعرض للإشعاع أو الضوء بكميات كبيرة, وتعتمد شدة التحلل على الطول ألموجي للأشعة الضوئية أو المؤينة مثل الأشعةUV ذات الطول الموجي يتراوح (290-400)nm التي تهاجم كلا من المطاط الخام والمفلكن .

ان طاقات بعض الأواصر المثالية في البوليمرات تكون قيمتها ضمن المدى (300-420) kJ mol-1 ، لذا فان الأشعة UV ذات طاقة تتراوح kJ mol-1 (293-419) تكون كافية لكسر بعض الأواصر وبالنهاية تكون سلاسل بوليمرية قصيرة [7,59] .

تتضمن العمليات الفيزيائية لعملية الانحلال الضوئي (Photodegradation) امتصاص الاشعة من قبل المادة ,التهيج الالكتروني للجزيئات والخمولية (Deactivation) نتيجة انتقال طاقة الإشعاع أو بانتقال الطاقة إلى بعض المستقبلات, عندما تكون الفترة الزمنية لمرحلة التهيج طويلة بما فيه الكفاية فان المقاطع لسلاسل البوليمر تمر بانتقالات كيميائية مختلفة [21] .

ان لمجاميع الكاربونيل أثرمهم في عملية الأكسدة الضوئية (Photooxidation) للبوليمروذلك لكونها تمتص أشعة UV بسرعة [21,60,61]. وكما هو موضح (2-3).



(2-3)

يحدث التشابك أو التحلل في المطاط خلال التشعيع مؤدياً الى تغير كبيرفي الخواص الميكانيكية اعتماداً على التركيب الكيميائي للبوليمر[7]. وانواع المطاط التي تعاني تشابكات مفضلة هي مطاط SBR ، اكريلونتريل – بيوتادايين ، بولي كلوروبرين ، بولي ايزوبرين وبولي

– بيوتاداين ، ونتيجة للتشابك فان قوة الشد ومعامل المرونة والصلادة والتقصف ونقطة التلين (Softening Temperature) سوف تزداد ، وفي الوقت نفسه فان الاستطالة النسبية عند القطع ومعدل ميل الاجهاد - المرونة سوف تقل[1]. يتضمن التشابك الاشعاعي عملية تكوين الاواصر الكيميائية بين الجزيئات المنفصلة او الاجزاء المختلفة لجزيئة كبيرة واحدة إذ إن آصرة(كاربون-هايدروجين) غالبا ما تكسر في التشابكات المطاطية.

ولما لهذا الانحلال والتفاعلات من اثر كبير في البوليمرات والمشتقات البترولية فقد دعت الحاجة إلى وقاية هذه المنتجات من الإشعاعات الضوئية أو بحفظها بوساطة منع الإشعاع عنها , إذ تتم وقاية المطاط واللدائن بطلائها بمواد واقية أو إضافة مواد تزيد قدرة السطوح على عكس الأشعة الضوئية أو إضافة مواد كيميائية لها القدرة على امتصاص الأشعة الضوئية الساقطة وتبديدها بشكل يمنع حدوث تفاعلات التفكك والانحلال للمادة الأساسية ، ولعل ارخص هذه المواد مسحوق اسود الكربون وهو مسحوق من مادة الكرافيت بحجم معين يستخدم في صناعة الإطارات خاصة والأنابيب البلاستيكية، أما مع المواد الملونة غير السوداء فتستخدم مركبات البنزوفينون المعوض بمجموعة هيدروكسيل [56,62] .

تعاني المضافات من الانحلال في البوليمرات ولاسيما عند استخدم البوليمر في بيئات عدائية (Hostile Environments) وهناك دراسات ركزت على انحلال المضافات بسبب الأكسدة الضوئية [63,64].

2-5-3 الانحلال الميكانيكي Mechanical Degradation

يعد الاجهاد الميكانيكي من التفاعلات التي تمر بها البوليمرات وذلك بتعرض السلاسل المتبلمرة إلى عملية تكسير بوساطة عوامل ميكانيكية عديدة خلال عمليات الطحن والسحق والعجن والمزج ، إذ يتناقص الوزن ألجزيئي بسبب تقطع السلاسل الرئيسية وبزيادة الشد الميكانيكي, في هذه العمليات تزداد درجة الحرارة ونتيجة لذلك تزداد عملية تقطع السلاسل مع زيادة في الانحلال ألتأكسدي [7].

ويتضمن الانحلال الميكانيكي للبوليمرات تحسساً كبيراً لكل أنواع ميكانيكيات تحطم المواد والتي تشمل التشوه غيرألعكسي, التصدع Crazing, التشقق Cracking,والكلال للأجسام البوليمرية تحت التحميل الستاتيكي والديناميكي (Static or Dynamic Loading) والتي جميعها تقود إلى التلف الميكانيكي [21].

2-5-4 الانحلال الكيميائي Chemical Degradation

يحدث الانحلال الكيميائي للبوليمرات تحت تأثير عوامل كيميائية مختلفة مثل الماء والحوامض والأمينات والكحولات و الأوكسجين والأوزون والإنزيمات ، ويقسم الانحلال

الكيميائي إلى عدة أقسام حسب التفاعلات التي تحدث فيها عملية الانحلال أو أنواع الأواصر التي يتم عندها الانحلال، أو إلى نوع المجاميع التي تفقد بعملية الانحلال واهم هذه الأنواع [1]:

2-5-4-1 الانحلال البايولوجي Biological Degradation

الانحلال البايولوجي للبوليمرات يتضمن تلك العمليات الناتجة من هجوم الكائنات الحية مثل البكتريا والفطريات والحشرات والقوارض على المادة وهو أساسا عملية كيميائية تتضمن إنزيمات ناتجة من الأحياء المجهرية تتحد أو تتفاعل مع البوليمرات الطبيعية أو الصناعية وبطرائق كيميائية وذلك لغرض الحصول على غذائها من تحلل الهيدروكاربونات [21,56] .

2-5-4-2 الانحلال ألتأكسدي Oxidative Degradation

تتم عملية تحلل البوليمرات في هذا النوع بتأثيرالأوكسجين أو بوساطة عوامل مؤكسدة أخرى ، وتعتمد مقاومة البوليمر للعامل المؤكسد على تركيبه بالدرجة الأولى وكذلك على وجود مجاميع وأواصر كيميائية قابلة للتأكسد في بنائه ألجزيئي واهم المركبات البوليمرية ذات السلاسل الكربونية ألسريعة التأكسد هي الهيدروكاربونية الغير مشبعة مثل المطاط الطبيعي والصناعي [59].

كما إن الضوء والحرارة تساعدان كثيرا على سرعة عملية الأكسدة ، وقد وجد بالتجربة إن الأواصر المزدوجة الموجودة في سلسلة البوليمرالرئيسية تكون أكثر فعالية خلال عملية الأكسدة من الأواصر الموجودة في السلاسل الجانبية [65] ,

تسبب تفاعلات الأكسدة للبوليمر حالة من التهيج أثناء لا توجد تغيرات ظاهرة على المادة وبعد هذه الفترة فان معدل الأكسدة سيزداد بشكل سريع نتيجة للعوامل المساعدة الذاتية (Autocatalysis) حيث منتجات الأكسدة المتكونة أولا ستعجل من الانحلال [21]. ويقسم الانحلال ألتأكسدي إلى نوعين هما الانحلال بتاثيرالأوكسجين **(**Oxygen Degradation**)** والانحلال بتأثير الأوزون **(**Ozone Degradation) [57] .

2-5-4-3 التماس مع السوائل Contact with Liquids

عندما يكون المطاط المفلكن بتماس مع السوائل سوف يحدث كل من امتصاص السائل من قبل المطاط ، ونبذ أوطرد المحتويات الذائبة من المطاط ، عادة يكون الامتصاص اكبر من الطرد لذا فأن النتيجة النهائية ستكون الزيادة في الحجم التي يطلق عليها مصطلح الانتفاخ (Swelling) [41,66] ، يمكن لانتفاخ المطاط أن يغير الخواص الفيزيائية والكيميائية بحدة مثل قوة الشد وقابلية الامتداد والصلادة ، وكذلك طرد المحتويات الذائبة مثل الملدنات [1] .

2-6 المضافات Additives

يوجد مدى واسع من المضافات للبوليمرات, ومن أهم هذه المضافات هي الملدنات, المزيتات, مضافات لمقاومة التقادم, الملونات, معوقات الاشتعال, العوامل النافخة, عوامل التشابك, الحاميات من أشعةUV والمالئات. ويطلق مصطلح الإضافة على أية مادة تندمج بتراكيز صغيرة مع المركبات البوليمرية لتغير خواصها ولتسهيل عمليات التصنيع أو لتغيير الخواص الفيزيائية والكيميائية للمنتج النهائي .

يجب أن لا تؤثر المادة المضافة على صفات المركب عدا الصفة التي من اجلها تم إضافة هذه المادة, ويجب أن لا تسبب المادة المضافة أي تغير باللون, وان لا تظهر لوناً غير مرغوب به, وان لا تسبب رائحة كريهة , ولا تكون سامة عند استعمالها في صناعة الأدوات التي تكون في تماس مباشر مع الأطعمة,ومن أهم المضافات ما يأتي[21,67]:

2-6-1 المثبتات Stabilizers

المثبتات ومانعات التأكسد لها أهمية كبيرة في صناعة البوليمرات, وذلك لأنها تعمل على زيادة من مدى درجة حرارة الاستخدام وعمر المنتج, وفي صناعة البوليمرات الصناعية تكون الحماية من التلف مطلوبة في أثناء عمليات التصنيع والخزن ,كما إنها تكون مطلوبة في المنتج النهائي للحفاظ على الخواص الأصلية له.

في كثير من الحالات يعمل المثبت للبوليمر الخام كمانع للأكسدة والتي تعرف بإنها المادة التي تعكس عملية الأكسدة أو تثبط التفاعل المسموح به بواسطة الأوكسجين والبيروكسيدات, وعندما تستخدم المضافات مع البوليمرات يجب أن تصنف إلى مثبتات حرارية ,مانعات للأكسدة ومثبتات اتجاه أشعة UV[21] .المضافات لمقاومة التقادم (Anti-Aging) تكون مرتبطة مع تحسين مقاومة التشكيل والأمثلة على التقادم تتضمن الهجوم بالأوكسجين والأوزون والتحلل بأشعة UV, أما مانعات الأكسدة فهي تضاف لمنع أو إيقاف تفاعلات الجذور الحرة والتي تحدث أثناء الأكسدة.

الامتصاص لأشعةUV من قبل البوليمر يقود إلى إنتاج الجذور الحرة والطريقة الوحيدة لإنتاج الثبات اتجاه أشعة UV تكون بإضافة مواد ماصة لأشعة UV مثل اسود الكاربون فهو يعمل على تبديد الطاقة بصيغة غير مؤذية, وتضاف معوقات للاشتعال مثل الفوسفات التي تعد صنفاً مهماً من معوقات الاشتعال ,وتستعمل مواد أخرى لإعاقة الاشتعال مثل اوكسيد الزنك وثاني اوكسيد التيتانيوم والفسفور الأحمر[21].

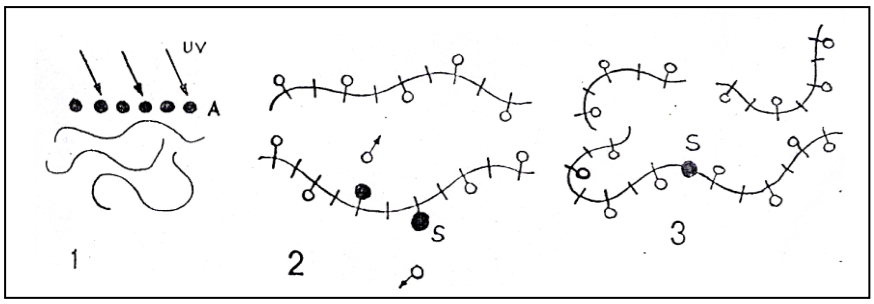
2-6-1-1 تأثير المثبتات Stabilizer Effect:

وظيفة المثبتات ومانعات الأكسدة هي حماية المواد البولمرية, وتتم بطرق مختلفة اعتمادا على درجة الطاقة المتمثلة في المادة:

1.الامتصاص: طاقة الإشعاع العرضي تمتص من قبل المثبت وتحول إلى طاقة حرارية غير مؤذية.

2.الإضافة: عندما تكون أجزاء من جزيئات البوليمر منفصلة فان المثبت يعمل على إشباع التكافؤات الحرة لتجنب إضافة الأوكسجين إلى المواقع الحرة وبالتالي يمكن معالجة الفراغات في سلسلة البوليمر.

3.تشكيل جسر: عندما يزداد الانحلال للبوليمر والسلاسل الجزيئية تتحطم فان ألمثبت يعمل على إشباع التكافؤات الحرة بتشكيل جسر بين أجزاء الجزيئة البوليمرية[21] . انظر الشكل (2-2)



الشكل(2-2) تاثير التثبيت (Stabilization) :

1. الامتصاص 2. الاضافة 3.تشكيل الجسر[21]

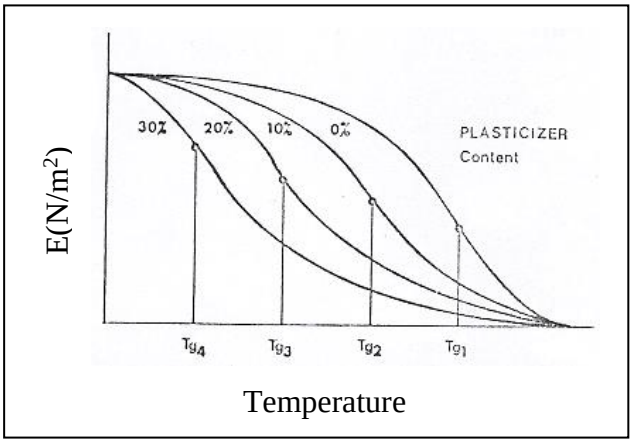
2-6-2 المالئات Fillers

هي مواد خاملة نسبيا تكون مضافة إلى بعض البوليمرات بمقادير تتراوح (60-5)% لتحسين الصلادة ,مقاومة الاحتكاك, مقاومة الصدمة ومقاومة المذيبات ولتغير الخواص الكهربائية, وبعضها تضاف إلى البوليمر لتقليل الكلفة .وتضاف كمقويات أيضا إلا إنها تضاف بشكل رئيس لتحسين خواص مقاومة الشد وألحني للمادة البوليمرية,ومعظمها تكون بأشكال ليفية. ومن اهم المواد المالئة التي تضاف الى المطاط بوصفها مواد مقوية هي اسود الكاربون وحبيبات الناعمة المترسبة من السيلكا وسيليكات الكالسيوم وسليكات الالمنيوم وكاربونات الكالسيوم المنشطة واوكسيد الخارصين والطين الصلب.....الخ[21].

2-6-3 الملدنات Plasticizers

يمكن تعريف الملدن بانه مادة تمزج مع البوليمر لتزيد من قابلية تشغيله ومرونته(Flexibility). وإن إضافة الملدن تخفض Tg ومعامل المرونة للبوليمر,كما هو موضح بالشكل (2-3),وتحسن من مقاومة الصدمة للمنتج النهائي وتخفض من لزوجة المنصهر.

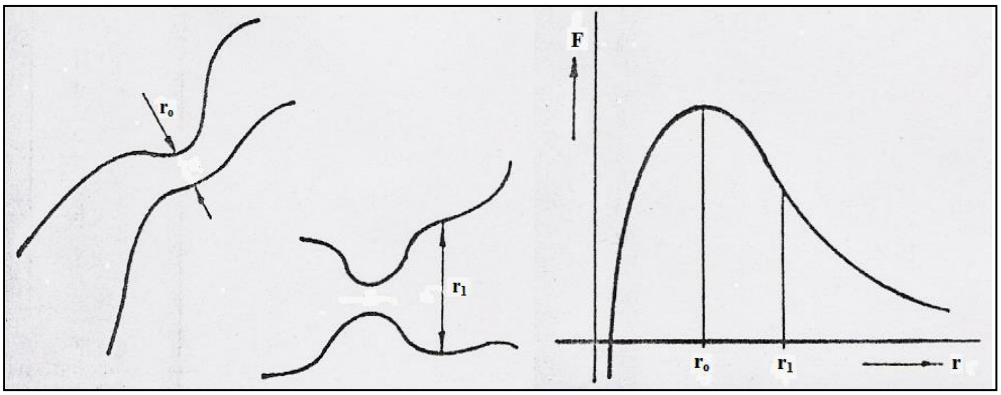
عادة تكون الملدنات سوائل عالية اللزوجة ولها القدرة على تحمل درجة حرارة التصنيع بدون تحلل أو فقدان اللون, ويجب أن يتحمل أي ظرف من الظروف البيئية التي يتعرض لها المنتج النهائي ومنها التعرض لأشعة UV وهجوم الفطريات والماء, بالإضافة إلى أن الملدنات يجب أن تكون لها قابلية منخفضة للهجرة والتبخر حتى تبقى خواص البوليمر محافظ عليها طوال الوقت[21]. غالبا ما تكون الملدنات ذات وزن جزيئي متوسط ودرجة غليان عالية نسبيا وسوائل عديمة اللون وهي عادة مواد غير بوليمرية وتضاف بنسبة 50% . وتضاف الملدنات للمطاط لتحسين من مرونته عند درجة الحرارة الواطئة.



الشكل (2-3) تاثير التلدين [21]

2-6-3-1 آلية التلدين Mechanism of Plasticizing

توجد نظريتان مقترحة لتوضيح التأثيرات الرئيسية للملدنات وهما نظرية الانزلاق (التزييت) Lubricity ونظرية الجل Gel إذ ان وظيفة هذه المواد هي زيادة المسافة بين السلاسل المتجاورة وتقليل من تأثير القوى الجزيئية الداخلية والميول باتجاه التبلور ,وبذلك سوف يحسن من قابلية الحركة النسبية لجزيئات البوليمر[21] أنظرالشكل (2-4)حيث ان (f) تمثل قوى التجاذب الجزيئية البينية, (r) تمثل المسافة مابين سلاسل البوليمر .



الشكل (4-2) ميكانيكية التلدين[21].

وعند إضافة الملدنات المونومرية السائلة إلى البوليمر لتلدينه فإن آلية عمل الملدنات تتضمن تحول الآصرة الهيدروجينية (بوليمر- بوليمر) إلى أواصر هيدروجينية (بوليمر – ملدن),وعموما إن الآصرة الهيدروجينية بين جزيئتين بوليمرية تقلل من قابلية الحركة لهما, بينما تزيد الآصرة الهيدروجينية بين البوليمر والملدن من قابلية الحركة للجزيئة البوليمرية[68].

4-6-2 المواد النافخة Blowing Materials

هي أي مادة لها القدرة على إنتاج التركيب الخلوي للبوليمر سواء بمفردها او تتفاعل مع مواد أخرى لإنتاجه. إذ تحرر العوامل النافخة غازات مضغوطة تتمدد هذه الغازات عندما يزال الضغط المسلط , وهي إما أن تكون مواد صلبة تخلف الفجوات Pores عندما تتحرر ,او سوائل تحسن حجم الفجوات Cells عندما تتحول إلى غازات ,أو عوامل كيميائية تتحلل او تتفاعل تحت تأثير الحرارة لتنتج الغاز وتتراوح العوامل النافخة الكيميائية من الأملاح البسيطة مثل بيكاربونات الصوديوم او الامونيوم الى عوامل معقدة محررة للنايتروجين [69] .

وان العوامل النافخة الكيميائية هي عبارة عن مضافات عضوية أو لاعضوية تستعمل في إنتاج الرغوات البوليمرية , وتكون مستقرة تحت ظروف الخزن المتوسطة إلى حد درجة حرارة (20 °C) ولكنها تتحلل عندما ترتفع درجة الحرارة في أثناء العمليات التصنيعية للمواد البوليمرية لتنتج الغاز الذي يكون التركيب الرغوي في أرضية البوليمر , ومن أهم العوامل النافخة الكيميائية ذات الكفاءة الجيدة هي مادة (Azodicarbonamide).

ومن أهم المميزات البارزة للرغوات البوليمرية هي انخفاض الوزن وتحسين العزل للحرارة والصوت [70] .

وفي هذا البحث استخدمت مادة نباتية استخلصت من مخلفات ثمرة الباميا كمادة نافخة بدل من المواد النافخة الصناعية , حيث أظهرت الدراسات الحديثة أنه توجد اختلافات عديدة بين الأصناف الجينية (Genotypes) المختلفة للباميا نتيجة لمؤثرات البيئة. وتلاحظ هذه الاختلافات بشكل كبير في التركيب الكيميائي للأصناف الجينية المختلفة للباميا .

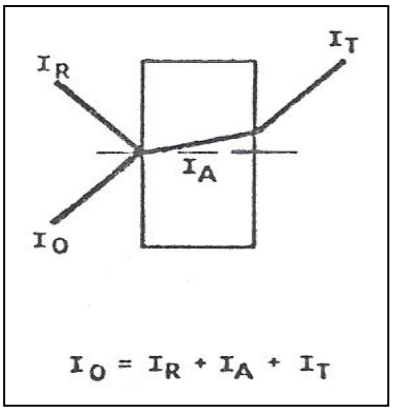
إذ تحتوي الأصناف المختلفة من الباميا على نسبة عالية من الكاربوهيدرات وتحتوي أيضا على المعادن (الكالسيوم Ca , الصوديوم Na , النحاس Cu , المنغنيز Mn , الخارصين Zn , المغنيسيوم Mg ,الفسفور P والبوتاسيوم K) ونسبة هذه المعادن تتباين من صنف لاخر ماعدا الحديد Fe الذي لايوجد اختلاف واضح بنسبته بين الأصناف المختلفة للباميا [71].

أما بالنسبة لمركبات الفينول الموجودة في الباميا فيوجد مركبان من مركبات الفينول هما الكيورستين (Quercetin) الذي تتراوح نسبته (1.3- 31.8 mg⁄100g)[72] وهي تنتمي إلى مجموعة كبيرة من المركبات النباتية تدعى (Flavonoids). ومن فوائدها أنها مادة مانعة للأكسدة Antioxidant زيادة على إنها مادة تستعمل ضد الإصابة بالسرطان(Anti-Cancer) وتساعد في الحماية من الإصابة بأمراض القلب . كما أثبتت الدراسات الحديثة أن تناول الطعام الذي يحتوي على الكيورستين وغيرها من مركبات (Flavonoids) يقلل من معدل الإصابة بأمراض القلب وسرطان الرئة[73] , أما المركب الثاني فهو حامض الفريوليك (Ferulic Acid) وهو مركب عضوي يوجد في جدارن الخلايا النباتية وهي مادة مانعة للأكسدة Antioxidant تستعمل للحماية من الإصابة بالسرطان وتحطم DNA ,كما أثبتت البحوث الحديثة بإمكانية استخدام حامض الفريوليك (Ferulic Acid) كمادة معالجة ضد سرطان الصدر والكبد[74].

2-6-5 الملونات Colorants

الملونات هي جسيمات موزعة بصورة جيدة وتكون أما من نوع Pigments أو من نوع Dyes حيث إنها تمتص اللون المكمل للون المرغوب به من الضوء الأبيض العرضي (Incident).

كل ضوء عرضي شدته (I_o) يكون مقسماً إلى ضوء منعكس شدته (I_R) وضوء نافذ شدته (I_T) وضوء ممتص شدته(I_A) كما في الشكل (5-2). الامتصاص بواسطة الرنين الكيميائي للجزيئات الملونة يسبب تأثير التلوين عند الانعكاس مع⁄أو النفاذ [21].



الشكل (2-5) السلوك الضوئي (Optical Behavior) للملونات [21,67]

يجب ان تمتاز الملونات بالاستقرارية الحرارية التي تعتمد على درجة الحرارة والزمن , كما يجب أن تكون المقاومة للظروف الجوية المحيطة التي تمتاز بها مادة البوليمر مطابقة لمقاومة هذه المواد وخاصة إذا كانت تستعمل في الأماكن المكشوفة, إذ إن أشعة UV والأوكسجين ودرجة الحرارة والرطوبة والتلوث الجوي كلها تساهم في تحليل الملونات إضافة إلى التحلل يتأثر بنوع البوليمر والمضافات الأخرى. كما تعمل الصبغات على زيادة لزوجة المنصهر البوليمري وهذا التأثير يعتمد بشكل كبير على المقادير المضافة[75], وتعتمد كفاءة الصبغة على التركيب الكيميائي , وخواص السطح, والتبلور,والحجم الحبيبي والتوزيع ألحجمي. وتتعارض بعض الصبغات مع عمليات التبلور في أثناء القولبة مسببة مشاكل في استقرارية الأبعاد. في حين بعض الصبغات تعجل من عملية التبلور للبوليمر وبالتالي تكون ذات تأثير كبير على الخواص الميكانيكية للأداة المقولبة [21] .

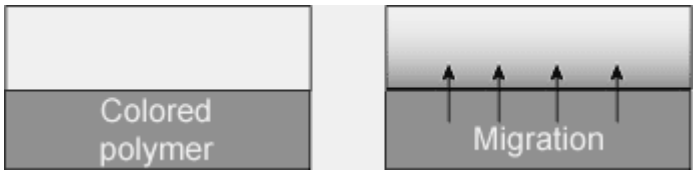
يجب ان تمتاز الصبغة بالانتشار الجيد (Dispersion) الذي يعني الدرجة التي عندها تتكسر تكتلات الصبغة إلى جسيمات صغيرة , إذ تكون درجة الانتشار للصبغة جيدة عندما يكون الحجم الحبيبي لجسيمات الصبغة صغيرة. وبالنهاية سوف تزداد المساحة السطحية لجسيمات الصبغة بشكل كبير, وهذا سيعطي درجة تلوين عالية, كما ان لتركيز الصبغة تاثير على كفاءة التلوين , فكلما كان تركيز الصبغة المستخدمة أوطأ من التركيز الحرج فهذا يؤدي إلى انخفاض كفاءة التلوين.

تعد الهجرة(Migration) من عيوب الملونات وهي مصطلح تكنيكي يتضمن عدة معاني شتى. إذ يستعمل لوصف انتقال المواد إلى الأطعمة أو لحركة الملونات ضمن المادة البوليمرية, فإذا كانت الملونات ذائبة جزئيا في البوليمر فمن الممكن أن تحدث هجرة للملونات إلى السطح أو إلى المواد التي تكون في حالة تماس مع البوليمر. ومصطلح الهجرة يستعمل

لوصف سلوك النزف Bleeding والتزهر Blooming للملونات. ويوجد ثلاثة أنواع للهجرة هي:

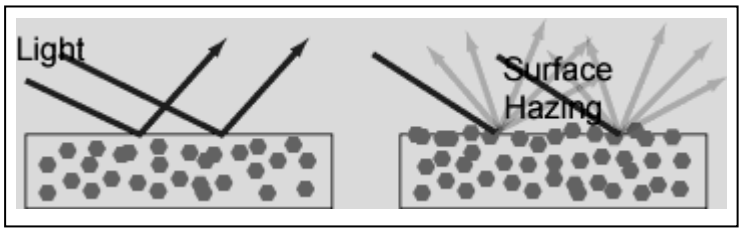
a- Solvent Bleeding: هي عملية تحرر الملونات من البوليمر إلى المذيب.

b-Contact Bleeding: هي عملية تحرر الملونات من المادة البوليمرية الملونة إلى إلى مادة أخرى تكون في حالة تماس معها, انظر شكل (6-2).



الشكل (6-2) رسم توضيحي لعملية Contact Bleeding [21]

c-Blooming : هي عملية بطيئة جدا تحدث عندما تهاجر الصبغة إلى سطح البوليمر فإنها ستنتج سطح مضبب (Hazy Surface) والذي غالبا مايتحطم [21,76] , كما هو موضح في الشكل (7-2).



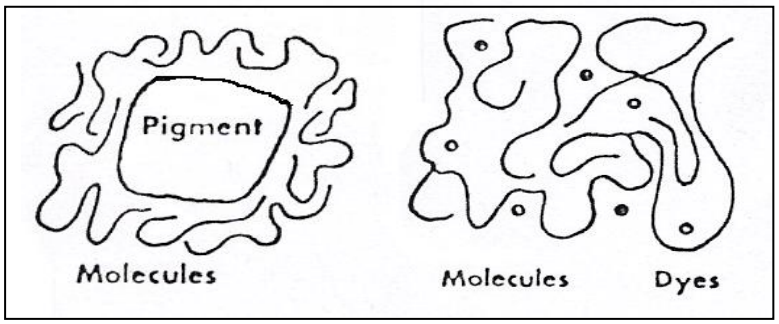
الشكل (7-2) رسم توضيحي لتاثيرالتزهر [21]

2-6-5-1 الصبغات Pigments:

هي مواد ملونة غيرذائبة بالوسط الذي تستعمل فيه وهي لا تبدي أي ألفة تجاه المواد التي تستخدم الصبغات, وتكون الصبغات بشكل جسيمات وعادة تتراوح حجومها بين µm(0.01-1) فالحجم الحبيبي هو احد المقاييس المهمة لإنتاج الصبغات .

الصبغات من نوع Pigments تختلف عن Dyes في كونها تكون أما معتمة أو شفافة, في حين Dyes تكون فقط شفافة, وكذلك هي إما أن تمتص الضوء أو تعكسه ,شكل (5-2). وبناءً على نوع الملونات فالصبغات من نوع Pigments تكون إما عضوية أو لا عضوية, وأما

طبيعية أو صناعية[21,67]. اما الصبغات من نوع dyes فهي عبارة عن ملونات سهلة الذوبان في الوسط الذي تستعمل فيه ,وقد تكون عضوية أو لا عضوية واستخدامها في البوليمر غير محبذ [21,77],الشكل (8-2).



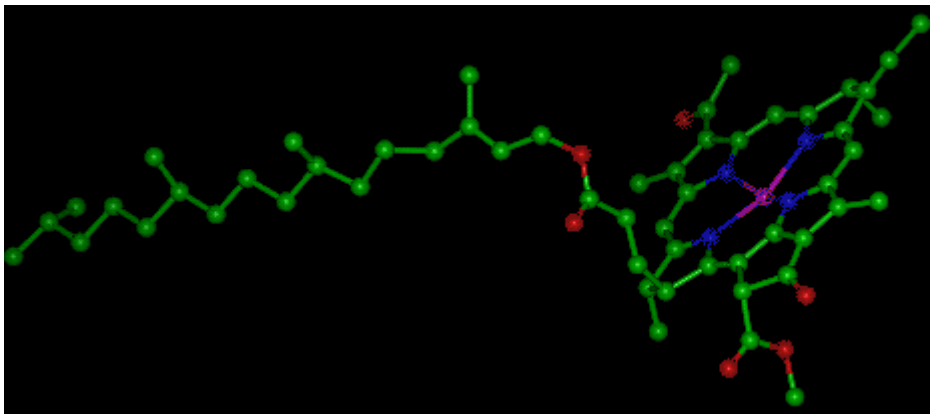
الشكل (8-2) ميكانيكية عملية التلوين [21]

2-7 الصبغات الطبيعية Natural Pigments

الصبغة (Pigment) هي مادة تمتص الضوء بأطوال موجية مختلفة , ويوجد الكثير من الصبغات المختلفة في الأجزاء النباتية مثل الكلوروفيل والكاروتين والانثوسيانين ومعضمها ذات جزيئات كبيرة نسبيا [21].

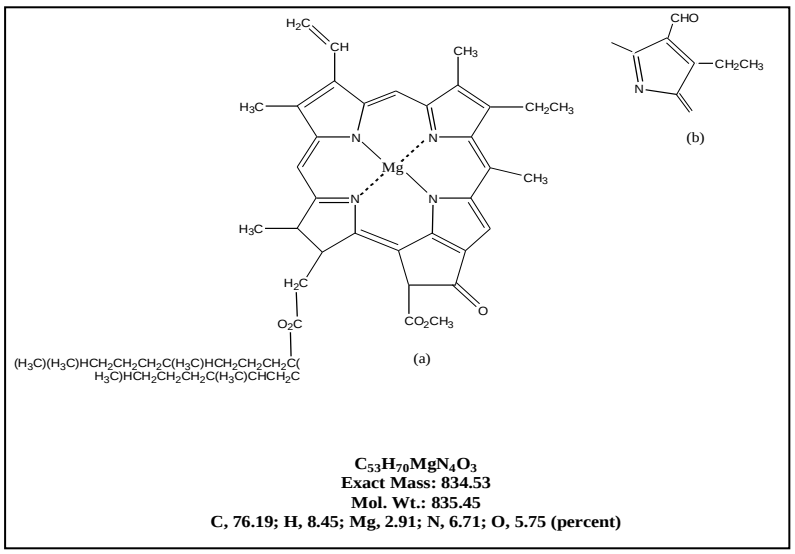
2-7-1 الكلوروفيل Chlorophyll:

الكلوروفيل هو عبارة عن جزيئة خضراء في خلايا النبات, وتعمل على تركيز الطاقة الكبيرة في عملية البناء الضوئي إضافة إلى ذلك فهي تعمل كعامل مساعد في عملية البناء الضوئي. والكلوروفيل هو ليس في الحقيقة جزيئة مفردة وإنما عائلة من الجزيئات المرتبطة مع بعضها[78] أو عادة تكون مرتبطة بالبروتين ولكنها تستخلص بسرعة في المذيبات الشحمية مثل الأسيتون والايثر[21] .



الشكل (9-2) جزيئة الكلوروفيل من نوع a [78]

كيميائيا , جزيئة الكلوروفيل تتضمن نواة من (Porphyrin (Tetrapyrrole مع ذرة مغنيسيوم في المركز وسلسلة جانبية طويلة (ذيل طويل) من الهيدروكاربون مرتبطة بمجموعة الحامض الكاربوكسيلي كما في الشكل (9-2) [78] , ويوجد خمسة أنواع من الكلوروفيل في النبات وجميعها لها التركيب الأساس نفسه ولكنها تظهر اختلافات في طبيعة السلاسل الجانبية المرتبطة بالنواة Porphyrin كما في الشكل (10-2) فالكلوروفيل(b) يختلف فقط في امتلاكه لمجموعة الالديهايد بدل من المثل المرتبطة إلى الجانب الأيمن العلوي لحلقة (Pyrrole)[21] , والكلوروفيل(a) يوجد في جميع الخلايا النباتية في حين كلوروفيل (b) يوجد في الطحالب البحرية [78] , أما الأنواع من c إلى e فهي تتواجد في الطحالب Algae [21] .

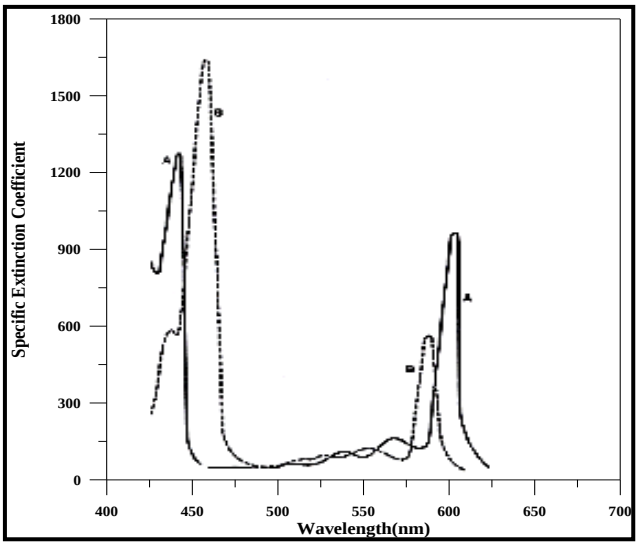


الشكل (10-2) التركيب لجزيئة الكلوروفيل من نوع a و b [21]

جزيئة الكلوروفيل هي جزيئة غير مشبعة بنسبة كبيرة لكونها تتضمن الكثير من الأواصر المزدوجة ويعتمد عليها امتصاص الضوء في منطقة الضوء المرئي ومنطقة UV , وهاتان المنطقتان جزء من التحليل الطيفي للأشعة الكهرومغناطيسية . ويتميز الكلوروفيل بمنحنيات امتصاص لأشعة UV والضوء المرئي المعقدة نسبيا كما في الشكل (11-2) إذ يظهر قمماً كبيرة عند حوالي 400nm وعدد من القمم الأصغر بين 500nm و 600nm , وتظهر قيمة كبيرة أعلى من 625nm [79].

وتوجد أدلة علمية تبين أن الكلوروفيل يعطي حماية من التحطم الإشعاعي للحيوانات التي أجريت عليها الفحوصات , فقد بينت التقاريرالأولية أن الخضراوات قد خفضت نسبة الموت في الجرذان المتعرضة إلى جرع قاتلة من X-rays , وفي عام 1962م قامت Dois

Calloway ومساعديها بإعطاء جرع مميتة من أشعة X إلى خنازير غينيا التي زودت بالأطعمة المليئة بالعناصر لغذائية, وقد لوحظ أن نسبة 97% من الحيوانات التي لم تعط لها الخضراوات قد ماتت خلال 20 يوم [21] .



الشكل (2-11) طيف الامتصاص A – كلوروفيل a B كلوروفيل b [21]

2-7-2 حالات الطاقة للكلوروفيل Energy States of Chlorophyll:

بسبب التشكيلة الالكترونية الكبيرة (والتي تنعكس من وجود عدد كبير من الأواصر المزدوجة ضمن الجزيئة الكبيرة للكلوروفيل) فالكلوروفيل يمتص مدى واسعاً من الأطوال الموجية المرئية , تحول طاقة الفوتون الممتصة الكلوروفيل من الحالة الأساس (Ground) المستقرة إلى حالة عالية الاثارة(Excited States) وتلك الحالة تتوافق مع الحالة المثارة الاوطأ (وهي حالة مهمة) والناتجة من امتصاص الفوتون الأحمر من قبل الكلوروفيل عند حالة الأساس. الطاقة المتمثلة بحالة الإثارة الاوطأ ربما تفقد بالتألق (Fluorescence) إذ 5% من جزيئات الكلوروفيل في حالة الإثارة الاوطأ تعود إلى حالتها الأساس بعملية التألق .

تنتقل الطاقة المثارة عشوائيا إلى جزيئة كلوروفيل أخرى وهكذا حتى تنتقل الطاقة المثارة إلى مركز التفاعل الخاص بالصبغة . وبسبب مواقعها وطاقتها المتمثلة بالحالة المثارة فبالامكان تقليل متقبل الإلكترون فتصبح جزيئة الكلوروفيل مؤكسدة[21] .

للكاروتين دوران في عملية التركيب الضوئي أولا حصاد الضوء عند مدى مقداره (430-530 nm), وبالامكان أن تنقل طاقتها المثارة إلى الكلوروفيل a (لدفعها إلى حالة الإثارة الاوطأ) لكون الكاروتين يمتص UV عند طول موجي اكبر من الطول الموجي لامتصاص UV للكلوروفيل, كما يكون لها دور ثانٍ مهم في تقليل ضرر الضوء بوجود الأوكسجين , في الحالة

الثالثة يكون من المحتمل تحدث إعادة الترتيب الالكتروني للكلوروفيل , وهذه الحالة مشتقة من حالة الإثارة الأوطأ فيمكن أن تخمد بنقل الطاقة إلى الكاروتين التي تفقد الطاقة بشكل غير ضار .

أما في حالة غياب الكاروتين , ففي الحالة الثالثة يتفاعل الكلوروفيل مع الأوكسجين لتكوين تركيب عالي الفعالية (أوكسجين منفرد مثار) الذي يحلل الأحماض الدهنية غير ألمشبعة (مثل الأغشية النسيجية) ومجموعة كبيرة من الجزيئات الحيوية . إن تكوين النوع العالي الفعالية للأوكسجين يصبح غير سام وذلك بتحويله إلى أوكسجين عادِبواسطة الكاروتين. وأخيراً فان الكاروتين يقوم بدورين من الحماية خلال عملية التركيب الضوئي , الأول هو تعطيل الحالة الثالثة للكلوروفيل والثاني تقليله من الدمار الذي يسببه الأوكسجين المنفرد[21,80,81].

2-8 المخاطر الكبيرة للمضافات الصناعية

Major Hazards of Synthetic Additives

تسبب المضافات للمنتجات البوليمرية التي تتحرر في أثناء دورة حياة المواد البوليمرية مدى واسعاً من المخاطر الصحية. ومن الأمراض والمخاطر التي تسببها هذه المواد: السرطان , تعطل النظام الهرموني, وحدوث ضرر في الدماغ أو في وظيفته وتثبيط جهاز المناعة. ومن اهم المضافات التي تضاف الى البوليمرات والتي تسبب الكثير من الامراض والمخاطر الصحية على الانسان هي :

***ملدنات الفثالت Phthalate Plasticizers**

تكون المواد البوليمرية النقية صلدة Rigid وهشة ولذا تضاف الملدنات الى المواد البوليمرية بكميات كبيرة قد تصل إلى 60% وزنا من المنتج النهائي لصنع منتجات بوليمرية مرنة Flexible مثل مواد التسقيف وبلاط الأرضية Floor Tiles ومغلفات الجدران ,اما بالنسبة للمطاط فتضاف الملدنات لتحسين مرونته (Flexibility)عند درجات الحرارة الواطئة. واهم الملدنات المضافة للمواد البوليمرية مركبات الفاينيل (Vinyl) وهي صنف من أصناف مركبات الفيثالت(Phthalate) التي تسبب مخاطر بيئية وصحية .

في أثناء عمليات التشكيل والقولبة لمنتجات الفاينيل تتحرر كميات كبيرة من الفيثاليت والتي قد تصل إلى آلاف الأطنان سنويا إلى البيئة, وكذلك تتحرر عند حرق المنتجات البوليمرية. ومن اهم مركبات الفيثالت التي تضاف للمطاط هي داي اثيل فيثالت (DEP) وداي بيوتيل فيثالت (DBP) وداي اوكتيل فيثالت (DOP) وتراي بيوتيل فيثالت (TBP) .

لا ترتبط الفيثالت كيميائيا مع المواد البوليمرية وإنما تخلط معها في أثناء التشكيل. ولذا تترشح هذه المواد باستمرار من البوليمر إلى الهواء والماء والمواد الأخرى التي تكون في تماس

مع مركبات الفاينيل , ولمركبات الفثالت خطورة كبيرة على صحة الإنسان إذ تسبب له الكثير من الأمراض الخطرة ومنها العقم, وتسبب أيضا الإصابة بالسرطان للحيوانات المختبرية[21,82].

***المثبتات المعدنية Stabilizer Metal**

تضاف المثبتات المعدنية إلى المواد البوليمرية لغرض التركيب والتطبيقات العملية الأخرى , ومن المضافات المعدنية الشائعة الاستخدام للمواد البوليمرية والتي تكون أكثر ضررا هي الرصاص والكادميوم, إذ تضاف كمواد مثبتة للبوليمر ولكنها تتحرر من البوليمر إلى البيئة سنويا بمقدار آلاف الأطنان, وهي لا تتحلل وإنما تصبح ملوثات بيئية , إذ يكون الرصاص عالي السمية ويسبب خللاً في نمو الدماغ وخفض لقابلية الإدراك ومعامل الذكاء لدى الأطفال وحتى الجرع الصغيرة منه . أما الكادميوم فيعد مادة سرطانية وسموماً عصبية .

تتحرر المثبتات المعدنية من المنتجات البوليمرية عند التشكيل والاستعمال والاستهلاك لها , فالمعادن لا تتلف بالحرق ولكنها تتحرر بشكل كامل إلى البيئة وتنتشر في الهواء وتتخلف بالرماد في أثناء الحرق, فحرق النفايات يعد مصدراً رئيساً للتلوث بالرصاص والكادميوم [21,83].

2-9 الاسفنجيات المرنة Flexible Foams

يستعمل اسم البولي يوريثانات عادة لوصف المنتوجات المستحصل عليها من تفاعل الداي ايزوسيانات مع المركبات المتعددة الهيدروكسيل. بالرغم ان هذا التعبير لا يوضح بدقة تركيب طبيعة البوليمرلان في معظم الحالات تستعمل وحدات بنائية اخرى.

تعتبر البولي يوريثانات من اكثر المجاميع انتشارا في الاستعمال اذ لها مجالات واسعة للاستخدام في طلاء السطوح , في صناعة الالياف وفي الصناعات المطاطية .وتستعمل ايضا في صناعة الرغوة الاسفنجية المستعملة لاغراض العزل .الان اهم استعمالاتها في الوقت الحاضر هي في صناعة الاسفنجيات المرنة المستخدمة في صناعة الاثاث البيتية وفي مقاعد السيارات .....الخ[8] .

تصنع معظم الاسفنجيات المرنة حاليا بطريقة القذفة الواحدة والتي تتضمن مزج الداي ايزوسيانات والمركبات المتعددة الهيدروكسيل وعدد آخر من المكونات الأخرى سوية ثم ينقل هذا المزيج إلى القوالب أو يحول على حزام خاص فتتكون الرغوة الإسفنجية في غضون بضع ثوان ويبلغ الناتج صفاته الفيزيائية النهائية في ساعات قليلة . ويتم التفاعل عادة بوجود الماء ليحرر غاز ثاني اوكسيد الكربون الذي يقوم بعملية نفخ البوليمر ليكون الرغوة الإسفنجية. ويمكن استعمال بعض المركبات ذات درجات الغليان الواطئة مثل تراي كلوروفلوروميثان (درجة غليانه 24ºC)كمواد نافخة إضافية [8] .

وهنالك عدد كبير من العوامل المساعدة التي تستعمل لغرض السيطرة على سرعة التفاعلات المختلفة في العملية ويضاف لها أيضا عوامل مثبتة للرغوة الإسفنجية كزيوت السيلكون النشطة للسطوح . كما إن استعمال العوامل النافخة الإضافية تزيد من كمية الغاز المتحرر وكذلك يقلل من استعمال مادة داي ايزوسيانات التولوين (TDI) الباهضة الثمن نسبيا . وتساعد أيضا على إنتاج مواد إسفنجية ذات مواصفات مختلفة.ولأجل الحصول على الرغوة الإسفنجية ذات المواصفات الجيدة يجب أن تستمر السيطرة على السرعة النسبية للبلمرة وتحرير ثاني اوكسيد الكاربون وكذلك درجة الارتباط ألتشابكي المستحصل عليه [8].

2-10 المطاط الاسفنجي Sponge Rubber:

تحضر البوليمرات الخلوية بعدة طرق مختلفة , والطريقة الاكثر اهمية تتضمن تمدد طور البوليمر المائع الى حالة خلوية واطئة الكثافة والمحافظة على استبقاء البوليمر في هذه الحالة , وهذه العملية يصطلح عليها (Foaming or Expanding Process) .

تقسم عملية التمدد الى ثلاث خطوات : خلق فجوات صغيرة Cells في المائع او طور البلاستك , السماح لهذه الفجوات بالنمو الى الحجم المطلوب او المرغوب به, ومن ثم تثبيت التركيب الخلوي بواسطة وسائل فيزيائية وكيميائية . وطبقت البوليمرات الخلوية بشكل واسع منذ عام 1940 بسبب محاسنها وهي خفة الوزن , والطفو (التعويم) ,وكفاءة التأثيث , وعزل الصوت والحرارة , وإخماد الصدمة وانخفاض الكلفة .

ان نسبة المقاومة إلى الوزن العالية للخشب وخواص العزل الجيد للفلين والبالزا (Balsa) وخواص التاثيث للفلين قد اعطت المحفز لتطوير مدى واسع من البوليمرات الصناعية الخلوية التي تضم جميع هذه الخواص تقريبا .اذ جاءت معظم الاستعمالات للمطاط الرغوي من مساهمة خفة الوزن وبعض الخواص الفيزيائية الاخرى [23].

يتم انتاج المطاط الاسفنجي عن طريق خلط نفس المركبات المستخدمة لانتاج المنتوجات المطاطية وبالأجهزة والمعدات نفسها المستخدمة لإنتاجها ولكن تضاف اليها المواد النافخة الكيميائية. وتحت تأثير الضغط والحرارة لعملية الفلكنة يتم تحلل هذه المواد وتختلط مع مكونات المطاط ويتحررغاز النايتروجين[84],ومن المواد النافخة المعروفة (Hydazides,Dinitrosopentamethylene Tetramine and Azodicarbonamide) وفي حالة عدم وجود المنشطات يتحرر غاز النايتروجين عند درجة حرارة (104,192 and 202°C) على التوالي, وبوجود المواد المنشطة وغيرها من المركبات المضافة للمطاط تتحلل هذه المواد عند درجة حرارة اوطأ, إذ تتم عملية النفخ والفلكنة في أثناء الفترة الزمنية لعملية

الـ فلكنة.ولكي تتم العملية بشكل كافٍ يجب أن تعمل المواد النافخة عملية موازنة بين معدل النفخ ومعدل الفلكنة[18]. يوجد نوعان من المطاط الاسفنجي وهما:

2-10-1 المطاط الإسفنجي ذو الفجوات (المسامات) المغلقة Closed Cell Sponge Rubber

ان المصطلح الصحيح للمطاط الاسفنجي ذي المسامات المغلقة هو المطاط المتمدد (Expanded Rubber)إذ تشبه المسامات الموجودة بداخله البالونات المنفردة وتحمل الغاز بداخلها ولاتسمح للرطوبة بالمرور خلالها, إذ إن جدران الفجوات لا تنفجر, فعندما توضع العجنة الممزوجة في الفرن سيحدث تحلل للمادة النافخة وتتفاعل مع المطاط والمركبات المضافة الاخرى ويسمح للقرص بالتمدد الى سمك cm(10-5). و يترك القرص من المطاط الاسفنجي ذي المسامات المغلقة لفترة زمنية ثم يشرح إلى شرائح بسمك 1.55cm اواكثر . ومن المواد النافخة المستخدمة لانتاج المطاط الاسفنجي ذي المسامات المغلقة هي مادة(Dinitrosopentamethylene Tetramine) والتي يرمز لها بالرمز (DPT/DNPT)

والتي تستخدم لانتاج المسامات الناعمة والمتوسطة والكبيرة من نوع المسامات المايكروية المغلقة (Microcellular Soling) ودرجة حرارة تحلل هذه المادة تقل بوجود مادة حامضية مثل حامض الستياريك وحامض البنزويك وغيرها , كما انها تتحلل عند درجة حرارة اوطأ بوجود مادة قاعدية مثل كلايكول الاثلين واليوريا.وتمتاز المنتجات المطاطية بوجود المادة النافخة (DPT) برائحة تشبه رائحة السمك والتي تختفي عند الخزن ,وهي تقل بوجود المادة كلايكول الاثلين واليوريا . تستخدم هذه المادة مع المطاط الطبيعي والصناعي و تستخدم ايضا لإنتاج الايبونايت المتمدد (Expanded Ebonite).

وقد يسبب الانحناء الثابت (Constant Deflection) للمطاط الاسفنجي ذي الفجوات المغلقة نفاذ الغاز من خلال جدران الفجوات , وان الانحناء الكبير للمطاط الاسفنجي بنسية %(70-50) يسبب انفجار الفجوات ايضا [84] .

2-10-2 المطاط الإسفنجي ذو الفجوات (المسامات)المفتوحة Open Cell Sponge Rubber

المطاط الاسفنجي ذو المسامات المفتوحة يعد المنتج الوحيد الذي يؤهل لكثير من التطبيقات ومنها التاثيث ومانعات التسرب (Sealing) وإخماد الاهتزازات إذ تتميز بالانضغاط عند تسليط الحمل عليها وتستعيد شكلها عند زوال الحمل , كما تتميزالفجوات المفتوحة بتجهيزها احكام ممتاز تجاه غازات الهواء والابخرة وبضغط واطئ والاضافة الى ذلك فهي تعتبر مناسبة جدا لكبت الاصوات والعزل واخماد الاهتزازات . ومن المواد النافخة المستخدمة لانتاج المطاط الاسفنجي ذي المسامات المفتوحة مادة بيكاربونات الصوديوم التي تستخدم بشكل واسع لكونها رخيصة الثمن مقارنة بالمواد النافخة العضوية وتضاف بنسبة لاتتجاوز 10% وباضافة كمية

كبيرة من حامض الستياريك سوف تسهل من عملية تحلل مادة بيكاربونات الصوديوم قبل ان تبدأ عملية الفلكنة[85].

2-11 السطوح الرياضية Sports Surfaces

2-11-1 اختيار السطوح الرياضية Select of Sports Surfaces

ان اختيار اسطح ألارضيات الملاعب يمثل الحد القاطع لمدى نجاح التسهيلات التي تقدمها الأرضيات لنجاح الألعاب الرياضية وديمومة اللعب وحماية اللاعبين من الإصابة , وهذه التسهيلات يجب أن تستجيب لقوانين الألعاب الرياضية المختلفة والأغراض الأخرى التي يجب أن تكون متوفرة في هذه السطوح, كما يتطلب القرار الصحيح لاختيار السطوح الرياضية فهماً واضحاً للأغراض والمنهجية المقترحة للمتطلبات الواجب توفرها في السطوح الرياضية. إذ يمكن أن يكون هناك عدة سطوح مناسبة لعدد من الألعاب الرياضية المغلقة وليس سطحاً واحداً مناسباً لجميع الألعاب[86].

التماس مع سطح الأرضية بالامكان أن يسبب حدوث إصابات فيزياوية (رضوض أو كسور للعظام نتيجة من اصطدام الجسم بعنف, وشد العضلة الناتج من اصطدام القدم المتكرر, والتواء المفاصل الناتج من تقييد حركة القدم),لذا يتطلب الاستعمال الطويل لأرضيات الألعاب الرياضية خواص سطحية ممتازة لتقليل الإصابة ويسمح بتحسين الأداء الرياضي الذي يمكن أن ينجز ضمن المستويات المتوسطة للاحتكاك والجساءة وامتصاص الصدمة الملائمة لنشاطات الأرضية الرياضية [86,87] .

كما أن لون الأرضية الرياضية وانعكاسه وغيرها من مواصفات مادة سطح الأرضية يجب العناية في اختياره وذلك لكونه عنصر لافت للنظر ويخلق جواً ممتعاً للجميع[88]. اضافة الى إن الكثير من أنظمة التسطيح تكون معرضة لتغيرات في درجة الحرارة والرطوبة النسبية , لذلك يجب تثبيت جميع الظروف التي يتعرض لها السطح لكي يساعد في اختيار الأرضية المناسبة ومنع حدوث التلف والتحطم الذي لايمكن إصلاحه أو التغير في المواصفات الرياضية لسطح الارضية.

ومن الضروري التأكد من أن سطح الأرضية لا يحرر السموم والمواد المسرطنة, ويصنع سطح الأرضية من مواد لها القابلية على الدعم والإسناد سواء كانت مصنعة من مواد جديدة أو من مواد معاد تدويرها, كما إن الأرضية يجب أن تكون [86,87] :

1. صحية وخالية من الغبار والبخار.
2. سهلة التنظيف والصيانة.

3. مقاومة للتحطم العرضي (مقاومة للصدمة).

وعلى هذا الاساس كان هدف البحث استخدام مواد غير سامة وليس لها اضرار صحية على اللاعبين.

2-11-2 الأداء الرياضي Sports Performance

يتطلب الأداء الرياضي سطوح أرضية متغيرة من لعبة رياضية إلى أخرى ومرتبطة بتفاعل الكرة (و/أو) اللاعب مع السطح. كما تتطلب جميع الألعاب الرياضية سطحاً مسطحاً بشكل كافٍ ومستوٍ وثابت كي لايتاثر مستوى اللعب بسطح الأرضية. كما يجب أن تكون درجة الاحتكاك بين أحذية اللاعبين والسطح لمعظم الألعاب الرياضية عالية بما فيه الكفاية لمنع انزلاق اللاعب ولكن ليس إلى الدرجة التي تقيد حركة القدم عند الاستمرار بالركض أو عند الاستدارة أو لمنع انزلاق الكرة والذي يكون مطلوباً في بعض الألعاب الرياضية [86,87]. إذ التفاعل بين السطح واللاعب عند الركض والسقوط يكون معقداً ويعتمد على العديد من الخواص منها جساءة السطح وامتصاصية الصدمة وقوة الصدم بين اللاعب وسطح الأرضية والطاقة العائدة أو المفقودة للاعب ,كما ان معظم الألعاب الرياضية تفضل المستويات المتوسطة للجساءة [86] .

2-11-3 أنواع السطوح الرياضية Types of sports surfaces

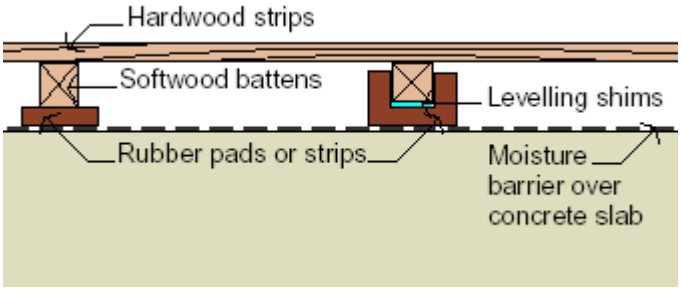
2-11-3-1 أخشاب التامبر (Timber)

هو واحد من المواد الواسعة الاستخدام في تركيب السطوح للألعاب الرياضية وهو متوفر بأشكال مختلفة منها:

1. مقاطع Strips
2. كتل Blocks
3. رقائق خشبية Plywood
4. Composite Tiles المصنوعة من حبيبات (Timber) والاسمنت.

إن سطوح Timber يمكن أن تكون على شكل كتل(Joists) أو عوارض خشبية (مع أو بدون) طبقة مرنة, أو وسائد مرتبطة إلى الجانب السفلي للعوارض لتكون شبه نابض (Semi-Sprung) لامتصاص الطاقة ,ويمكن وضع سطوح التامبر(Timber) على لوح مرن خلوي (Cellular Plastic Sheet) كما يمكن أن تكون سطوح التامبر(Timber) هي الأساس لأرضيات (Sheet Floor) , وغالبا ما يتم استخدام القطع الخشبية لسطوح التامبر(Timber)من نوع خشب الزان (Beech)وخشب الاسفندان(Maple)وذلك للمعان ألوانها وصلادتها , وتتميز سطوح التامبر(Timber) بقابليتها على التحمل ولكنها لا تمتلك مقاومة عالية

للماء وعندما توضع على (Sub- Floor) مباشرة يجب أن تكون محمية من الرطوبة بواسطة حاجز من الكونكريت[86,87].كما هو موضح بالشكل (12-2)

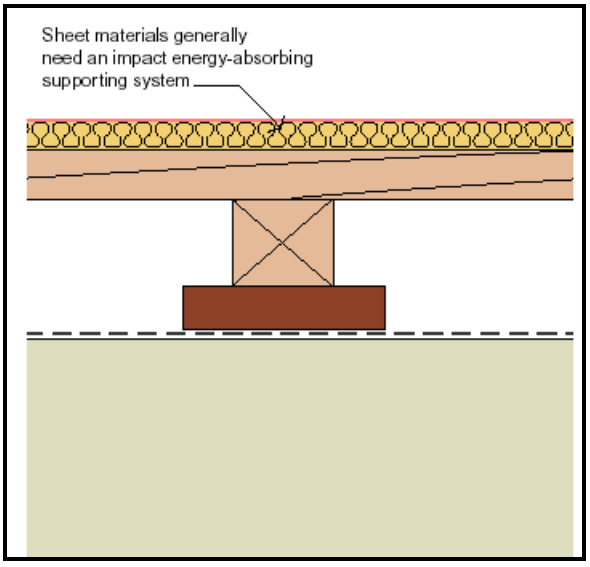


الشكل (12-2) يوضح سطح التامبر(Timber) [86]

2-11-3-2 الأرضيات الصفائحية (Sheeting Floors)

ان مركبات الفاينيل ,الشمع لفرش الأرضية يسمى (Linoleum), المطاط والمواد المركبة هي مواد واسعة الاستخدام لسطوح الألعاب الرياضية[86,87]. وهي تكون بهيئة Sheet ذات اسماك مختلفة كما هو مبين في الشكل (13-2). وفي حالة عدم استخدام الأنظمة الساندة الرغوية سوف يعتمد على نوعية Sub- Floor التي تفرش عليها هذه السطوح , ويجب العناية عند الفرش لتجنب عدم الانتظام في سطح الطبقة السفلية .

تستخدم الألواح البلاستيكية المرنة (بدون أو مع) الأنظمة الساندة الرغوية التي تكون مصنعة من البلاستك أو المطاط الخلوي (مطاط إسفنجي) وبسمك (3-4mm) ,إذ تعمل هذه الالواح البلاستيكية على زيادة نعومة السطح التي تعد من المحاسن لنشاطات حفاة الأقدام والأطفال ولكنها تعد من المعوقات لبعض النشاطات كحركة الزلاجة التي تحتاج إلى سطح جاسئ .[86]



الشكل (2-13) يوضح سطح Sheeting Floors [86]

2-11-3-3 السطوح البوليمرية (In Situ Polymeric)

تخلط مواد هذا النوع من السطوح آنيا في الموقع وتشكل سطحاً مستمراً بدون مفاصل والطبقة السفلية تكون أما بلاستك رغوي أو مادة تخلط موقعيا براتنج وترتبط معه. ويكون المنتج النهائي باستخدام الطلاءات البوليمرية التي تكون بهيئة مصبوب رطب (Wet-Poured) و بأسماك مختلفة تتراوح (1-4mm) , اذ يكون السطح الذي بسمك 4mm مناسباً لاستخدامه مع الأحذية المسننة , ويكون السطح النهائي غير لماع ومتوفراً بألوان مختلفة.

ويوجد مدى واسع من الانهاءات البوليمرية المتوفرة للسطوح التي تكون من نوع (Sheet) أو أشكال مختلفة من طلاء الاكريلك الرشاش المستعمل لأرضيات التنس ليعطي الشكل الحبيبي للسطوح [86] .كما هومبين في الشكل (2-14)

الشكل (2-14) يوضح سطح In Situ Polymeric والذي يتكون من طبقتين من البولي يورثان بسمك 1mm يصب انياعلى سطح من المطاط المرن [86]

2-11-3-4 الأرضيات النسيجية Textile Flooring

تتضمن الارضيات النسيجية Textile أنواع كثيرة. كما تتغير مواصفات الارضيات النسيجية Textile اعتمادا على المادة والتركيب المستعمل وقابلية التحمل ونوعية الاحتكاك مثل مقاومة الانزلاق وتدحرج الكرة, و تصمم الارضيات النسيجية Textile لنوع معين من الألعاب الرياضية وليس لعدة ألعاب رياضية كما هو ملاحظ في سطوح (Multi-Sport) كما يمكن أن تستعمل كسطوح مؤقتة.

بالإضافة إلى ذلك فان حرارتها ونوعية ملمسها يجعلها مناسبة لنشاطات (Gymnastics) و (Aerobics) وأيضا لساحات التدريب, وإن نوعية امتصاصها للصوت مناسبة لمراكز التعليم [86,87].

2-12 طرق التحليل الطيفي Spectroscopic Methods:

علم التحليل الطيفي (Spectroscopy) هو دراسة التفاعل بين الإشعاع الكهرومغناطيسي والمادة. وهي ظاهرة لميكانيك الكم (كونتم), وبالامكان الحصول على المعلومات المفصلة حول التركيب والتاصر ,وكذلك العمليات الجزيئية الداخلية من خلال التحليل الذري والطيف ألجزيئي [21].

Temperat
ure (^oC)
$E(N/m^2)$

2-12-1 التحليل الطيفي لأشعة UV (UV Spectroscopy) :

إن التحليل الطيفي لأشعة UV (UV Spectroscopy) هي طريقة مفيدة لقياس الانتقال الالكتروني ضمن الجزيئات .واعتمادا على الجزيئة المدروسة فان الامتصاص يحدث أما في كل من المنطقة UV والمنطقة المرئية أو في أحدهما , وعادة التحليل الطيفي لأشعة UV يتضمن امتصاص الطاقة التي تكون غير مرئية للعين المجردة.

إن مبدأ عمل المصور الضوئي الطيفي لأشعة UV (UV Spectrophotometer) يكون مشابهاً لمبدأ عمل المصور الضوئي الطيفي لأشعة IR , فعندما توضع العينة التي تحت الدراسة والتي تكون مذابة في مذيب عضوي وتوضع في خلية مناسبة بينما يوضع المذيب في خلية أخرى . والمذيبات المثالية لطيف UV هي الميثانول والايثانول والأسيتون.....الخ التي تكون شفافة لأشعة UV ومصدر الإشعاع عادة يكون مصباحاً هيدروجينياً والبصريات والخلايا تكون مصنوعة من الكوارتز, وذلك لان معظم المواد النقية الأخرى تكون ماصة لطاقة أشعة UV . إن الاشعاع المار خلال الخليتين والمقدار الصافي من الطاقة الممتصة يكون مسجلاً على ورقة رسم بياني في نمط موصوف لكل دقيقة.

وهناك بعض العوامل تؤثر على مقدار الضوء العرضي أو على امتصاص الطاقة من قبل العينة , واحد هذه العوامل هو التركيب للمركب الذي هو تحت الدراسة والآخر هو عدد الجزيئات في العينة والذي يعتمد على تركيز المركب وطول الخلية المستعملة . والعلاقة بين الامتصاص والتركيز وطول الخلية تكون موضحة بقانون Beer Lambert [21,89] .

3-1 المقدمة Introduction

للوصول إلى عجنة ذات مواصفات مناسبة لسطوح الارضيات الرياضية من حيث تحملها للظروف الجوية (مقاومة لاشعة UV) وكذلك ملائمتها للاداء الرياضي وتقليل من نسبة الاصابة للرياضيين من خلال الحصول على مطاط اسفنجي, وكل ذلك يتطلب إجراء العديد من الفحوصات الميكانيكية التي تتلائم مع ظروف التطبيق التي تتعرض لها هذه السطوح منها قوة الصدم ومقاومة الخواص لتعرض لاشعة UV.

كان استنباط العجنة الملائمة لتلك التطبيقات وتحت الظروف نفسها يتطلب تهيئة النماذج من العجنات لأجراء الاختبارات عند مختلف العوامل التي تم اقتراحها لتطوير هذه السطوح وفحص تأثير اشعة UV على الخواص الميكانيكية للشد والصلادة والارتدادية للمركب المطاطي وكذلك فحص مدى كفاءة المطاط الاسفنجي لامتصاص الصدمة واستمرار اللعب, وايضا التهيئة للاختبار, ثم إجراء الاختبارات ومطابقتها للمواصفات القياسية العالمية .

3-2 فحص الخواص الميكانيكية لنموذج تجاري من سطوح الارضيات الرياضية

Test of Mechanical Properties for Commercial Specimen of Sport Floors Surfaces

تم فحص بعض الخواص الميكانيكية للنموذج التجاري للسطوح الرياضية الخاصة بملاعب كرة السلة ذي المنشأ الأوربي لمقارنة خواصها بخواص العجنات المطاطية المحضرة في هذا البحث لغرض الوصول الى نتائج افضل, وكانت نتائج الفحص للنموذج التجاري كما هي مبينة في الجدول (1-3).

الجدول (1-3) نتائج فحص الخواص الميكانيكية للنموذج التجاري

الخواص	النموذج التجاري
مقاومة الشد	1.7MPa
معامل المرونة	0.108MPa
الصلادة	50 IRHD
الارتدادية	57.76 %
زمن التخميد	27.33 sec

3-3 استخلاص صبغة الكلوروفيل (Chlorophyll Pigment Extraction):

يستخلص الكلوروفيل من نبات الكرفس (Celery) بواسطة الاسيتون تبعا للخطوات آلاتية:

1. تنظيف (غسل) اوراق الكرفس وتجفيفها عند درجة حرارة 40ºC.
2. طحن اوراق الكرفس المجففة وخلطها مع الاسيتون بنسبة (1g من مسحوق الكرفس في 5ml من الاسيتون).
3. تصفية المحلول بواسطة قطعة من القماش ومحلول الصبغة المستخلص يحفظ في علبة محكمة الغطاء لحين استخدامها.

3-4 استخلاص المادة النافخة (Blowing Material Extraction):

ان المادة النافخة المستخدمة في هذا البحث هي مادة مستخلصة (Extraction) من مقامع الباميا Okra, حيث تم استخدام ثلاثة طرق لاستخلاص هذه المادة :

3-4-1 الطريقة الاولى:

المادة المستخلصة بهذه الطريقة يرمز لها بالمادة النافخة A(A Blowing Material) ويتم استخلاصها باتباع الخطوات آلاتية :

1. يتم تسخين مقامع الباميا (Okra) بالماء لحد درجة الغليان, و لمدة 45 min.
2. تصفية المحلول اللزج من مقامع الباميا.
3. يجفف المحلول بالمجفف (Oven) وعند درجة حرارة 85ºC.
4. تطحن المادة المجففة وتحول الى مسحوق بحجم حبيبي 150 مايكرون.
5. تحفظ المادة المجففة (المادة النافخة A) في علبة لحين استخدامها.

3-4-2 الطريقة الثانية:

المادة المستخلصة بهذه الطريقة يرمز لها بالمادة النافخة B (Blowing Material B) ويتم استخلاصها باتباع الخطوات آلاتية :

1. يتم تسخين مقامع الباميا (Okra) بالماء لحد درجة الغليان, و لمدة 20 min.
2. تصفية المحلول اللزج من مقامع الباميا.
3. يجفف المحلول بالمجفف (Oven) وعند درجة حرارة 85ºC.
4. تطحن المادة المجففة وتحول الى مسحوق بحجم حبيبي 150 مايكرون.
5. تحفظ المادة المجففة (المادة النافخة B) في علبة لحين استخدامها.

3-4-3 الطريقة الثالثة:

المادة المستخلصة بهذه الطريقة ترمزلها بالمادة النافخةC (Blowing Material C) ويتم استخلاصها باتباع الخطوات آلاتية :

1. يتم تجفيف مقامع الباميا عند درجة حرارة 40ºC.
2. طحن مقامع الباميا المجففة.
3. تصفية المادة المطحونة بواسطة جهاز هزاز المناخل (Octagon 200 Test Sieve SHAKER) , انكليزي المنشا وهو المبين في الشكل (3-1), فالمسحوق الناتج يكون بحجم حبيبي 180 مايكرون(وقد تم استخدام المادة النافخةC بحجم حبيبي 150 مايكرون ,وتم التوصل الى نفس النتائج المستحصل عليها في حالة استخدام المادةC بحجم حبيبي 180 مايكرون, لذا تم تثبيت حجم المادة C المضافة الى العجنة المطاطية بحجم 180 مايكرون اختصارا للوقت والكلفة) .
4. تحفظ المادة المجففة (المادة النافخة C) في علبة إلى حين استخدامها .

الشكل (3-1) جهاز هزاز المناخل (Octagon)

3-5 العجنة الأساس (Master Batch)

تتكون العجنة الأساس من المطاط الطبيعي نوع SVR3 مع بعض المضافات التي تم اعتمادها على أساس المواصفات القياسية العالمية المذكورة في المصدر رقم [33] . والجدول (3-2) يبين محتويات العجنة المستخدمة.

الجدول رقم (3-2) مكونات العجنة المطاطية المستخدمة بدون اضافة

Compounding ingredients	pphr
SVR3مطاطي طبيعي	100
حامض الستاريك	2
اوكسيد الخارصين	5
MBTS	1
كبريت	2.75

اذ استخدمت مادة حامض الستاريك واوكسيد الخارصين كمواد منشطة , ومادة MBTS (2,2- Dibenzothiazyl disulphide) كمادة معجلة , اما الكبريت فاستخدم كمادة مفلكنة.

3-6 الطرائق المقترحة للبحث Suggested Methods for Research

1- إضافة صبغة الكلوروفيل بنسب مختلفة pphr(0, 0.05, 0.1, 0.13, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) إلىpphr(100) من العجنة المطاطية الموضحة في الجدول رقم (3-2) واختبار تأثيرها على الخواص الفيزيائية والميكانيكية.

2. إضافة المادة النافخة نوع (A,B,C) المستخلصة من الباميا بنسب مختلفة %(0, 3,5,7, 10, 15,20,25) إلى العجنة المطاطية الموضحة في الجدول رقم (3-2) واختبار تأثيرها على الخواص الفيزيائية و الميكانيكية, وكما هو موضح في الجدول (3-3).

الجدول رقم (3-3) نسبة المادة النافخة %(A,B,C) المضافة الى العجنة المطاطية المركبة

نسبة العجنة المطاطية %	نسبة المادة النافخة		
	A%	B%	C%
100	0	0	0
97	3	3	3
95	5	5	5
93	7	7	7
90	10	10	10
85	15	15	15
80	20	20	20
75	25	25	25

3-7 عملية الخلط (Mixing Process)

إن عملية الخلط (Mixing) والمجانسة أو ما يسمى بعملية المضغ للمواد الداخلة في العجنة المطاطية يتم باستخدام العصارة المختبرية نوع (Comerio Ercole Busto Avsizo) ايطالية الصنع شكل (3-2) ، تحتوي على رولتين (2-Roll Laboratory Mill) قطر الرولة الواحدة (150mm) وطولها (300 mm) وجرت عملية الخلط والمجانسة حسب الخطوات الآتية :-

1. إمرار المطاط بين الرولتين مرات عدة مع تصغير الفتحة بين الرولتين. وتتم هذه العملية عند درجة حرارة 70°C.
2. إضافة حامض الستريك Stearic Acid مع الخلط المستمر بامراره مع المطاط بين الرولتين.
3. إضافة اوكسيد الخارصين (Zinc Oxide) مع الخلط المستمر.
4. إضافة المعجل MBTS مع الخلط المستمر.
5. إضافة الكبريت الى العجنة مع الخلط المستمر.

6. بعد اكمال العجنة الاساسية يتم اضافة محلول صبغة الكلوروفيل اوالمادة النافخة حسب نوع العجنة ومع الخلط المستمروحسب النسب المذكورة اعلاه.
7. لف العجنة حول الرولتين مع تصغير الفتحة إلى mm (0.28) لغرض المجانسة النهائية ولعدة مرات.
8. تبريد العجنة الى درجة حرارة الغرفة.

الشكل (2-3) العصارة المختبرية

3-8 تحضيرعينات الفحص Preparation of Test Specimen

3-8-1 عينات فحوصات الصلادة ، والارتدادية والوزن النوعي وحسب الخطوات الآتية:

1. تسخين أولي للقوالب إلى درجة 150ºC وهذا القالب بأبعاد (طول×عرض×سمك) mm (200× 180 ×6.5) والذي يحتوي على تسعة ثقوب دائرية متساوية في الحجم (قطر الثقب 45mm وسمكه 3mm) كما مبين في الشكل (3-3).
2. وباستخدام القفازات يتم استخراج القالب من الفرن ثم يلي ذلك تزييت كل اجزاء القالب. ويملأ بالكمية المطلوبة من العجنة .
3. يوضع القالب في المكبس الهيدروليكي كما في الشكل (3-4) تحت ضغط 200psi ودرجة حرارة 150ºC لمدة (.30 min)لإنجاز عملية الفلكنة .
4. تستخرج العينات من القالب وتترك لمدة (.24hrs) للتبريد قبل الاختبار.

الشكل (4-3) قالب لانتاج عينات فحص الصلادة والارتدادية والوزن النوعي

الشكل (4-3) المكبس الهيدروليكي

3-8-2 تحضير عينات الشد ومعامل المرونة

Preparation of Tensile & Modulus of Elasticity Specimen

1. تسخين القالب المبين في الشكل (3-5) الى درجة حرارة 145ºC.
2. وباستخدام القفازات تم استخراج القالب من الفرن ثم يلي ذلك تزييت كل اجزاء القالب ويملأ بالكمية المطلوبة من العجنة.
3. بعد وضع الغطاء على القالب في المكبس الهيدروليكي يسلط ضغط على القالب بحدود 200psi وبدرجة حرارة 145ºC لمدة 45min. وحسب المواصفات القياسية الأمريكية ASTM-D3182 وكذلك ASTM-D13192 .
4. بعد الفترة (45min.) يفتح القالب وتستخرج الشريحة (Slice) والتي تكون بابعاد (150×150×2)mm وتترك لمدة (24hrs.) للتبريد.
5. تقطع اربعة اوثلاث عينات اختبارية قياسية (Dumbbell Specimen) من الشريحة المفلكنة (Vulcanized Slice) إذ يتم القطع بواسطة قاطع يدوي الشكل (3-6). كما يكون العينة بطول (115)mm وعرض (25)mm وطول بين (Benchmarks) (33±2)mm والعرض بين(Benchmarks) (6)mm, اما السمك فيكون (2)mm

الشكل (3-5) قالب لإنتاج عينات فحص خواص الشد .

C B A

الشكل (3-6) A-قاطع يدوي لقطع العينات ، B - الشريحة بعد القطع ، C - عينة الفحص النهائية .

3-9 أجهزة الفحص Test Equipments

3-9-1 جهاز قياس الصلادة [Wallace Dead Load Hardness Testers]

يعتمد اختبار الصلادة (Hardness Test) على قياس الاختراق للكرة الجاسئة في عينة المطاط تحت الظروف القياسية. إذ يتم تسليط القوة بواسطة الحمل الساكن (Dead Load) فيستخدم تركيب ميكانيكي لتسليط القوة الثانوية (قوة التلامس) أو القوة الرئيسية على المثلم, حيث الوسيلة للقياس هي عبارة عن (Dial Gauge) بسيط مدرج بمقياس (IRHD) لقياس الصلادة المتسببة بواسطة الحمل الرئيسي, والفحص يتم طبقا للمواصفة (ASTM D-1415).

يستخدم التأزيز (Bazzaring) لمنع الاحتكاك بين سطح المطاط والمثلم (Indenter) الذي يكون بواسطة آلة الاهتزاز ، و ينفذ الاختبار عند درجة حرارة ($23\pm2^{o}C$). إن الجهاز المستخدم لقياس الصلادة الموضح في الشكل (3-7)

الشكل (3-7) جهاز قياس الصلادة

3-9-2 جهاز فحص خواص الشد (Monsanto T10 Tensometer Equipment)

هذا الجهاز يكون متحكما به المعالج الدقيق (Microprocessor) مع راسم بياني (Plotter) ومنظومة تثبيت هوائي للعينة (Pneumatic Sample Holder) وهو مصمم لاختبارمقاومة الشد ومعامل المرونة ونسبة الاستطالة عند القطع طبقا للمواصفة (ASTM D-412-88).

قبل عملية الفحص يتم إدخال أبعاد العينة (السمك والعرض) لذاكرة الجهاز وهذا يساعد على الحصول على الاستطالة والإجهاد المطلوب لها والذي يسجل من قبل الجهاز المبين في ألشكل رقم (3-8) ،إذ تكون حركة احد الفكين الى الاعلى وبسرعة (50 mm/min) والفك الاخر ثابت ,وبواسطة الراسم البياني (Plotter) نحصل على منحني (إجهاد – انفعال).

الشكل(3-6) جهاز فحص خواص الشد

3-9-3 جهاز قياس الارتدادية (Wallace R2-Dunlop Tripsometer)

يتألف هذا الجهاز من بندول يكون على شكل قرص فولاذي صلب يحمل القرص ومثبت على محيطه مسند (Bracket) يحمل كرة فولاذية بقطر 4mm وعلى بعد 260mm من مركز القرص ، يجري الاختبار حسب المواصفات القياسية الأمريكية ASTM-D1054 , إذ تضيف الكرة والمسند مجتمعتين كتلة غير متوازنة للقرص مقدارها 60g. تقاس الإزاحة الزاوية للقرص بواسطة مؤشر يتحرك على طول المقياس مدرج بدرجات القوس ويحمل على أطار الماكينة (Frame) .يوضع النموذج بحيث عندما يكون البندول في موضع أستقراريه فإن الكرة تلامس مركز السطح لنموذج الفحص كما في الشكل رقم (3-9).

شكل رقم (3-9) **جهاز فحص الارتدادية**

قبل وضع القرص المطاطي في جهاز فحص الارتدادية يجب تسخين القرص الى درجة حرارة ^{o}C 50 ولمدة (30min) ثم يوضع في جهاز الفحص, إذ أن مكان وضع القرص (حامل النماذج) مسخن آليا بدرجة حرارة ^{o}C 50 لضمان اتمام الفحص تحت هذه الدرجة. إذ يسمح للبندول بالسقوط على النموذج ويقاس الارتفاع الذي يرتد اليه البندول , ويتم الفحص بالسماح للبندول بالسقوط من زاوية 45^{o} وتسجل مقدار الارتدادية(R%) والجهاز مبرمج لحسابها انيا وحسب المعادلة (1-2) وايضا يتم قياس زمن التخميد. وعند الفحص تراعى الامور الآتية:

- يجب حماية النماذج من الضوء خلال الفترة الفاصلة بين الفلكنة والفحص.
- لايجرى الفحص الا بعد مرور .16hrs بعد الفلكنة .

- تعرض النماذج لعدد من الصدمات المتعاقبة لحد الوصول لقراءات ثابتة لثلاث ضربات متتالية.

3-9-4 جهاز قياس الوزن النوعي Equipment for Specific Gravity Measurement

يستخدم جهاز (Mansanto-Densitorn), إذ يتم وزن النموذج في الهواء أولا ومن ثم في الماء ,اذ تدخل هذه المعلومات الى الحاسبة المربوطة الى هذا الجهاز .بعد ذلك تظهر النتائج مطبوعة على الورق.

أبعاد العينة المستخدمة لها نفس أبعاد عينة الصلادة وعينة فحص الارتدادية. والجهاز موضح في الشكل (10-3).

الشكل(10-3) جهاز Mansanto-Densitor

3-9-5 جهاز فحص تأثير الأشعة فوق البنفسجية (UV Test Equipment)

تستعمل عينات الشد وعينات الوزن النوعي والارتدادية والصلادة المحضرة سابقا إذ توضع في جهاز (UV) نوع (Oviel Corporation) ويعمل هذا الجهاز بقدرة مقدارها 16 Watt ($380kJ.mol^{-1}$) ومدى موجي nm (275-380) وحسب المواصفات القياسية الأمريكية (ASTM-D-1148-70) وتترك هذه العينات لفترات زمنية مختلفة اذ تترك عينات الشد لمدة اسبوع وثلاث اسابيع وبعدها يتم فحصها ومقارنة النتائج بنتائج العينات غير المتعرضة لأشعة UV , اماقرص الصلادة والذي نفسه يستخدم لقيس الوزن النوعي والارتدادية فيوضع في الجهاز, ويترك لمدة أسبوعان وأربعة أسابيع وبعدها يتم فحصها ومقارنة النتائج بنتائج العينات غير المتعرضة لأشعة UV, والجهاز موضح بالشكل (3-11).

الشكل (3-11) جهاز فحص بالأشعة UV

3-9-6 فحص طيف UV (UV – Spectroscopy Test) :

استخدم الجهازUV- Visible Spectrometer من نوع Cintra 5 وهو مبين في الشكل (3-12). وأبعاد الخلية المستخدمة في الفحص cm (3×1×1). الهدف من هذا الاختبار هو تحديد شدة حزمة الامتصاص لصبغة الكلوروفيل.

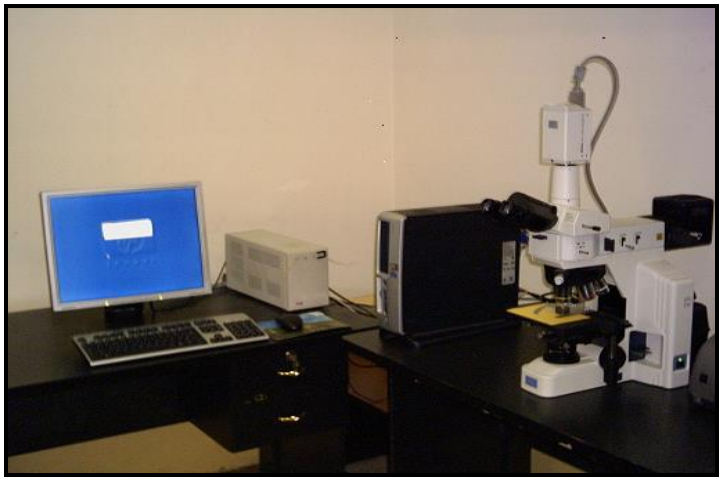
الشكل (3-12) جهازUV- Visible spectrometer

3-10 الفحص ألمجهري لسطوح مقاطع العينات

(Microscopically Test for Specimens Sections Surfaces)

تم فحص سطح مقطع العينات المضافة لها المادة النافخة في وزارة العلوم و التكنلوجيا / دائرة علوم المواد بأستخدام مجهر ضوئي من نوع (Nikon , Eclipse , ME 600 L , made in Japan) وهو مرتبط بكاميرا رقمية من نوع (Nikon Digital Camera DXM 1200 F) كما هو موضح في الشكل (3-13), إذ تم الفحص بأستخدام عدسة ذات قوة تكبير (50X).

كما تمت معالجة الصورة بواسطة برنامج (Lucia G) لبيان الفجوات المتكونة بفعل المادة النافخة وحساب القطر لتلك الفجوات ومقارنة حجوم الفجوات مع نسبة اضافة المادة النافخة.



الشكل (3-13)يوضح المجهر الضوئي المستخدم

3-11 فحص خواص التخميد (الارتدادية وزمن التخميد) بدرجة حرارة منخفضة

Damping Properties Test (Resilience &Damping Time) at Low Temp.

3-11-1 فحص خاصية الارتدادية وزمن التخميد بدرجة الصفر المئوي (0 ºC)

1. تبريد العينات الى درجة حرارة الصفر المئوي وذلك بوضع العينات في اكياس نايلون محكمة ثم وضعها في ماء مقطر وتركها في الثلاجة لغاية الانجماد.
2. قياس الارتدادية وزمن التخميد للعينات باستخدام جهاز الارتدادية المذكور في اعلاه.

3-11-2 فحص خاصية الارتدادية وزمن التخميد بدرجة (-8ºC)

1. وضع العينات في اكياس نايلون محكمة وغمرها في ماء مالح مشبع بالملح وتركها في الثلاجة حتى ينجمد الماء المالح مع وجود محرار, إذ أنجمد الماء عند درجة حرارة (-8ºC).
2. قياس الارتدادية وزمن التخميد للعينات باستخدام جهاز الارتدادية المذكور في اعلاه.

4-1 المقدمة Introduction:

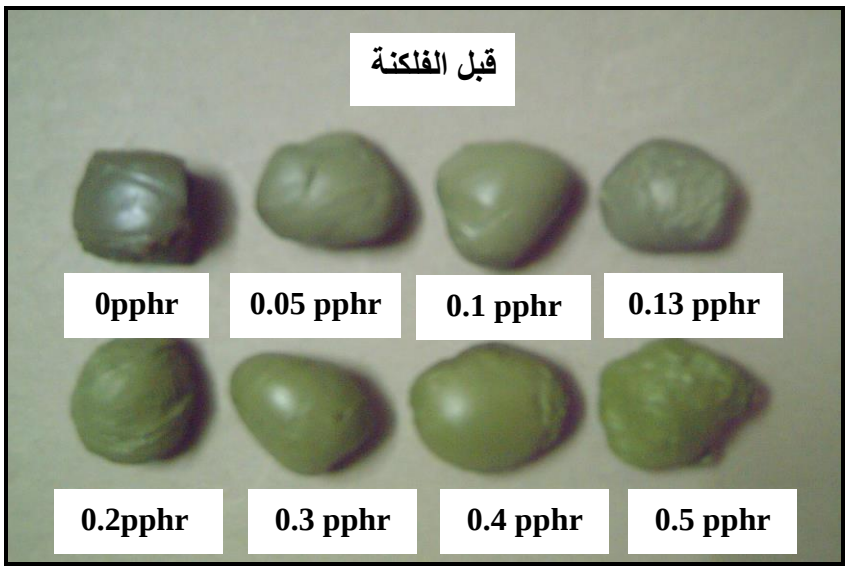
يناقش هذا الفصل نتائج الاختبارات الفيزيائية و الميكانيكية و كذلك نتائج تأثير الأشعة فوق البنفسجية (UV)على بعض الخواص الفيزيائية والميكانيكية للعجنات المطاطية وكذلك نتائج فحص FTIR . علما بان إضافة المستخلصات النباتية الى البوليمربشكل عام والمطاط بشكل خاص يفتقر الى البحوث العلمية لذا ستكون المقارنة بين العجنات المضافة إليها المستخلصات النباتية وغير المضافة إليها ,لدراسة تأثير هذه المستخلصات على الخواص الفيزيائية والميكانيكية للعجنات المطاطية .

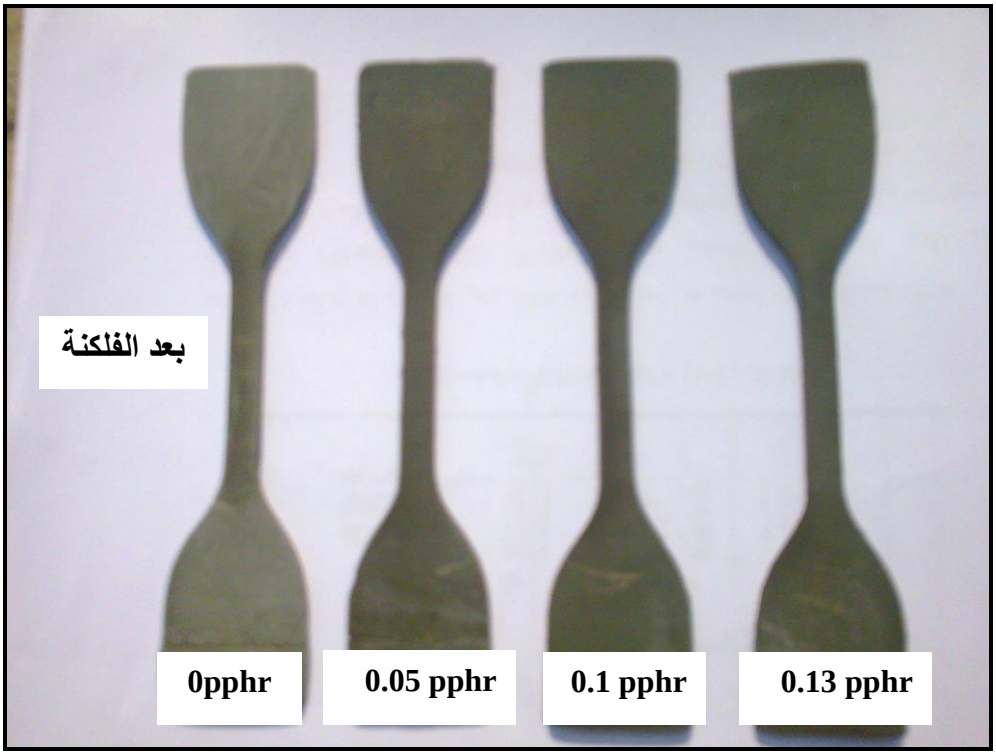
و يناقش هذا الفصل نتائج خواص العجنات الآتية :-

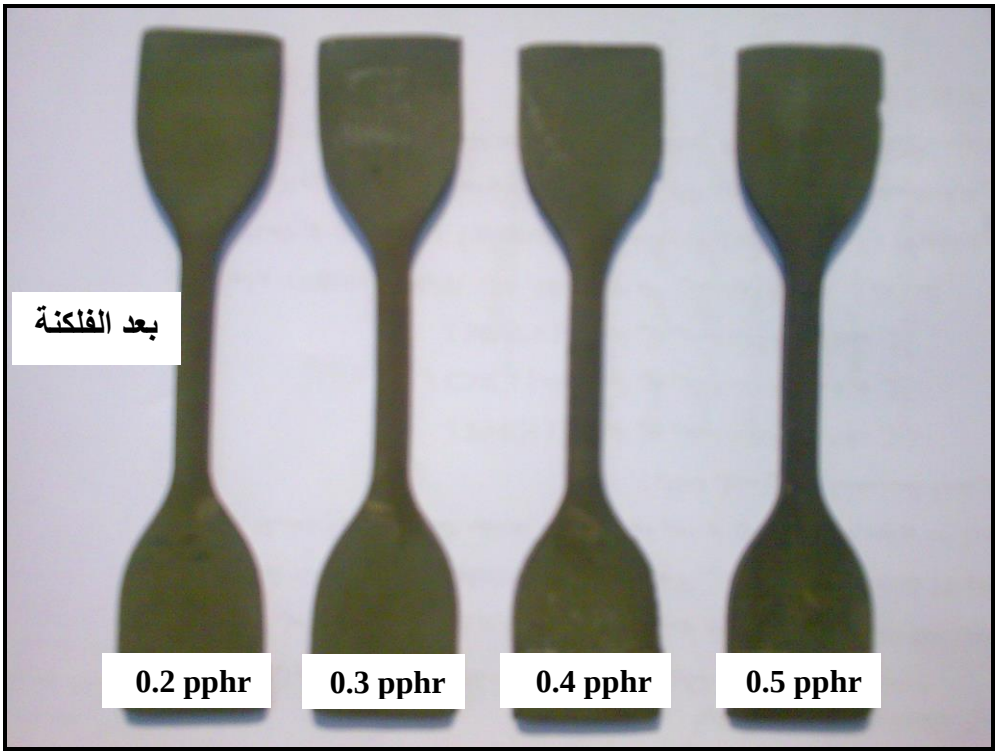
1. عجنة المطاط الطبيعي نوع (SVR3) مع إضافة نسب مختلفة من صبغة الكلوروفيل .
2. عجنة المطاط الطبيعي نوع (SVR3) مع إضافة نسب مختلفة من المادة النافخة (A,B,C).

4-2 تاثير اضافة الكلوروفيل Effect of Addition of Chlorophyll:

ان النسب المختلفة للكلوروفيل والمضافة الى العجنات المطاطية قد اعطت تدرجاً مختلفاً بالالوان ابتداءا من اللون الرصاصي للعجنة غير المضاف لها الكلوروفيل ومن ثم الى اللون الرصاصي المخضر نتيجة اضافة نسب منخفضة من صبغة الكلوروفيل والى اللون الاخضر نتيجة الى زيادة نسبة الكلوروفيل المضافة إلى العجنات شكل (4-1). ولهذا يمكن الحصول على منتج مختلف الالوان حسب الطلب وليس له تاثير سام او سلبي على صحة اللاعبين .لم يتم حساب شدة اللون للعينات وذلك لكون مادة المطاط مادة معتمة يتعذر حساب شدة اللون لها.





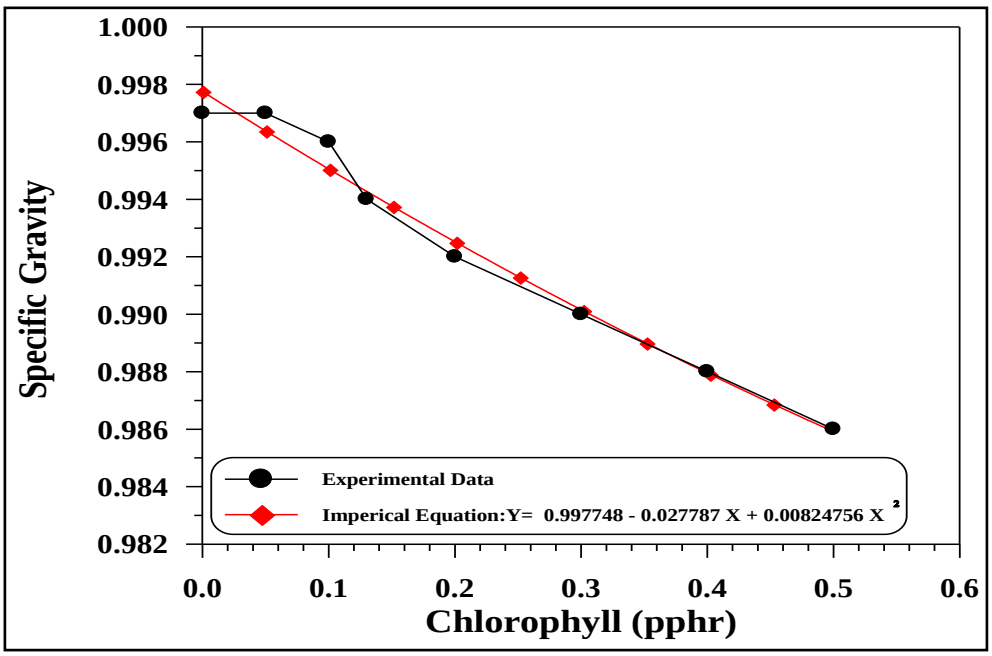


الشكل (1-4) تغير اللون مع زيادة نسبة إضافة الكلوروفيل

تـــم اضـــافة صـــبغة الكلوروفيـــل إلـــى عجنـــة المطـــاط الطبيعـــي بنســـبة (0, 0.05, 0.1, 0.13, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)pphr و اختبار تـأثيره علـى الخـواص الفيزيائيـة والميكانيكية للمركب المطاطي الناتج . وكما هو مبين ادناه:

4-2-1 الوزن النوعي Specific Gravity

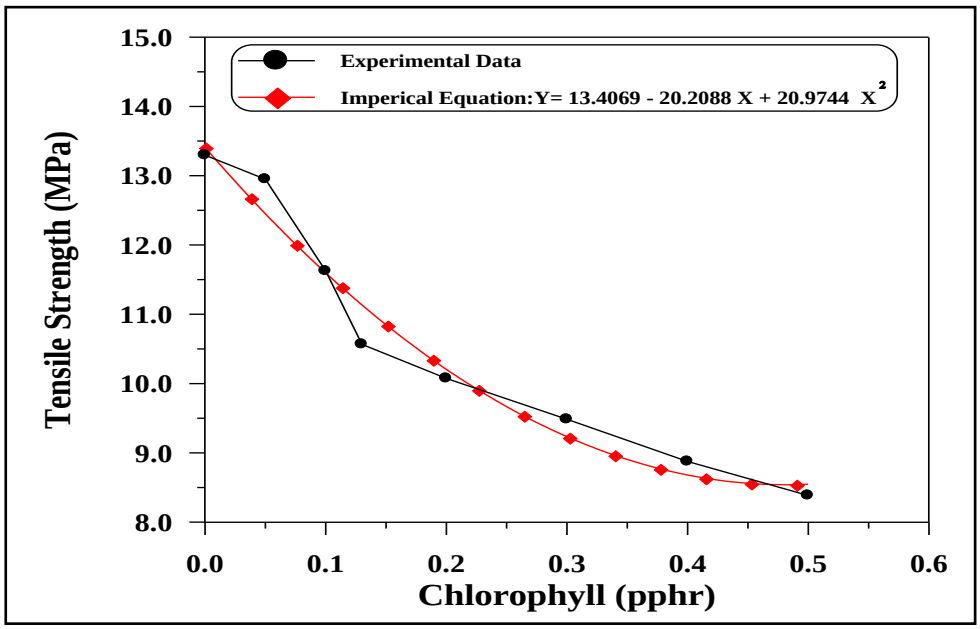
من خلال الشكل (4-2) نلاحظ انخفاض الوزن النوعي (Specific Gravity) مع زيادة نسبة اضافة صبغة الكلوروفيل الى العجنة المطاطية . ويعود ذلك إلى أن جزيئات الكلوروفيل تعمل كملدن(Plasticizer) اذ تتغلغل وتنتشر مابين سلاسل المطاط مما يؤدي الى اضعاف لقوى التجاذب الجزيئي البيني (Intermolecular Interaction Forces) بين سلاسل المطاط و تباعد السلاسل لكونها جزيئات كبيرة مما يؤدي الى خلق فراغات نسبية ما بين السلاسل , وايضا لكون الكلوروفيل يضاف الى العجنة وهو مذاب في الاستون وفي أثناء القولبة يتبخرالاستون تاركا فراغات داخل السلاسل المطاطية مما يؤدي الى خفض الوزن لوحدة الحجم اضافة لكون الكلوروفيل ذو وزن نوعي اقل من الوزن النوعي للمطاط وهذه النتائج تتوافق مع نتائج باحثون آخرون [21] .



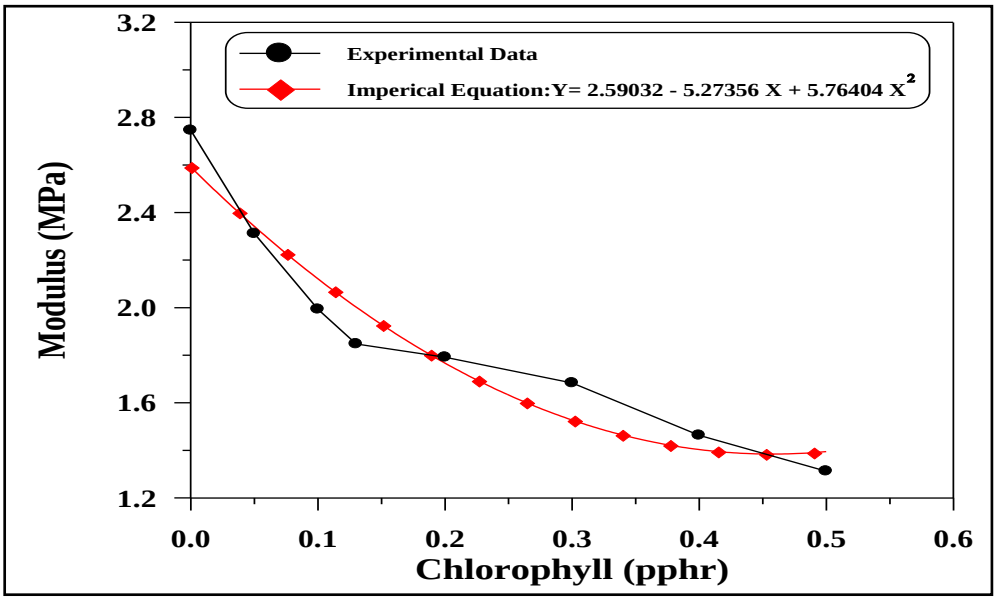
الشكل (4-2) تأثير إضافة النسب المختلفة من الكلوروفيل على الوزن النوعي

4-2-2 مقاومة الشد Tensile Strength و معامل المرونة Modulus of Elasticity

من خلال الشكل (4-3) و الشكل (4-4) نلاحظ انخفاض مقاومة الشد ومعامل المرونة مع زيادة نسبة اضافة الكلوروفيل الى العجنة المطاطية , ويعود السبب الى ان الكلوروفيل يعمل كملدن(Plasticizer) ومضعف لقوى التجاذب الجزيئي البيني (Intermolecular Interaction Forces) بين سلاسل المطاط. وهذه النتائج تتوافق مع نتائج باحثون آخرون [21].



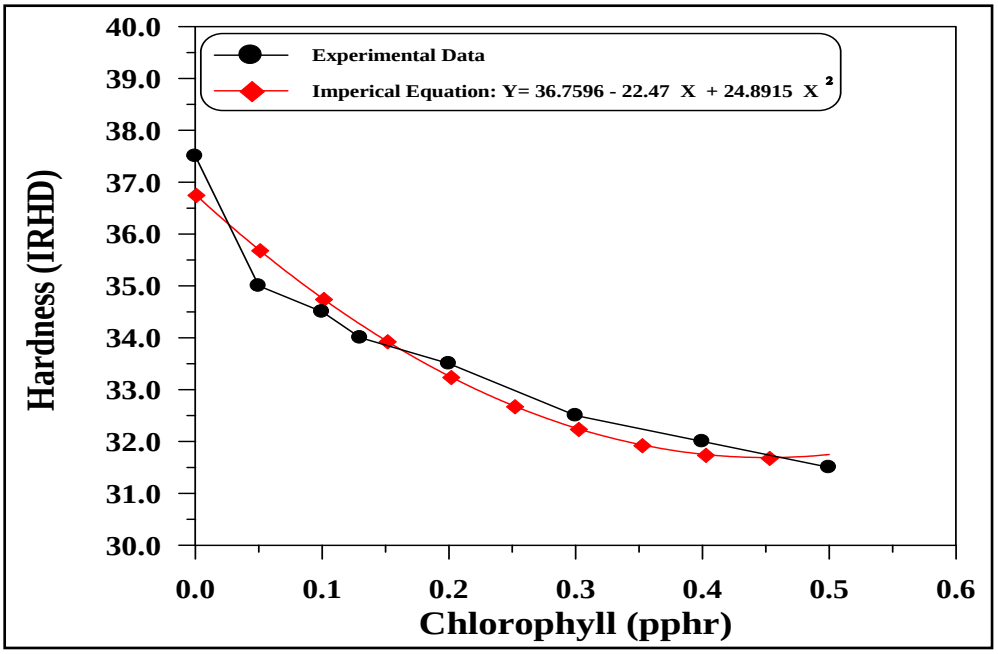
الشكل (4-3) تأثير إضافة النسب المختلفة من الكلوروفيل على مقاومة الشد



الشكل (4-4) تأثير إضافة النسب المختلفة من الكلوروفيل على معامل المرونة

4-2-3 الصلادة Hardness

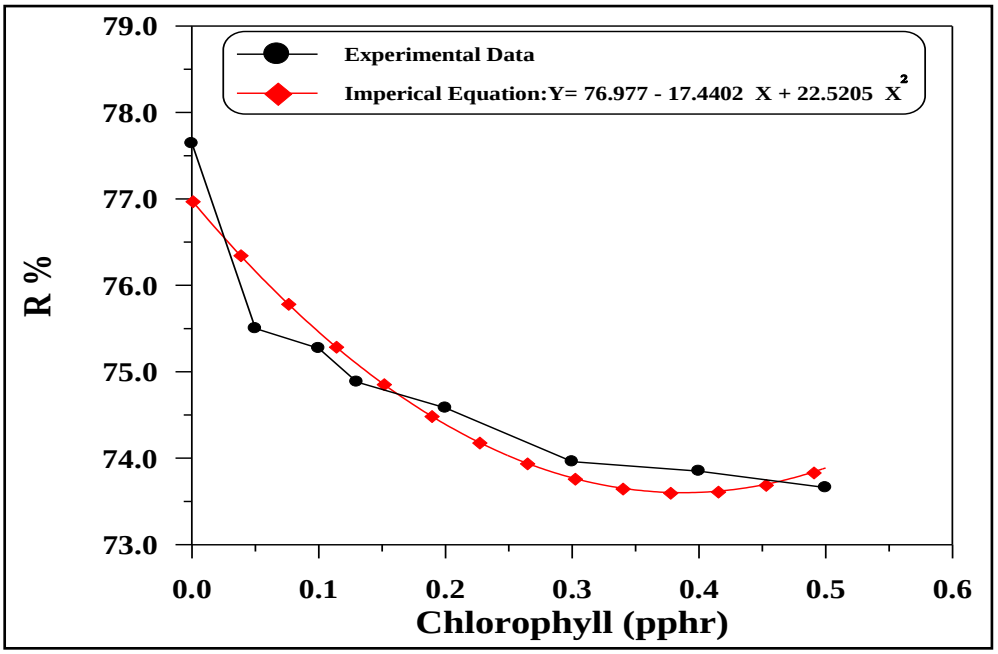
من خلال الشكل (4-5) نلاحظ انخفاض الصلادة (Hardness) مع زيادة نسبة اضافة الكلوروفيل الى العجنة المطاطية. ويعود ذلك إلى السبب نفسه المبين في اعلاه.



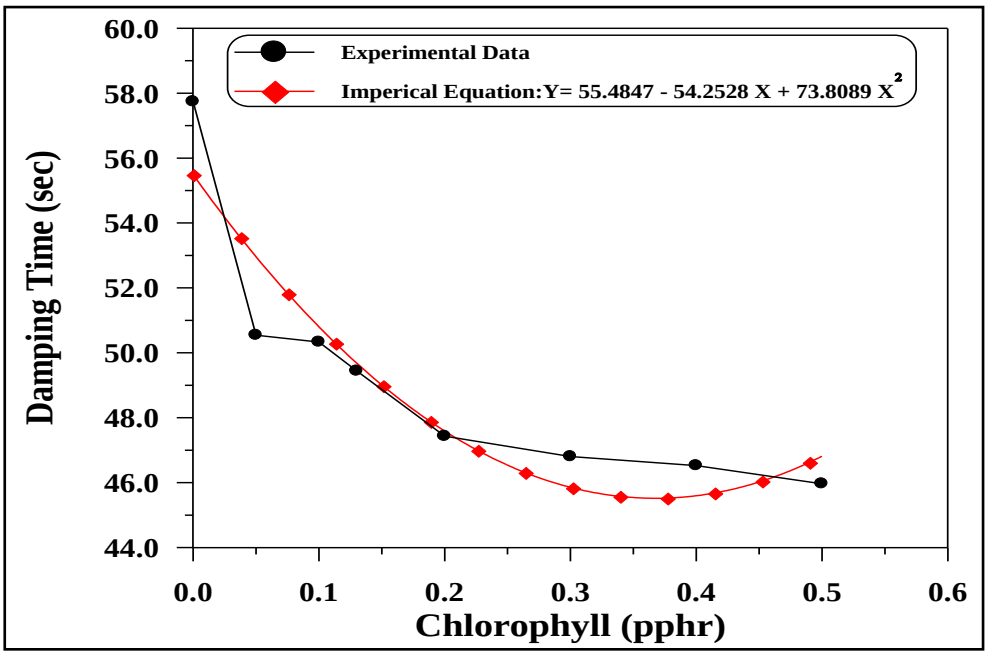
الشكل (4-5) تأثير إضافة النسب المختلفة من الكلوروفيل على الصلادة

4-2-4 الارتدادية Resilience و زمن التخميد Damping Time

من خلال الشكل (4-6) و الشكل (4-7) نلاحظ انخفاض الارتدادية (Resilience) وزمن التخميد (Damping Time) مع زيادة نسبة اضافة الكلوروفيل الى العجنة المطاطية. ويعود ذلك الى ان الكلوروفيل يعمل كملدن إذ يسهل من حركة السلاسل المطاطية ويزيد من كثافة الفراغات بين هذه السلاسل, إذ تعمل هذه الفراغات على تخميد قوة الصدم وهذا يوافق باحثون آخرون [31].



الشكل (4-6) تأثير إضافة النسب المختلفة من الكلوروفيل على الارتدادية R%



الشكل (4-7) تأثير إضافة النسب المختلفة من الكلوروفيل على زمن التخميد (sec)

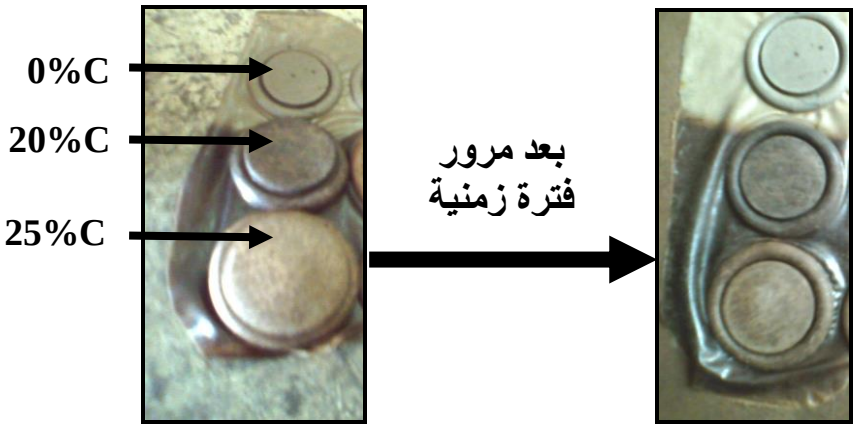
4-3 تأثير إضافة المادة النافخة A,B,C

Effect of Addition of Blowing Material A,B,C

تم اضافة المادة النافخة A,B,C الى عجنة المطاط الطبيعي بنسبة (0,3,5,7,10,15,20,25)% واختبار تأثيره على الخواص الفيزيائية والميكانيكية للمركب المطاطي الناتج .

فعند اضافة المادة النافخة A,B,C المستخلصة من مخلفات ثمرة الباميا بنسب مختلفة الى العجنة المطاطية وتعرضها الى ضغط وحرارة عاليين في اثناء كبس عينات الشد والصلادة يلاحظ حصول انتفاخ كبير بالعجنة المطاطية, وكلما زادت نسبة المادة المضافة زاد الانتفاخ, ولكن سرعان ما تعود العينة المكبوسة الى حجمها الطبيعي تقريبا في وقت قدره .min(4-1) كما هو موضح في الشكل (4-8) ويعزى ذلك الى تفكك المادة النافخة بدرجات الحرارة العالية وتحررغاز كناتج عرضي لهذا التفكك ,وبسبب الحرارة العالية يتمدد الغاز الموجود داخل الفجوات الهوائية Cells مما يؤدي الى نفخ العجنة المطاطية. وبعد ان تبرد هذه العينة بعد اخراجها من القالب تبدأ الفجوات بالانكماش نتيجة تقلص الغاز, وهذه النتائج تتوافق مع نتائج باحثون آخرون [23] عند استخدامهم مادة نافخة صناعية.

والعينة الناتجة تكون عينة مرنة اسفنجية وقد لوحظ الانتفاخ في حالة اضافة المادة C اكبر من الانتفاخ الناتج من اضافة المادة A,B .



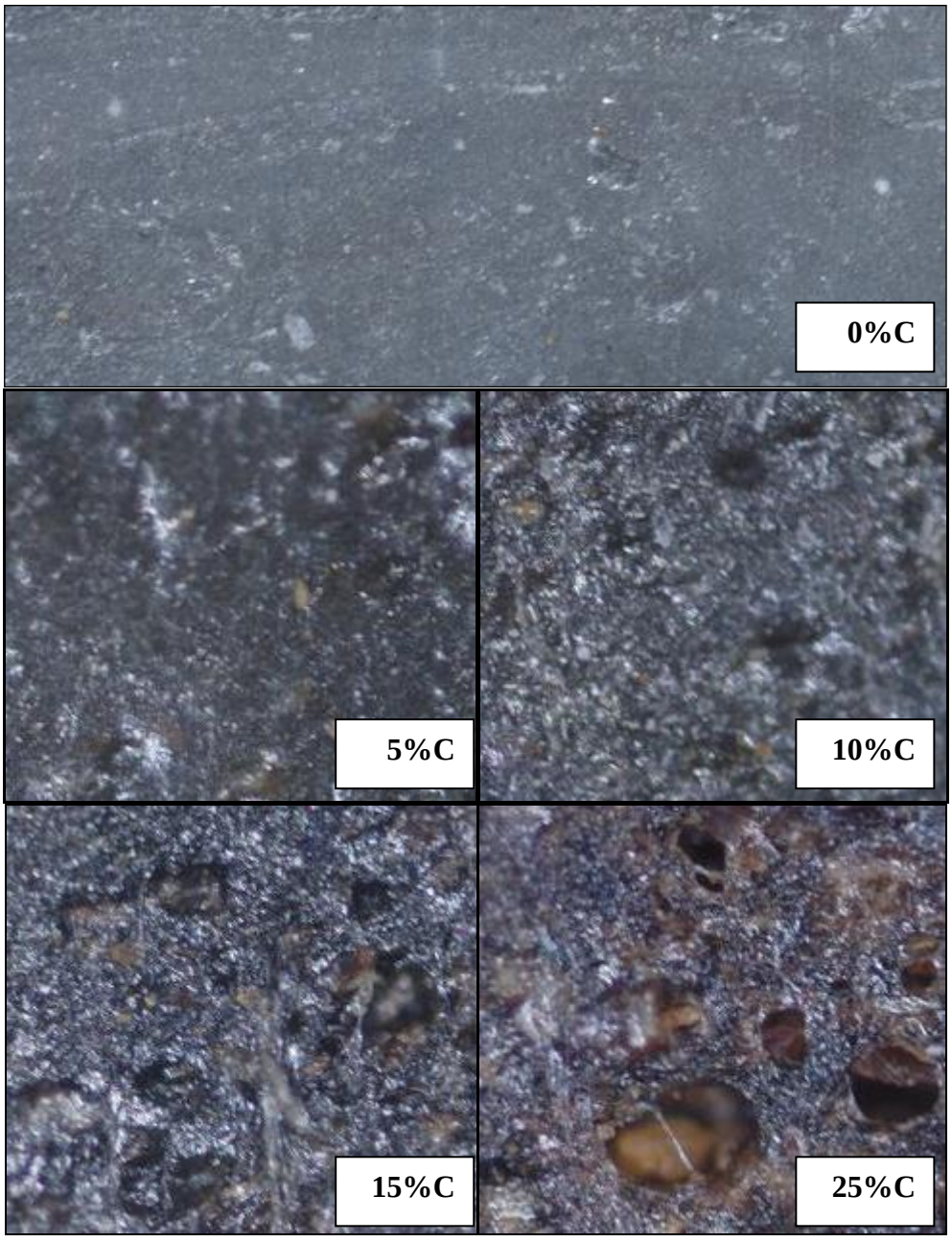
الشكل (4-8) زوال الانتفاخ بعد فترة زمنية

4-3-1 نتائج الفحص المجهري لسطح مقطع العينة

The Results of Microscopically Test for Section Surface of Specimen

تم الفحص المجهري لسطح مقطع العينات المضافة إليها المادة النافخة C بنسب (0,5,10,15,25)%) لبيان مدى تغير شكل سطح المقطع للعينات باضافة نسب مختلفة من المادة

النافخة C وكما هو مبين في الشكل (4-9). إذ نلاحظ ان العينة بنسبة (0%C) يكون سطح المقطع لها لماعاً وناعماً وذا لون واحد متجانس, في حين نلاحظ ان العينة بنسبة (5%C) يكون سطح المقطع لها خشناً ويحتوي على الفجوات كما يكون ذا لون مغايرعن العينة النقية ويحتوي على حبيبات ذات لون قريب الى اللون البني الفاتح والتي تعزى الى بقاء نسبة من المادة النافخة غيرمتحللة , ونلاحظ ان كثافة وحجم الفجوات المتكونة والحبيبات غيرألمتحللة من المادة النافخة تزداد بزيادة نسبة المادة النافخة .

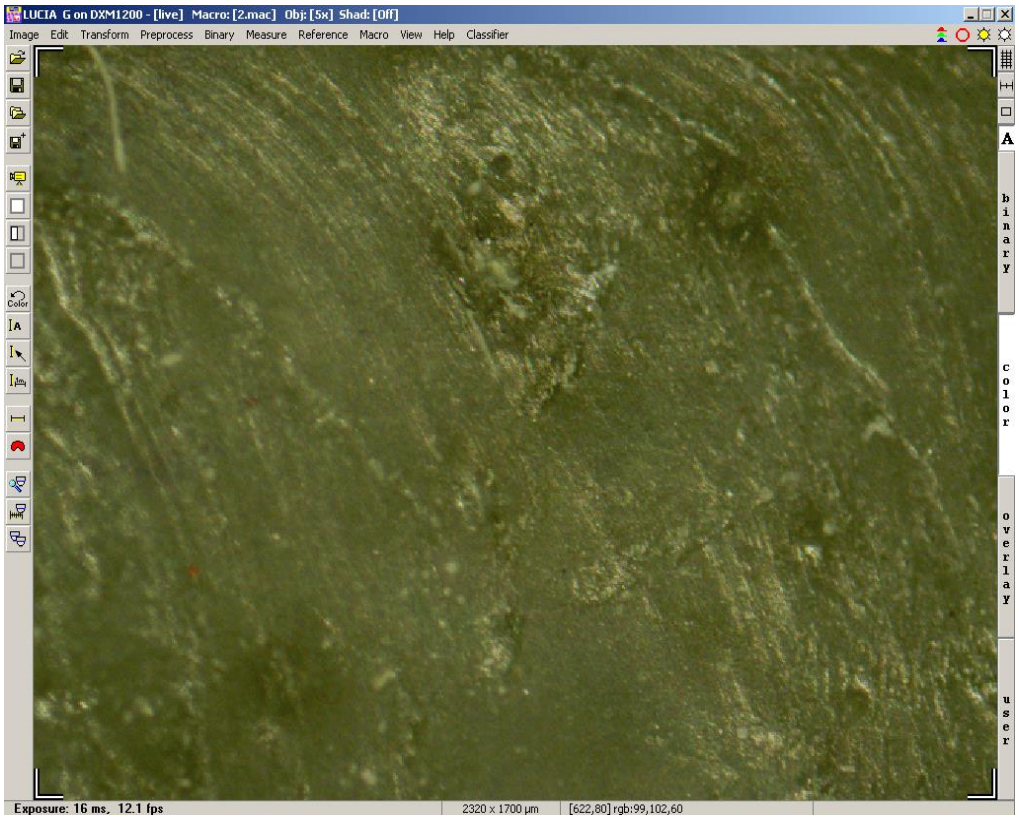


الشكل(4-9) صورة فوتوغرافية مكبرة (50x) لسطح مقطع العينات المضافة إليهاالمادة النافخة C بنسب مختلفة

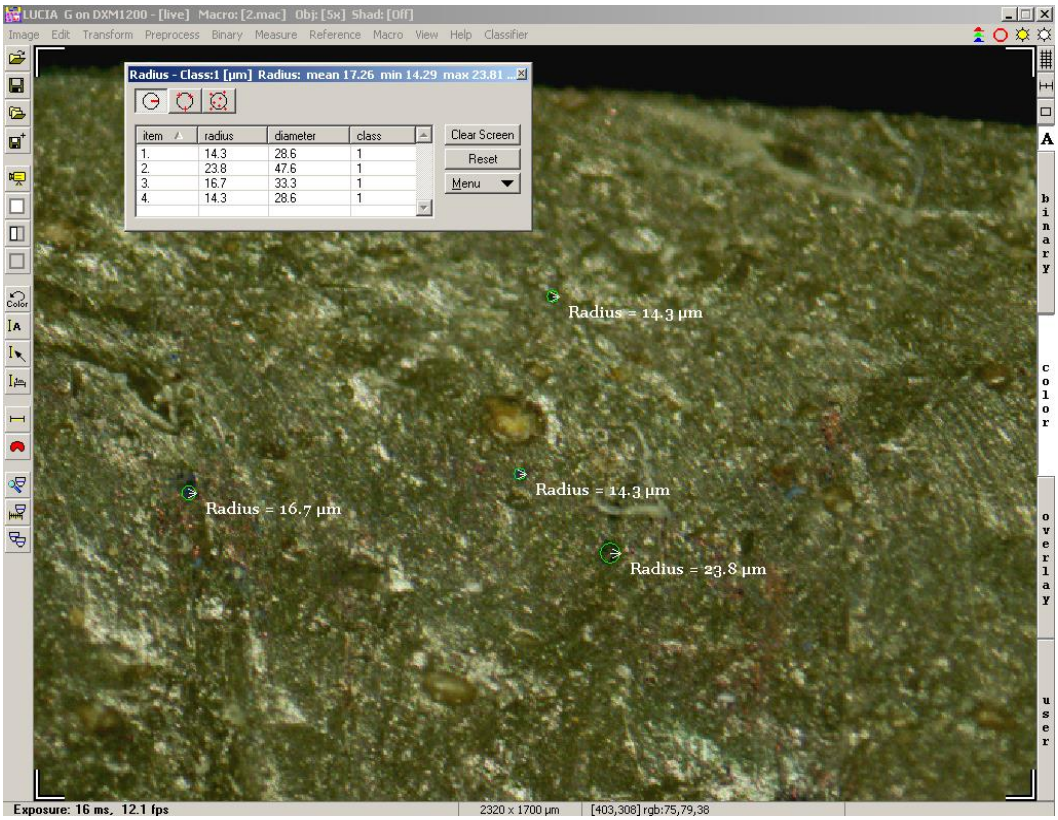
كما تم الفحص المجهري لسطح مقطع العينات المضافة إليها المادة النافخة C بنسب %(0,5,10,15,25) لحساب انصاف اقطار الفجوات المتكونة بتاثير المادة النافخة C و كما مبين من خلال الاشكال من (4-10) الى (4-14) اذ نلاحظ ان العينة غير المضافة إليها المادة النافخة C كما هو في الشكل (4-10) لاتحتوي على الفجوات. في حين نلاحظ بقية العينات المضافة إليها المادة النافخة C تحتوي على الفجوات وتزداد اقطارهذه الفجوات وكثافتها بزيادة نسبة المادة النافخة C المضافة الى العجنة وكما هو موضح في الجدول (4-1) إذ يمثل نصف القطر المبين في هذا الجدول المعدل لانصاف اقطار الفجوات الموجودة في العينة.

الجدول (4-1) يوضح تغير قطر الفجوة مع نسبة اضافة المادة النافخة C

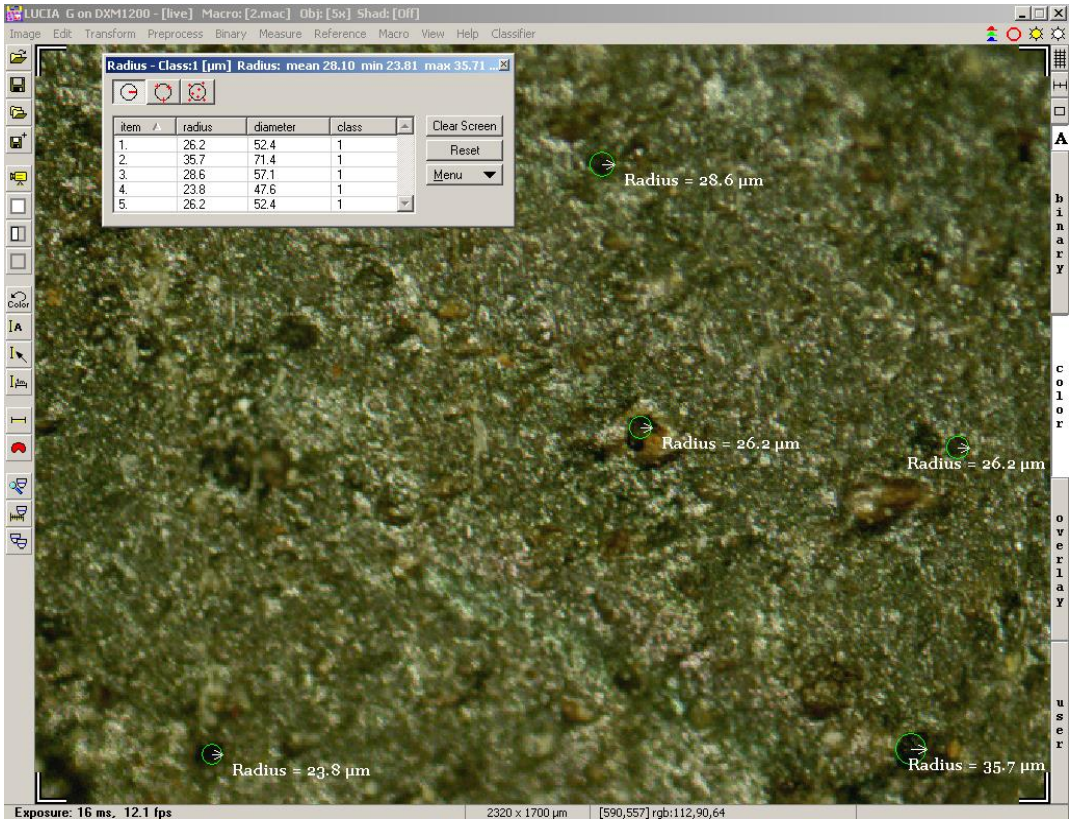
نسبة المادة النافخة Cالمضافة	نصف قطر الفجوة (µm)
0%	0
5%	17.275
10%	28.1
15%	55.22
25%	69.54



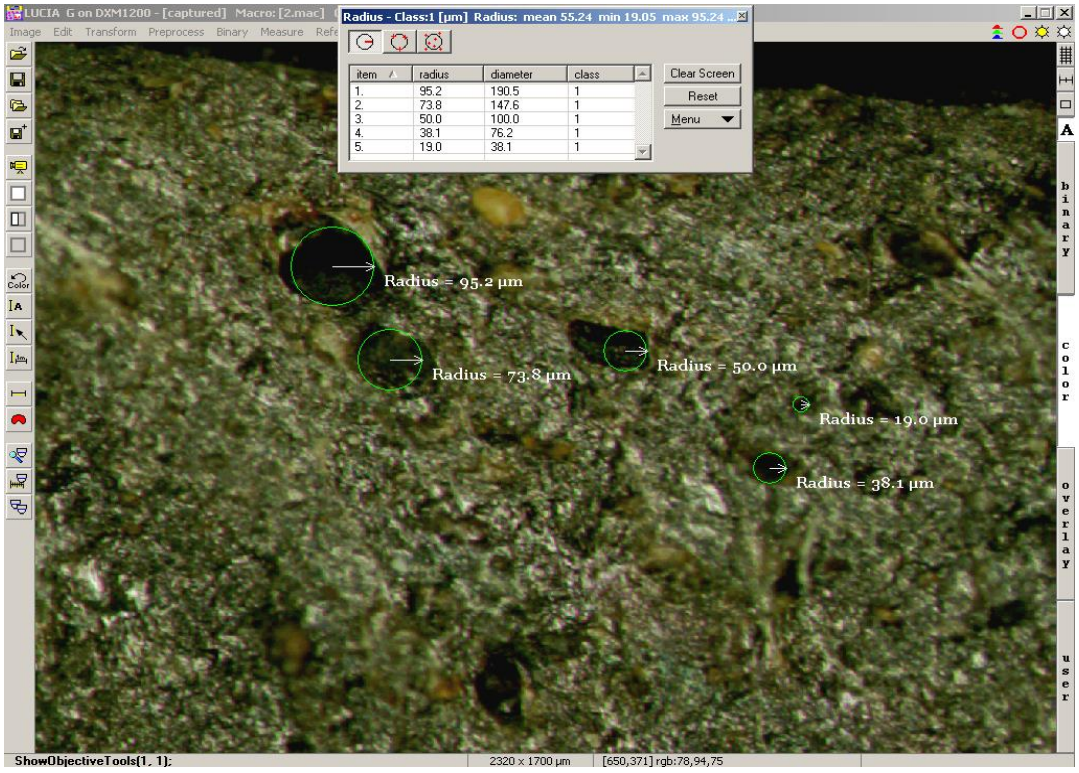
الشكل(4-10) صورة فوتوغرافية مكبرة (50x) لسطح مقطع العينة بدون اضافة



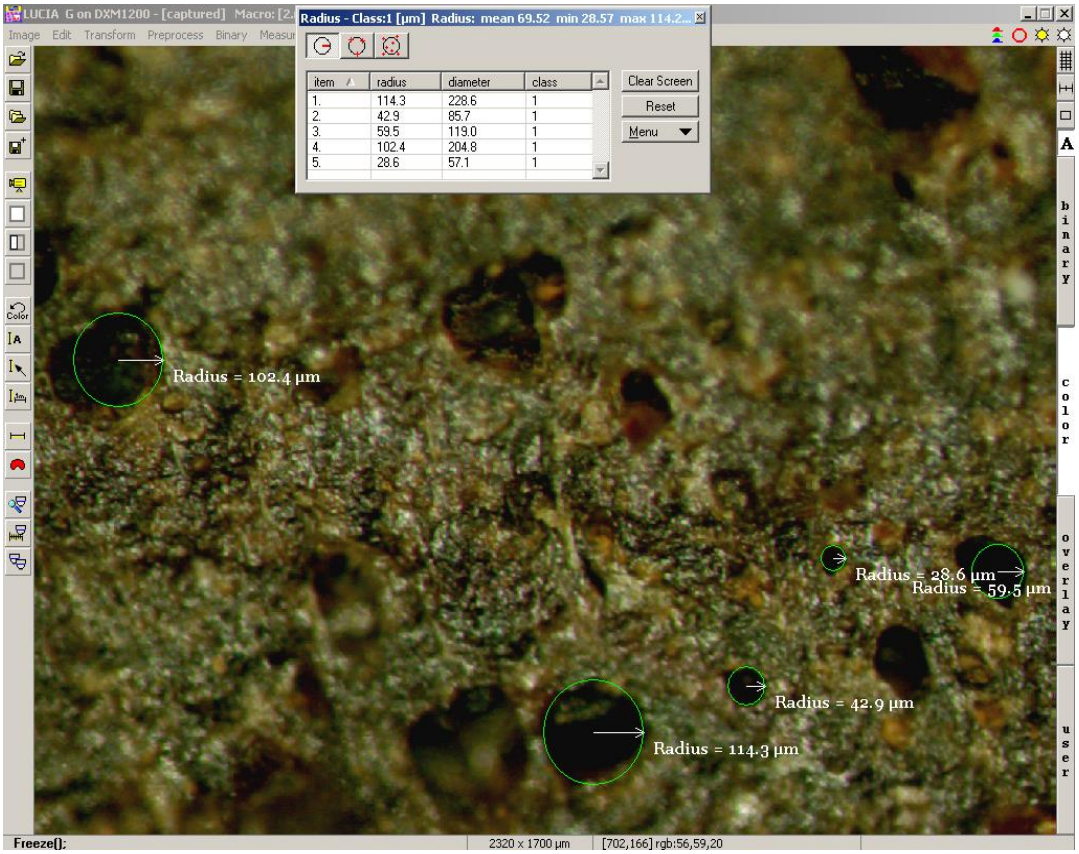
الشكل(4-11) صورة فوتوغرافية مكبرة (50x) لسطح مقطع العينة بنسبة اضافة (5%C)



الشكل(4-12) صورة فوتوغرافية مكبرة (50x) لسطح مقطع العينة بنسبة اضافة (10%C)



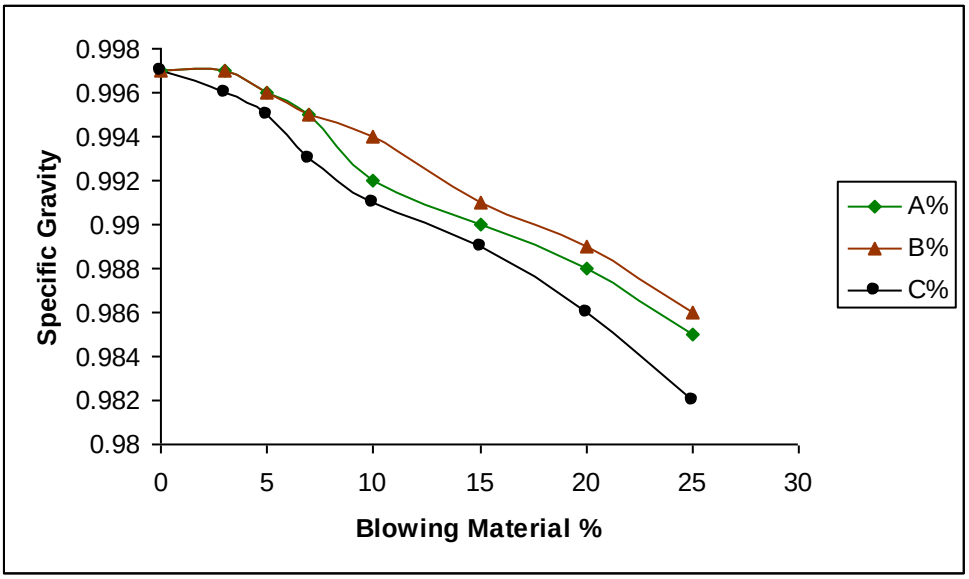
الشكل(4-13) صورة فوتوغرافية مكبرة (50x) لسطح مقطع العينة بنسبة اضافة (15%C)



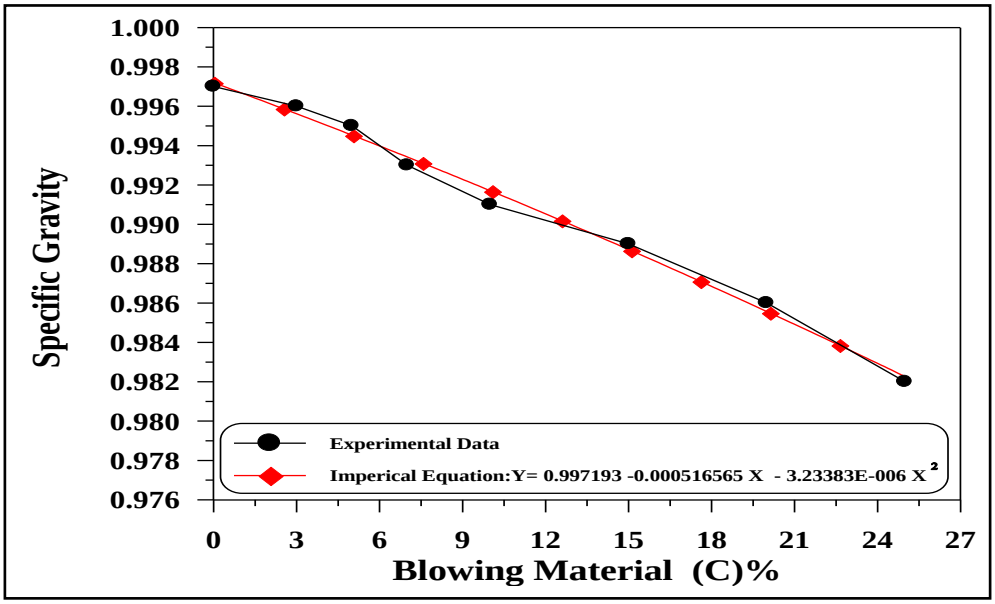
الشكل(4-14) صورة فوتوغرافية مكبرة (50x) لسطح مقطع العينة بنسبة اضافة (25%C)

4-3-2 الوزن النوعي Specific Gravity

من خلال الشكل (4-15) نلاحظ انخفاض بالوزن النوعي (Specific Gravity) مع زيادة نسبة اضافة المادة النافخة A,B,C الى العجنة المطاطية . وذلك بسبب تكون الفجوات داخل العينة المحضرة بفعل انبعاث الغازات ,فقد سببت هذه الفجوات نقصاناً بالوزن النوعي, ومقدار النقصان يزداد بزيادة نسبة اضافة المادة النافخة A,B,Cالى العجنة المطاطية إذ تكثر الفجوات بزيادة المادة النافخة التي تعمل على تحرير كمية اكبر من الغاز وبالتالي تعمل هذه الفجوات على تقليل الوزن النوعي للعينة. والشكل (4-16) يبين العلاقة التي تربط بين خاصية الوزن النوعي ونسبة اضافة المادة النافخة C رياضياً وعملياً.



الشكل (4-15) تأثير إضافة النسب المختلفة من المادة النافخة A,B,C على الوزن النوعي

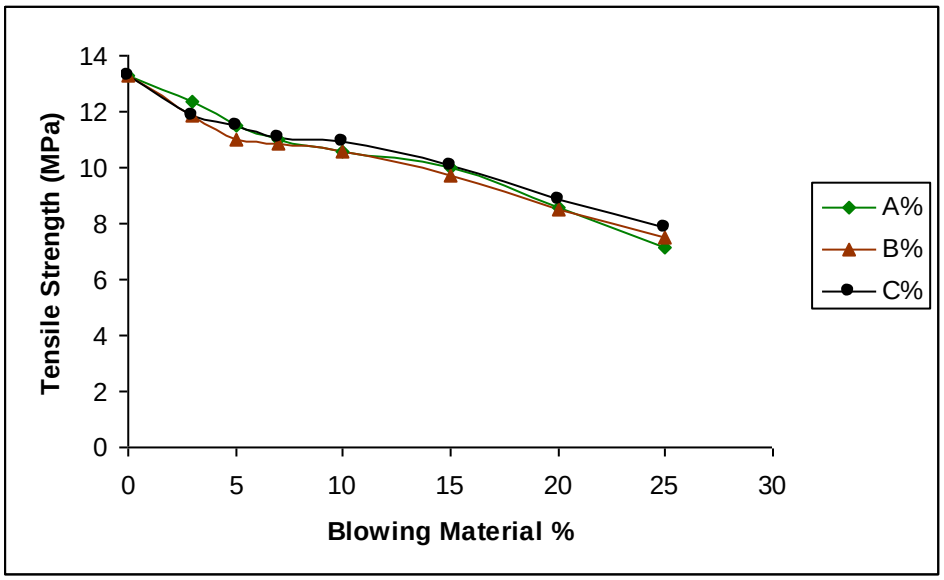


الشكل (4-16) تأثير إضافة النسب المختلفة من المادة النافخة C على الوزن النوعي

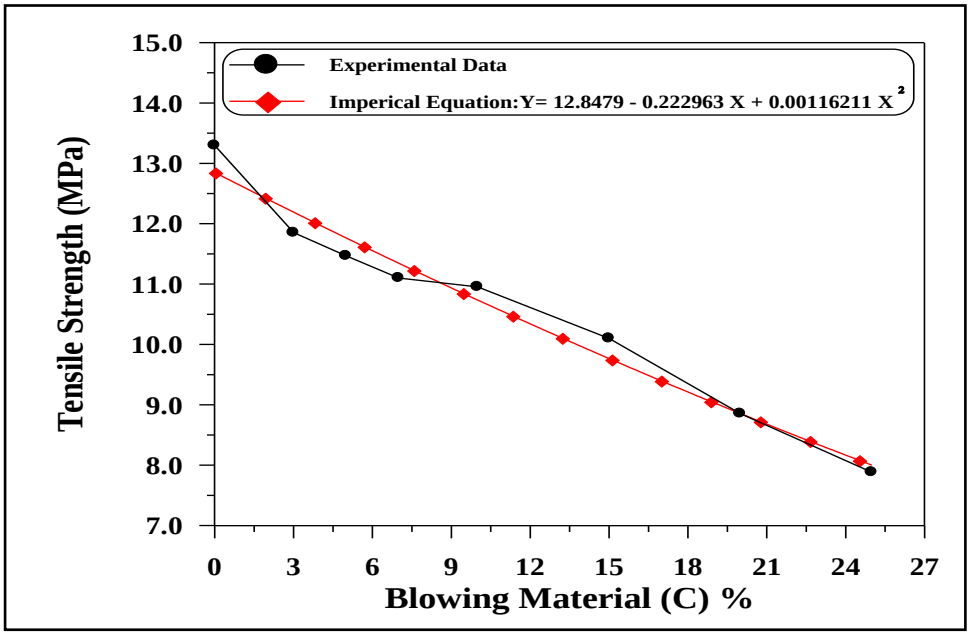
4-3-3 مقاومة الشد Tensile Strength و معامل المرونة Modulus of Elasticity

من خلال الشكل (4-17) والشكل (4-19) نلاحظ انخفاضاً بمقاومة الشد (Tensile Strength) ومعامل المرونة (Modulus of Elasticity) مع زيادة نسبة اضافة المادة النافخة A,B,C الى العجنة المطاطية. ويعود السبب الى كثرة الفجوات المتكونة مع زيادة نسبة المادة

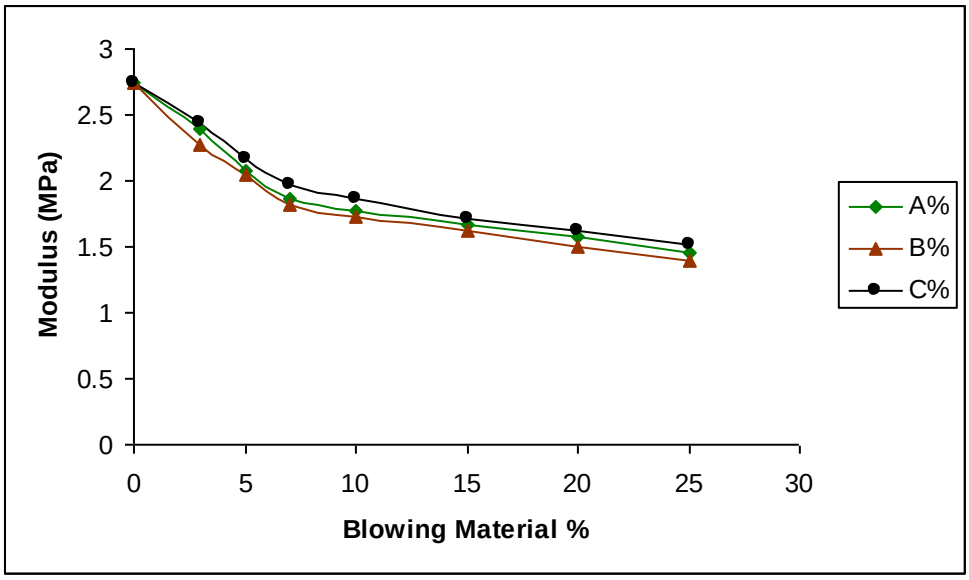
النافخة A,B.C المضافة الى العجنة المطاطية التي تسبب انبعاث غازات كانت السبب في تكوين هذه الفجوات وباحجام متباينة والتي تعد عيوباً من الناحية الميكانيكية تضعف وتخفض قيم مقاومة الشد ومعامل المرونة. كما ان الشكل (4-18) والشكل (4-20) يبينان العلاقة التي تربط بين خاصية مقاومة الشد وخاصية معامل المرونة مع نسبة اضافة المادة النافخة C رياضياً وعملياً.



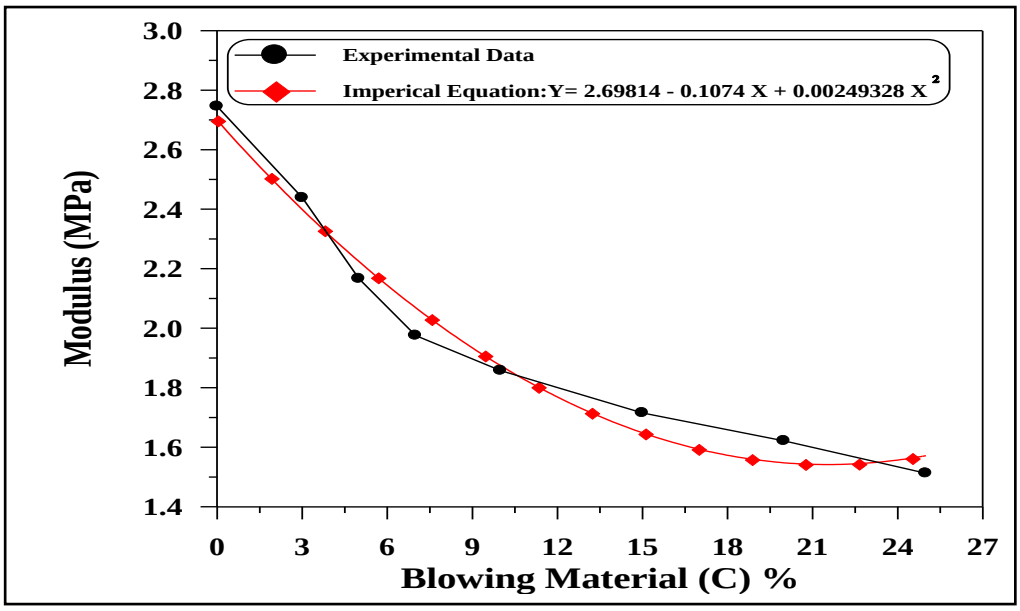
الشكل (4-17) تأثير إضافة النسب المختلفة من المادة النافخة A,B,C على مقاومة الشد



الشكل (4-18) تأثير إضافة النسب المختلفة من المادة النافخة C على مقاومة الشد



الشكل (4-19) تأثير إضافة النسب المختلفة من المادة النافخة A,B,C على معامل لمرونة

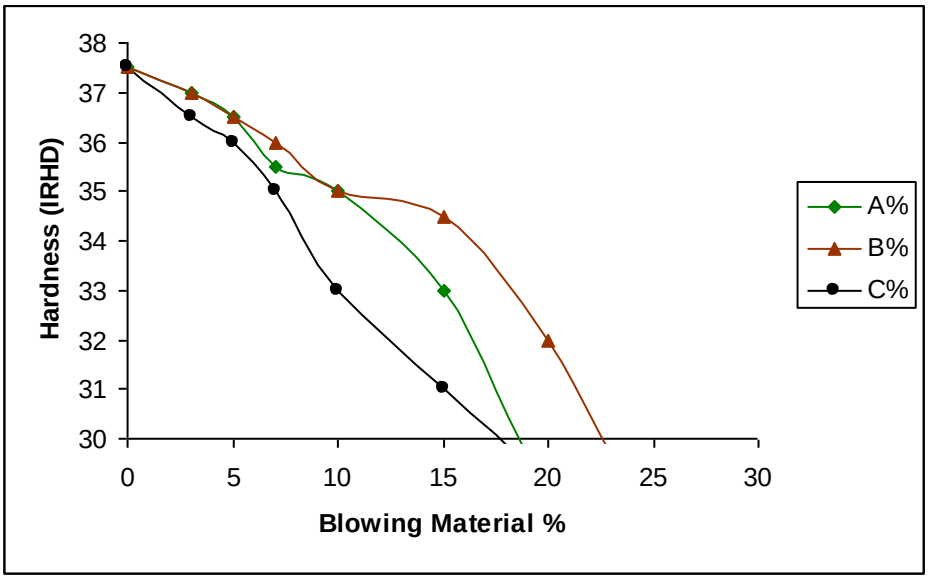


الشكل (4-20) تأثير إضافة النسب المختلفة من المادة النافخة C على معامل لمرونة

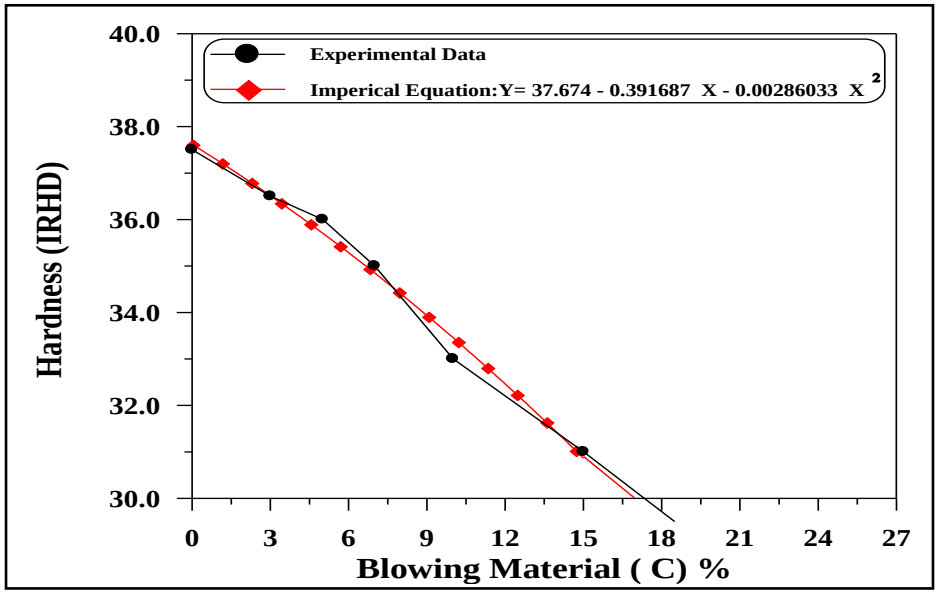
4-3-4 الصلادة Hardness

من خلال الشكل (4-21) نلاحظ انخفاضاً بالصلادة (Hardness) مع زيادة نسبة اضافة المادة النافخة A,B,C الى العجنة المطاطية. ويعود السبب الى زيادة كثافة الفجوات المتكونة بالنسبة الى المادة الاساس والتي اعطت للمطاط الخاصية الاسفنجية المرنة ولذا

انخفضت الصلادة. والشكل (4-22) يبين العلاقة التي تربط بين الصلادة ونسبة اضافة المادة النافخة C رياضياً وعملياً .



الشكل (4-21) تأثير إضافة النسب المختلفة من المادة النافخة A,B,C على الصلادة

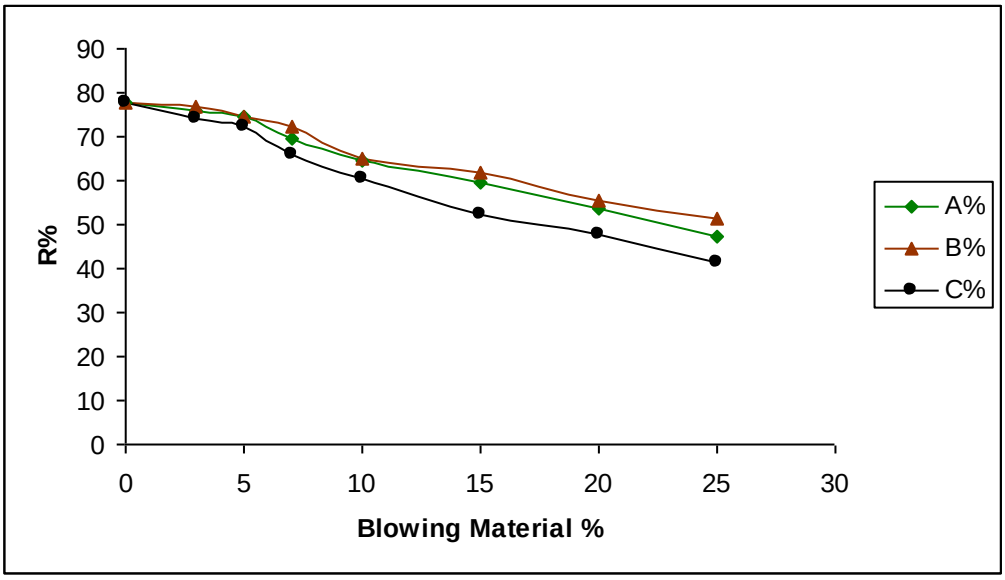


الشكل (4-22) تأثير إضافة النسب المختلفة من المادة النافخة C على الصلادة

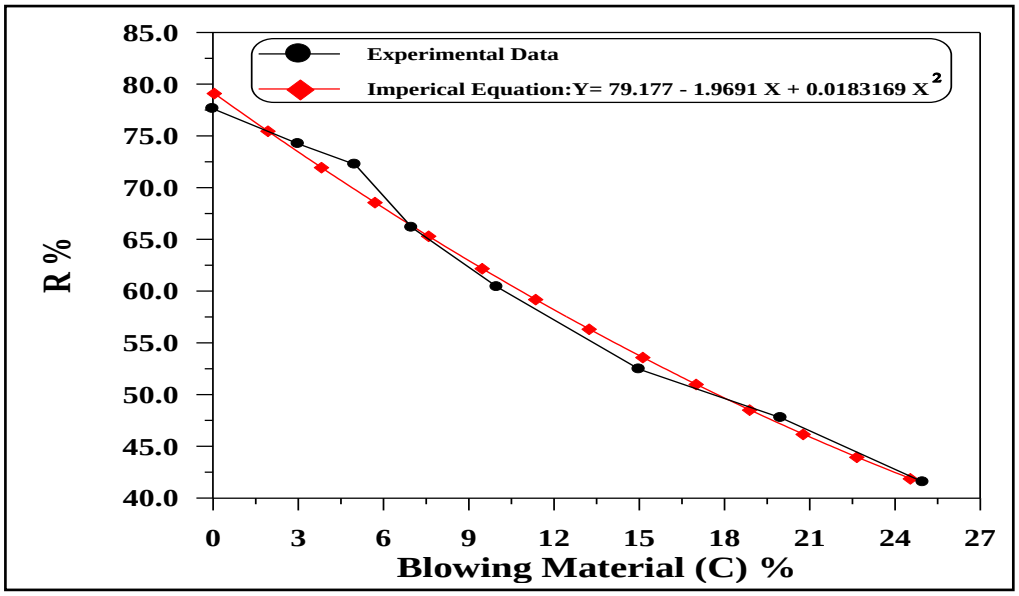
4-3-5 الارتدادية Resilience وزمن التخميد Damping Time

من خلال الشكل (4-23) و الشكل (4-25) نلاحظ انخفاض الارتدادية (Resilience) وزمن التخميد (Damping Time) مع زيادة نسبة اضافة المادة النافخة A,B,C الى العجنة المطاطية. ويعود السبب الى زيادة الفجوات المتكونة نتيجة الى زيادة نسبة اضافة المادة النافخة كما مبين اعلاه , حيث تعمل هذه الفجوات على تخميد قوة الصدم, وهذا يوافق باحثون آخرون [31].

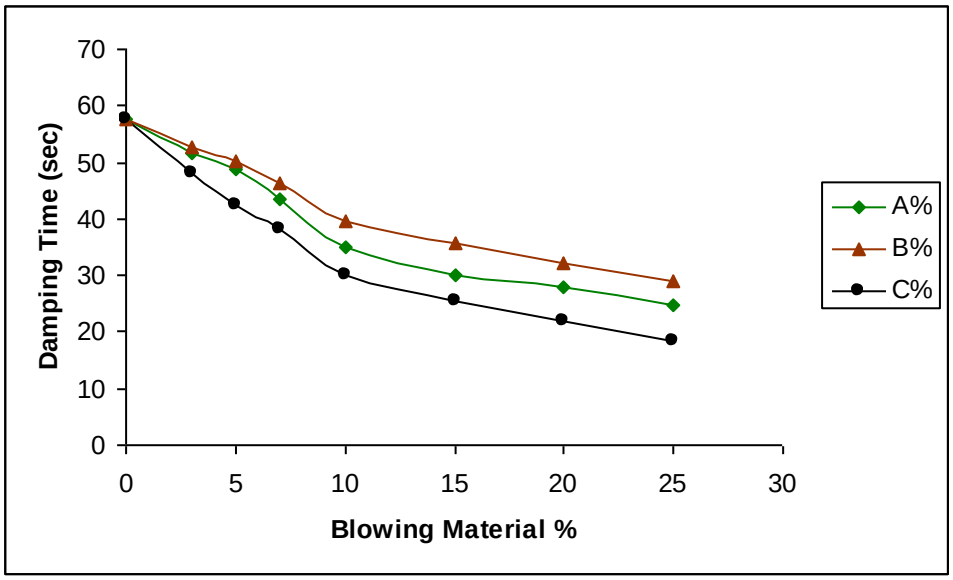
وهذه القيم اقل من قيم الارتدادية وزمن التخميد في حالة اضافة صبغة الكلوروفيل وهذا يعود إلى ان المادة A,B,C تعمل كمادة نافخة (Blowing Material) تسبب في الحصول على مطاط اسفنجي, في حين تعمل صبغة الكلوروفيل كمادة ملدنة(Plasticizer) .كما ان الشكل (4-24) والشكل (4-26) يبينان العلاقة التي تربط بين خاصية الارتدادية وخاصية زمن التخميد مع نسبة اضافة المادة النافخة C رياضياً وعملياً.



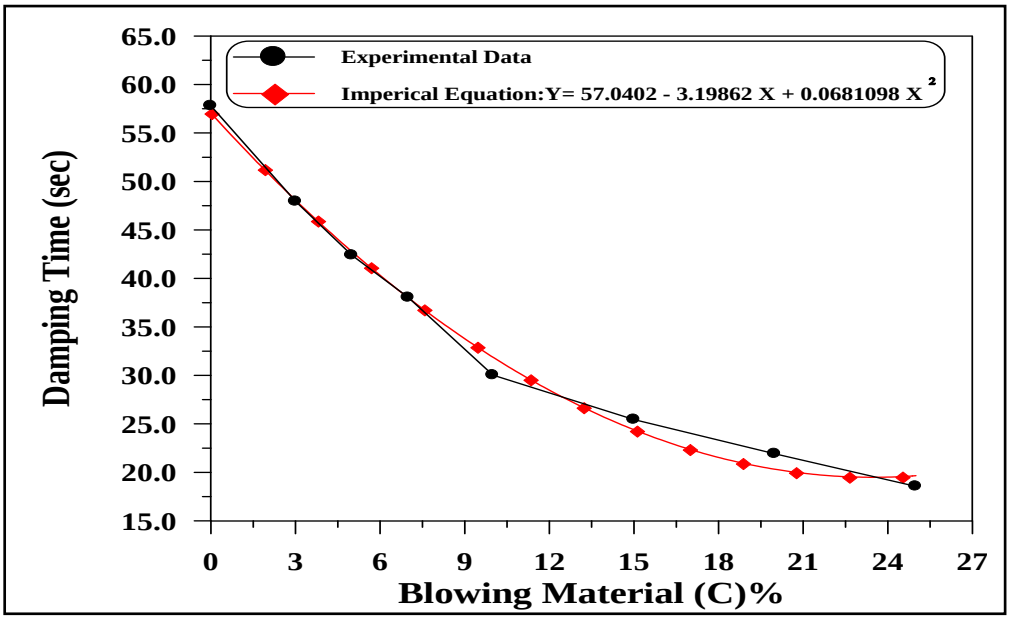
الشكل (4-23) تأثير إضافة النسب المختلفة من المادة النافخة A,B,C على الارتدادية R%



الشكل (4-24) تأثير إضافة النسب المختلفة من المادة النافخة C على الارتدادية R%



الشكل (4-25) تأثير إضافة النسب المختلفة من المادة النافخة A,B,C على زمن التخميد



الشكل (4-26) تأثير إضافة النسب المختلفة من المادة النافخة C على زمن التخميد

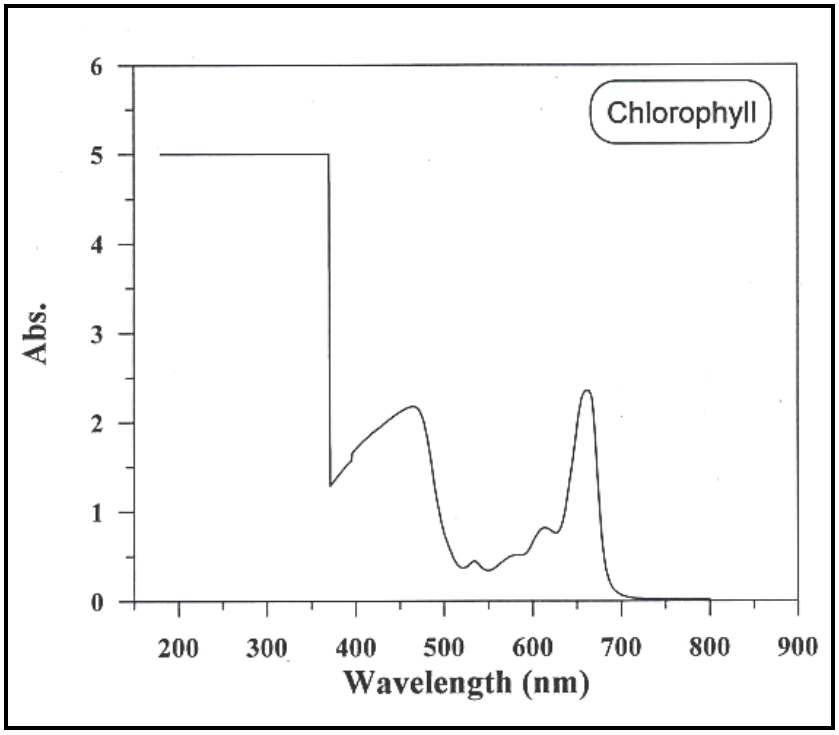
وبالتالي نحصل على مطاط اسفنجي (Sponge Rubber) مرن له القدرة على امتصاص الصدمة ويمكن توظيف هذا المطاط لاستخدامه في صناعة السطوح الرياضية .

4-4 نتائج التعرض للاشعة فوق البنفسجية (UV) : -
The Results of Exposure for UV Light

4-4-1 تأثير إضافة صبغة الكلوروفيل لمقاومة تأثير أشعة (UV)

4-4-1-1 نتائج فحص (UV- Visible Spectroscopy)

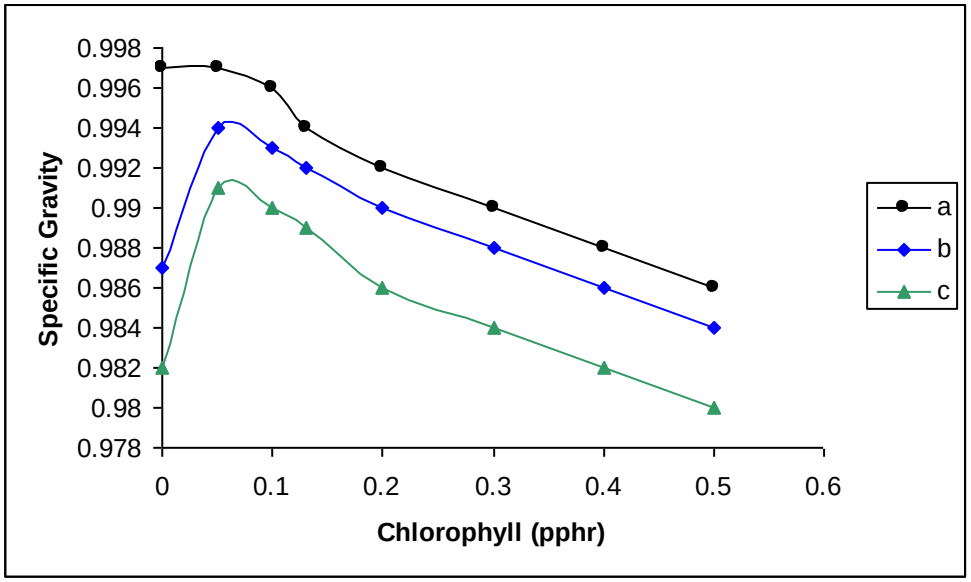
من خلال الشكل (4-27) نلاحظ ان الكلوروفيل يمتص اشعة UV في منطقة اشعة UV, كما يظهر حزمتي امتصاص في المنطقة المرئية (465 and 664)nm.



الشكل (27-4) يبين طيف امتصاص اكلوروفيل

4-4-1-2 الوزن النوعي Specific Gravity

من خلال الشكل (28-4) نلاحظ إن المنحني (b) وكذلك المنحني (c) يبين ان الوزن النوعي يقل عند التعرض لاشعة UV مقارنة بالقيمة المناظرة لها للمنحني في حالة عدم التعرض لاشعة UV (منحني a) , وذلك لأن اشعة UV تعمل على كسر بعض الاواصر وتكوين الجذور الحرة وحصول التشابكات (Cross Linking) مما يؤدي الى انكماش العينة وخلق شقوق في العينة تزداد بزيادة فترة التعرض لاشعةUV , إذ تعمل هذه الشقوق على خفض الكثافة وبالتالي يقل الوزن النوعي وكما هو الحال بالنسبة الى العينة غير المضاف اليها صبغة الكلوروفيل حيث نلاحظ حصول نقصان كبير بالوزن النوعي بعد التعرض لاشعة UV لمدة اسبوعان وأربعة أسابيع مقارنة بالعينات المضافة إليها صبغة الكلوروفيل لكون ان الكلوروفيل يمتص اشعة UV ويحولها الى طاقة حرارية غير مؤذية. وهذه النتائج تتوافق مع نتائج توصل إليها باحثون آخرون [21] . وهذه الميكانيكية تشابه ميكانيكية عملية التركيب الضوئي, إذ ان معظم جزيئات الكلوروفيل تعمل على امتصاص اشعة UV كما هو مبين في الشكل (27-4) وتحويلها الى حرارة غير مؤذية تستعمل في عملية البناء الضوئي [21,79]. وهذا يعني ان الكلوروفيل يكون له القدرة على حماية المطاط ,اي انه يعمل كمثبت (Stabilizer) ,كما ان الشكل (29-4) يبين كيف ان الوزن النوعي ينخفض مع زمن التعرض لاشعة UV.

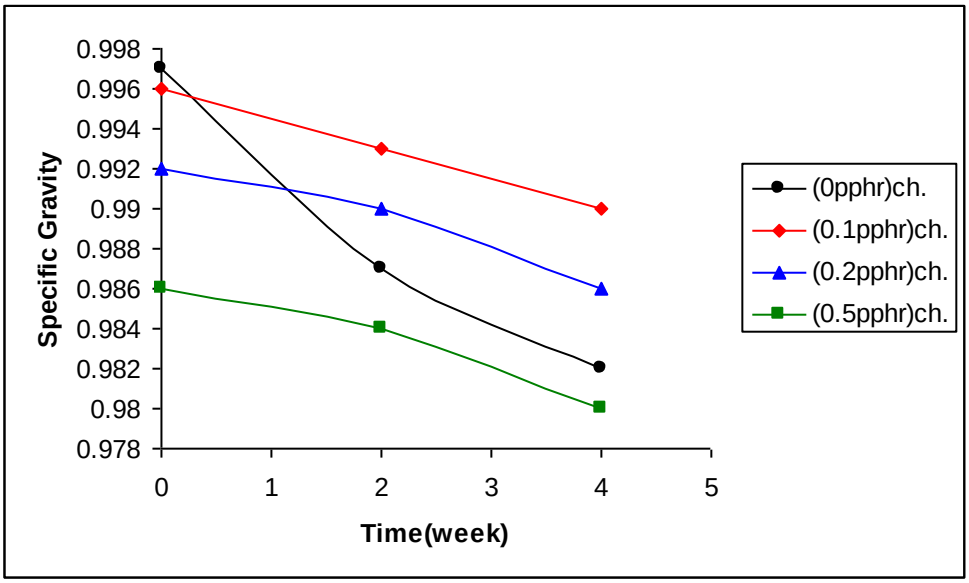


الشكل (4-28) تأثير التعرض لأشعة UV على الوزن النوعي بإضافة نسب مختلفة من الكلوروفيل

(curve- a) يمثل المنحني قبل التعرض لاشعة UV

(curve- b) يمثل المنحني بعد التعرض لاشعة UV لمدة اسبوعان

(curve- c) يمثل المنحني بعد التعرض لاشعة UV لمدة اربعة اسابيع

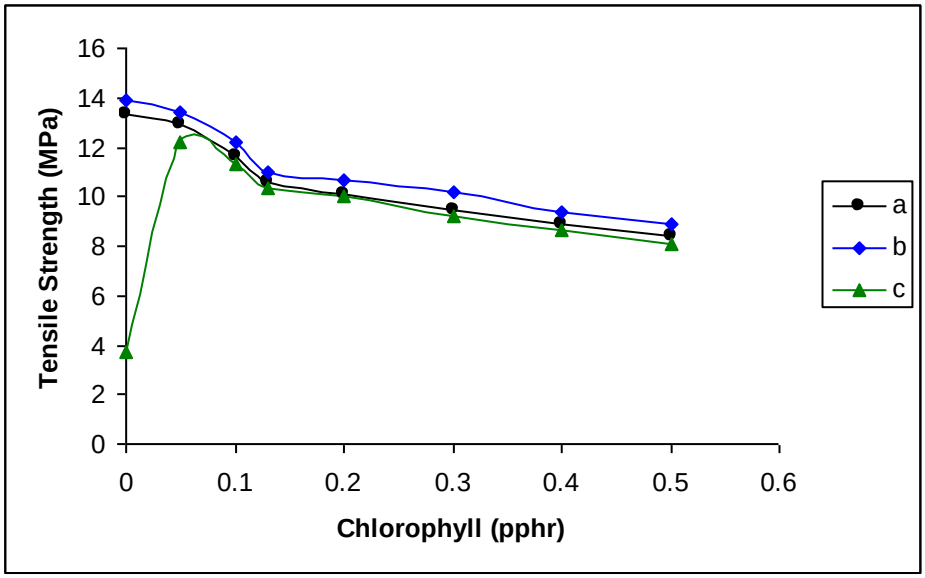


الشكل (4-29) تاثير زمن التعرض لاشعة UV على الوزن النوعي

4-4-1-3 مقاومة الشد Tensile Strength ومعامل المرونة Modulus of Elasticity

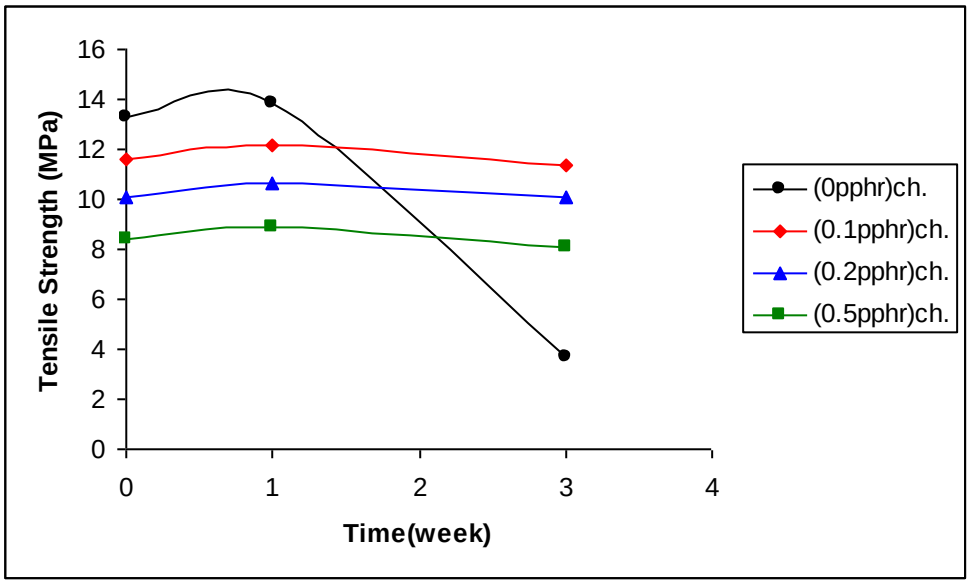
من خلال الشكل (4-30) والشكل (4-32) نلاحظ ان المنحني (b) يبين عند تعرض العينات لاشعة UV لمدة اسبوع واحد نلاحظ تحسناً طفيفاً بخاصية الشد ومعامل المرونة مقارنة بالقيمة المناظرة لها للمنحني في حالة عدم التعرض لاشعة UV (منحني a). ويعزى ذلك الى خلق جذور حرة في السلاسل المطاطية بفعل اشعة UV التي تعمل على كسر بعض الاواصرالقريبة من السطح , وتعمل هذه الجذور على تكوين التشابكات (Cross Linking) بنسبة قليلة بين السلاسل المطاطية مما سبب في تحسن مقاومة الشد ومعامل المرونة.

ولكن عند تعرض العينات لمدة اطول كما هو الحال في المنحني (c) نلاحظ حصول نقصان بمقاومة الشد ومعامل المرونة نتيجة لكثرة التشابكات التي تؤدي الى انكماش العينة وتكوين الشقوق (Crack) وتزداد هذه الشقوق مع زيادة مدة تعرضها لاشعة UV وبالتالي تنخفض مقاومة الشد ومعامل المرونة , ولكن نلاحظ ان معدل الانخفاض في مقاومة الشد ومعامل المرونة بالنسبة للعينات المضافة إليها صبغة الكلوروفيل كان طفيفاً قياساً بالعينة غير المضافة إليها صبغة الكلوروفيل وهذا يعطي نتيجة واضحة على قيام صبغة الكلوروفيل بحماية المطاط من الانحلال باشعة UV لكونها تمتص هذه الاشعة وكما هو مبين في الشكل (4-27) وهذه النتائج تتوافق مع نتائج حققها باحثون آخرون[21]. كما ان الشكل (4-31) والشكل(4-33) يبينان كيف ان مقاومة الشد ومعامل المرونة تتغير مع زمن التعرض لاشعة UV.

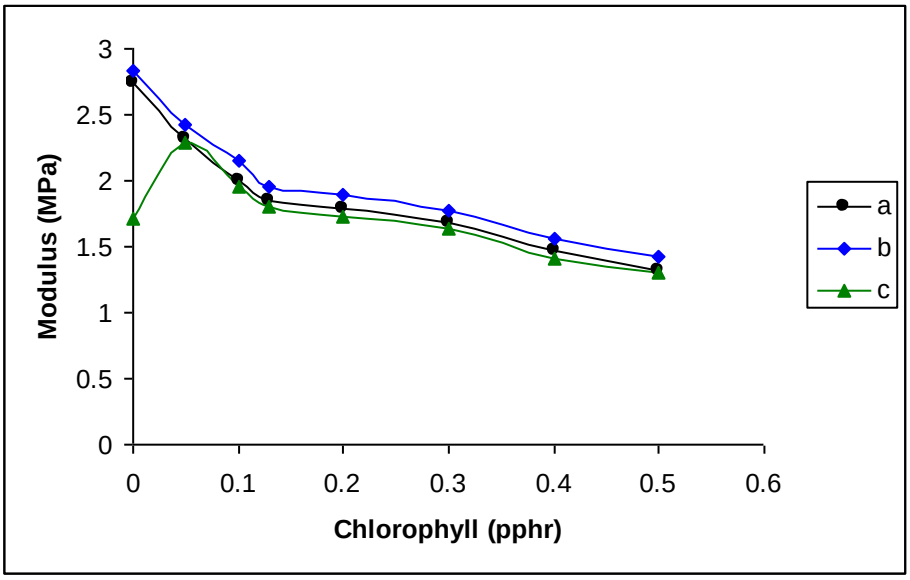


الشكل (4-30) تاثير التعرض لأشعة UV على مقاومة الشد بإضافة نسب مختلفة من الكلوروفيل
(curve- a) يمثل المنحني قبل التعرض لاشعة UV
(curve- b) يمثل المنحني بعد التعرض لاشعة UV لمدة اسبوع

(curve- c) يمثل المنحني بعد التعرض لاشعة UV لمدة ثلاثة اسابيع



الشكل (4-31) تاثير زمن التعرض لاشعة UV على مقاومة الشد

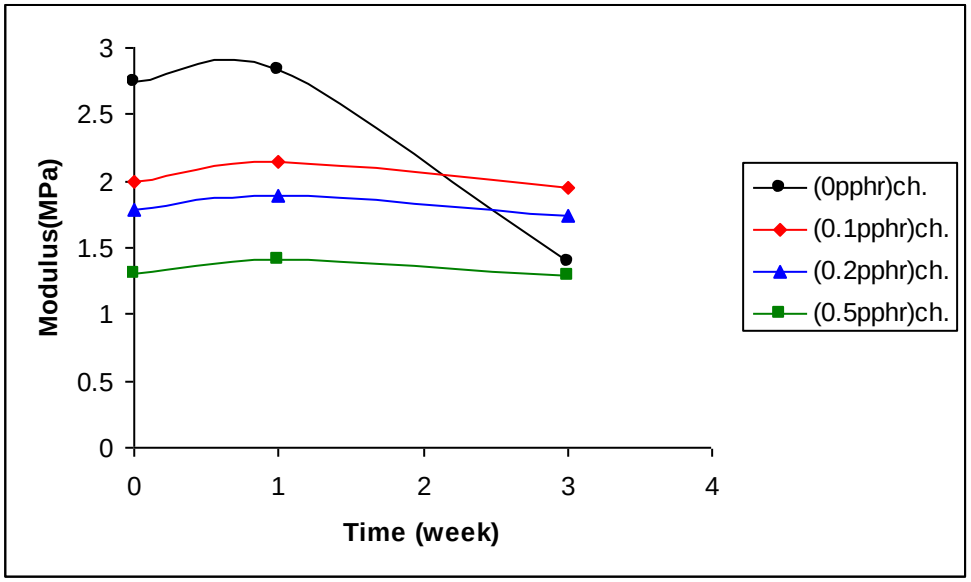


الشكل (4-32) تاثير التعرض لأشعة UV على معامل المرونة بإضافة نسب المختلفة من الكلوروفيل

(curve- a) يمثل المنحني قبل التعرض لاشعة UV

(curve- b) يمثل المنحني بعد التعرض لاشعة UV لمدة اسبوع

(curve- c) يمثل المنحني بعد التعرض لاشعة UV لمدة ثلاثة اسابيع

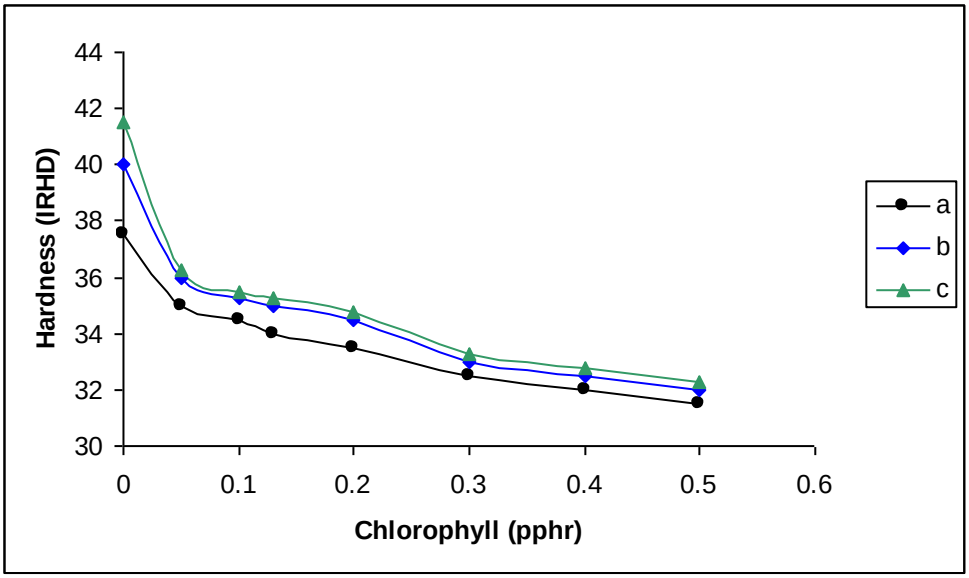


الشكل (4-33) تاثير زمن التعرض لاشعة UV على معامل المرونة

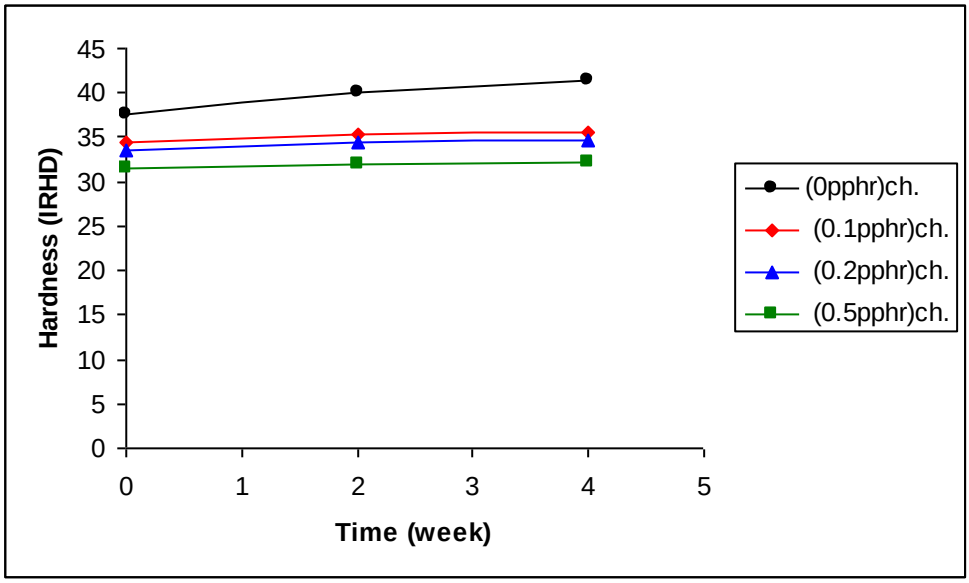
4-4-1-4 الصلادة Hardness

من خلال الشكل (4-34) نلاحظ ان المنحني (b) والمنحني (c) يبينان ان الصلادة تزداد عند التعرض لاشعة UV مقارنة بالقيمة المناظرة لها للمنحني في حالة عدم التعرض لاشعة UV (منحني a). وذلك بسبب حصول تشابكات (Cross Linking) بين السلاسل المطاطية بفعل اشعة UV كماأشير له في اعلاه, إذ ان العلاقة بين الصلادة ونسبة التشابكات هي علاقة طردية .

ولكن عند المقارنة بين العينات المضاف لها صبغة الكلوروفيل و العينة غير المضافة إليها صبغة الكلوروفيل نلاحظ حصول زيادة كبيرة بالصلادة بعد التعرض لاشعة UV للعينة غير المضاف إليها صبغة الكلوروفيل بسبب زيادة نسبة التشابكات بفعل اشعة UV وهذا يدل ايضا على قيام الكلوروفيل بعمل المثبت (Stabilizer).كما ان الشكل (4-35) يبين كيف ان صلادة تزداد مع زمن التعرض لاشعة UV.



الشكل (4-34) تأثير التعرض لأشعة UV على الصلادة بإضافة نسب مختلفة من الكلوروفيل
(curve- a) يمثل المنحني قبل التعرض لاشعة UV
(curve- b) يمثل المنحني بعد التعرض لاشعة UV لمدة اسبوعان
(curve- c) يمثل المنحني بعد التعرض لاشعة UV لمدة اربعة اسابيع

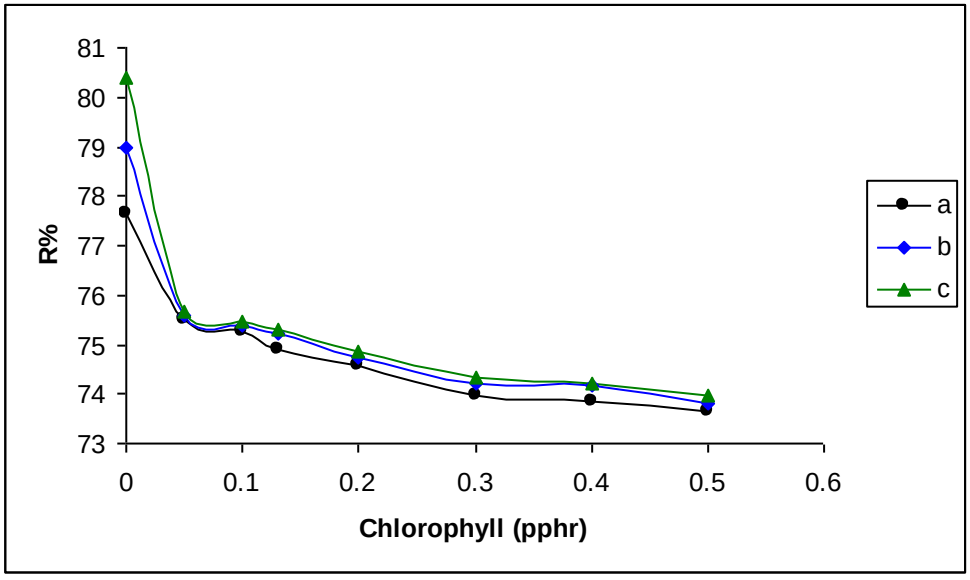


الشكل (4-35) تاثير زمن التعرض لاشعة UV على الصلادة

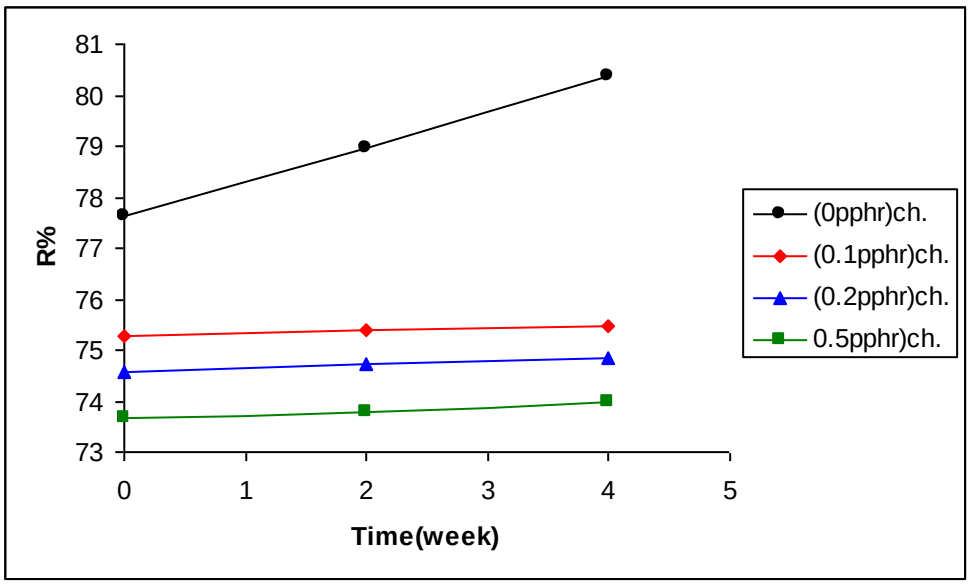
4-4-1-5 الارتدادية Resilience وزمن التخميد Damping Time

من خلال الشكل (4-36) والشكل (4-38) نلاحظ أن المنحني (b) وكذلك المنحني (c) يبينان ان الارتدادية وزمن التخميد تزداد عند التعرض لاشعة UV مقارنة بالقيمة المناظرة لها للمنحني في حالة عدم التعرض لاشعة UV (منحني a), وذلك بسبب زيادة كثافة التشابكات الحاصلة بسبب الجذور الحرة المتولدة بفعل أشعة UV , وهذه التشابكات تقيد حركة السلاسل المطاطية وبالتالي زيادة التشابكات تخفض من خواص التخميد ولذا ارتفعت الارتدادية وزمن التخميد.

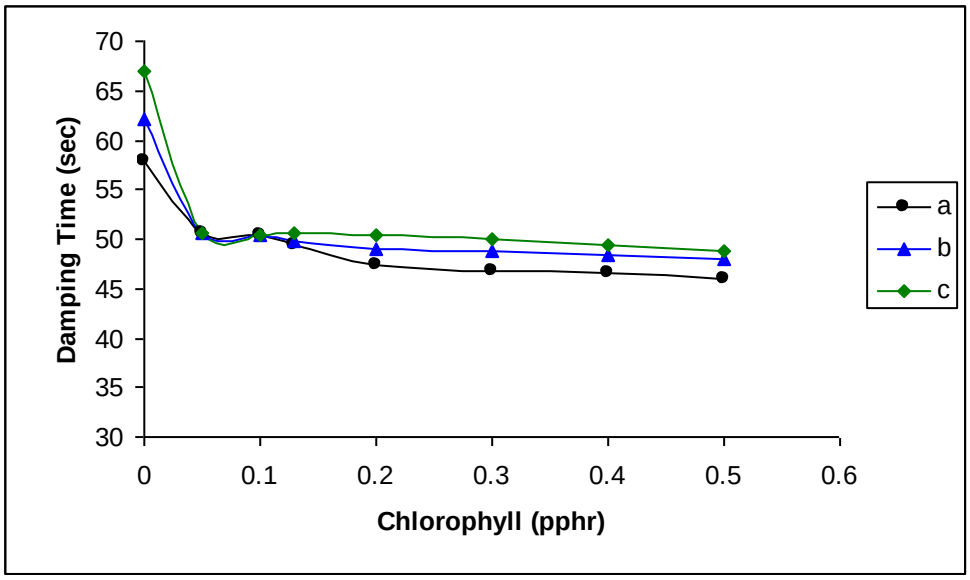
ولكن بالنسبة للعينة غيرالمضافة إليها صبغة الكلوروفيل نلاحظ حصول زيادة كبيرة بالارتدادية وزمن التخميد بعد التعرض لاشعة UV لمدة اسبوعان واربعة اسابيع مقارنة بنسبة الزيادة بالارتدادية وزمن التخميد للعينات المضافة إليها صبغة الكلوروفيل لأن الكلوروفيل يمتص اشعة UV ويحولها الى طاقة حرارية غير مؤذية اي يعمل كمثبت (Stabilizer). كما ان الشكل (4-37) والشكل (4-39) يبينان كيف ان الارتدادية وزمن التخميد يزدادان مع زمن التعرض لاشعة UV.



الشكل (4-36) تأثير التعرض لأشعة UV على الارتدادية بإضافة نسب مختلفة من الكلوروفيل
(curve- a) يمثل المنحني قبل التعرض لاشعة UV
(curve- b) يمثل المنحني بعد التعرض لاشعة UV لمدة اسبوعان
(curve- c) يمثل المنحني بعد التعرض لاشعة UV لمدة اربعة اسابيع



الشكل (4-37) تاثير زمن التعرض لاشعة UV على الارتدادية

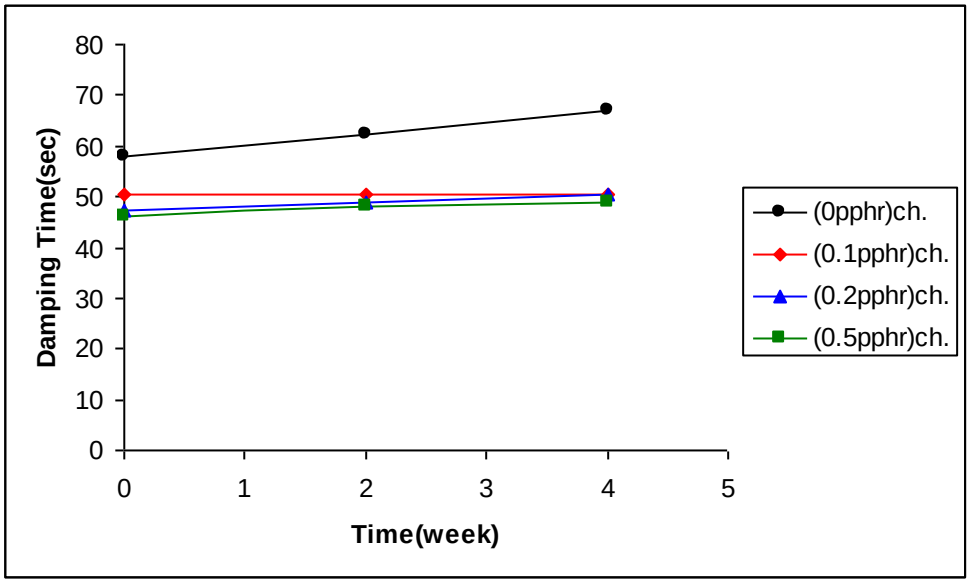


الشكل (4-38) تأثير التعرض لأشعة UV على زمن التخميد بإضافة نسب مختلفة من الكلوروفيل

(curve- a) يمثل المنحني قبل التعرض لاشعة UV

(curve- b) يمثل المنحني بعد التعرض لاشعة UV لمدة اسبوعان

(curve- c) يمثل المنحني بعد التعرض لاشعة UV لمدة اربعة اسابيع



الشكل (4-39) تاثير زمن التعرض لاشعة UV على زمن التخميد

من خلال الاشكال (4-2) – (4-7) والاشكال (4-28) – (4-39) نلاحظ ان افضل النسب الكلوروفيل التي تعمل موازنة بين الخواص الفيزيائية والميكانيكية ومدى ملائمة هذه الخواص لمتطلبات السطوح الرياضية تتراوح pphr(0.2-0.05).

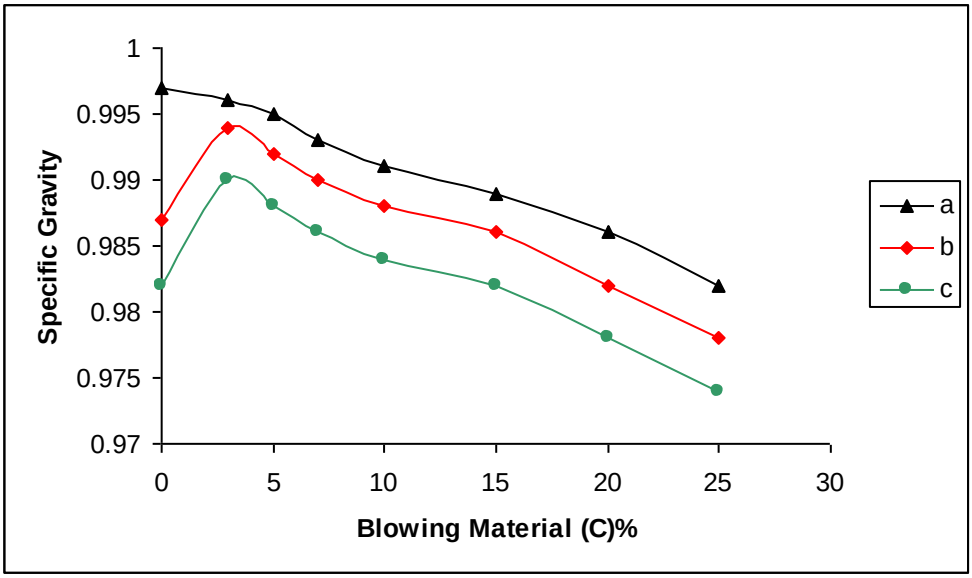
4-4-2 تأثير إضافة المادة النافخة C لمقاومة تأثير أشعة (UV):

نلاحظ من خلال الأشكال (4-15) - (4-26) ان المادة النافخة A,B,C لها تاثير متقارب على الخواص الفيزيائية والميكانيكية عند المقارنة بينها ولكن نلاحظ ان المادة النافخة C تكون ذات تاثير افضل على الخواص الفيزيائية والميكانيكية لتعطي عجنة مطاطية اكثر ملائمة للسطوح الرياضية (Tartan) مقارنة بالعجنة المطاطية المضافة إليها المادة A,B .لذا تم دراسة تاثير اشعةUV على خواص العجنة المطاطية المضافة إليها المادة النافخة C .

4-4-2-1 الوزن النوعي Specific Gravity

من خلال الشكل (4-40) نلاحظ أن المنحني (b) والمنحني (c) يبينان إن الوزن النوعي يقل عند التعرض لأشعة UV لمدة اسبوعان و لمدة أربعة أسابيع مقارنة بالقيمة المناظرة لها للمنحني في حالة عدم التعرض لأشعة UV (منحني a), وذلك بسبب إن أشعة UV تعمل على كسر بعض الأواصر وتكوين الجذور الحرة وحصول التشابكات (Cross Linking) مما تؤدي إلى انكماش العينة وإحداث شقوق في العينة تزداد بزيادة فترة التعرض لأشعة UV , إذ تعمل هذه الشقوق على خفض الكثافة وبالتالي سيقل الوزن النوعي وكما هو الحال بالنسبة إلى العينة

الغير مضاف لها المادة النافخة C إذ نلاحظ حصول نقصان كبير بالوزن النوعي بعد التعرض لأشعة UV لمدة اسبوعان وأربعة أسابيع مقارنة بالعينات المضافة إليها المادة النافخة Cلأن الكلوروفيل الموجود ضمن المادة النافخة C يمتص أشعة UV ويحولها إلى طاقة حرارية غير مؤذية. وهذه النتائج تتوافق مع نتائج باحثون آخرون [21,79] . بالإضافة إلى دور مركبات الفينول (الكيورستينQuercetin وحامض الفريوليك Ferulic Acid) الموجودة ضمن المادة النافخة C , وهي عبارة عن مواد مانعة للأكسدة (Antioxidant) تعمل على حماية المطاط من أشعة UV [73,74] .والشكل (4-41) يبين كيف ان الوزن النوعي ينخفض مع زمن التعرض لاشعة UV.

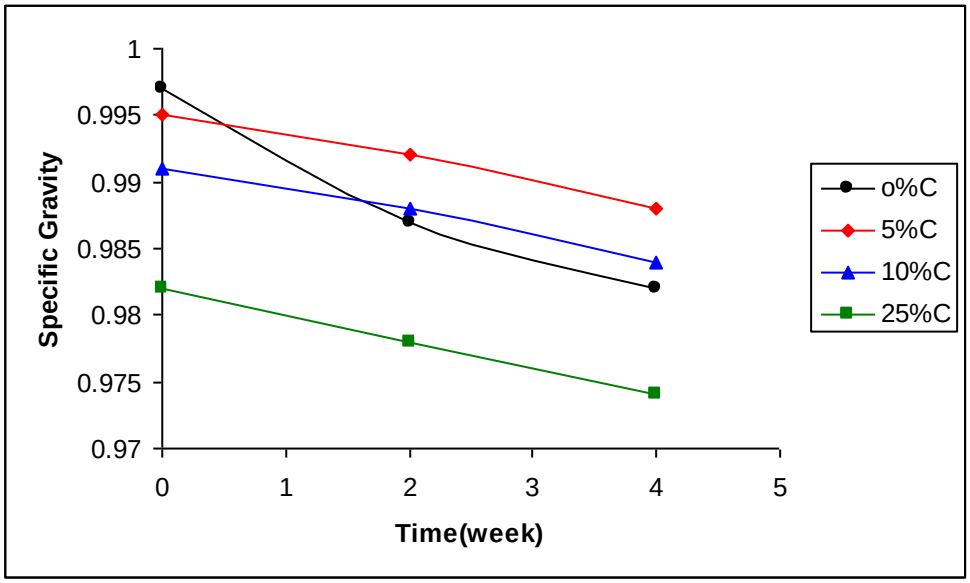


الشكل (4-40) تأثير التعرض لأشعة UV على الوزن النوعي بإضافة نسب مختلفة من المادة النافخة C

(curve- a) يمثل المنحني قبل التعرض لأشعة UV

(curve- b) يمثل المنحني بعد التعرض لأشعة UV لمدة اسبوعان

(curve- c) يمثل المنحني بعد التعرض لأشعة UV لمدة أربعة أسابيع

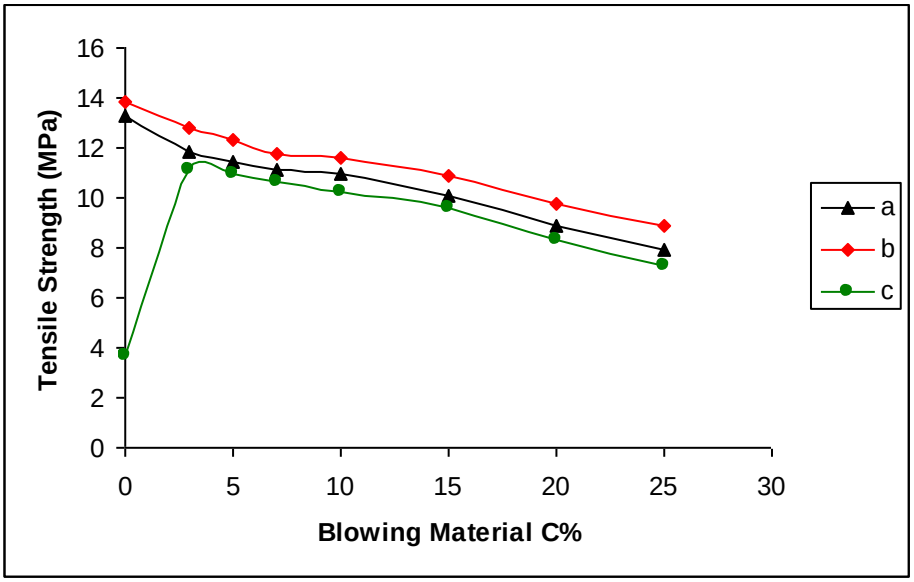


الشكل (4-41) تاثير زمن التعرض لاشعة UV على الوزن النوعي

4-4-2-2 مقاومة الشد Tensile Strength ومعامل المرونة Modulus of Elasticity

من خلال الشكل (4-42) والشكل (4-44) نلاحظ إن المنحني (b) يبين عند تعرض العينات لأشعة UV لمدة أسبوع واحد نلاحظ تحسن طفيف بخاصية الشد ومعامل المرونة مقارنة بالقيمة المناظرة لها للمنحني في حالة عدم التعرض لأشعة UV (منحني a). ويعزى ذلك إلى خلق جذور حرة في السلاسل المطاطية بفعل أشعة UV التي تعمل على كسر بعض الأواصر القريبة من السطح , وتعمل هذه الجذور على تكوين التشابكات (Cross Linking) بنسبة قليلة بين السلاسل المطاطية مما سبب في تحسن مقاومة الشد ومعامل المرونة.

ولكن عند تعرض العينات لمدة أطول كما هو الحال في المنحني (c) نلاحظ حصول نقصان بمقاومة الشد ومعامل المرونة نتيجة لكثرة التشابكات التي تؤدي إلى انكماش العينة وتكوين الشقوق (Crack), وتزداد هذه الشقوق مع زيادة مدة تعرضها لأشعة UV وبالتالي تنخفض مقاومة الشد ومعامل المرونة , ولكن نلاحظ إن معدل الانخفاض في مقاومة الشد ومعامل المرونة بالنسبة للعينات المضافة إليها المادة النافخة C كان طفيفاً قياساً بالعينة غير المضافة إليها المادة النافخة C وهذا يعطي نتيجة واضحة على قيام صبغة الكلوروفيل الموجودة ضمن المادة النافخة C بحماية المطاط من الانحلال بأشعة UV وهده النتائج تتوافق مع نتائج باحثون آخريون [21] . بالإضافة إلى دور مركبات الفينول (الكيورستينQuercetin وحامض الفريوليك Ferulic Acid). كما ان الشكل (4-43) والشكل(4-45) يبينان كيف ان مقاومة الشد ومعامل المرونة يتغيران مع زمن التعرض لاشعة UV.

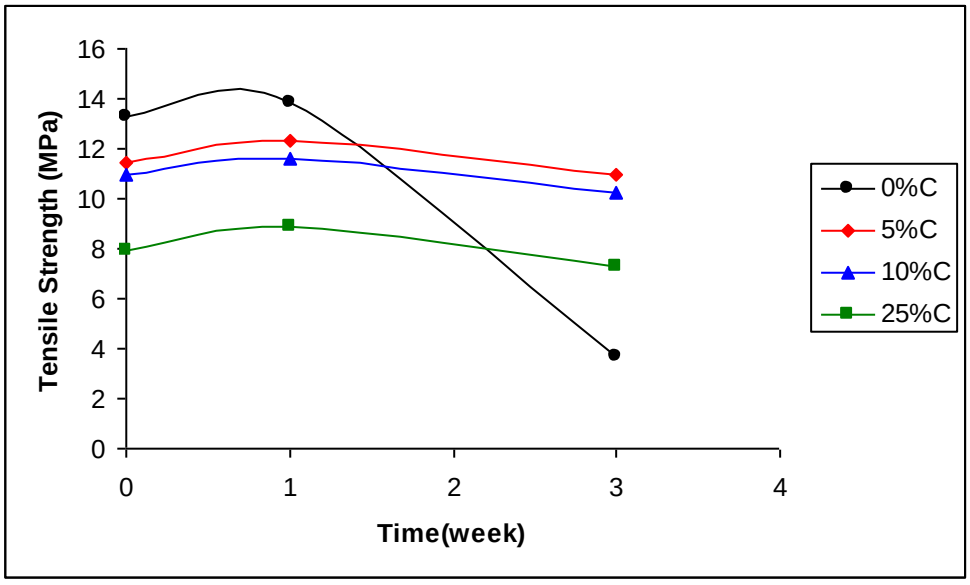


الشكل (4-42) تأثير التعرض لأشعة UV على مقاومة الشد بإضافة نسب مختلفة من المادة النافخة C

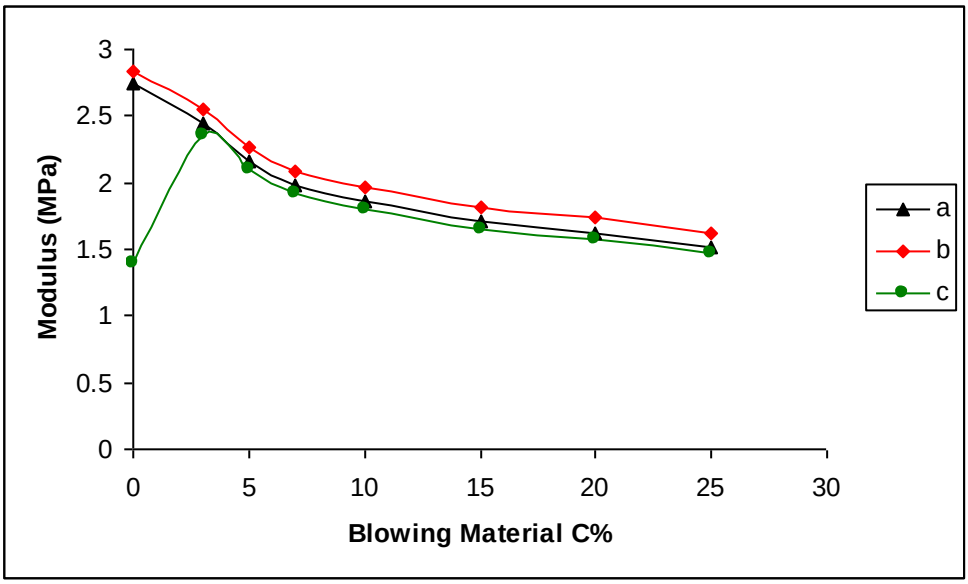
(curve- a) يمثل المنحني قبل التعرض لأشعة UV

(curve- b) يمثل المنحني بعد التعرض لأشعة UV لمدة أسبوع

(curve- c) يمثل المنحني بعد التعرض لأشعة UV لمدة ثلاثة أسابيع



الشكل (4-43) تاثير زمن التعرض لاشعة UV على مقاومة الشد

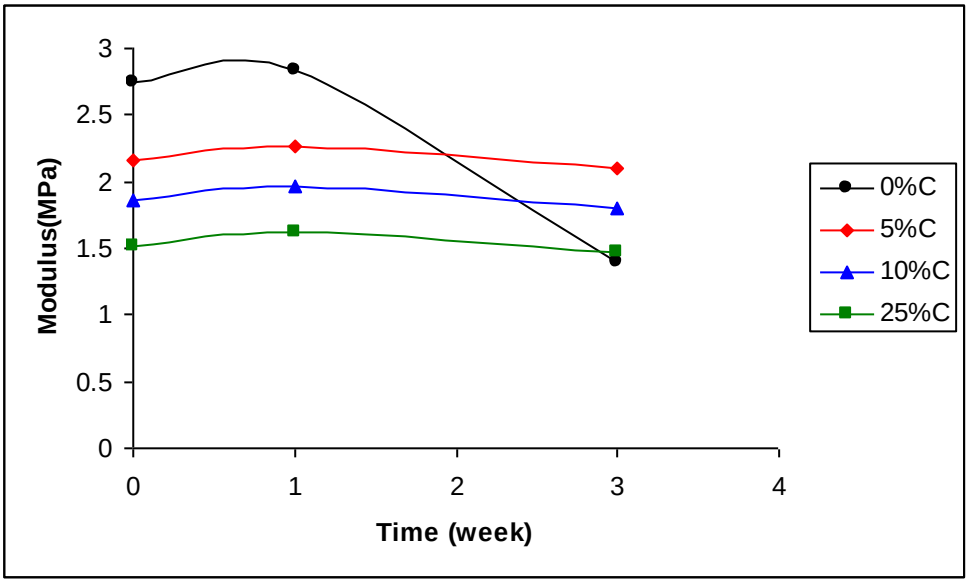


الشكل (4-44) تأثير التعرض لأشعة UV على معامل المرونة بإضافة نسب مختلفة من المادة النافخة C

(curve- a) يمثل المنحني قبل التعرض لأشعة UV

(curve- b) يمثل المنحني بعد التعرض لأشعة UV لمدة أسبوع

(curve- c) يمثل المنحني بعد التعرض لأشعة UV لمدة ثلاثة أسابيع

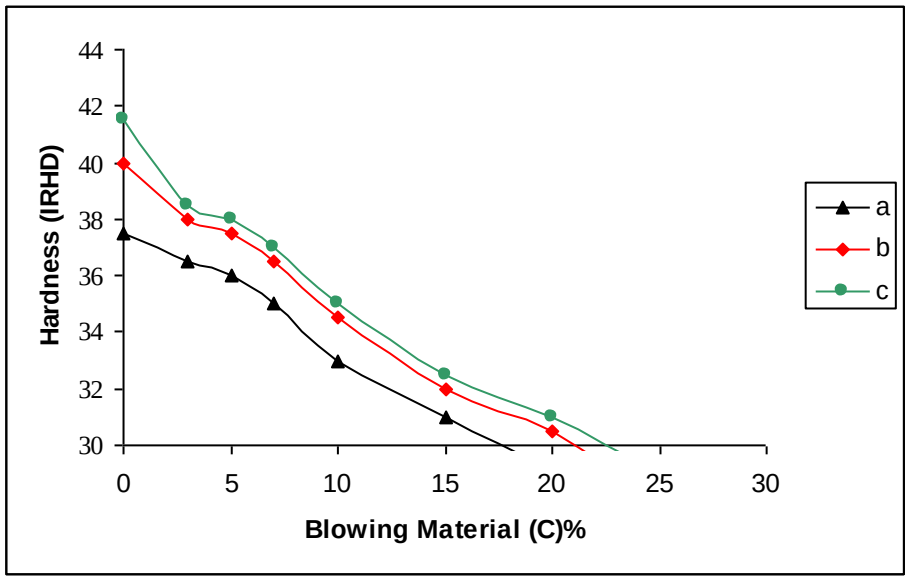


الشكل (4-45) تاثير زمن التعرض لاشعة UV على معامل المرونة

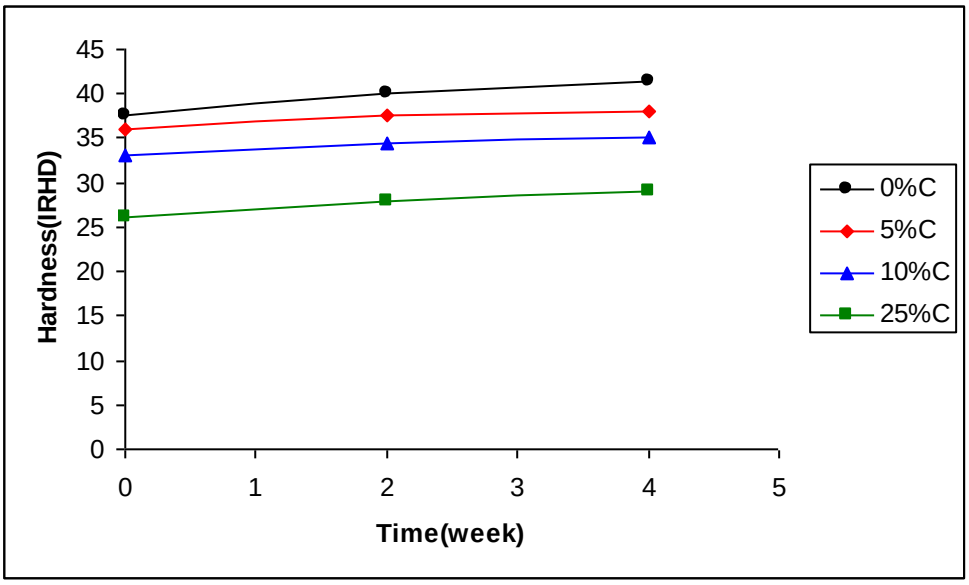
4-4-2-3 الصلادة Hardness

من خلال الشكل (4-46) نلاحظ إن المنحني (b) والمنحني (c) يبينان إن الصلادة تزداد عند التعرض لأشعة UV مقارنة بالقيمة المناظرة لها للمنحني في حالة عدم التعرض لأشعة UV (منحني a) وذلك بسبب حصول تشابكات (Cross Linking) بين السلاسل المطاطية بفعل أشعة UV كما أشير إليه أعلاه, إذ إن العلاقة بين الصلادة ونسبة التشابكات هي علاقة طردية .

ولكن عند المقارنة بين العينات المضافة إليها المادة النافخة C والعينة غير المضافة إليها المادة النافخة C نلاحظ حصول زيادة كبيرة بالصلادة بعد التعرض لأشعة UV للعينة غير المضافة إليها المادة النافخة C بسبب زيادة نسبة التشابكات بفعل أشعة UV وهذا يدل أيضا على قيام الكلوروفيل ومركبات الفينول(الكيورستينQuercetin وحامض الفريوليك Ferulic Acid) بعمل المثبت (Stabilizer). كما ان الشكل (4-47) يبين كيف ان الصلادة تزداد مع زمن التعرض لاشعة UV.



الشكل (4-46) تأثير التعرض لأشعة UV على الصلادة بإضافة نسب مختلفة من المادة النافخة C
(curve- a) يمثل المنحني قبل التعرض لأشعة UV
(curve- b) يمثل المنحني بعد التعرض لأشعة UV لمدة اسبوعان
(curve- c) يمثل المنحني بعد التعرض لأشعة UV لمدة أربعة أسابيع

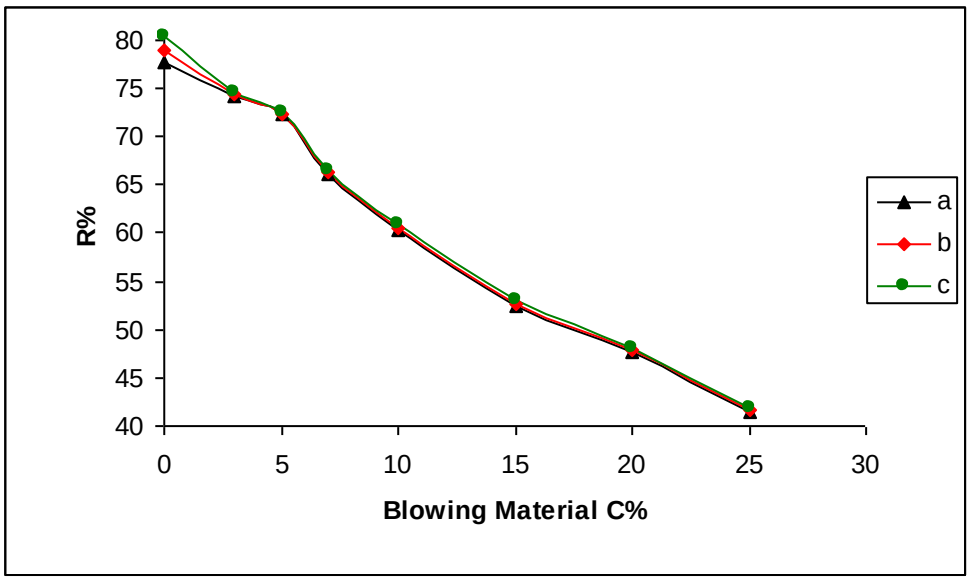


الشكل (4-47) تاثير زمن التعرض لاشعة UV على الصلادة

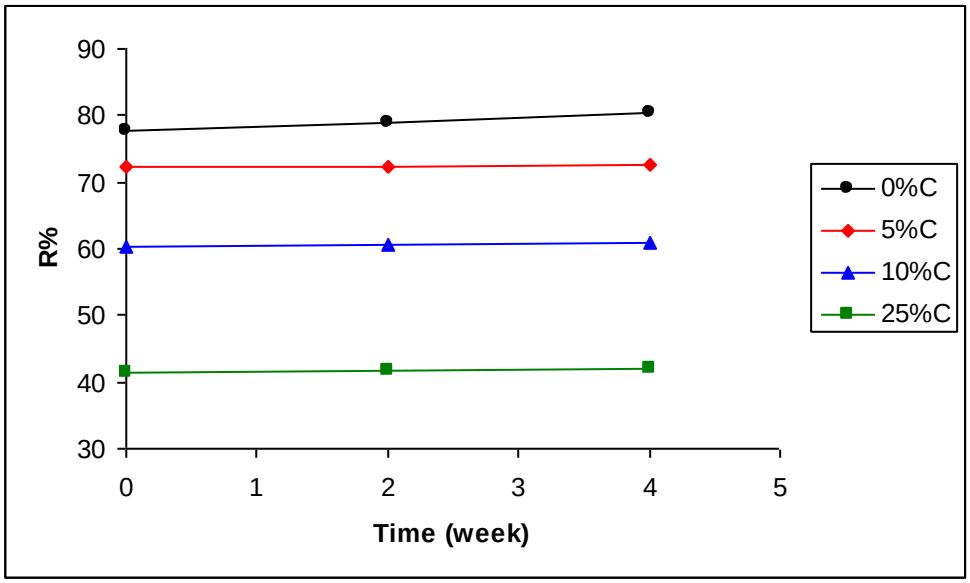
4-4-2-4 الارتدادية Resilience و زمن التخميد Damping Time

من خلال الشكل (4-48) والشكل (4-50) نلاحظ إن المنحني (b) وكذلك المنحني (c) يبينان إن الارتدادية وزمن التخميد يزدادان عند التعرض لأشعة UV مقارنة بالقيمة المناظرة لها للمنحني في حالة عدم التعرض لأشعة UV (منحني a) وذلك بسبب زيادة كثافة التشابكات الحاصلة بسبب الجذور الحرة المتولدة بفعل اشعة UV , وهذه التشابكات تقيد حركة السلاسل المطاطية وبالتالي زيادة التشابكات تسبب في انخفاض خواص التخميد ولذا ارتفعت الارتدادية وزمن التخميد.

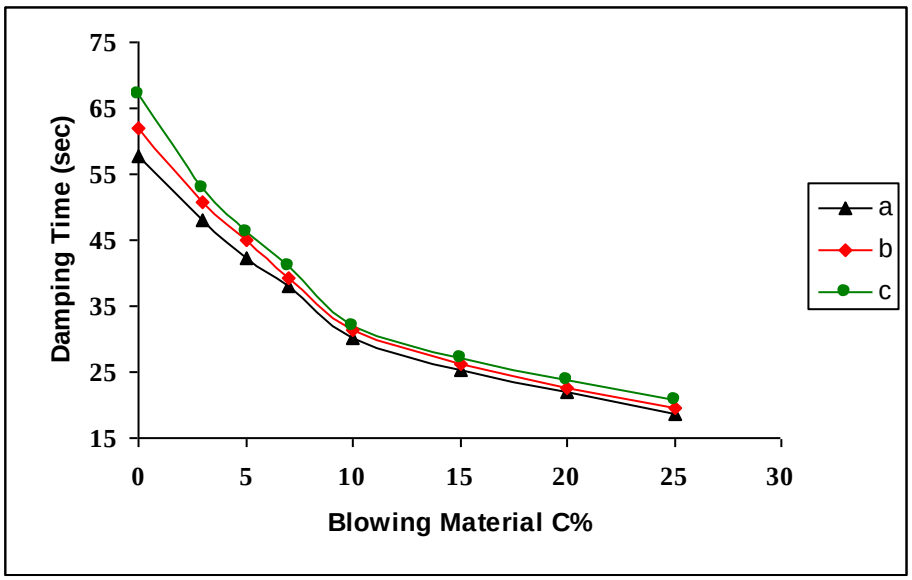
ولكن بالنسبة للعينة غير المضافة إليها المادة النافخة C نلاحظ حصول زيادة كبيرة بالارتدادية وزمن التخميد بعد التعرض لأشعة UV لمدة اسبوعان وأربعة أسابيع مقارنة بنسبة الزيادة بالارتدادية وزمن التخميد للعينات المضافة إليها المادة النافخة C لأن الكلوروفيل الموجود ضمن المادة النافخة C يمتص أشعة UV ويحولها إلى طاقة حرارية غير مؤذية, أي يعمل كمثبت (Stabilizer), بالإضافة إلى دور مركبات الفينول (الكيورستين Quercetin وحامض الفريوليك Ferulic Acid) الموجودة ضمن المادة النافخة C التي تعمل على حماية المطاط من أشعة UV. كما ان الشكل (4-49) والشكل(4-51) يبينان كيف ان الارتدادية وزمن التخميد يزدادان مع زمن التعرض لاشعة UV.



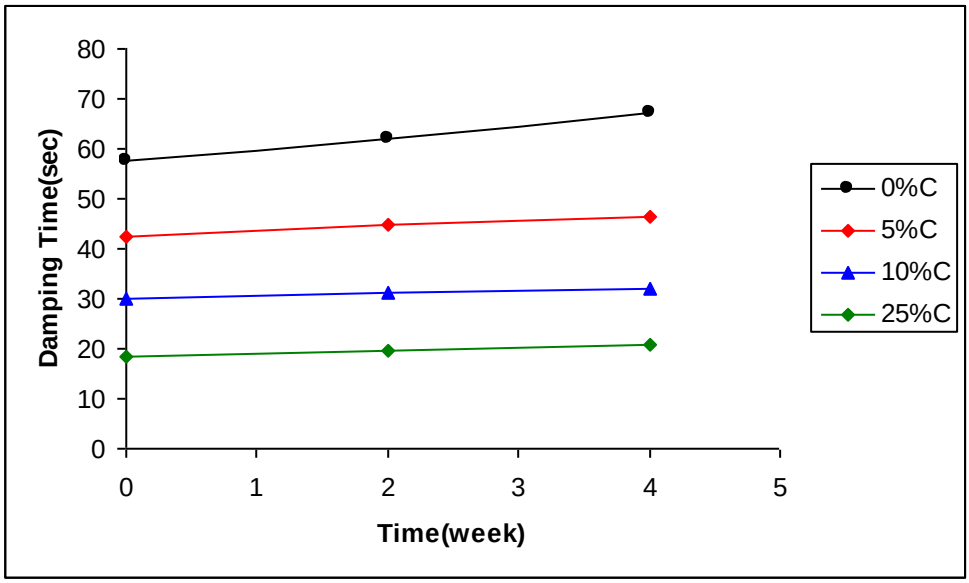
الشكل (4-48) تأثير التعرض لأشعة UV على الارتدادية بإضافة نسب مختلفة من المادة النافخة C
(curve- a) يمثل المنحني قبل التعرض لأشعة UV
(curve- b) يمثل المنحني بعد التعرض لأشعة UV لمدة اسبوعان
(curve- c) يمثل المنحني بعد التعرض لأشعة UV لمدة أربعة أسابيع



الشكل (4-49) تاثير زمن التعرض لاشعة UV على الارتدادية



الشكل (4-50) تاثيرالتعرض لأشعة UV على زمن التخميد بإضافة نسب مختلفة من المادة النافخة C
(curve- a) يمثل المنحني قبل التعرض لأشعة UV
(curve- b) يمثل المنحني بعد التعرض لأشعة UV لمدة اسبوعان
(curve- c) يمثل المنحني بعد التعرض لأشعة UV لمدة أربعة أسابيع



الشكل (4-51) تاثير زمن التعرض لاشعة UV على زمن التخميد

من خلال الأشكال (4-15) – (4-20) والاشكال (4-34) – (4-45) نلاحظ أن أفضل النسب للمادة النافخة C التي تعمل موازنة بين الخواص الفيزيائية والميكانيكية ومدى ملائمة هذه الخواص لمتطلبات السطوح الرياضية تتراوح بين %(5-15).

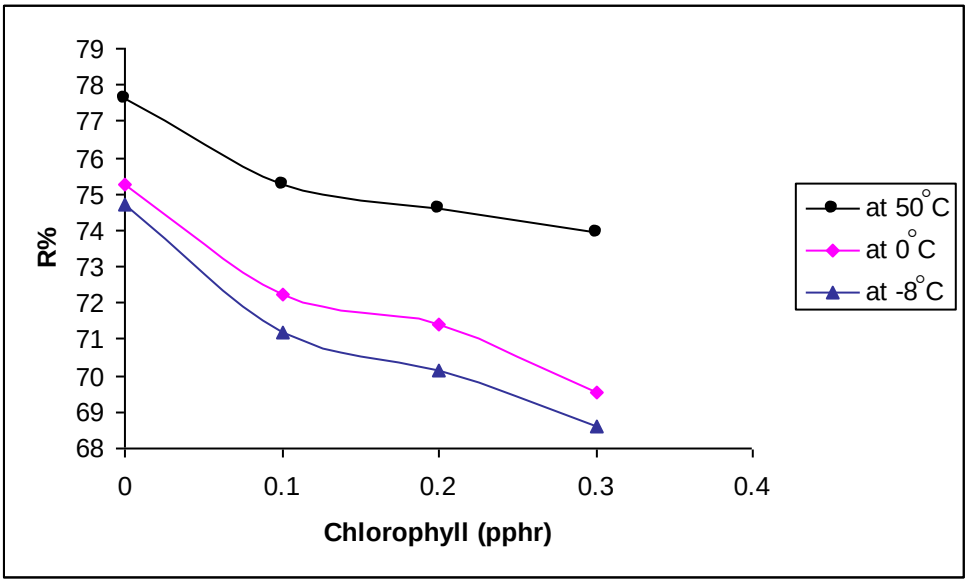
4-5 تاثير التعرض لدرجة الحرارة الواطئة : -

Effect of Exposure for Low Temprature

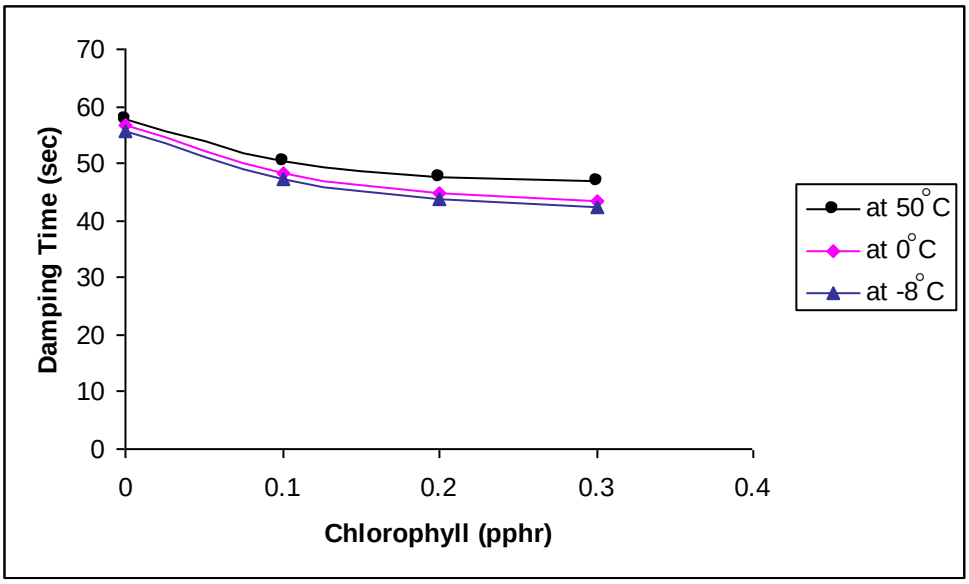
4-5-1 تأثير إضافة صبغة الكلوروفيل على خواص التخميد عند درجة الحرارة الواطئة

من خلال الشكل (4-52) و الشكل (4-53) نلاحظ إن المنحني عند درجة حرارة (0°C) وكذلك المنحني عند درجة حرارة (8°C-) يبينان إن الارتدادية وزمن التخميد ينخفضان عند التبريد مقارنة بالقيمة المناظرة لها للمنحني عند درجة حرارة 50°C ويعود السبب الى ان تركيب المطاط الطبيعي يمتاز بانتظامية عالية. لذا فهو يميل للتبلور عند درجات الحرارة الواطئة, مما يؤدي الى تحسن الجساءة وانخفاض الارتدادية وزمن التخميد للمطاط الطبيعي, ولكن عند التسخين ينعكس السلوك وكما هو مبين في الشكل (1-2).

ولكن بالنسبة للعينة غيرالمضافة إليها صبغة الكلوروفيل نلاحظ حصول انخفاض بالارتدادية وزمن التخميد بمقدار اقل مقارنة بنسبة الانخفاض بالارتدادية وزمن التخميد للعينات المضافة إليها صبغة الكلوروفيل لأن الكلوروفيل يعمل كملدن ويخفض Tg للمطاط إذ إنه يكسب سلاسل المطاط مرونة وقابلية على الحركة اكبرمما يؤدي الى انتظام السلاسل وزيادة نسبة التبلور بمقدار اكبر من العينة غيرالمضافة إليها صبغة الكلوروفيل ولذا تنخفض الارتدادية وزمن التخميد بمقدار اكبر . ولكن فيما اذا انخفضت درجة الحرارة اوطأ من Tg فان الارتدادية وزمن التخميد يزدادان بسبب تغيرسلوك المطاط من الحالة المطاطية المرنة الى الحالة الزجاجية الهشة مما يسبب في ارتفاع الارتدادية وزمن التخميد.



الشكل (4-52) تاثير التبريد على الارتدادية باضافة نسب مختلفة من الكلوروفيل

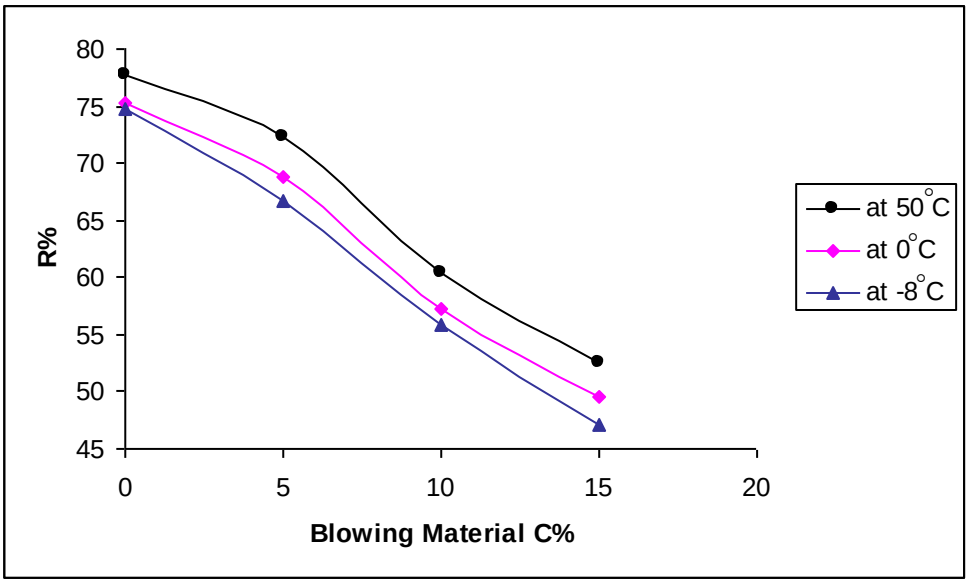


الشكل (4-53) تاثير التبريد على زمن التخميد باضافة نسب مختلفة من الكلوروفيل

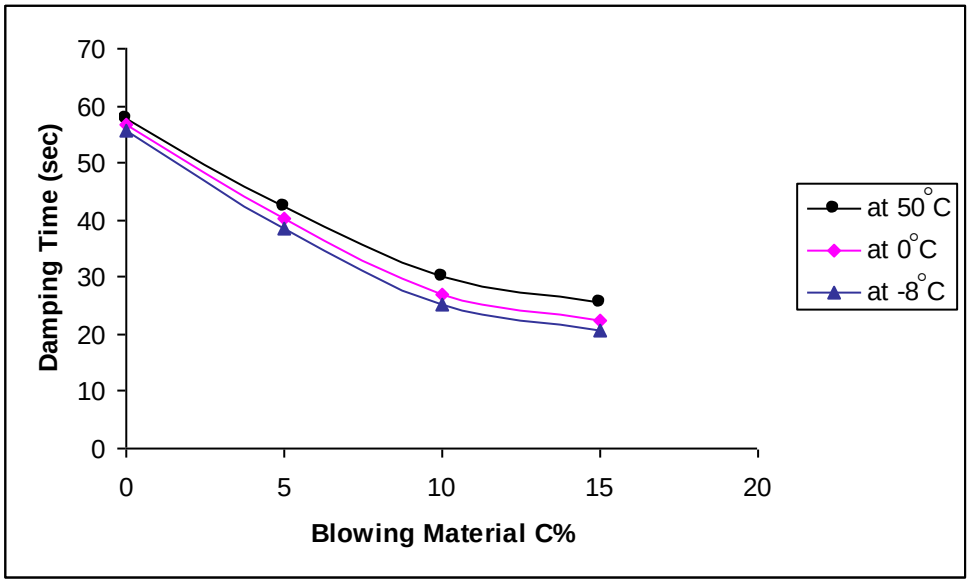
4-5-2 تأثير إضافة المادة النافخة C على خواص التخميد عند درجة الحرارة الواطئة

من خلال الشكل (4-54) و الشكل (4-55) نلاحظ إن المنحني عند درجة حرارة (0°C) وكذلك المنحني عند درجة حرارة (-8°C) يبينان إن الارتدادية وزمن التخميد ينخفضان عند التبريد مقارنة بالقيمة المناظرة لها للمنحني عند درجة حرارة 50°C, ويعود السبب الى ان تركيب المطاط الطبيعي يمتاز بانتظامية عالية لذا فهو يميل للتبلور عند درجات الحرارة الواطئة, مما يؤدي الى تحسن الجساءة وانخفاض الارتدادية وزمن التخميد للمطاط الطبيعي, ولكن عند التسخين يكون ينعكس السلوك وكما هو مبين في الشكل (1-2).

ولكن بالنسبة للعينة غيرالمضافة إليها المادة النافخة C نلاحظ حصول انخفاض بالارتدادية وزمن التخميد بمقدار اقل مقارنة بنسبة الانخفاض بالارتدادية وزمن التخميد للعينات المضاف لها المادة النافخة C لأن الكلوروفيل الموجود ضمن المادة النافخة يعمل كملدن ويخفض Tg للمطاط إذ إنه يكسب سلاسل المطاط مرونة وقابلية على الحركة اكبر, مما يؤدي الى انتظام السلاسل وزيادة نسبة التبلور بمقدار اكبر من العينة الغيرالمضافة إليها المادة النافخة C , ولذا تنخفض الارتدادية وزمن التخميد بمقدار اكبر, اضافة الى الغازات الموجودة داخل الفجوات المتكونة بفعل المادة النافخة C سوف ينكمش حجمها ولذا تنخفض مقاومته لاي قوة خارجية اي تقل الارتدادية وزمن التخميد (يزداد التخميد) وبالتالي سوف تكسب المطاط القابلية على امتصاص الصدمة بشكل اكبر. ولكن فيما اذا انخفضت درجة الحرارة اوطأ من Tg فان الارتدادية وزمن التخميد يزدادان بسبب تغيرسلوك المطاط من الحالة المطاطية المرنة الى الحالة الزجاجية الهشة مما يسبب في ارتفاع الارتدادية وزمن التخميد.



الشكل (4-54) تاثير التبريد على الارتدادية باضافة نسب مختلفة من المادة النافخة C



الشكل (4-55) تاثير التبريد على زمن التخميد باضافة نسب مختلفة من المادة النافخة C

4-6 مقارنة خواص النموذج التجاري بنتائج البحث

Comparison of the Properties of Commercial Sample with the Results of Research

عند المقارنة بين الخواص الميكانيكية للعجنة المضافة إليها المادة النافخة ونتائج فحص نموذج من سطح رياضي تجاري نلاحظ تحسن بالخواص بشكل عام. وقد تم اخذ العينة المضافة إليها المادة النافخة C بنسبة (15%) للمقارنة مع نتائج فحوصات النموذج التجاري وكما هو مبين في الجدول (4-2) , إذ نلاحظ ان مقاومة الشد ومعامل المرونة قد تحسنت بشكل كبير جدا مقارنة مع نتائج النموذج التجاري وكذلك إن قيم الارتدادية وزمن التخميد للنموذج التجاري كانت ذات قيم اعلى من قيم نتائج هذا البحث اي تم الحصول على خواص تخميد افضل في هذا البحث وفي الوقت نفسه نلاحظ ان قيمة الصلادة للمطاط الاسفنجي تتراوح بين IRHD(50-30)[90], لذا فان نتائج هذا البحث وصلادة النموذج التجاري تقع ضمن هذا المدى .كما ان صلادة النموذج التجاري هي اعلى من قيم الصلادة في هذا البحث ويعود السبب الى اضافة اسود الكاربون الى النموذج التجاري الذي يعمل على زيادة الصلادة لكونه يدخل بين التشابكات, ويعمل ايضا على تكوين تشابكات فيزيائية بين المطاط والكاربون[37,45] , وبالتالي تم الحصول في هذا البحث

على خواص تخميد افضل من النموذج التجاري باستخدام مستخلصات نباتية غير سامة ومنخفضة الكلفة وبدون اضافة اسود الكاربون.

الجدول (4-2) مقارنة نتائج فحص النموذج التجاري مع نتائج البحث

الخواص	النموذج التجاري المضاف له اسود الكاربون	عينة بنسبة (15%C) غير المضاف له اسود الكاربون
مقاومة الشد	1.7Mpa	9.155 MPa
معامل المرونة	0.108Mpa	1.715 MPa
الصلادة	50 IRHD	31 IRHD
الارتدادية	57.76 %	52.72%
زمن التخميد	27.33 sec	25.44 sec

5-1 الأستنتاجات Conclusions:-

1. يمكن استخدام صبغة الكلوروفيل كمادة ملونة وملدنة للمطاط بدل من الملونات والملدنات الصناعية المكلفة والمضرة بالصحة.اذ خفضت صبغة الكلوروفيل الوزن النوعي(من 0.997 الى 0.986) و مقاومة الشد Mpa(من 13.295 الى 8.384) ومعامل المرونة Mpa (من 2.745 الى 1.312) والصلادة IRHD(من 37.5 الى 31.5) والارتدادية %(من 77.64الى 73.66) وزمن التخميدsec (من 57.79 الى 45.96) باضافة نسب مختلفة من صبغة الكلوروفيل تتراوح pphr (0.5-0) وكذلك فهي تحسن من خواص التخميـــد (Damping Properties) عند درجات الحرارة الواطئة C ° (8-,0) بنسبة اكبر مقارنة بالعينة غير المضاف اليها صبغة الكلوروفيل.

2. يعمل الكلوروفيل كمثبت (Stabilizer) اذ انه يحمي المطاط من اشعة UV, لذا عند اضافة صبغة الكلوروفيل الى السطوح الرياضية سوف نحصل على سطوح مقاومة لاشعة UV وذات عمر خدمي اطول وبكلفة اقل. كما ان افضل نسب الكلوروفيل المضافة الى المطاط الطبيعي والتي تعمل موازنة بين الخواص الفيزيائية والميكانيكية ومدى ملائمة هذه الخواص لمتطلبات السطوح الرياضية تتراوح pphr (0.2- 0.05), اذ تم اضافة صبغة الكلوروفيل الى حد نسبة pphr (0.5) وذلك لحصول انخفاض كبير بالخواص الميكانيكية.

3. المادة المستخلصة (C) من مخلفات ثمرة الباميا بالامكان ان تكون ملائمة لاستخدامها كمواد نافخة طبيعية للحصول على مطاط اسفنجي بدلاً من المواد النافخة الصناعية المكلفة والمضرة بالصحة والتي سببت في انخفاض الوزن النوعي (من 0.997 الى 0.982) ومقاومة الشد Mpa(من 13.295 الى 7.881) ومعامل المرونة Mpa (من2.745 الى1.512) والصلادة IRHD(من37.5 الى اقل من 30) والارتدادية % (من 77.64 الى 41.53) وزمن التخميد (من57.79 الى 18.55) كما حسن من خواص التخميد للمطاط في درجات الحرارة الواطئة C °(8-.0) بنسبة اكبر من العينة غير المضاف اليها المادة النافخة.

4 . إن أفضل نسب الاضافة للمادة النافخة C والتي تعمل موازنة بين الخواص الفيزيائية والميكانيكية ومدى ملائمة هذه الخواص لمتطلبات السطوح الرياضية تتراوح **%**(15-5).اذ تم اضافة المادة النافخة الى حد نسبة %(25) وذلك لحصول انخفاض كبير بالخواص الميكانيكية.

5. نسبة الكلوروفيل ومركبات الفينول (الكيورستينQuercetin , حامض الفريوليك Ferulic Acid) الموجودة ضمن المادة النافخة C تعمل على حماية المطاط من اشعة UV, وبالتالي نحصل على مطاط اسفنجي محمي من اشعة UV.

5-2 التوصيات Recommendations:-

1. اضافة صبغة الكلوروفيل والمادة النافخة المستخلصة من مخلفات ثمرة الباميا الى انواع اخرى من المطاط (المطاط الصناعي) مع اضافة اسود الكاربون وملاحظة مدى تاثيرهما على الخواص الفيزيائية والميكانيكية للمطاط.
2. اجراء اختبارات اخرى مثل الكلال Fatigue واللي Torsion والزحف Creepعلى المطاط المضاف له الكلوروفيل والمادة النافخة المستخلصة من مخلفات ثمرة الباميا لدراسة مدى تأثير هذه المواد على هذه الخواص للاستفادة منها في تطبيقات اخرى.
3. دراسة مدى ملائمة تطبيق المطاط الاسفنجي المضاف له المادة النافخة المستخلصة من مخلفات ثمرة الباميا في تطبيقات احكام الغطاء ومنع التسرب مثل صناعة Sealing وGaskets وغيرها.
4. دراسة تأثير صبغة الكلوروفيل والمادة النافخة المستخلصة من مخلفات ثمرة الباميا على خواص الانسياب للمطاط (اللزوجة(Viscosity), زمن الاحتراق (Scorch Time), زمن الفلكنة(Cure Time).....الخ) التي لها دور مهم في عمليات الانتاج.
5. اضافة صبغة الكلوروفيل الى المطاط الطبيعي بنسب مختلفة تتراوح بين pphr(0-0.05) ودراسة تاثير هذه النسب على بعض الخواص الفيزيائية والميكانيكية للمطاط الطبيعي.