

تأثير بعض الظروف الجوية في تلف المطاط

رسالة مقدمة الى

مجلس كلية العلوم - جامعة بابل

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير / علوم في علوم الفيزياء

من قبل

الاء فرحان سلمان الزبيدي

بكالوريوس علوم فيزياء - جامعة بابل

1993

تشرين الثاني 2002م

رمضان 1423هـ

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

(اللَّهُ نُورُ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضِ مِثْلُ نُورِهِ كَمِشْكَاةٍ فِيهَا مِصْبَاحٌ الْمِصْبَاحُ فِي زُجَاجَةٍ
الزُّجَاجَةُ كَأَنَّهَا كَوْكَبٌ دُرِّيٌّ يُوقَدُ مِنْ شَجَرَةٍ مُّبَارَكَةٍ زَيْتُونَةٍ لَّا شَرْقِيَّةٍ وَلَا غَرْبِيَّةٍ
يَكَادُ زَيْتُهَا يُضِيءُ وَلَوْ لَمْ تَمْسَسْهُ نَارٌ نُورٌ عَلَى نُورٍ يَهْدِي اللَّهُ لِنُورِهِ مَنْ يَشَاءُ وَيَضْرِبُ اللَّهُ
الْأَمْثَالَ لِلنَّاسِ وَاللَّهُ بِكُلِّ شَيْءٍ عَلِيمٌ)

صدق الله العظيم

سورة النور الآية 35

الشكر والتقدير

الحمد لله الذي لا يبلغ مدحته القائلون ، ولا يحصى نعماءه العادون ولا يؤدي حقه المجتهدون ، الذي

مرزقني التوفيق في إنجاز هذا البحث .

ويدعوني واجب العرفان والجميل ان اشكر أساتذتي المشرفين د . احمد محمود عبد اللطيف والأستاذ المساعد محمد حمزة المعموري للجهود والملاحظات التي ابدتها خلال مدة اعداد الرسالة ولهم جزيل الشكر والامتنان .

واتوجه بالشكر الجزيل الى منتسبي كلية العلوم كافة والى الأستاذ الدكتور فلاح حسن حسين عميد كلية العلوم للجهود المعطاءة في خدمة طلبته ولاسيما طلبة الدراسات العليا ونفانيه في خدمة العلم والمعرفة .

ومن واجبي أن أقدم بالشكر الى منتسبي قسم الفيزياء كافة والى الأستاذ الدكتور طالب هادي قدومري رئيس قسم الفيزياء لعمله الدائم وسعيه الدؤوب لبناء جسور العلم والمعرفة كما اشكر جميع زملائي وزميلاتي من طلبة الدراسات العليا لدعمهم المتواصل أثناء إنجاز البحث .

كما أقدم بجزيل الشكر والتقدير الى منتسبي الشركة العامة لصناعة اطارات بابل والى الست انتصار عبد الحميد مدير المختبرات المركزية والعاملين جميعهم فيها لما ابدوه من مساعدات كبيرة لإنجاز البحث خدمة للعلم والعراق العظيم .

***Effect of Some Weather
Conditions on the
Deterioration of Rubber***

A Thesis

Submitted to the Council of the College
of Science at the University of Babylon
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
in Physics

By

Alaa Farhan Salman Al- Zubaidy

B. Sc. of Science in Physics-University of Babylon
1993

November 2002

توصية الاساتذة المشرفين

نشهد بأن إعداد الرسالة الموسومة (تأثير بعض الظروف الجوية في تلف المطاط) قد جرى تحت إشرافنا في قسم الفيزياء / كلية العلوم / جامعة بابل كجزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء .

التوقيع :

الاسم : د. احمد محمود عبد اللطيف

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : كلية العلوم - جامعة بابل

التاريخ : / / 2002 التوقيع :

الاسم : السيد محمد حمزه المعموري

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : كلية الهندسة - جامعة بابل

التاريخ : / / 2002

توصية رئيس قسم الفيزياء

أشارة الى التوصية اعلاه المقدمة من قبل الأستاذين المشرفين ، أحيل هذه الرسالة الى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها .

التوقيع :

الاسم : د. طالب هادي قدوري

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : كلية العلوم - جامعة بابل

التاريخ : / / 2002

قرار لجنة المناقشة

نشهد بأننا أعضاء لجنة التقويم والمناقشة اطلعنا على الرسالة المقدمة من قبل
الطالبة " الاء فرحان سلمان " والموسومة " تأثير بعض الظروف الجوية في
تلف المطاط " ، وقد ناقشنا الطالبة في محتوياتها وفيما له علاقة بها وذلك بتاريخ
2002 / 10 / 17 ووجدنا انها مستوفية بالقبول بدرجة (امتياز) لنيل درجة
الماجستير في علوم الفيزياء .
رئيس اللجنة

التوقيع :

الاسم : د.صلاح محسن عليوي

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : كلية العلوم - الجامعة المستنصرية

التاريخ : / / 2002

التوقيع :

الاسم : السيد نادر فاضل الحبوبي

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : كلية التربية - الجامعة المستنصرية

التاريخ : / / 2002

التوقيع :

الاسم : د.فيصل علي مصطفى البصام

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : كلية العلوم - جامعة بابل

التاريخ : / / 2002 التوقيع :

الاسم : د. احمد محمود عبد اللطيف (المشرف)

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : كلية العلوم - جامعة بابل

التاريخ : / / 2002

التوقيع :

الاسم : السيد محمد حمزة المعموري (المشرف)

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : كلية الهندسة - جامعة بابل

التاريخ : / / 2002

مصادقة عميد كلية العلوم

اصادق على ماجاء في قرار اللجنة اعلاه .

التوقيع :

الاسم : د. فلاح حسن حسين

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : كلية العلوم - جامعة بابل

التاريخ : / / 2002

Abstract

The work described in this thesis was undertaken at the University of Babylon and State Company for Tyres Industry /NAJAF between October 2000 and January 2002 under the supervision of Dr. Ahmed M. Abdul - Lettif and Assit .prof. Muhamed H. Al-Maamori . Except where indicated by reference , it is the original work of the author and has not submitted for any other degree.

In the present work, the effect of temperature, humidity and ultraviolet radiation on the properties of natural rubber (SMR20) and synthetic rubbers (SBR 1502) and (BR-cis) has been investigated. The raw natural and synthetic rubber have been exposed to temperatures in the range (40-80) °C for times range from 2 to 30 days for each temperature. Rubber compounding have been made, and the following properties were measured : tensile strength, modulus of elasticity, elongation, hardness, relative density, viscosity and plasticity . The rheometer measurements were also performed which include the scorch time and cure time. All these properties were compared with the standard properties of non heated specimens.

The raw natural and synthetic rubber have been also exposed to the humidity of (95%) for times range between (2-60) days. Rubber compounding were made and the aforementioned measurements were carried out and compared with the standard properties of the non exposed specimens.

Also, the raw rubber has been exposed to ultraviolet radiation for different intervals. Rubber compounding were made and the previous measurements were performed and compared with the standard properties of non exposed samples.

The measured properties which have been affected markedly by the aforementioned conditions are the tensile strength, elongation, elasticity, hardness , viscosity and plasticity . It has been noted that the deteriorative effects of temperature and Uv-radiation on the synthetic rubber with its two types is greater than its effect on the natural rubber, whereas the effect of humidity on the natural rubber is greater than its effect on the synthetic rubbers .

In general , the variation in the properties of natural rubber is markedly less than the variation in the corresponding properties of the synthetic rubber with its two types. It has been noted that the ultraviolet radiation is more efficient than temperature in deteriorating the properties of rubber , and the temperature in turns is more efficient than the humidity in this respect.

المحتويات

الصفحة	الموضوع
I	الخلاصة
أ - ت	المحتويات
ث - ح	معاني المصطلحات المستخدمة
	الفصل الاول : المقدمة
1	1-1 مقدمة عامة
2	2-1 انواع المطاط
2	1-2-1 المطاط الطبيعي
4	2-2-1 المطاط الصناعي
4	أ - مطاط الستايرين - بيوتاديين
5	ب - مطاط البولي بيوتاديين
6	3-1 انحلال المطاط
7	4-1 طرائق انحلال البوليمرات
8	1-4-1 الانحلال الحراري
10	2-4-1 الانحلال الميكانيكي
11	أ- الانحلال (الاجهاد) الميكانيكي
11	ب- الانحلال فوق الصوتي
12	3-4-1 الانحلال الاشعاعي
13	4-4-1 الانحلال الكيمياوي
14	أ - الانحلال البايولوجي
14	ب - الانحلال التأكسدي
15	1- الانحلال بالاوكسجين
16	2- الانحلال بتأثير الازون
18	ج- التماس مع السوائل
19	5-1 الدراسات السابقة
21	6-1 هدف البحث
	الفصل الثاني : العملي
22	1-2 المواد الداخلة في تركيب العجينة المطاطية
26	2-2 العجينة المختبرية
27	3-2 الخواص الفيزيائية للعجائن المطاطية
27	4-2 تحضير العجينة
28	5-2 الفحوصات الفيزيائية للمطاط الخام
28	1-5-2 قياس اللزوجة
30	2-5-2 قياس اللدانة
32	6-2 اختبار التقسية (الفلكنه) للعجائن
36	7-2 الفحوصات الفيزيائية للمطاط المفلكن
36	1-7-2 اختبار الكثافة النسبية
37	2-7-2 اختبار الصلابة
38	3-7-2 فحوصات جهاز قياس الشد

41	8-2 طريقة اختبار تأثير المطاط الخام بالحرارة
42	9-2 طريقة اختبار تأثير المطاط الخام بالرطوبة
42	10-2 طريقة اختبار تأثير المطاط الخام بالأشعة فوق البنفسجية
	الفصل الثالث : النتائج والمناقشة
44	1-3 تأثير درجة الحرارة في خواص المطاط الطبيعي والصناعي
44	1-1-3 التغير في خواص المطاط الطبيعي SMR 20
44	1- قوة الشد
44	2- الاستطالة
44	3- معامل المرونة
47	4- الصلابة
48	5- اللدانة
48	6- المظهر الخارجي
49	2-1-3 التغير في خواص المطاط الصناعي SBR 1502
49	1- قوة الشد
49	2- الاستطالة
49	3- معامل المرونة
49	4- الصلابة
53	5- اللزوجة
53	6- المظهر الخارجي
54	3-1-3 التغير في خواص المطاط الصناعي BR- cis
54	1- قوة الشد
54	2- الاستطالة
54	3- معامل المرونة
54	4- الصلابة
57	5- اللزوجة
59	6- المظهر الخارجي
61	2-3 تأثير الرطوبة في خواص المطاط الطبيعي والصناعي
61	1-2-3 التغير في خواص المطاط الطبيعي SMR20
62	2-2-3 التغير في خواص المطاط الصناعي SBR1502
66	3-2-3 التغير في خواص المطاط الصناعي BR - cis
67	3-3 تأثير الأشعة فوق البنفسجية في خواص المطاط الطبيعي والصناعي
67	1-3-3 التغير في خواص المطاط الطبيعي SMR 20
70	2-3-3 التغير في خواص المطاط الصناعي SBR1502
71	3-3-3 التغير في خواص المطاط الصناعي BR- cis
72	4-3 الاستنتاجات
73	5-3 التوصيات
74	المصادر

الخلاصة

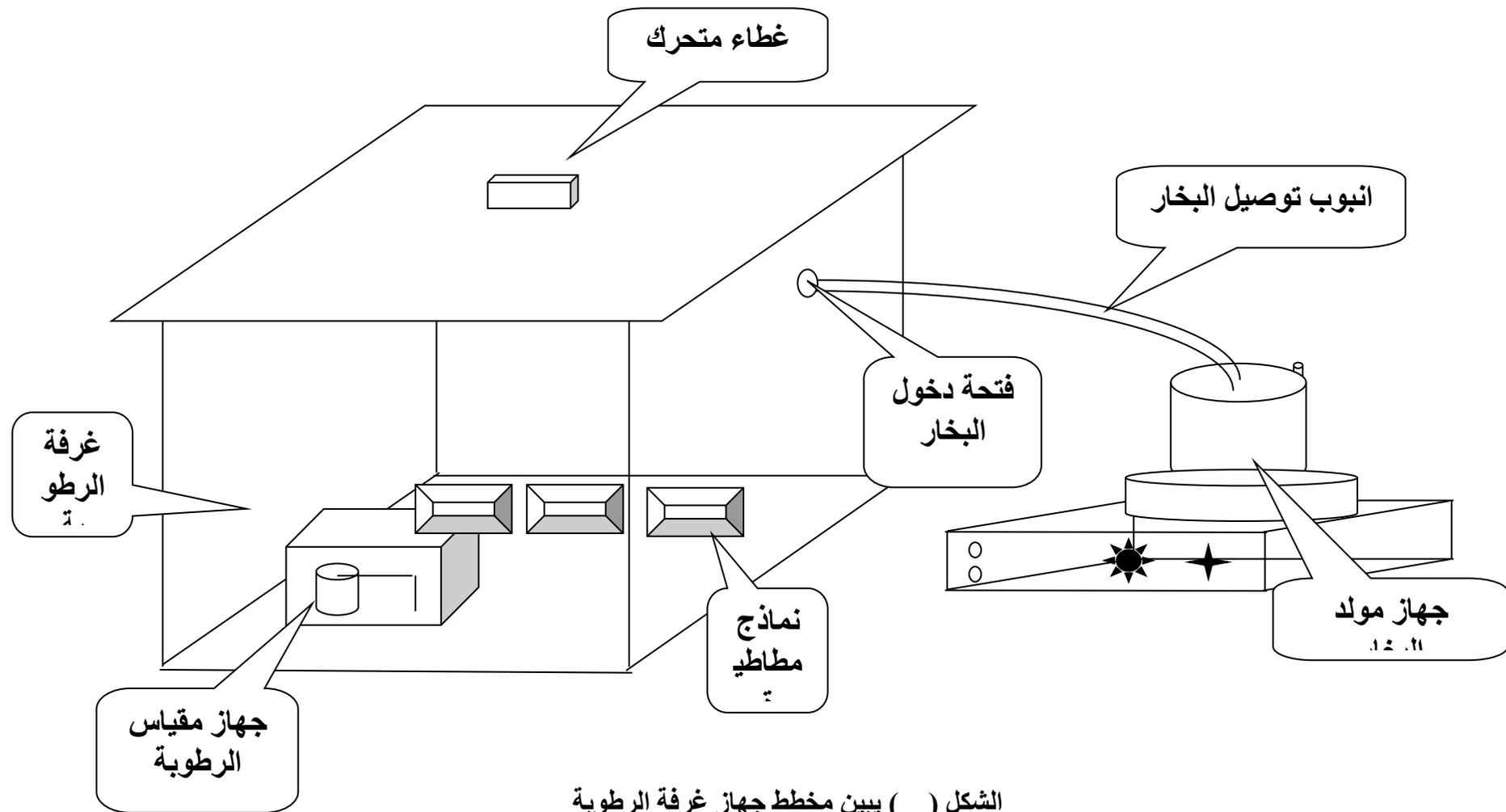
ان العمل المنجز في هذه الرسالة قد تم في جامعة بابل وفي الشركة العامة لصناعة الإطارات / النجف للفترة من تشرين الأول 2000 الى كانون الثاني 2002 بأشراف الدكتور احمد محمود عبد اللطيف والأستاذ المساعد محمد حمزة المعموري ، باستثناء ما هو مشار اليه في مصدر معين، فان المعلومات الموجودة هي من نتائج الباحث وانها لم تقدم لنيل درجة علمية اخرى متقدمة .

في البحث الحالي تمت دراسة تأثير الحرارة والرطوبة والاشعة فوق البنفسجية على خواص المطاط الطبيعي نوع (SMR 20) والمطاط الصناعي نوع (SBR 1502) ونوع (BR-cis) اذ تم تعريض المطاط الخام الطبيعي والصناعي الى مدى من درجات الحرارة بين (40-80) م وفترات زمنية تتراوح بين (2-30) يوماً لكل درجة حرارية وتم ادخاله في عجناط مطاطية وتم قياس الخواص التي شملت كل من قوة الشد ومعامل المرونة ونسبة الاستطالة والصلابة والكثافة النسبية واللزوجة واللدانة وايضاً فحوصات جهاز الانسيابية التي شملت كل من زمن الاحتراق السطحي وزمن الفلكنة ، اذ تم مقارنتها مع الخواص القياسية للنماذج غير المعرضة للحرارة .

وتم كذلك تعريض المطاط الخام الطبيعي والصناعي اعلاه للرطوبة النسبية بنسبة (95%) وفترات زمنية تتراوح بين (2-60) يوماً وتم ادخاله في عجناط واجريت عليها الفحوصات في اعلاه وتم مقارنتها مع الخواص القياسية للنماذج غير المعرضة للرطوبة . وتم ايضاً تعريض المطاط الخام للاشعة فوق البنفسجية وفترات زمنية مختلفة وتم ادخاله في عجناط مطاطية ومن ثم اجراء الفحوصات المتقدمة في اعلاه وتم مقارنتها مع الخواص القياسية للنماذج غير المعرضة .

ان الخواص المقاسة في اعلاه التي تأثرت بشكل ملحوظ بالظروف المذكورة هي قوة الشد ، والاستطالة ، والمرونة ، والصلابة ، واللزوجة ، واللدانة ، ولوحظ ان التأثير السلبي للحرارة والاشعة فوق البنفسجية في المطاط الصناعي بنوعيه يكون اكبر من تأثيرها في المطاط الطبيعي في حين ان تأثير الرطوبة في المطاط الطبيعي يكون اكبر من تأثيرها في المطاط الصناعي بنوعيه .

وكان التغير في خواص المطاط الطبيعي بصورة عامة اقل بشكل ملحوظ من التغيرات في الخواص المناظرة للمطاط الصناعي بنوعيه . وقد تبين ان الاشعة فوق البنفسجية اكثر تأثيراً في تراجع خواص المطاط من درجة الحرارة وهذه بدورها اكثر تأثيراً من الرطوبة بهذا الخصوص .



الشكل () يبين مخطط جهاز غرفة الرطوبة

الفصل الأول

المقدمة

1-1 مقدمة عامة

General Introduction

تسهم البوليمرات المرنة (المطاط) بقدر كبير في التطور المعاصر الذي نعيشه في حياتنا اليومية ، فالمطاط يعد الاساس في صناعة اطارات السيارات والطائرات التي تسهم بدورها في حركة النقل والمواصلات . واكثر انواع المطاط تعد من الاجزاء المكتملة للعديد من الصناعات التي يصعب حصرها ابتداء من الاصماغ واللواصق وانتهاء بالصناعات الكهربائية وتراكيب الصواريخ الخاصة بالرحلات الفضائية (1) .

أخذ العلماء في ارجاء المعمورة يبحثون عن ايجاد البدائل للمطاط الطبيعي ، وبفضل جهود العالم (Carothers) تم انتاج النيوبرين والنايلون والاياف الصناعية لأول مرة (2) . ففي روسيا نجح العالم (Kondakov) عام 1900 في الحصول على المطاط الصناعي لأول مرة وذلك ببلمرة الدايمثيل بيوتاديين (Dimethy butadiene) (3) . بعد ذلك تم اكتشاف انواع متعددة من المطاط الصناعي ، فخلال الحرب العالمية الاولى نجحت المانيا في انتاج مايقارب من 2500 طن من مطاط المثيل (Methyl rubber) الذي تم تحضيره من (2,3-dimethyl butadiene) خلال الفترة (1911-1918) . وبعد الحرب العالمية الاولى تم في المانيا ايضاً تحضير ثلاثة انواع من مطاط البونا (Buna rubber) وذلك ببلمرة البيوتاديين بوساطة الصوديوم ، وفي عام 1927 تمت بلمرة البيوتاديين بوساطة البلمرة المستحلبة تبعها تحضير مطاط الستايرين - بيوتاديين SB-Rubber ومطاط ABS (كوبوليميرات - ستايرين - بيوتاديين - اكريلونتريل) (4) . وفي عام 1940 تم اكتشاف المطاط البيوتيلي (Butyl Rubber) الذي وجدت له استخدامات في صناعة الانابيب الداخلية لاطارات السيارات لنفاذيته القليلة للغازات. وفي عام 1969 تم تحضير بوليمرات السليكون المطاطية المناسبة للاستخدام ضمن مدى اوسع من درجات الحرارة وتبعها اكتشاف مطاط البولي يوريثان (Polyurethane) . وبعدها تم اكتشاف العديد من البوليمرات المطاطية الاخرى.

في عام 1969 بلغت الطاقة الانتاجية في العالم لانواع مختلفة من المطاط الصناعي حوالي اربعة ملايين ونصف المليون طن وبلغت كمية المطاط الطبيعي في العام نفسه حوالي ثلاثة ملايين طن ولاارتفاع اسعار المطاط الطبيعي ، وبسبب التطور الكبير الذي طرأ على تكنولوجيا انتاج المطاط الصناعي اخذت كمية المطاط الصناعي تفوق المطاط الطبيعي (1) .

ان المطاط بنوعيه الرئيسين الطبيعي والصناعي هو عبارة عن جزيئات هايدروكاربونية كبيرة تحتوي على اواصر مزدوجة وخلال عملية التصنيع تضاف اليه مواد مختلفة كاسود الكربون (Carbon black) لتحسين مواصفاته الفيزيائية ومواد كيميائية مختلفة لتسهيل عملية العجن، او خفض الكلفة، او زيادة مقاومة المطاط للظروف الجوية، أو المساعدة في عمليات التقسية اللاحقة ، غير ان اهم المواد التي تضاف الى العجنات المطاطية هي المواد المفلكنة كالكبريت الذي يتفاعل مع جزيئات المطاط في الاصرة المزدوجة ويربط بينهما مما يحول المطاط من شكله العجيني الى الشكل المطاطي المعروف (3) .

2-1 انواع المطاط Types of Rubber

1-2-1 المطاط الطبيعي Natural Rubber

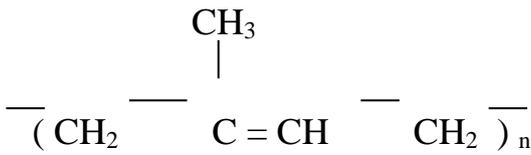
يعود تاريخ اكتشاف المطاط الطبيعي الى القرن الحادي عشر فقد استعمله الانسان لطلاء ملابسه لمنعها من التبلل وقد صنعت منه كرات مطاطية للعب ، غير ان تسمية المطاط (Rubber) اطلقها العالم (Priestley) في عام 1770م اذ لاحظ انها قادرة على مسح اثار كتابة قلم الرصاص

ولحظ ان بعض الاشجار قادرة على تكوين هذه المادة المطاطية (1). ويبلغ عدد الاشجار التي عرفت بتكوينها للمواد المطاطية مئتي نوع من الاشجار غير ان النوع الوحيد الذي عرف لحد الان بانتاجه الكبير والمستثمر صناعياً هو المعروف باسم (Heva brsiliensis) الذي تشير تسميته الى الموطن البرازيلي الذي اكتشف به اول مرة ، وبعد اكتشافه تم انتشار زراعته في انحاء متعددة من العالم ، اذ قام السير (Sir Henry Wickham) في عام 1876 بنقل 70.000 بذرة من البرازيل الى لندن ومنها الى آسيا وبذلك تحول انتاج هذه المادة الرئيسية الى آسيا في سيلان . وفي الوقت الحاضر تعد ماليزيا من اكثر دول العالم من حيث انتاجها للمطاط الطبيعي، اذ تنتج مايقرب من مليون ونصف المليون طن سنوياً. يكون المطاط الطبيعي على هيئة مادة حليبية تتصلب عند تخزينها (Goagulation)، يستخرج المطاط من هذه الاشجار وذلك بفتح شق يخرج منه السائل الحليبي ولغرض منع تصلب المطاط وتخثره يجب اضافة مادة مثبتة الى المستحلب. ان المستحلب المطاطي متحسس من الفعاليات البكتيرية لذا تضاف اليه بعض المواد المطهرة والمانعة لنموها ويستعمل عادة محلول الامونيا، او محلول مخفف من الفورمالين بنسبة (0.15 - 0.3)% و باضافة هذه المواد يمكن الاحتفاظ بالمطاط بشكل مستحلب لحين القيام باستخلاصه من المستحلب (5,2,1).

يحتوي المستحلب النباتي مايقرب من (30-40)% من المطاط الصلب وتتضمن مراحل استخلاصه؛ اولاً تركيز المستحلب النباتي ثم تضاف اليه بعض المواد المطهرة الاخرى مثل كبريت الصوديوم ويجري تخثيره باضافة محلول مخفف من حامض الفورميك او حامض الخليك ، ففي هذه المرحلة تنفصل القطع المطاطية الصغيرة وتتجمع مكونة قطعاً كبيرة يجري غسلها بالماء وتجفف ، ان المطاط المستحصل بهذه الطريقة يكون ليناً جداً وشديد التأثير بالحرارة لذا يجب ان تجرى عليه بعض العمليات التقنية مثل التقسية (Curing) لتحويله الى الشكل المناسب للصناعات المطاطية المختلفة (6,2,1).

ان عصارة الشجر تحوي حوالي (2.0 - 2.5)% مركبات اخرى تشمل حوامض شحمية وسكريات وبروتينات والاسترات والاملاح ، ان الوزن الجزيئي للمطاط الطبيعي عال جداً ويبلغ متوسطه حوالي المليون (2,7).

اما من الناحية الكيميائية فان المطاط الطبيعي يتكون من وحدات الايزوبرين (Isoprene) ذي التركيب الكيميائي الآتي :



يتواجد المطاط الطبيعي بهيئة (1,4 cis) ولكن لوحظ ان بعض انواع المطاط الطبيعي المستخرج من بعض الاشجار تكون بهيئة (1,4 trans). ان القابلية الجيدة للارتداد (Resilience) للمطاط الطبيعي متأتية من نظام cis بسبب سلاسل المطاط الطويلة المتبلمرة وتفرعاتها الجانبية حرة الدوران (5,8).

يعطي المطاط الطبيعي اكبر قوة شد بالنسبة لانواع المطاط الاخرى، وذلك لسلوك السلاسل المطاطية واخذها شكلاً بلورياً هندسياً خلال الشد ويقاوم القطع والتمزق ، ويكون المطاط الطبيعي مقاوماً ضعيفاً للتأكسد بالاكسجين او الاوزون لاحتوائه على اواصر مزدوجة سهلة التفاعل مع الاوكسجين ولهذا السبب تضاف اليه مواد مانعة للتأكسد (anti oxidant) تتفاعل مع النهايات الحرة مما يقلل الاكسدة (10,9,6).

يستخدم المطاط الطبيعي في مختلف التطبيقات الصناعية والهندسية مثل صناعة الاطارات، والادوات الميكانيكية، والاحذية واللواصق (1,5,10).

2-2-1 المطاط الصناعي Synthetic Rubber

توجد عدة انواع من المطاط الصناعي من اهمها :

أ- مطاط الستايرين - بيوتادايين Styrene-Butadiene Rubber

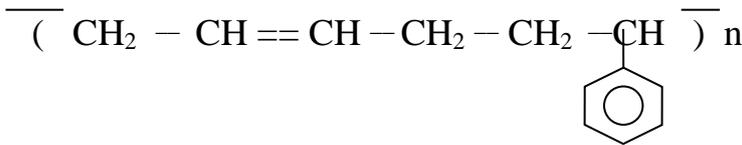
وهو عبارة عن ناتج ثنائي يتكون من حوالي 75% بيوتادايين و 25% ستايرين، والبيوتادايين غاز سهل التكثف اذ تبلغ درجة غليانه 4.5م° ويخزن عادة تحت الضغط في خزانات كروية وتتم عملية التصنيع بمزج البيوتادايين مع سائل الستايرين سوية في وعاء الخلط الذي يحتوي على المحلول المائي لعامل الاستحلاب . ثم يضاف العامل المساعد للبلمرة وعامل التكييف الذي يتحكم في درجة البلمرة . وعندما تصل درجة البلمرة الى الحد المطلوب تضاف المواد الموقفة والمانعة للتفاعل (2،9) .

ويتم التخثر بعملية مشابهة للمطاط الطبيعي وبعد ذلك تغسل الخثرة وتعصر خلال اسطوانات دوارة للتخلص من الماء بوساطة الضغط الواطئ ثم تكتمل عملية التجفيف في افران خاصة لهذا الغرض ويكبس بعد ذلك المطاط المجفف على شكل رقائق خفيفة تجمع على شكل بالات وتقطع باوزان 30 الى 39 كغم (1،2) . يطلق على هذا النوع من المطاط المطاط الساخن لان البلمرة تجري عند درجة حرارة 50 م° .

يحتاج مطاط الستايرين - بيوتادايين الى كميات اكبر من اسود الكربون لتحقيق التقوية المتكافئة مقارنة بالمطاط الطبيعي ، ويحتاج الى كبريت اقل مما يحتاجه المطاط الطبيعي للتقسية اذ ان المدى الاعتيادي حوالي (1.5 - 2) جزء من الكبريت لكل مئة جزء من المطاط ، وتفوق مقاومة هذا النوع من المطاط للاوزون وعوامل التعرية الخارجية وكذلك لبعض الزيوت مقارنة بالمطاط الطبيعي .

ان المطاط المسمى بالمطاط البارد هو عبارة عن مطاط (SBR) مصنوع في درجات حرارة تقل عن درجة حرارة المنتج الاعتيادي ويتمتع هذا المطاط بقوة شد اعلى من مطاط (SBR) الساخن (Hot rubler) (9،11،12) .

اما من الناحية الكيميائية فأن المطاط الصناعي (SBR) يتكون من وحدات الستايرين والبيوتادايين ذي التركيب الكيميائي



ويعد مطاط SBR في الوقت الحاضر اهم انواع المطاط على الاطلاق واكثرها انتاجاً في العالم والسبب في ذلك هو استقرار اسعاره عالمياً وملائمته من حيث علاقة الاداء بالكلفة Cost/performance (13) .

يتصف مطاط SBR بمقاومته الجيدة للالتواء، ومقاومته للشقوق الابتدائية وكذلك بمقاومته الجيدة للاحتكاك وقد جعلته هذه الخواص مفيداً في عدة تطبيقات هندسية وصناعية، اهمها صناعة الاطارات، والاحذية، والقوايش، والانابيب، وصناعة بعض الاجزاء الميكانيكية (6،10،14) .

ب - مطاط البولي بيوتادايين Polybutadiene Rubber (BR)

يحضر هذا المطاط بعملية البلمرة التناسقية او الايونية السالبة (9) . ويستخدم بصورة كبيرة في صناعة الاطارات ، ويحتل معدل استهلاكه في العالم الدرجة الثانية بعد مطاط الستايرين - بيوتادايين (SBR) ويعود ذلك الى بعض مواصفاته المرغوبة مثل مقاومته للاحتكاك (Abrasion)



1 - 3 انحلال المطاط Degradation of Rubber

الانحلال هو تلك العملية التي تشمل كسر أو تغيير الاواصر الكيميائية ضمن السلسلة الرئيسية لجزيئة المطاط (2). ان الانحلال أو التجزؤ في البوليمرات زاد اهتمام العلماء والباحثين في حقل البوليمرات والمطاط ولاسيما في القرن الماضي ، وقد زادت الاهمية بعد الحرب العالمية الاولى ثم توسعت الدراسات بشكل كبير وذلك لتزايد عدد المركبات البوليمرية المصنعة وانواعها وتعاضم الاختلاف في المواد المستخدمة والنتائج المتحققة من ذلك مع اختلاف التطبيقات للمركبات البوليمرية الصناعية .

في الكيمياء التقليدية يستخدم مصطلح الانحلال بمعنى تحطم التركيب الكيميائي اما في كيمياء البوليمرات فيتضمن مصطلح الانحلال التناقص في الوزن الجزيئي (16). وانحلال البوليمرات عملية ضارة يجب تجنبها او منعها في أغلب الاحيان . ومن الخواص المهمة التي تزيد اهمية البوليمر الخصائص الميكانيكية المهمة عملياً كالقوة والمتانة، والمرونة، والصلابة ، وهذه الخصائص تعتمد على عدة عوامل يمكن تحويرها بطرق تقنية تجعل البوليمرات من المواد المرغوب فيها .

ومن العوامل التي تكسر الاواصر العوامل الفيزيائية ، مثل الحرارة ، والاشعاع ، والضغط، والعوامل الكيميائية مثل الاوزون ، والاكسجين ، والحوامض ، والقواعد والماء ، وقد تكون هذه العوامل مجتمعة او منفردة . ويحصل الانحلال في طور التصنيع، او التحوير، او الاستعمال من عمر البوليمر (17) .

وخلال عملية التصنيع يتعرض البوليمر للملوثات المختلفة والمحفزات ومضافات البلمرة التي قد تسبب الانحلال في جزيئات البوليمر الى وحدات المونمر او اجزائها او مشتقاتها (18). اما في الوحدات التحويرية فيتعرض البوليمر الى حرارة عالية وشد ميكانيكي كبير بسبب الانحلال او تقطع السلاسل البوليمرية (Chain scission) ، اما في الاستعمال فيتعرض الناتج البوليمري لتأثير الظروف الجوية (Weathering) والاكسدة (Oxidation) وغيرها ، التي تسبب فقدان اللون (Discolouration) والتيبس (Stiffening) او الليونة (Softening) او تراجع الخواص الميكانيكية (19 ، 20) .

1-4 طرائق انحلال البوليمرات

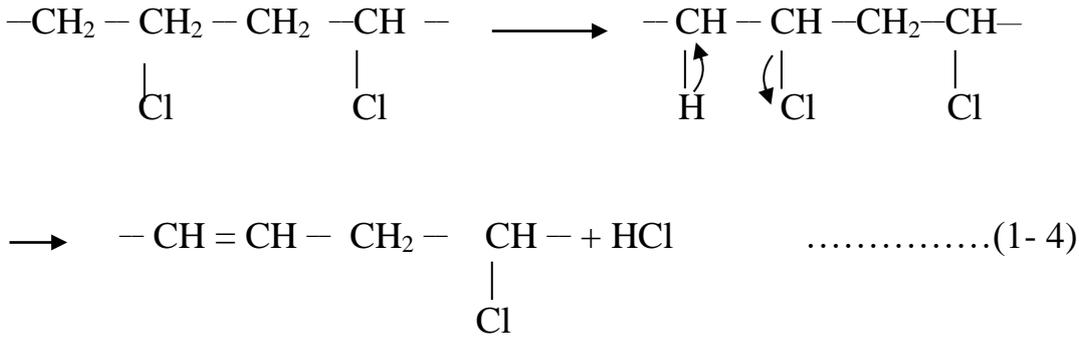
Methods of Polymers Degradation

يحصل الانحلال (او التجزؤ) نتيجة تحطيم الاواصر الكيميائية بين الذرات في السلسلة الرئيسية (Main chain) للبوليمر او في التشابك الجانبي (Crosslinks) او في الجزيئات الكبيرة (Macromolecules) ، وتوجد ثلاثة انواع من الميكانيكيات التي تحدث فيها تفاعلات الانحلال هذه وهي تفاعلات جذرية وتفاعلات أيونية ، وتفاعلات مشتركة (أيونية - جذرية) وفي حالة الاواصر التي تربط الذرات في السلسلة الرئيسية وهي اواصر تساهمية فأن الانحلال يؤدي الى تكون جذور حرة نحو :





ويشمل النوع الثاني التفاعلات التي تحدث من دون كسر السلسلة الرئيسية للبوليمر ، ان هذه التفاعلات تؤدي الى احداث تغيرات في الصفات الفيزيائية والكيميائية للبوليمرات عند تسخينها الى درجات حرارية عالية من دون ان تتأثر سلسلتها الرئيسية مثل سحب جزيئة كلوريد الهيدروجين HCl من بولي كلوريد الفايثيل PVC كما في المعادلات الاتية⁽¹⁸⁾ :



ويكون السحب من الاماكن المتجاورة وليس عشوائياً وتكون المخلفات ملونة دلالة على انها مواد غير مشبعة تتوزع فيها الاواصر المزدوجة بصورة متعاقبة .
ان مطاط البروموبوتاييل (Bromo butyl) الخام يبدي استقرارية وبقاء خواصه لمدة اربع سنوات على الاقل والجدول (1-1) يبين أن اللزوجة للمطاط الخام غير متغيرة بعد اربع سنوات من التعتيق عند درجة حرارة الغرفة⁽²²⁾ .

جدول (1-1) قيم اللزوجة لمطاط البروموبوتاييل عند فترات زمنية مختلفة

Months at (25°C)	0	12	36	46
Raw polymer Viscosity (ML-1+12) at 125°C	45	46	46	47
(40-50) Mooney				

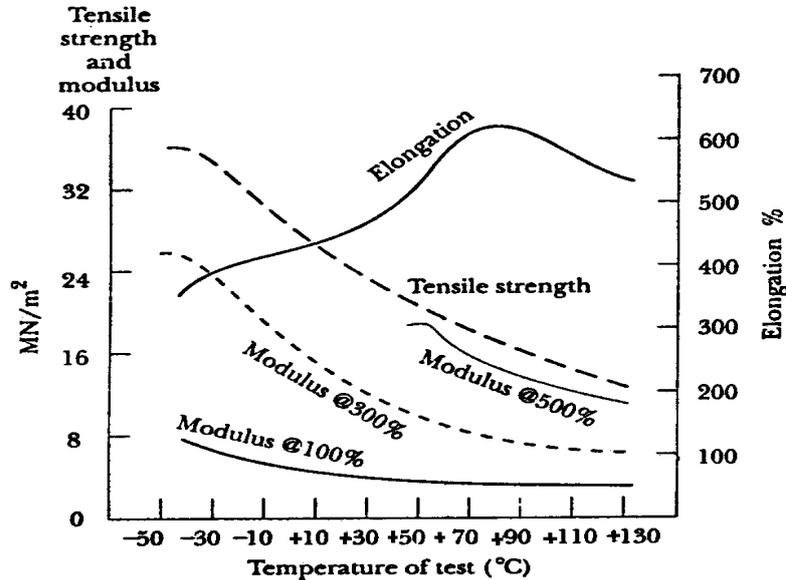
حيث ان :

L : تخص قرص جهاز الفحص
12 : زمن الفحص

M : وحدة لزوجة الموني
1 : زمن التسخين الاولي

وتتأثر الخواص الفيزيائية للمطاط الطبيعي المفالكن مثل قوة الشد والاستطالة ومعامل المرونة بدرجات الحرارة كما هو مبين بالشكل (1-1) (2).

2-4-1 الانحلال الميكانيكي Mechanical Degradation



الشكل (1-1) تأثير درجة الحرارة في الخصائص الفيزيائية للمطاط الطبيعي (2)

يعد السحق الميكانيكي من التفاعلات التي تمر بها البوليمرات وذلك بتعريض السلاسل المتبلورة الى عملية تكسير بواسطة عوامل ميكانيكية عديدة خلال عمليات الطحن والسحق والعجن والمزج ، حيث يتناقص الوزن الجزيئي بسبب قطع السلاسل الرئيسية وبزيادة الشد الميكانيكي في هذه العمليات تزداد درجة الحرارة ونتيجة لذلك تزداد عملية تقطع السلاسل مع زيادة في الانحلال التأكسدي (18).

ويشبه السحق الميكانيكي للبوليمرات الانواع الاخرى من الانحلال بتأثير قوى خارجية من حيث تأثره بالحرارة المتولدة نتيجة للتأثيرات الميكانيكية وتراكمها كلما ازداد هذا التأثير واذا زاد الاجهاد المسلط على نقطة معينة عن حد معين ادى هذا الى كسر السلسلة البوليمرية (18). ويمكن تقسيم الانحلال الميكانيكي الى عدة انواع اهمها :

- أ - الانحلال (الاجهاد) الميكانيكي Mechanical (Fatigue) Degradation
- ب- الانحلال فوق الصوتي Ultrasonic Degradation

أ - الانحلال (الاجهاد) الميكانيكي Mechanical (Fatigue) Degradation

يحصل هذا النوع من الانحلال عندما يتعرض البوليمر الى اجهاد ميكانيكي (Fatigue) او الكلال ،ويطلق على علاقة الزمن بالقوة الساكنة المسلطة على الجسم الكلال الساكن اما علاقة الزمن بالقوة المتحركة فيطلق عليها الكلال الحركي او الديناميكي .

تبدأ التشققات (Cracking) والتصدع (crazing) بالظهور عند تعرض البوليمر لتأثير ميكانيكي في النقاط التي تكون مجهددة اكثر من غيرها مثل الثقوب ومناطق الاتصال واكثر ماتكون هذه التشققات ضرراً هي في الحالات التي يستخدم فيها البوليمر في مجال البصرييات ، ويبلغ الطول المثالي للصدع بين (25-50) مايكرومتر (23، 2). كما ان التصدعات الاولية تبدأ بالظهور اولاً ثم تنتشر بسرعة نتيجة لفرق الجهد عند نهاية التصدعات ولا يقتصر وجودها على السطح وربما

تنتشر داخل المنتج ، وعند زوال الاجهاد تنقلص عدد هذه التصدعات الا ان تقلصها لايعني زوالها نهائياً دائماً وانما تعود ثانية عند عودة الاجهاد .

ويعزى تكوين التصدعات الاولية في البوليمر الى التقلبات الحرارية ، أي الزيادة الموضوعية الحادة في الطاقة الداخلية مما يؤدي الى كسر الاواصر الكيميائية ، وتكون الجذور الحرة المتكونة من عملية الكسر ذات قابلية كبيرة للقيام بتفاعلات عديدة مثل تكوين الفروع الجانبية، او التراكيب الشبكية، وغيرها . لذا فإن توفير الظروف المناسبة لمنع تكوين الجذور الحرة من الشروط الرئيسية للمحافظة على البوليمر من الكلال والتلف (2,23).

ويمكن زيادة مقاومة الاجهاد الميكانيكي وكذلك زيادة مقاومة المطاط الطبيعي لانتشار الشقوق باستخدام تقنية مرحلتين للتشابك وتتضمن هذه التقنية شد المطاط المفلكن جزئياً ومن ثم فلكنته مرة اخرى لتكوين تشابكات اضافية (Double-network) (9,24).

ب - الانحلال فوق الصوتي Ultra Sonic Degradation

تؤثر الموجات فوق الصوتية ذات التردد العالي تأثيراً ميكانيكياً كبيراً في معظم البوليمرات ويطلق على الموجات الصوتية التي يزيد تردد موجتها عن 20000 هرتز بالموجات فوق الصوتية، وان اعلى ترددات امكن قياسها للموجات فوق الصوتية هي بحدود 10⁹ هرتز اذ تولد هذه الموجات مجالاً من الضغط الصوتي ذي الشدة العالية التي تعادل حوالي 7 جو ويولد هذا المجال جذوراً حرة شديدة الفعالية يمكنها الدخول في تفاعلات كيميائية عديدة وغالباً ماتكون المركبات الناتجة عبارة عن مركبات ذات وزن جزيئي واطى وتنتج كذلك بوليمرات باشكال متعددة كالحطية ، والمتفرعة، والمتشابكة (18).

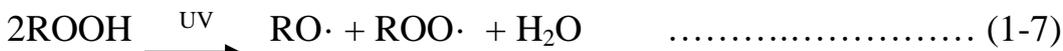
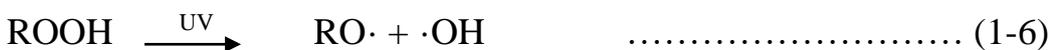
3-4-1 الانحلال الاشعاعي Radiation Degradation

ان هذا الانحلال يحدث تحت تأثير اشعاعات الطاقة العالية (بروتونات ، الجسيمات الثقيلة المشحونة ، الاشعاع الكهرومغناطيسي ... الخ) على البوليمرات في الحالة الجافة (الصلبة) او في محاليلها المخففة ، اذ ان امتصاص هذه الاشعة من قبل جزيئة البوليمر يهيجها ثم يفكها الى جذور حرة او ايونات ويكون العمر الزمني للايونات قصيراً نسبياً لذا فإن الجذور هي التي تدخل غالباً في التفاعلات الكيميائية التي يطلق عليها التحولات الاشعاعية الكيميائية (Radiochemical) وتكون الحويلة النهائية لمثل هذه التحولات بوليمرات ذات اشكال خطية او متفرعة او متشابكة (2,18).

ان عملية الانحلال الضوئي (Photodegradation) تتم بتأثير الاشعة الضوئية اذ ان هذا النوع من الانحلال يكون واسع التأثير على البوليمرات ولاسيما البوليمرات غير المشبعة التي تتعرض للاشعاع او الضوء بكميات كبيرة وتعتمد شدة التحلل على الطول الموجي للاشعة الضوئية او المؤينة مثل الاشعة فوق البنفسجية (290-400) نانومتر التي تهاجم كلا من المطاط الخام والمفلكن (بولي - ايزوبرين ، بولي - بيوتاديين ، SBR) (2,25).

ان طاقات بعض الاواصر المثالية في البوليمرات تكون قيمتها ضمن المدى (300-420) كيلو جول /مول ، لذا فإن الاشعة فوق البنفسجية (293 - 419) كيلو جول/مول تكون كافية لكسر بعض الاواصر وبالتالي تكون سلاسل بوليمرية قصيرة (26).

ان ميكانيكية تكوين الجذور الحرة باشعة UV تكون كما يأتي (2) :





ان التشابك أو التحلل يحدث في المطاط خلال التشعيع مؤدياً الى تغير كبير في الخواص الميكانيكية اعتماداً على التركيب الكيميائي للبوليمر (27،2) .

ان انواع المطاط التي تعاني تشابكات مفضلة هي مطاط SBR ، اكريلونتريل – بيوتاديين ، بولي كلوروبرين ، بولي ايزوبرين وبولي – بيوتاديين ، ونتيجة للتشابك فأن قوة الشد ومعامل المرونة و الصلابة و التقصف و نقطة التلين (Softening temperature) سوف تزداد ، وفي الوقت نفسه فأن الاستطالة النسبية عند القطع ومعدل ميل الاجهاد - المرونة سوف تقل (2) .

ان التشابك الاشعاعي يتضمن عملية تكوين الاواصر الكيميائية بين الجزيئات المنفصلة او الاجزاء المختلفة لجزيئة كبيرة واحدة اذ ان غالباً ماتكسر اصرة C-H في تشابك المطاطيات (2) .

ولما لهذا الانحلال والتفاعلات من اثر كبير في البوليمرات والمشتقات البترولية فقد دعت الحاجة الى وقاية هذه المنتجات من الاشعاعات الضوئية او بحفظها بوساطة منع الاشعاع عنها حيث تتم وقاية المطاط واللدائن بطلانها ب مواد واقية او اضافة مواد تزيد قدرة السطوح على عكس الاشعة الضوئية او اضافة مواد كيميائية لها القدرة على امتصاص الاشعة الضوئية الساقطة وتبيدها بشكل يمنع حدوث تفاعلات التفكك والانحلال للمادة الاساسية ، ولعل ارحص هذه المواد مسحوق اسود الكربون وهو مسحوق من مادة الكرافيت بحجم معين يستخدم في صناعة الاطارات خاصة والانابيب البلاستيكية، اما مع المواد الملونة غير السوداء فتستخدم مركبات البنزوفينون المعوض بمجموعة هيدروكسيل (23،17) .

ان المضافات نفسها تعاني من الانحلال في البوليمرات ولاسيما عند استخدام البوليمر في بيئات عدائية (Hostile environments) وهناك دراسات ركزت على انحلال المضافات بسبب الاكسدة الضوئية (29،28) .

4-4-1-1 الانحلال الكيميائي Chemical Degradation

يحدث الانحلال الكيميائي للبوليمرات تحت تأثير عوامل كيميائية مختلفة مثل الماء والحوامض والامينات والكحولات و الاوكسجين والاوزون والانزيمات ، ويقسم الانحلال الكيميائي الى عدة اقسام حسب التفاعلات التي تحدث فيها عملية الانحلال ، او انواع الاواصر التي يتم عندها الانحلال، او الى نوع المجاميع التي تفقد بعملية الانحلال واهم هذه الانواع (18،2) :

- | | |
|-----------------------|------------------------|
| أ- الانحلال البيولوجي | Biological Degradation |
| ب- الانحلال التأكسدي | Oxidative Degradation |
| ج- التماس مع السوائل | Contact with Liquids |

بما ان العوامل البيئية المحيطة بالمطاط او بقية البوليمرات تكون ملوثة بالمركبات الكيميائية كالحوامض والقواعد والرطوبة والاصباغ والمذيبات ، وكل هذه المواد تساعد على عملية الانحلال الكيميائي للبوليمرات وهذه العوامل تتأثر بعدة عوامل مساعدة كالحرارة وتركيب البوليمر وطبيعة الاواصر الكيميائية ونوع التفاعل الذي يحدث وقد يكون تأثير هذه العوامل مجتمعاً او منفرداً (18) .

أ- الانحلال البيولوجي Biological Degradation

ان تواجد البكتريا والاحياء المجهرية في الوسط الذي يستخدم فيه البوليمر يساعد على الانحلال وقد يكون سريعاً بحسب فعالية هذه الاحياء المجهرية .وقد وجد ان هذه الاحياء تنتج انزيمات مختلفة يمكن ان تتحد او تتفاعل مع البوليمرات الطبيعية او الصناعية وبطرائق كيميائية وذلك لغرض الحصول على غذائها من تحلل الهيدروكربونات (17) .

وفي دراسة عن تأثير البكتريا من نوع (Nocardia asteroides) على المطاط المفكك تحت شروط مماثلة للاجواء الطبيعية في الاجزاء الخاصة بانابيب وخرطوم المياه وجد ان البكتريا تنمو على السطح اولاً وتتسرب داخل هيكل المطاط ، وقد حدد ذلك بطرائق قياس طيفية مثل

المجهر الإلكتروني النفاذ (Transmission electron microscopy) والمجهر الإلكتروني الماسح (Scanning electron microscopy) كما حددت الدراسة التلف (Deterioration) في المطاط الذي يفقد مقاومة الشد بعد فترة تعتيق استمرت سنتين (30).

ب- الانحلال التأكسدي Oxidative Degradation

تتم عملية تحلل البوليمرات في هذا النوع بتأثير الأوكسجين أو بوساطة عوامل مؤكسدة أخرى، وتعتمد مقاومة البوليمر للعامل المؤكسد على تركيبه بالدرجة الأولى وكذلك على وجود مجاميع و أواصر كيميائية قابلة للتأكسد في بنائه الجزيئي و أهم المركبات البوليمرية ذات السلاسل الكربونية سريعة التأكسد هي الهيدروكربونية غير المشبعة مثل المطاط الطبيعي والصناعي (7).

كما أن الضوء و الحرارة تساعدان كثيرا على سرعة عملية الأكسدة، وقد وجد بالتجربة أن الأواصر المزدوجة الموجودة في سلسلة البوليمر الرئيسية تكون أكثر فعالية خلال عملية الأكسدة من الأواصر الموجودة في السلاسل الجانبية (31).

أما المركبات ذات السلاسل الكربونية المشبعة مثل (البولي إيثيلين و البولي إيزوبيوتيلين و البولي ستايرين) فإنها أكثر مقاومة للأكسدة. و يعد وجود عناصر هالوجينية مثل الكلور والفلور في تركيب البوليمر عاملا مساعدا على مقاومته للأكسدة و أن رابع فلوريد الإثيلين مثال على ذلك. و يقسم الانحلال التأكسدي إلى نوعين (7، 18):

1- الانحلال بالأوكسجين (Oxygen Degradation)

2- الانحلال بتأثير الأوزون (Ozone Degradation)

1- الانحلال بالأوكسجين (Oxygen Degradation)

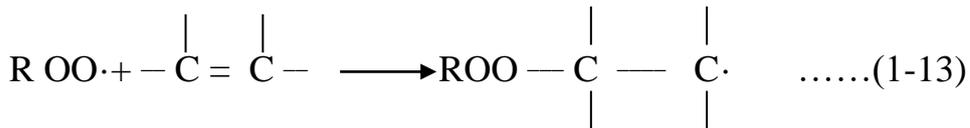
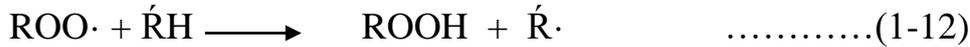
يمكن تلخيص عملية الأكسدة بما يأتي (2، 31):
أ- يمكن أن تنتج جذور حرة بفعل الضوء و الحرارة، أو بوجود بعض أيونات المعادن، أو الأكسدة المباشرة للأصرة المزدوجة.



ب- يتحد الجذر الحر الناتج مع الأوكسجين مكونا جذر البيروكسي



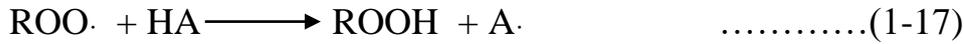
ج- باستطاعة الجذر الأخير مهاجمة جزيئة المطاط ليستخلص منها الهيدروجين أو تضاف للأصرة المزدوجة أو أن العمليتين تحدثان في آن واحد



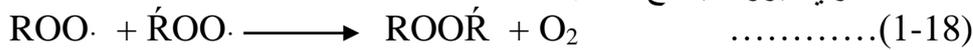
د- قد يحصل تجزؤ للمركب ROOH بفعل العوامل الخارجية كالضوء و الحرارة وتتكون الاحتمالات الآتية:



ويمكن ان تنتج انواع اخرى من الجذور مثل (COOH) ، (C=O) و هذه الاكسدة تمت دراستها من قبل (Backstrom) (2) . اما خطوة الانتقال فتنتم اما بوجود جزيئة مانحة لذرة الهيدروجين موجودة ضمن البوليمر مثل الامينات او الفينولات الموقفة للتفاعل



او تتم باتحاد جذري بيروكسيد مع بعضها



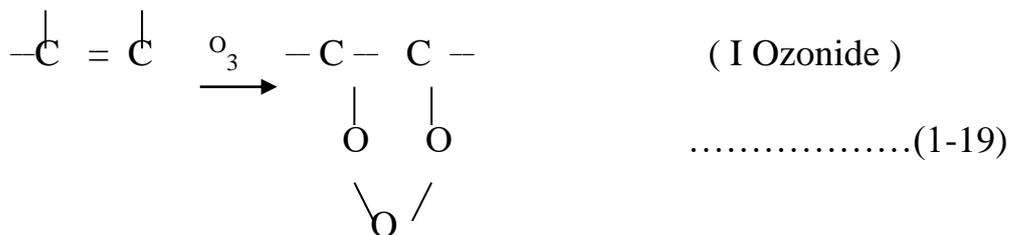
ان الاوكسجين يهاجم المطاط في كل مكان من حجمه بصورة عشوائية ، بعكس الاوزون الذي يعمل عند سطح المطاط ، وان تأثير الاوكسجين يعتمد على الوحدات المهاجمة (الاواصر غير المشبعة) و يظهر ذلك من خلال التناقص في نتائج اختبارات الشد ، الاستطالة و اللي والاحتكاك(17) .

ان الاكسدة تتقدم بقطع السلسلة و من ثم التشابك او التبادل الكيميائي ، ان قطع السلسلة او التليين (Softening) تحدث نتيجة لمهاجمة الاوكسجين للاصرة المزدوجة وتكوين البيروكسيدات كما هو موضح في التفاعلات اعلاه ، كالاكسدة الذاتية للمطاط الطبيعي (NR) ومطاط الاثيلين بروبيلين (EPR) ، و بصورة عامة ان المطاط الطبيعي والصناعي البولي - ايزوبرين (PIR) يعاني من النقص في الوزن الجزيئي وزيادة في الاستطالة بينما تتشابك بوليمرات البيوتاديين مع نقص في الاستطالة وخواص المرونة (2) .

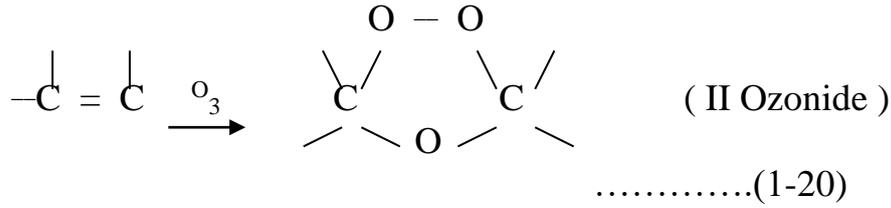
2- الانحلال بتأثير الاوزون (Ozone Degradation)

يعد الاوزون من اهم المركبات المؤكسدة للمركبات العضوية و تزداد الفعالية بوجود الضوء و نتائج تفاعلاته سريعة التكون ، و يبلغ تركيز الاوزون في الجو الاعتيادي (0 - 7) جزء لكل مليون جزء من الهواء (2,32) ، ان هذه النسبة تزداد بفعل الكثير من العوامل ولا سيما التطور الصناعي في داخل المدن والغازات الناتجة من احتراق المنتجات البترولية(9) .

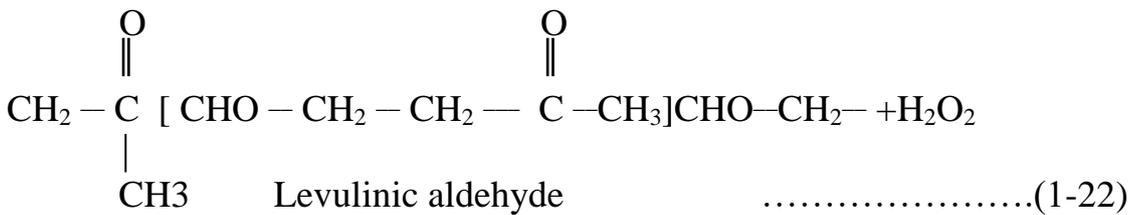
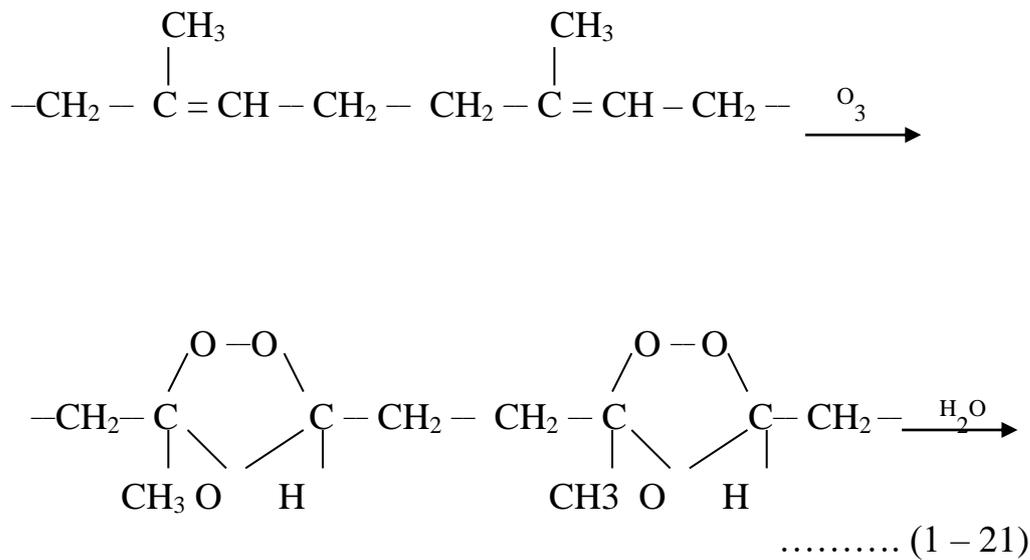
ان الاوزون يهاجم المركبات العضوية المشبعة ببطء اما في المركبات العضوية غير المشبعة فانه يهاجم الاصرة المزدوجة بسرعة مسببا قطع هذه الاصرة ذلك لان الاوزون باحث عن الالكترونات ، و تزداد سرعة التفاعل مع الاصرة المزدوجة عند تعويض السلسلة بمجاميع واهبة للالكترونات (Electron donating group) وعلى العكس من ذلك تقل سرعة التفاعل اذا كانت المجاميع المعوضة ساحبة للالكترونات (Electron with drawing) ، و الميكانيكيات المقترحة لمهاجمة الاوزون للاصرة المزدوجة تعتمد على تكوين مركب وسطي حلقي خماسي الاضلاع يسمى (Ozonide) (7) وقد تصور هاريس (Harris) (2) بداية التفاعل الناتج من مهاجمة الاوزون للاصرة المزدوجة بالشكل الاتي :



اما شتاودنكر (Staudinger) فانه يفترض شكل المركب الوسطي كما يأتي :



وقد وجد ان التفاعل الناتج عن مهاجمة الاوزون للمطاط الصناعي او الطبيعي يكون بطريقة مشابهة للتفاعلات مع الاصرة المزدوجة و يكون الناتج الرئيس مركب الديهايدي (Levulinic aldehyde) بالشكل الاتي (2,33):



ويمكن حماية المطاط من الاوزون بواسطة بعض انواع الشمع ، فشمع اليرافين مثلا يشكل عائقا سطحيا (فيزياويا) يمنع او يقلل من نفوذ الاوزون الا ان هذه الطريقة لا تنفع في حالة المطاط القابل للسحب حيث يتكسر عندها الشمع وتحدث الشقوق (32) ، اما مانعات الاكسدة بالاوزون فهي مركبات كيميائية عضوية لها القدرة على التفاعل مع الاوزون الموجود في تماس مع السطح او تتفاعل مع الاوزوناييد (Ozonide) الناتج بعد مهاجمة الاوزون وبذلك يمنع تفكك الاوزوناييد الى جذور حرة قادرة على بدء التفاعل المتسلسل المسؤول عن انتشارها (36-34)

وفي دراسة على مطاط (SBR) وجد ان مضادات الاوزنة تنفذ باستمرار وتصل الى مرحلة لاتستطيع عندها توفير حماية للمطاط وهذا يؤدي الى تلف المطاط وتكوين الشقوق . وهذا يحصل عند استخدام نظام الفلكنة التقليدي ويمكن تحسين مقاومة مطاط (SBR) باستخدام نظام الفلكنة بـ(الكبريت – اشعاع) . اذ ان هذا النظام يجعل المطاط يمتلك محتوى عالياً من مجاميع الفينيل (Vinyl groups) غير المشبعة اذ تعمل هذه المجاميع كمضادات اوزنة (Anti ozonant) تستهلك جزيئات الاوزون (37,38) .

ج- التماس مع السوائل Contact with Liquids

عندما يكون المطاط المفلكن بتماس مع السوائل سوف يحدث كل من امتصاص السائل من قبل المطاط ، ونبذ او طرد المحتويات الذائبة من المطاط ، عادة يكون الامتصاص اكبر من الطرد لذا فان النتيجة النهائية ستكون الزيادة في الحجم التي يطلق عليها مصطلح الانتفاخ (Swelling) (2,5,14,39) ، ان بعض انواع المطاط مثل المطاط الطبيعي ، ينتفخ عندما يكون بتماس مع الزيت اما الانواع الاخرى مثل ايلاستوميرات الفلورية ومطاط النتريل وبولي كلوروبرين تكون اكثر مقاومة للزيت (40) .

ان انتفاخ المطاط يمكن ان يغير الخواص الفيزيائية والكيميائية بحدّة مثل قوة الشد وقابلية الامتداد والصلابة ، وكذلك طرد المحتويات الذائبة مثل الملدنات ويمكن ان يغير الخواص الفيزيائية والكيميائية وهذا يتبين عند تجفيف المطاط خارج سائل الغمر (2) ، ان البولييمرات المحتوية على مجاميع الاستر مثل ايلاستوميرات اليورثان ، وكوبوليمرات الاثيلين تكون حساسة لمهاجمة الماء والحوامض والقواعد ولاسيما عند درجات حرارة عالية .

ان اختبار امتصاص المطاط للسوائل يجري بتحديد التغير في الحجم او الابعاد ، او بطرد المادة الذائبة ، او بقوة الشد ، او بخواص الانفعال والصلابة بعد الغمر والتجفيف خارج سائل الغمر ، وفي دراسة عن تأثير الانتفاخ (Swelling) في المذيبات العضوية على خواص المطاط الصناعي SBR المفلكن بأنظمة فلكنة مختلفة وجد ان خواص الشد للعينات المنتفخة قد نقصت بشكل كبير نتيجة للتفاعل العالي بين المطاط والمذيب (14) .

5-1 الدراسات السابقة Literature Survey

نظراً لتأثير الظروف الجوية على خواص المطاط وما يترتب على ذلك من اهمية اقتصادية فقد اجريت دراسات عديدة على ذلك نذكر منها الاتي :-

* قام (Lin) (42) 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 الكربونيل والهيدروكسيل وزيادة في مركبات ZnO , ZnS مع زيادة كمية الاوكسجين المستهلكة .

* درس (Maecker) و (Priddy) (43) الاكسدة الضوئية لمطاط الاثيلين – بروبيلين (Ethylene-propylene rubber) اذ تسببت الاكسدة في قطع السلسلة قطعاً واسعاً وشاملاً ويصبح سطح المطاط لزجاً عند التعرض للاشعة فوق البنفسجية لمدة (500) ساعة ويسيل او ينصهر عند التعرض لمدة (850) ساعة .

* لقد استخدم (Kubo) (44) مانعات اكسدة جديدة تنتج بوساطة هدرجة الزيوت الاروماتية الثقيلة من البترول تدعى (HHAP) (Heavy hydroaromatics from petroleum) بدلاً من مانعات الاكسدة التقليدية (IPPD) اذ بينت تجاربه ان استخدام المانعات الجديدة مع مطاط SBR , NR , CR كان اكثر فعالية من استخدام المانعات التقليدية في منع المطاط من التلف .

* لقد تمكن (Kaang) و (Nah)⁽⁴⁵⁾ من زيادة الاجهاد الميكانيكي وكذلك زيادة مقاومة المطاط الطبيعي لانتشار الشقوق باستخدام مرحلتين للتشابك وتتضمن هذه التقنية

شد المطاط المفلكن جزئياً ومن ثم فلكنته مرة اخرى لتكوين تشابكات اضافية (network - Double).

* درس (choi)⁽⁴⁶⁾ تغير كثافة التشابك لانواع المطاط الطبيعي NR والصناعي SBR و BR المفلكن بنظام التقسية الفعال (Efficient vulcanization system) بالتعتيق الحراري بدرجات حرارية (60، 40، 80)م ولفترات زمنية (5، 10، 15، 20، 25) يوماً اذ لحظ ان كثافة التشابك تزداد بعد التعتيق الحراري وانها تأخذ الترتيب الاتي :

SBR>BR>NR

* قام (Peethambaran)⁽⁴⁷⁾ وجماعته بدراسة تأثير الاشعة فوق البنفسجية لفترات زمنية (24، 48، 96) ساعة في 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 (Choi)⁽⁴⁸⁾ التغير في كثافة التشابك وتشوه المطاط بالتعتيق الحراري (Thermal Aging) باستخدام المطاط الطبيعي بانظمة فلكنة مختلفة اذ لحظ ان المطاط الطبيعي المفلكن قد تشوه بالتعتيق الحراري عند (60-80)م اذ ان اعلى درجة حرارة تعتيق هي اعلى درجة تشويه . ان السبب في تغير كثافة التشابك يعزى الى انحلال او تكسر تشابك الكبريت الموجود، وتكون تشابكات جديدة بالكبريت الحر وتفاعل عناصر الفلكنة .

* لحظ (Decker)⁽⁴¹⁾ وجماعته التغيرات الحاصلة خلال انتفاخ سطح مطاط بيوتاديين - اكريلونتريل (Poly butadiene - acrylonitrile) بالماء باستخدام تقنية المجهر الصوتي (Acoustic microscopy) اذ ان امتصاص الماء حث على تغير الخواص الميكانيكية وتغير البوليمر الصلب الى مادة لينة، وباستخدام القياسات فوق السمعية (Ultrasonic measurements) اظهرت ايضا ان ظاهرة الامتصاص لا تتركز عند سطح العينة فقط ولكن تحصل في مقدار كبير من الحجم .

6-1 هدف البحث Scope of the Present work

ان معظم المواد المطاطية تعاني من التغير في صفاتها خلال الخزن و عليه فهناك تساؤلات رئيسة تواجه مستخدمي المنتجات المطاطية و هي ، كم المدة التي يجب ان تترك خلالها المواد المطاطية في الخزن و تبقى محتفظة بمواصفاتها التي تم تصنيعها في البداية ؟ و ما هي الظروف التي يجب ان تخزن فيها أثناء فترة التخزين هذه ؟

وتهدف دراستنا الحالية الى معرفة مدى تأثير الظروف الجوية من الحرارة والرطوبة ، و الاشعة فوق البنفسجية في الخزين الاستراتيجي للشركة العامة لصناعة اطارات بابل من المطاط الخام الطبيعي (SMR 20) و الصناعي (SBR 1502) و (BR - CIS) ومن ثم تحديد او معرفة افضل الظروف الجوية لخزن المطاط الخام لكي يبقى محتفظاً

بمواصفاته الفيزيائية و الميكانيكية و كذلك تحديد أي ظرف من هذه الظروف له التأثير الأكبر في هذه الخصائص .

الفصل الثاني العملي

يتضمن هذا الفصل عرض المواد المستخدمة في تحضير العجنات المطاطية وطريقة تحضيرها و كذلك تقنيات و طرائق فحص خواص المطاط .

1-2 المواد الداخلة في تركيب العجينة المطاطية

Raw Materials in Rubber Compound

لكل مادة من المواد الاولية التي تدخل في تحضير العجينة المطاطية صفات معينة تؤدي الغرض الذي استخدمت لاجله . و فيما ياتي اهم المواد الاولية الداخلة في تحضير العجينة

Natural Synthetic	طبيعي صناعي		Rubber المطاط 1-
Black Non black	سوداء غير سوداء		2- المائئات (الحشوات) Filler
Inorganic Organic	لاعضوية عضوية		3- المنشطات Activators
4- مواد تسهل مزج المواد الاولية (الزيت Oil)			
5- مواد هاضمة Peptising agents			
6- مانعات الاكسدة Antioxidants			
Sulphur Other Material	كبريت مواد اخرى		الفلكنة Vulcanising

8- المعجلات Accelerators

9- المبطئات Retarders

وفيما يأتي بعض الصفات والخصائص لكل مادة من المواد الاولية الداخلة في تحضير العجنات المطاطية المستخدمة في الدراسة الحالية .

1- المطاط Rubber

تم استخدام المطاط الطبيعي (SMR20) و الصناعي (SBR1502) و (BR-cis) و الجداول من (1-2) الى (3-2) تبين المواصفات المعتمدة من قبل الشركة العامة لصناعة اطارات بابل لهذه الانواع من المطاط (49) .

الجدول (1-2) المواصفات المعتمدة من قبل الشركة العامة لصناعة اطارات بابل للمطاط الطبيعي (SMR20) الماليزي المنشأ

CHARACTERISTICS	REQUIREMENTS
Wallace plasticity (po) as product	42 ± 3
As received	46 Maximum
Plasticity Retention Index	60 Minimum
Dirt (45microns)	%0.20 Maximum
Nitrogen content	%0.50 Maximum
Acetone extract	%2.0 - 4.0
Ash	%1.00 Maximum
Volatile matter	%0.50 Maximum

جدول (2-2) المواصفات المعتمدة من قبل الشركة العامة لصناعة اطارات بابل للمطاط الصناعي (SBR 1502) تركي المنشأ

CHARACTERISTICS	REQUIREMENTS
Specific gravity	0.95
Volatile matter	0.75 Maximum
Ash at 550	1.5 Maximum
ETA Extract	4.75 - 7.75
Soap	0.5 Maximum
Bound styrene	23.5 ±1.0 Maximum
Organic acid	4.7- 7.2
Viscosity ML(1+4)100°C	52 ± 3

جدول (3-2) المواصفات المعتمدة من قبل الشركة العامة لصناعة اطارات بابل للمطاط الصناعي (BR - cis) المجهز من قبل شركة (Petkim) التركية

CHARACTERISTICS	REQUIREMENTS
Volatile matter	0.75 Maximum
Ash	0.2 Maximum
ETA Extract	1.0 Maximum + stabiliser
Stabiliser	As advised by supplier

2- اسود الكربون Carbon Black

وهو مسحوق من دقائق كرافتية التركيب تتراوح اقطارها بين (1.0-400) نانومتر و تختلف استخداماتها بحسب حجم الحبيبة (Particle size) ، ويأتي اسود الكربون في المرتبة الثانية بعد المطاط من حيث الاهمية في الصناعات المطاطية ، لكونه عامل تقوية (Reinforcing agent) جيد ومناسب ، يساعد في تحسين الخواص الفيزيائية و الميكانيكية لمركب المطاط الداخل في الصناعات المطاطية (50-52) .

3- المنشطات Activators

تستخدم العناصر المنشطة لزيادة سرعة الفلكنة وذلك من خلال تنشيط المعجلات (Accelerators) و جعلها تعمل بكفاءة اذ تتفاعل هذه المنشطات مع بعضها بعضاً و مع المعجلات فتكون مركبات وسطية معقدة (Intermediat complex) ، هذه المركبات الوسيطة تكون اكثر فعالية في تنشيط الكبريت الذي يعد عامل الفلكنة الاساسي ، مما ينتج عنه تسريع عملية الفلكنة و انجازها في اقصر زمن ممكن (5,8) . يتم استخدام نوعين من المنشطات في العجنات المطاطية هما :

أ- حامض الستياريك Stearic Acid

وهو حامض شمعي Fatty acid ابيض اللون يستخدم مع اوكسيد الزنك Zinc Oxide لتنشيط عمل المعجلات ، و تفاعله مع اوكسيد الزنك اثناء عملية الفلكنة ينتج مركبا وسطيا قابلاً للذوبان و يتفاعله مع المعجل يجعله اكثر نشاطا و كفاءة في تعجيل عملية الفلكنة (Vulcanization) (9,53) .

ومن الظاهر ان تكون هذه التفاعلات جسورا ايونية قوية من النوع (9) :
مطاط (S + معجل) Zn^{+2} (S + معجل) - مطاط
وتتكون هذه الجسور خلال عملية الفلكنة .

ب- اوكسيد الزنك Zinc Oxide

وهو اوكسيد معدني على شكل مسحوق ابيض اللون ، يستخدم مع حامض الستياريك لتكوين مركبات وسطية تعمل على تنشيط المعجلات . ويجب ان تكون نقاوة اوكسيد الزنك ZnO في المسحوق الخام 99% ليكون فعالا ولاسيما مع حامض الستياريك (5,9) .

4-زيت العمليات Process Oil

وهذا الزيت اما ان يكون اروماتياً (Aromatic) او برفينياً (Parafinic) او نفثانيك (Naphthanic) والمستخدم حالياً في صناعة اطارات بابل هو الزيت البرافيني، و يستخدم الزيت لغرض تجانس المواد الحشوية مثل الكربون مع المطاط والمواد الاخرى اذ يسهل عملية مزج تلك المواد (54) .

وجميع المواد المذكورة في اعلاه تضاف ضمن المرحلة الاولى Master Batch ، اما المرحلة النهائية (Batch) و فيها تضاف المواد المفلكنة و المعجلات للخلاطة السابقة بعد ان تبرد لفترة عدة ساعات و تتجانس حرارياً (55) .

5-الكبريت Sulphur

وهو من النوع الذائب ، يساعد على الفلكنة ويكون جسورا كبريتية بالتشابك الجانبي بين السلاسل المطاطية بتأثير الحرارة الناتجة من عملية الخلط او في عملية الفلكنة التي تتم في ظروف محددة من (ضغط و حرارة و زمن) في المكبس الساخن (56، 57).

تجري عملية الفلكنة بقيام عنصر الكبريت بالتفاعل مع سلاسل المطاط ذات الاواصر غير المشبعة ، وربط بعضها مع البعض الاخر من خلال الروابط التشابكية ، بنية شبكية ثلاثية الابعاد Three dimentional network structure تجعل المطاط كثيف القوام وذا لزوجة عالية مما يؤثر في الصفات والخصائص لمركب المطاط (5).

6-المعجلات Accelerators

ان السبب الرئيس في استخدام المعجلات يعود الى المساعدة في السيطرة على وقت ودرجة حرارة الفلكنة كما يؤثر بشكل كبير في الصفات الفيزيائية النهائية لمركب المطاط و المعجل المستخدم في الدراسة الحالية هو المعجل TBBS الذي رمزه الكيميائي (N-Tert- butyl-2- benzothiazole -sulfonamide) (51،57).

2-2 العجنة المختبرية Labrotary Compounding

تم تحضير العجنة المختبرية من المواد الاولية المذكورة انفا وبالكميات والاوزان المناسبة وبحسب المواصفات المعتمدة كما في الجدول (4-2) (58).

الجدول (4-2) اوزان المواد الداخلة في تحضير العجنة المختبرية

المكونات	SMR 20	BR-cis	SBR1502
المطاط	213 غم	100 غم	100 غم
حامض الستياريك	4.4 غم	2 غم	1 غم
اوكسيد الزنك	11 غم	3 غم	3 غم
أسود الكربون	77 غم	60 غم	50 غم
زيت العمليات		15 غم	
الكبريت	4.95 غم	1.5 غم	1.75 غم
المعجل (TBBS)	1.54 غم	0.9 غم	1.0 غم
المجموع	311.89 غم	182.4 غم	156.75 غم

3-2 الخواص الفيزيائية للعجنت المطاطية

Physical Properties of Rubber Compounds

تخضع العجنت المطاطية لفحص مختبري باخذ عينات منها و يجري عليها مختلف الفحوص الفيزيائية لملاحظة مدى مطابقتها للمواصفات المعملية والعالمية وفقا لما موجود في الجدول (5-2) الذي يوضح المواصفات الفيزيائية القياسية (58).

الجدول (5-2) الخواص الفيزيائية المعتمدة من قبل الشركة العامة لصناعة اطارات بابل

الخاصية	الاستطالة (%)	قوة الشد (MPa)	معامل المرونة عند 300% (MPa)	درجة حرارة الفلكنة (C)	زمن الفلكنة (minutes)
رمز العجنة					

SBR 1502	340min*	23 min	16-21	145	35
BR-cis	350 min	13 min	6.7-9.7	145	35
SMR 20	-	24min	11.3-13.8	135	40

* min=minimum

4-2 تحضير العجينة Compound Preparation

تم اجراء عمليات الخلط (Mixing) والمجانسة (Homogenization) للمواد الداخلة في العجينة باستخدام العصاراة المختبرية (Two Roll laboratory) المتكونة من رولتين أفقيتين بينهما مسافة يمكن التحكم فيها ، وتوران عكس بعضهما الى الداخل بسرعتين مختلفتين (59)

جرت عمليات الخلط والمجانسة للعجنتان على مرحلتين :

المرحلة الاولى /الماسترباج (Master Batch)

- 1- يوضع المطاط على العصاراة ويمرر بين الاسطوانات لمدة (3-4) دقائق ليتجانس المطاط عن طريق تكسير السلاسل فيصبح ذا مرونة جيدة .
 - 2- تضاف المواد المنشطة (Activators) وتشمل كل من حامض الستياريك و اوكسيد الزنك وتخلط المواد لمدة ثلاث دقائق لكي تتجانس معا .
 - 3- يضاف زيت البرافين واسود الكاربون تدريجيا ولما كانت عليه الكمية المضافة كبيرة فانها تحتاج الى (15) دقيقة لكي تتجانس .
- ثم تؤخذ العجينة الناتجة (Master Batch) على شكل صفيحة سوداء بسمك (0.5-1) سم و تترك في المختبر لمدة ساعة لتبرد تماما .

المرحلة النهائية /الباج (Batch)

- 4- تضاف المواد المفلكنة (الكبريت) و المعجلات (TBBS) و تجانس لمدة (4) دقائق .
- 5- تعاد عملية تجانس العجينة مدة (3) دقائق لتوفير التجانس بشكل جيد للمواد مع المطاط ثم تؤخذ العجينة الناتجة بسمك (1) سم و تترك الى اليوم التالي لاجراء الفحوص الفيزيائية عليها .

5-2 الفحوصات الفيزيائية للمطاط الخام

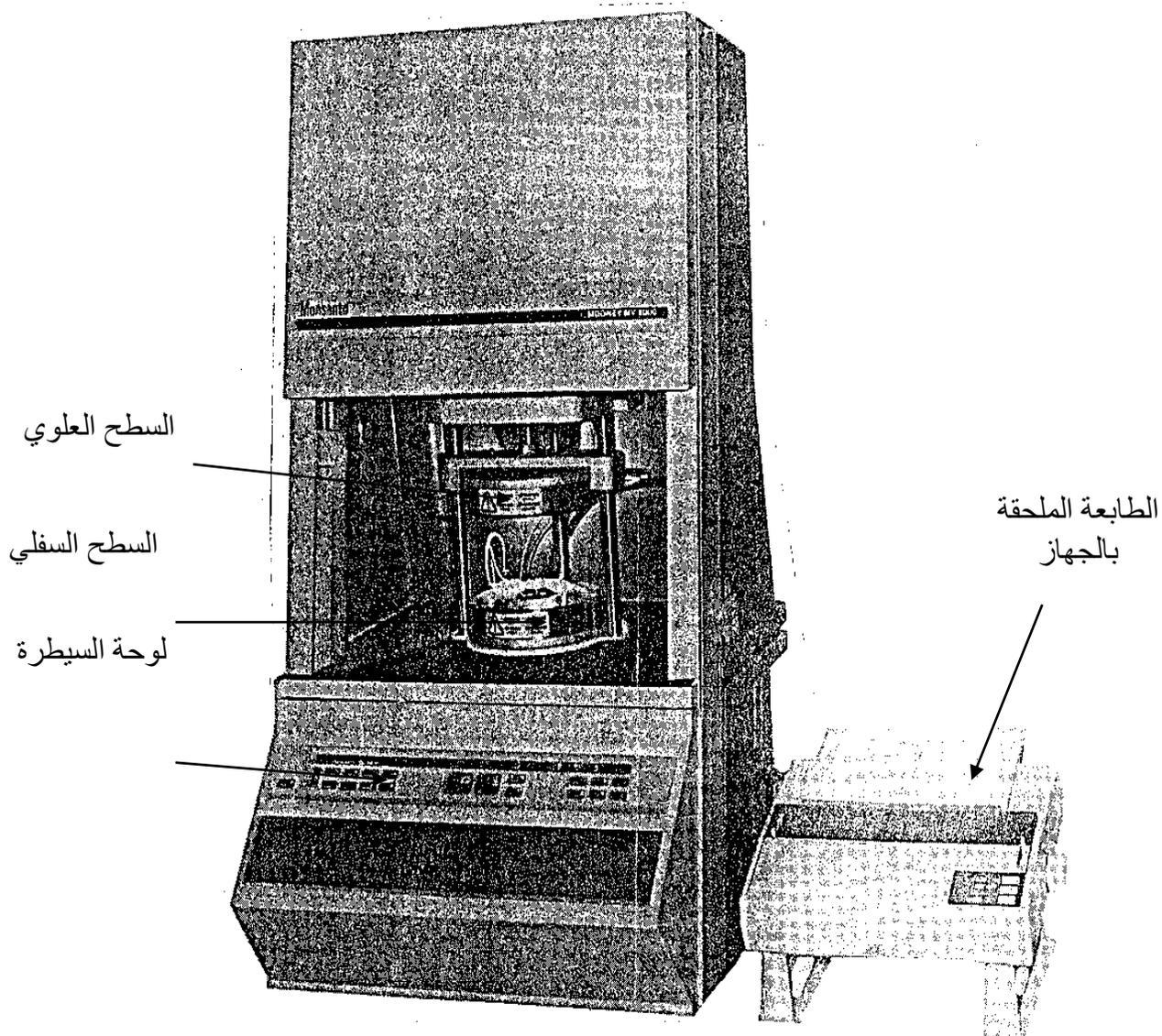
Physical Tests for Raw Rubber

1-5-2 قياس اللزوجة Viscosity Test

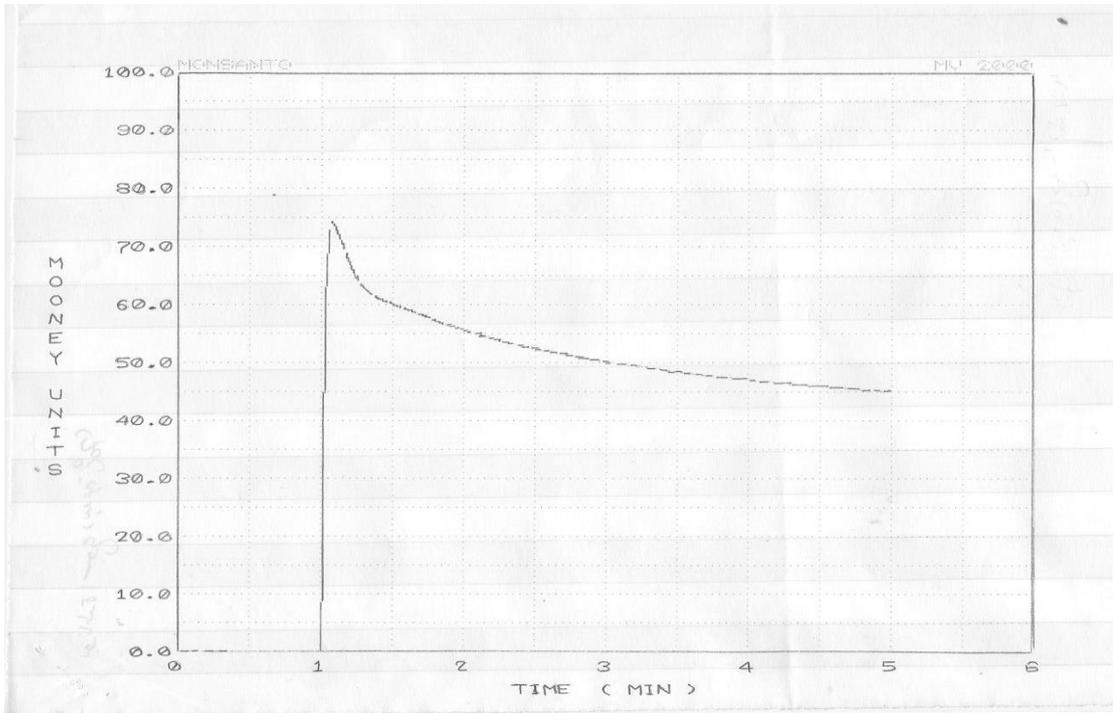
ان مقياس اللزوجة ذا القرص القاطع (Shearing disc viscometer) المبين في الشكل (1-2) الذي اعده مالفن موني (Melvin mooney) اصبح المعتمد عليه اعتمادا رئيسا في صناعة المطاط بوصفه المقياس الاكثر استعمالاً في السيطرة المختبرية (60,61) . اذ ان كل نوع من انواع المطاط الطبيعية والصناعية مصنعة على وفق وحدات موني (Mooney) للزوجات التي تدخل في مواصفاتها . يتكون الجهاز من سطحين علوي وسفلي يتم تسخينهما كهربائيا للحصول على درجة الحرارة المطلوبة وفي وسط الجزء السفلي يوجد تجويف يحتوي على قرص دوار (Rotor Disc) ويدور هذا القرص بسرعة ثابتة دورتين لكل ثانية ويحتوي الجهاز على اسطوانة تقوم بضغط السطحين العلوي والسفلي بقوة مقدارها (2500) باوند وكذلك يحتوي على منظمين لدرجة الحرارة والضغط ومنظم للوقت .

ينظم الجهاز على درجة حرارة (100م°) وضغط (3.5 بار) وزمن (5) دقائق ويجري الاختبار باخذ وزن معين من المطاط الخام ويمرر على العصاراة (10) مرات على شكل شريحة

بسمك (6) ملم ، بعد ذلك يحضر منها نموذجين للفحص على شكل اقراص بقطر (4.5) سم باستخدام جهاز (Sample press) اذ يحتوي احد النموذجين على فتحة في مركزه بعدها يوضع القرص الدوار في النموذج الحاوي على فتحة في المركز ويوضع على السطح الاسفل للجهاز اما النموذج الثاني فيوضع فوق القرص الدوار ثم ينزل السطح العلوي على النموذج الفحص ثم تغلق بوابة الجهاز وتبدأ عملية الفحص بعد مرور دقيقة من الزمن وهو التسخين الاولي وبعد انتهاء زمن الفحص (5) دقائق تظهر النتيجة على ورقة الطابعة الملحقة بالجهاز، والشكل (2-2) يوضح نتيجة قياس اللزوجة ؛ وقد جرى الفحص وفق المواصفة المعتمدة لمعمل اطارات بابل / D 155⁽⁴⁹⁾ .



الشكل (1-2) صورة فوتوغرافية لجهاز قياس اللزوجة (الفسكوميتير)



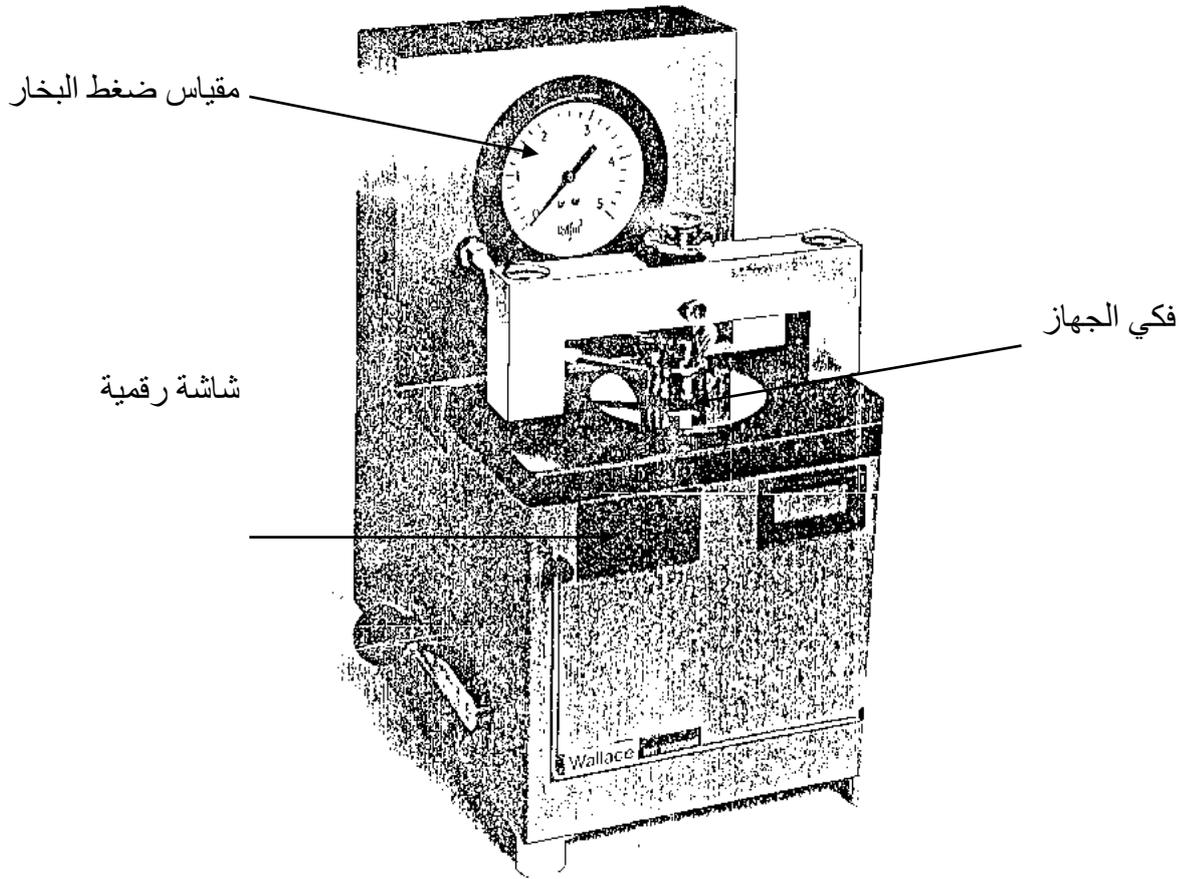
الشكل (2-2) عملية قياس اللزوجة

2-5-2 قياس اللدانة Plasticity Test

يتم هذا الاختبار باستخدام جهاز قياس اللدانة السريع (Wallace rapid plastimeter) المبين في الشكل (2-3) اذ يقيس هذا الجهاز اللدانة او اللزوجة للمطاط الطبيعي الخام ويكون الاختبار سريعاً⁽⁶²⁾، ويستخدم ايضا لقياس معامل رجوع اللدانة (Plasticity retention index Pri) وهو يمثل مقاومة المطاط الطبيعي الخام للاكسدة.

يجري الاختبار بأخذ وزن (350) غم من المطاط الطبيعي الخام ويمرر على العصاراة (6) مرات ثم يؤخذ منه وزن (30) غم ويمرر على العصاراة (3) مرات على شكل شريحة بسمك (3.4) - (3.6) ملم بعد ذلك تقطع (6) نماذج على شكل اقراص باستخدام جهاز قاطع النماذج بسمك (3.2) - (3.6) ملم وقطر (12) ملم ، اذ تستخدم (3) نماذج لفحص P_0 ، اما النماذج الثلاثة الباقية فتوضع في الفرن بدرجة حرارة (140)م لمدة نصف ساعة وبعد استخراجها من الفرن تترك لتبرد لمدة (1-1.5) ساعة ومن ثم قياس P_{30} . بعد ذلك يلف النموذج المراد فحصه بين قطعتين من ورق السكائر قبل وضعها بين فكي جهاز البلاستوميتر ، ان فائدة ورق السكائر هو لمنع التصاق المطاط بالجهاز ، ان فكي الجهاز تثبت على درجة حرارة 100م ، ومقبض الجهاز يحرك الى موقعه الاخير وبعدها يبدأ التوقيت ويضغط النموذج الى سمك (1) ملم بعد مرور (15) ثانية وبعدها تسلط قوة مقدارها (100) نيوتن لضغط نموذج الاختبار ، ان النقص في سمك

الشكل (2-3) صورة فوتوغرافية لجهاز قياس اللدانة (البلاسوميتر)



النموذج يظهر على شاشة رقمية وبعد (15) ثانية يظهر رقم اللدانة ، وتحسب قيمة (Pri) باستخدام العلاقة :

$$PRI = \frac{P_{30}}{P_0} \times 100 \dots\dots\dots(2-1)$$

اذ ان

=Pri معامل اللدانة المتبقية

P_{30} = اللدانة بعد التعتيق

P_0 = اللدانة قبل التعتيق

وقد جرى الفحص بحسب المواصفة المعتمدة لمعمل اطارات بابل / D 219 (49) .

6-2 اختبار التقسية (الفلكنة) للعجنات

Vulcanisation Test for Compounds

وهو اختبار يجرى للنماذج المطاطية المختلفة والعجنات المختبرية وفحص النماذج المطاطية القياسية لمعرفة مدى مطابقتها للمواصفات ، واختبار التقسية يستخدم للتمييز بين العجينات المطاطية في سرعة الفلكنة ومعرفة زمن الاحتراق (Scorch time) (3,64) .

ويتم ذلك بجهاز Rheometer ODR 2000E المبين في الشكل (2-4) ذي القرص المتذبذب حيث توضع قطعة مطاطية من النموذج وزنها (10-20) غم تقريباً على القرص المتذبذب المحرز الموجود في مركز قالب مسخن في الجهة السفلى من الجهاز ليضغط عليه قالب مسخن آخر من الأعلى ينطبق عليه تماماً .

تبلغ درجة حرارة القوالب 185م° ولمدة ست دقائق، وبعد برمجة الحاسب الآلي في جهاز Rheometer يبدأ القرص المتذبذب بالحركة؛ ربع دورة مولد عزمياً Torque مقاساً بوحدات Ib.in أو N.m وتسجل المعلومات على ورقة بيانية في مسجل المعلومات الملحق بالجهاز موضحة مراحل فلكنة المطاط وحساب زمن الاحتراق وزمن الفلكنة واللزوجة ، وقد جرى الفحص على وفق المواصفة القياسية للجمعية الاميريكية لفحص المواد ASTM D 2084 - 89 (65) .

فيما يأتي شرح للرسم البياني الذي نحصل عليه من مسجلة المعلومات ، عند وضع النموذج المطاطي يتعرض للحرارة والضغط تزداد ليونة النموذج ولا يولد مقاومة على القرص المتذبذب لذلك ينخفض المنحني للأسفل قليلاً وتسمى هذه الفترة (بفترة الاستقرار) او زمن الاحتراق . ثم تبدأ الاواصر الكبريتية بالارتباط وتتكون الشبكة الجانبية ويتحول المطاط الى الشكل المتصلب ، ونتيجة لذلك يتعرض القرص المتذبذب الى مقاومة فيبدأ المنحني بالارتفاع تدريجياً عند استعمال معجلات بطيئة ويرتفع بسرعة عند استعمال معجلات سريعة، وعند وصوله الى اعلى حد من الاواصر الشبكية يستقر ويستمر بخط مستقيم لوصوله الى حالة الفلكنة التامة ، وفي حالة المطاط الطبيعي بالانخفاض قليلاً لحدوث عملية تكسر في الاواصر الكبريتية (انحلال حراري) .

ان كل جزء مرسوم على الورقة البيانية يمثل عملية كيميائية وفي الشكل (2-5) المسافة (a) تمثل زمن المعالجة (Cure time) وهو الزمن اللازم للحصول على افضل وقت للتقسية .

اما المسافة (b) فتمثل زمن الاحتراق (Scorch time) وهو الزمن اللازم للمطاط كي يفقد خاصية الليونة ويتحول من الحالة المرنة الى الحالة الصلبة ويفقد القابلية على تشكيله مرة اخرى ويقاس فرق الزيادة بالعزم بين زمنين مختلفين .

المسافة (c) تمثل زمن الفلكنة وتبدأ من تكوين الاواصر الشبكية الى تحول المطاط كلياً الى الحالة الصلبة وهي اعلى حد للفلكنة .

المسافة (d) تمثل مرحلة تمام المعالجة والفلكنة واستقامة في المنحني .

المسافة (e) منطقة تكوين اعلى حد من الاواصر الشبكية والتصلب للمطاط .

المسافة (f) تمثل منطقة الرجوع (Reversion) وهي مرحلة تكسر الاواصر الكبريتية بفعل الحرارة أي حدوث (انحلال حراري) وهذا يحدث في المطاط الطبيعي بشكل واضح جداً .

والمسافة (g) معدل سرعة الفلكنة (Rate of Cure) ونسبتها 90% من حالة الفلكنة ويمكن حسابها وفق المعادلة الآتية :

$$\text{Torque for 90\% cure} = \frac{M_L + X(M_H - M_L)}{100} \dots\dots\dots(2-2)$$

اذ ان

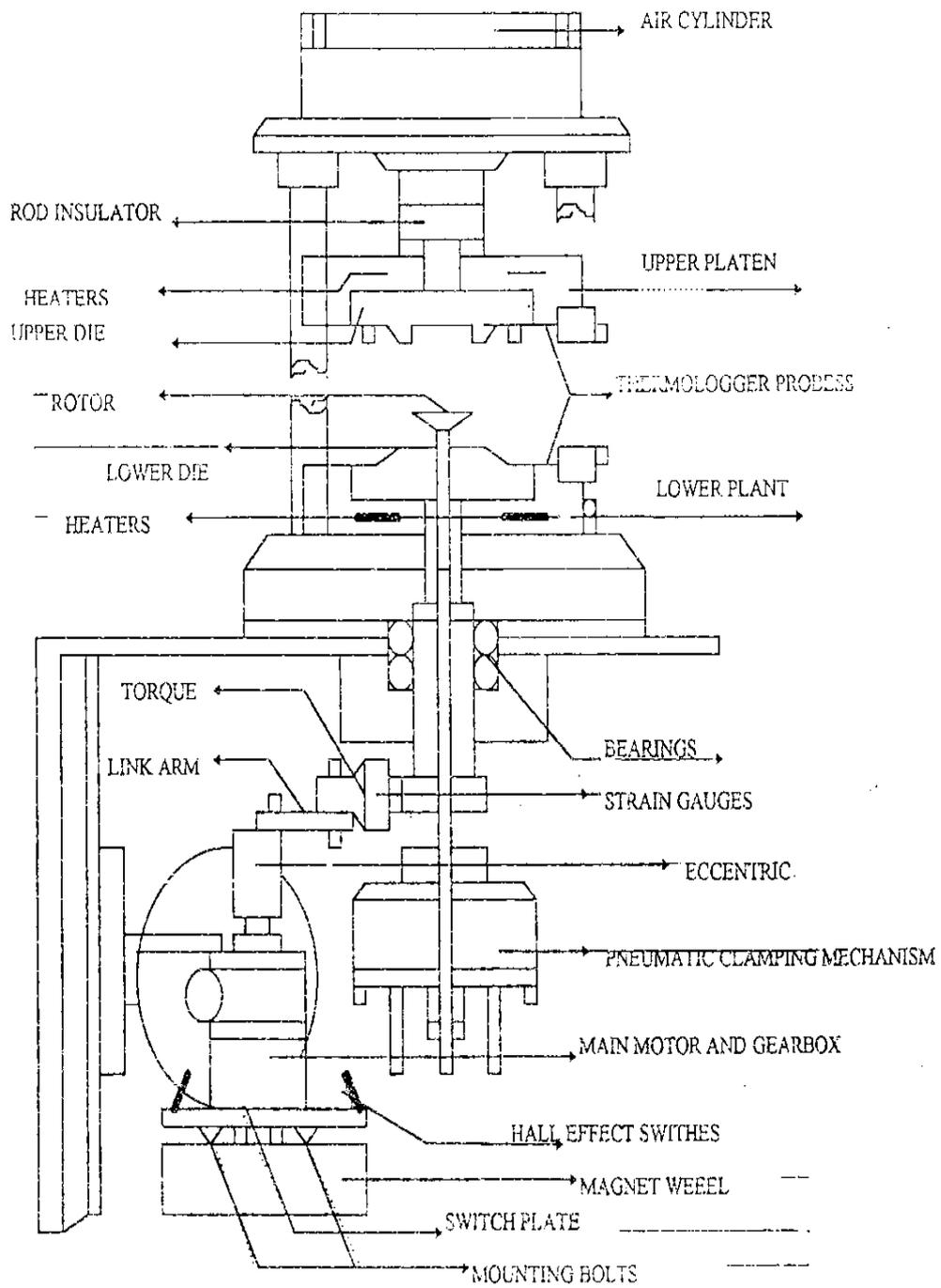
M_L اقل عزم مقاس بوحدات N . m

M_H اعلى عزم ينتج مقاس بوحدات N . m

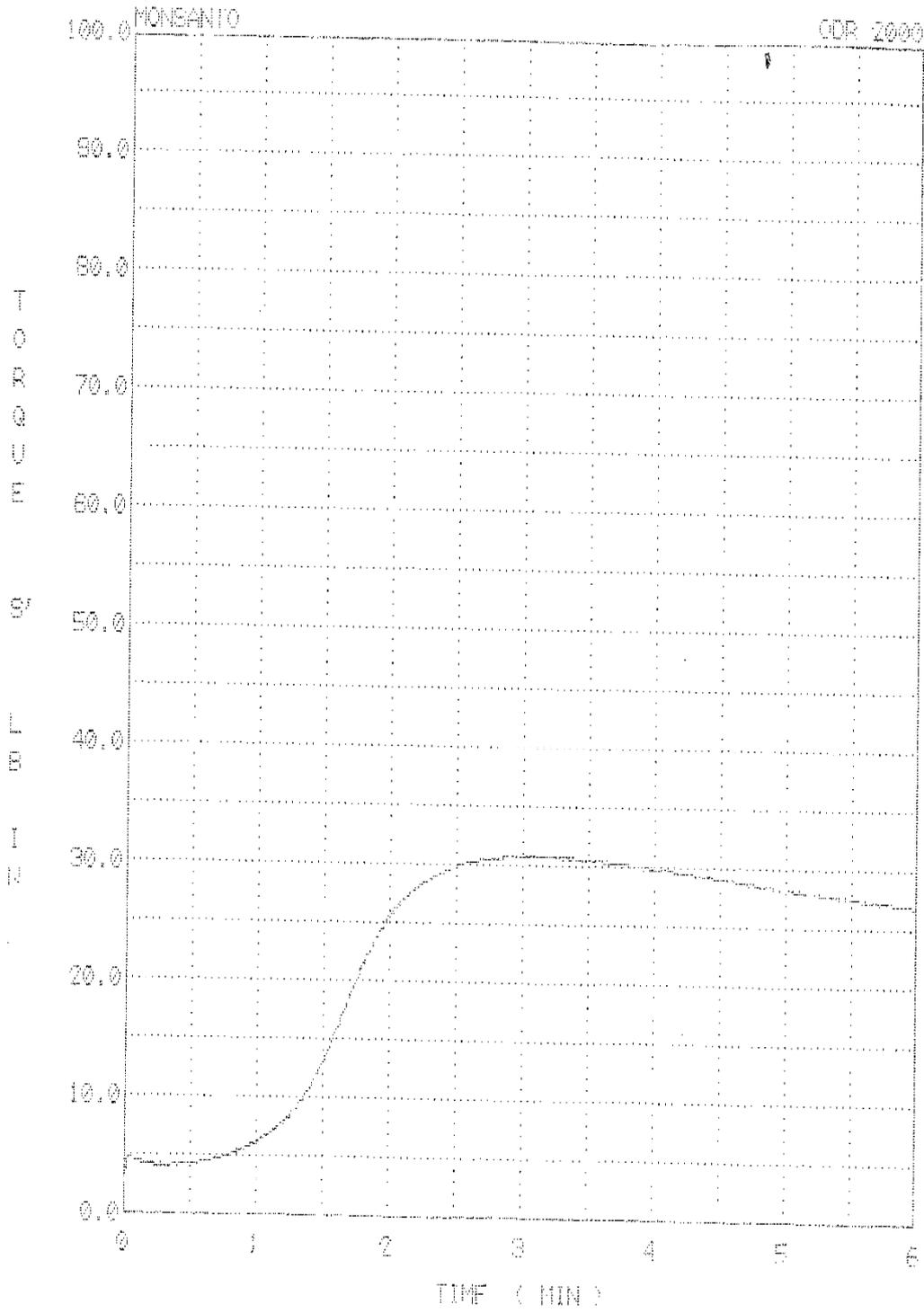
X عادة هي 0.9 = 90% من زمن المعالجة

ومن معرفة قيمة العزم يسقط خط على محور الزمن لمعرفة الزمن المطلوب وتحسب لزوجة العجينة من العلاقة(17) :

$$\text{Viscosity} = M_L \times 2.7 \dots\dots\dots(2-3)$$



الشكل (4-2) مخطط جهاز الريوميتر ذي القرص المتذبذب



Vulcanisation Parameters

a- Cure time
 b- Scorch time
 c- Vulcanisation
 d- Optimum cure
 e- Plateau effect
 f- Reversion
 g- Rate of cure

a- Cure time
 b- Scorch time
 c- Vulcanisation
 d- Optimum cure
 e- Plateau effect
 f- Reversion

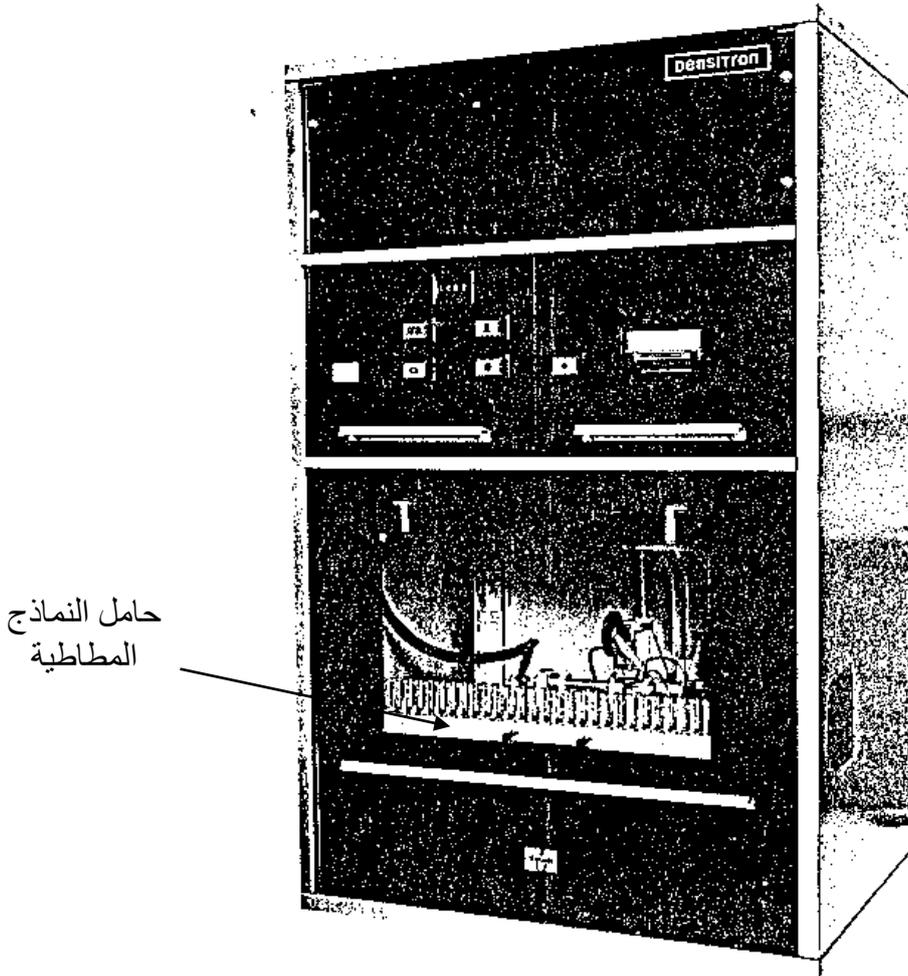
الشكل (5-2) مراحل فلكنة المطاط

7-2 الفحوصات الفيزيائية للمطاط المفلكن

Physical Tests for Vulcanized Rubber

1-7-2 اختبار الكثافة النسبية Relative Density Test

يتم فحص الكثافة في جهاز (Densitron) المبين في الشكل (2-6) على وفق مبدأ قاعدة ارخميدس وذلك بوضع النماذج المطاطية على شكل اقراص مفلكنة بسمك (4) ملم وقطر (40) ملم على حامل يتحرك الياً اذ يقوم بسحب احد النماذج ويوزن في الهواء اولاً ثم يوزن النموذج في حوض صغير يحتوي على ماء وبعد ثوان تظهر النتيجة على ورقة طابعة مسجل المعلومات الملحق بالجهاز الاساسي .



الشكل (2-6) صورة فوتوغرافية لجهاز فحص الكثافة (الدينسترون)

والمعادلة المستخدمة لاجاد الكثافة النسبية هي (2) :

$$\text{الكثافة النسبية} = \frac{\text{وزن الجسم في الهواء}}{\text{الكثافة النسبية للسائل} \times \text{وزنه في السائل}} \dots (2-4)$$

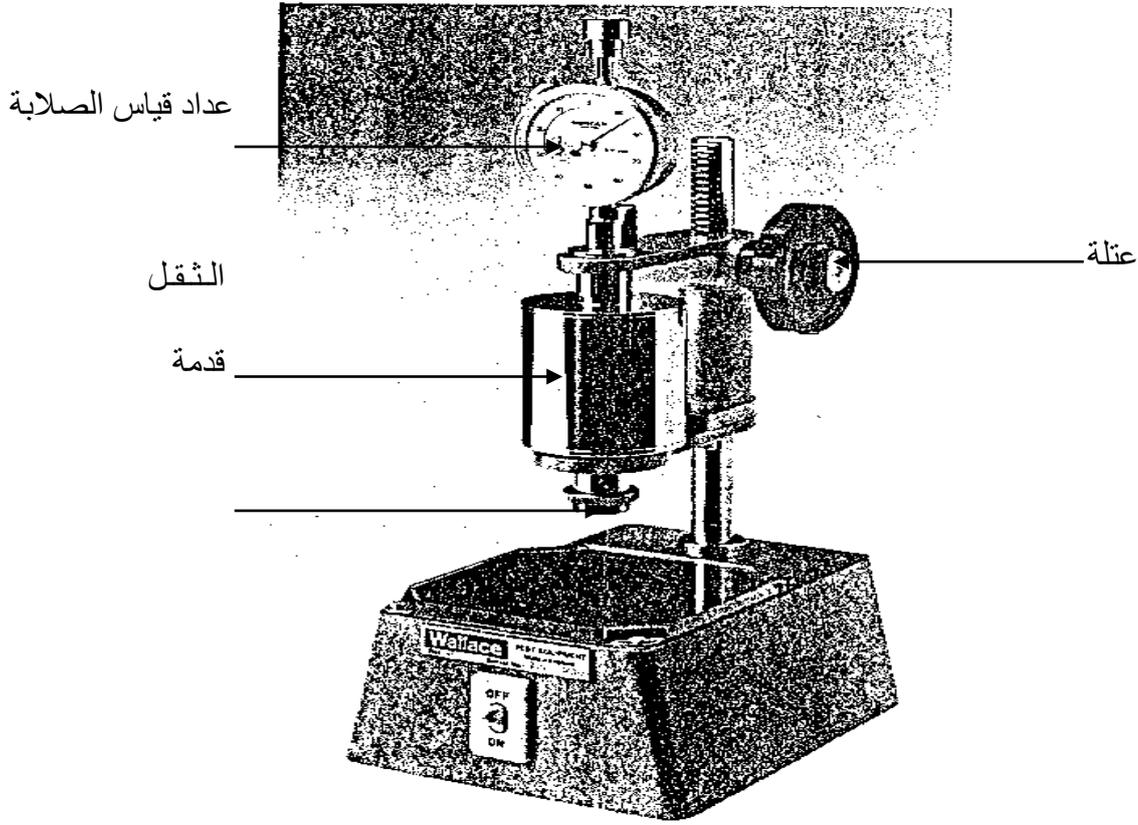
والنماذج المستخدمة لهذا الاختبار تحضر بأخذ وزن (12) غرام من العجينة المختبرية المراد فحص كثافتها، بعدها يتم تشكيلها بوضعها في قالب خاص من الحديد مستطيل الشكل يحوي على قوالب دائرية باقطار (35) ملم ، وبعمق (6.5) ملم يسخن في المكبس (Press) الحراري لدرجة (160) م لمدة (15) دقيقة تحت ضغط 40 طن . ويستفاد من هذا الاختبار لمعرفة الضياعات للمواد خلال عملية العجن اذ يعد مقياساً لاوزان العجينة المستخدمة .

2-7-2 اختبار الصلابة Hardness Test

يستخدم هذا الاختبار لايجاد صلابة النماذج المطاطية المفلكنة والمستعملة في اختبار الكثافة نفسها باستعمال جهاز فحص الصلابة الموضح في الشكل (2- 7) حيث يتكون هذا الجهاز من قاعدة يوضع عليها النموذج المراد فحصه وعتلة توجد اسفلها قدمة (Foot) وعداد قياس الصلابة الذي يقرب مداه من 30 الى 100 اذ يتم ضغط القدمة على النموذج تحت تأثير ثقل معين فيتحرك مؤشر الجهاز مشيراً الى مقدار الصلابة وتكون الوحدات المستعملة هي (I.R.H.D) وهي مختصر وحدات صلابة المطاط العالية (66) :

I.R. H. D = International Rubber Hardness Degrees

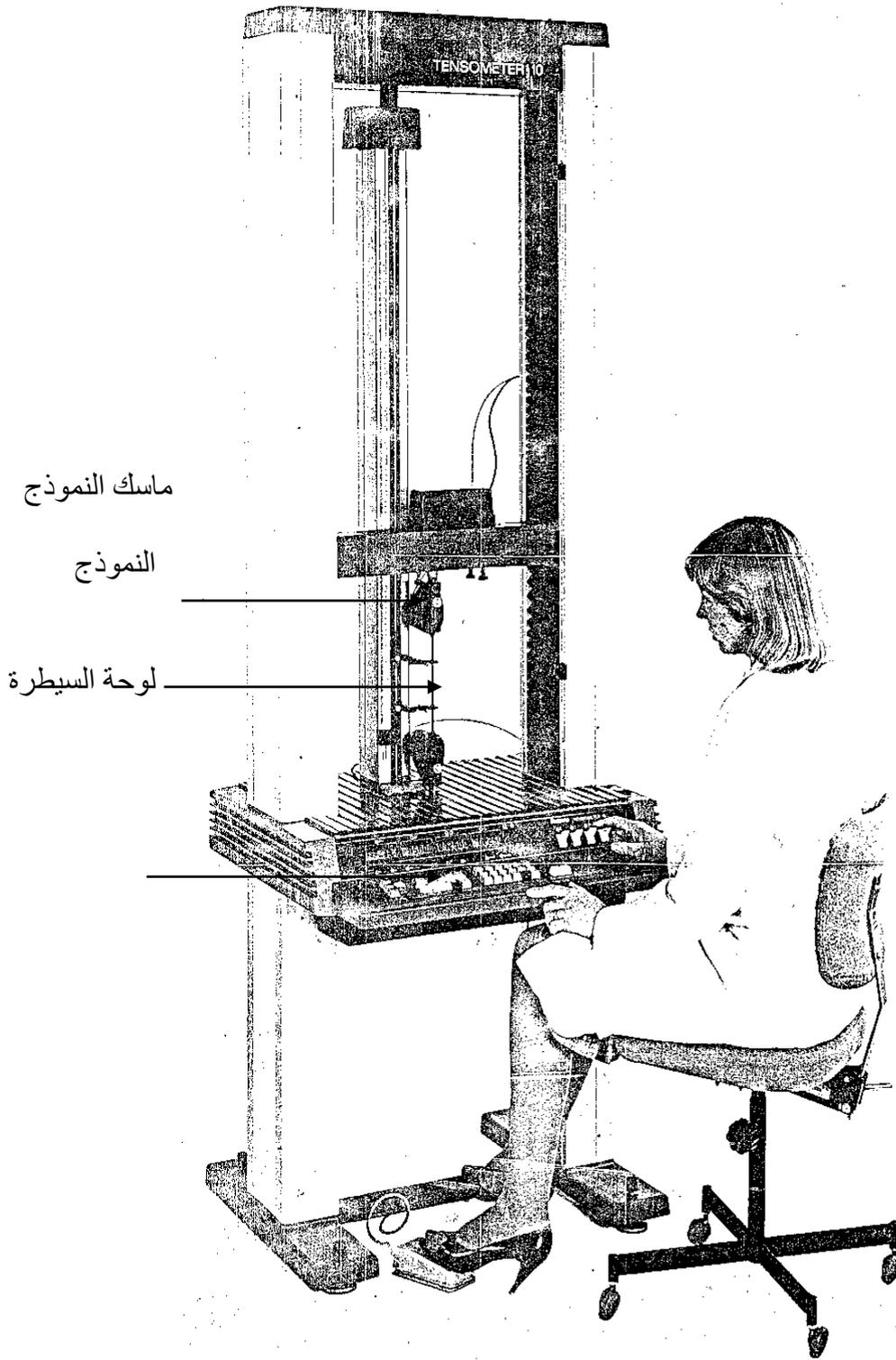
وقد تم اعتماد سياقات الاختبار بموجب تعليمات الجمعية الامريكية لفحص المواد ASTM D1415⁽⁶⁵⁾ .



الشكل (7-2) صورة فوتوغرافية لجهاز فحص الصلابة

3-7-2 فحوصات جهاز قياس الشد Tensometer Tests

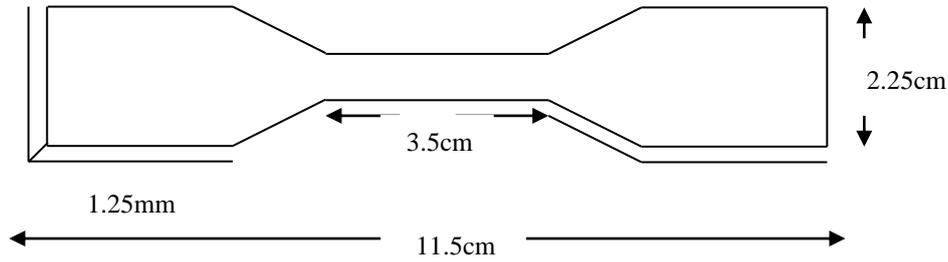
تم تنفيذ الفحوصات الفيزيائية لمركب المطاط المفلكن بحسب المواصفة القياسية المعتمدة من قبل الجمعية الاميريكية لفحص المواد ASTM-D 412 - 88 وقد تم استخدام جهاز الشد Tensometer الشكل (8-2) (65,66).



الشكل (8-2) صورة فوتوغرافية لجهاز قياس الشد

1- تحضير النموذج Preparation of Sample

جرى تحضير نموذج الفحص من العجينة المخترية بواسطة العصاراة المخترية على شكل شريحة بسلك (2.5) ملم وتمت عملية الفككة باستخدام ماياتي :
 قالب ابعاده 150 ملم × 150 ملم وبعمق 19.5 ± 5 ملم
 مكبس حراري بضغط 40 طن ودرجة حرارة 145 م° للمطاط الصناعي و135 م° للمطاط الطبيعي .
 والوقت اللازم لاتمام الفككة هو 35 دقيقة للمطاط الصناعي و 40 دقيقة للمطاط الطبيعي ،
 استخدم هذا السياق على وفق تعليمات فحص المواد (ASTM - D3182 و ASTM- D3192⁽⁶⁵⁾) بعد انتهاء فترة الفككة تم فتح قالب واخراج الشريحة ثم تترك لتبرد مدة (16) ساعة قبل استخدامها لاغراض الفحص .
 تم قطع ثلاثة نماذج فحص (Dumbell specimen) المشار اليه بالشكل (2-9) من الشريحة المفككة جرى قطعها بواسطة قالب خاص .



الشكل (2-9) نموذج اختبار الاستطالة والاجهاد

وقد تم تغذية جهاز قياس الشد بالمعلومات الآتية :
 سرعة الفحص (500mm/min) ، المسافة بين كلايب الجهاز لمسك النموذج (25mm) ومدى الاجهاد stress range (50Mpa) ومدى التوتر Strain range (1000%) وكذلك سمك وعرض النموذج المراد فحصه باستخدام جهاز المايكروميتر .
 كانت الخصائص التي تضمنها الفحص ما يأتي :-

2- مقاومة الشد Tensile Strength

تمثل القوة المسالطة على وحدة المساحة للمقطع العرضي الاساسي لعينة الاختبار (Dumbells) التي تسبب الكسر (القطع او التمزق للمطاط) Rupture وتقاس مقاومة الشد بالميكاباسكال (MPa) . ويتم الفحص باستخدام الجهاز المبين في الشكل (2-8) اذ يحتوي على كلايب لمسك النموذج ومن خلال احداث شد $2200\text{Ibf}=1000\text{kg}=10\text{kN}$ يمكننا ايجاد مقاومة الشد التي ينقطع عندها النموذج بحسب العلاقة (2) :
 قوة القطع

$$\text{مقاومة الشد} = \frac{\text{.....}}{\text{مساحة المقطع العرضي}} \quad (2-5)$$

مساحة المقطع العرضي

وتظهر النتائج اليأ على ورق النتائج من الطابعة الملحقة بالجهاز .

3- اختبار الاستطالة Elongation Test

الاستطالة هي التغير في الطول نتيجة الشد نسبة الى الطول الاصلي قبيل حصول القطع

الفرق في الطول

$$\text{الاستطالة} = \frac{\text{.....}}{\text{الطول الاصلي}} \quad (2-6)$$

الطول الاصلي

وتظهر النتيجة في جهاز Tensometer -10 ايضا للنموذج المستخدم نفسه لاجاد قوة الشد ونقطة القطع ومعامل المرونة , وكل هذه النتائج تظهر مجتمعة على ورقة النتائج في الوقت نفسه.

4- اختيار معامل المرونة Modulus of Elasticity

وهو إجهاد الشد عند استطالة معينة إذ يظهر مع النتائج السابقة في فحص الشد على النموذج نفسه ففي المطاط يستخدم الإجهاد إلى استطالة معينة ، لتوضيح مرونة النموذج المطاطي فعند ما نقول المعامل عند 300% نعني الإجهاد المطلوب لأحداث استطالة مقدارها 300% من طول الجسم الأصلي وتكون العلاقة لحساب معامل المرونة (Modulus of elasticity) .

$$\text{معامل المرونة عند استطالة } X \% = \frac{\text{القوة عند استطالة } X \%}{\text{مساحة المقطع العرضي}} \dots\dots\dots (2-7)$$

8-2 طريقة اختبار تأثير المطاط الخام بالحرارة

تم الاختبار باتباع الطريقة الأمريكية ASTM - D573-67⁽⁶⁵⁾ التي تعتمد على تأثير درجة الحرارة العالية على الخصائص الفيزيائية للمطاط التي تستخدم بصورة واسعة في فحص مقاومة المطاط والخلائط المطاطية للاندثار في الخواص الفيزيائية الناجم عن الأكسدة والتعنيق الحراري . وتمت طريقة الاختبار باستخدام فرن من نوع (Sanyo-convection oven) بمدى حراري (200-30) م . وضعت فيه نماذج من المطاط الخام وبوزن (500) غم وبعده نموذج من كل نوع من أنواع المطاط الخام الطبيعي SMR20 والصناعي SBR1502 و BR-Cis لكل فترة زمنية للتعرض ولكل درجات الحرارة اذ تمت المعاملة الحرارية بدرجات الحرارة (40 ، 50 ، 60 ، 70 ، 80) م ولفترات زمنية (2 ، 4 ، 7 ، 14 ، 30) يوماً لكل درجة من هذه الدرجات الحرارية ، مع وجود تهوية مستمرة من المروحة الموجودة في الفرن وبوجود السيطرة الأوتوماتيكية على درجات الحرارة .

وعند استخراج كل نموذج من الفرن يتم ملاحظة التغير في المظهر الخارجي له ومن ثم قياس اللزوجة واللدانة وبعدها يتم إدخال النموذج في العجنات المذكورة في الفقرة (2-2) ومن ثم تحضير نماذج الاختبار وأجراء الفحوصات الفيزيائية والميكانيكية ومقارنتها بالخواص الفيزيائية والميكانيكية للنماذج غير المعاملة .

9-2 طريقة اختبار تأثير المطاط الخام بالرطوبة

جرى هذا الاختبار باتباع الطريقة الأمريكية ASTM - D750-68⁽⁶⁵⁾ فقد تم تعريض نماذج من المطاط الخام الطبيعي SMR20 والصناعي SBR1502 و BR-Cis إلى نسبة رطوبة ولفترات زمنية مختلفة كآلاتي :

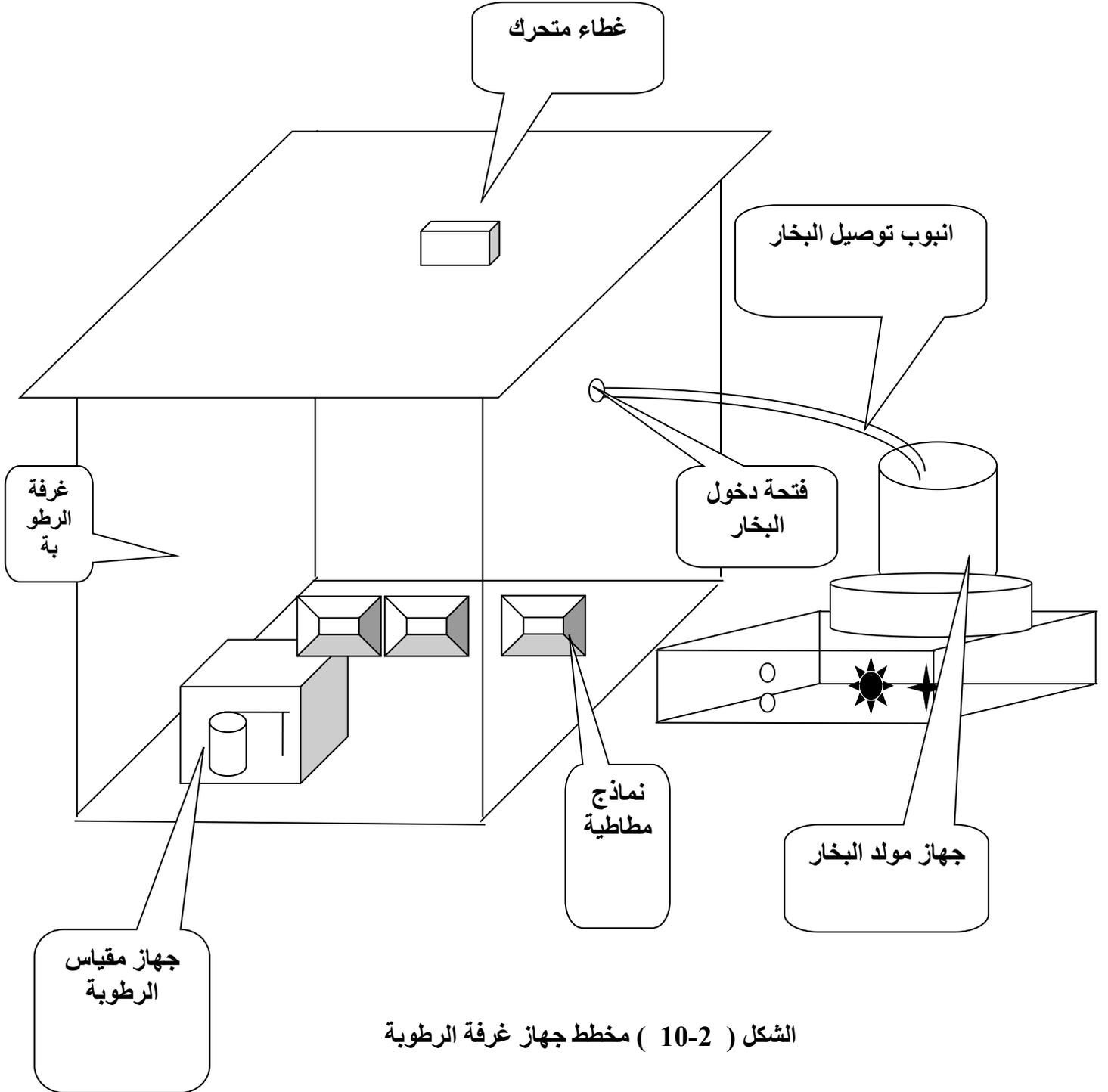
نموذج واحد من كل نوع من أنواع المطاط أعلاه لكل فترة من الفترات الزمنية (2،7،14،30،60) يوماً وبنسبة رطوبة (95%) وعند استخراج كل نموذج من غرفة الرطوبة يتم ملاحظة المظهر الخارجي له ، ومن ثم قياس اللزوجة واللدانة وبعدها يتم إدخال النموذج في العجنات المذكورة في الفقرة (2-2) ومن ثم تحضير نماذج الاختبار وأجراء الفحوصات الفيزيائية والميكانيكية ومقارنتها بالخواص الفيزيائية والميكانيكية للنماذج غير المعرضة . وقد تم استخدام الاجهزة الآتية :

- 1-استخدام غرفة الرطوبة وهي غرفة زجاجية تم تصنيعها بأبعاد (60×50×40) سم .
- 2-استخدام جهاز مولد البخار نوع Pasco - steam generator
- 3-استخدام جهاز مقياس الرطوبة والحرارة (Hygro meter) . وبحسب المخطط المبين في الشكل (10-2) .

10-2 طريقة اختبار تأثير المطاط الخام بالأشعة فوق البنفسجية

جرى الاختبار باتباع الطريقة الأمريكية ASTM D 1148-70⁽⁶⁵⁾ وذلك بتعريض نماذج من المطاط الخام الطبيعي والصناعي المستخدمة في هذه الدراسة على شكل شرائح بأبعاد (8×8) سم للأشعة فوق البنفسجية الصادرة من جهاز UV من نوع (Oriel corporation) اذ يعمل هذا

الجهاز بقدره 16 واط ومدى موجي (375 – 380) نانومتر ، وضعت العينة على بعد 3 سم من الجهاز وللفترات الزمنية (8،24،48) ساعة حيث تم استخدام نموذج واحد من كل نوع من انواع المطاط اعلاه لكل فترة زمنية وبعد انتهاء فترة التعريض ، يتم قياس اللزوجة واللدانة وبعدها تدخل النماذج في العجنات المذكورة في الفقرة (2-2) وبعدها يتم تحضير نماذج الاختبار واجراء الفحوصات المطلوبة ومقارنتها بالخواص الفيزيائية والميكانيكية للنماذج غير المعرضة .



الشكل (10-2) مخطط جهاز غرفة الرطوبة

الفصل الثالث النتائج والمناقشة

يتضمن هذا الفصل عرض ومناقشة نتائج تعريض انواع المطاط الخام الطبيعي والصناعي للحرارة والرطوبة والاشعة فوق البنفسجية .

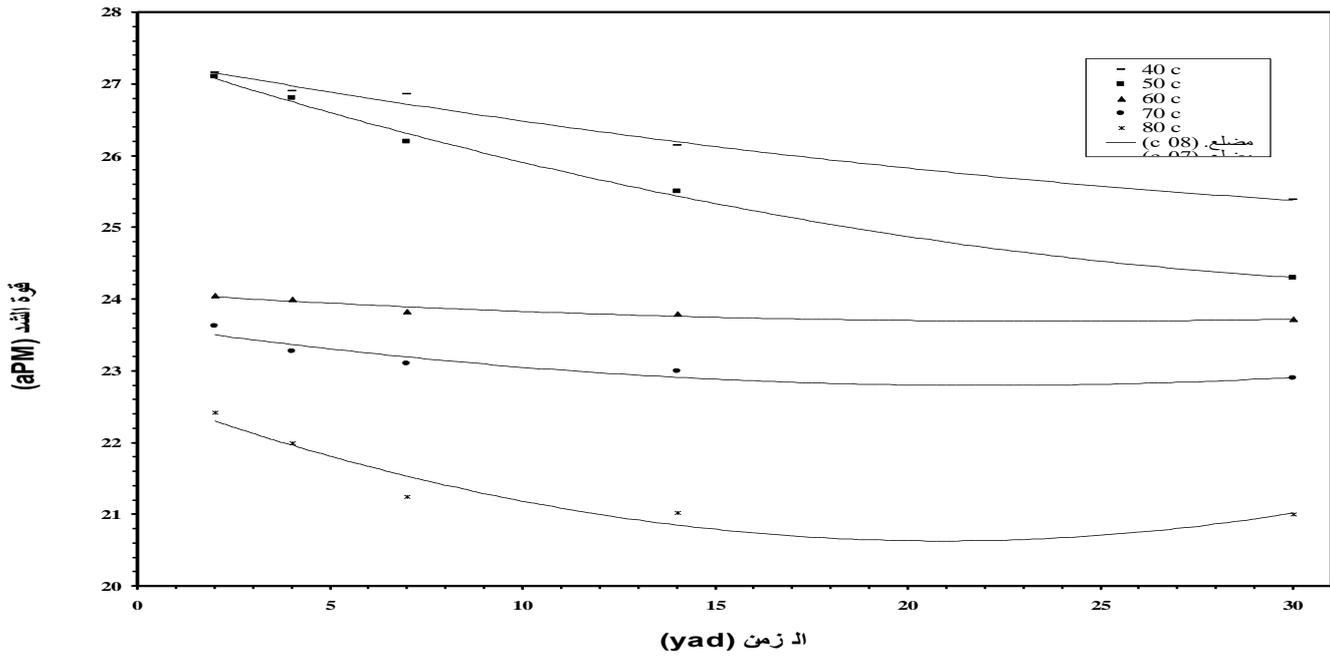
1-3 تأثير درجة الحرارة على خواص المطاط الطبيعي والصناعي
تبين نتائج التعريض للحرارة في المدى (40-80) م° في الفرن الهوائي لعينات من المطاط الصناعي والطبيعي والمذكورة خلطاتها في الفقرة (2-2) ما ياتي:

1-1-3 التغير في خواص المطاط الطبيعي SMR 20
كما هو مبين في الجدول (1-3) ان خواص هذا المطاط نتيجة للتعرض لدرجات الحرارة تتغير كالاتي :

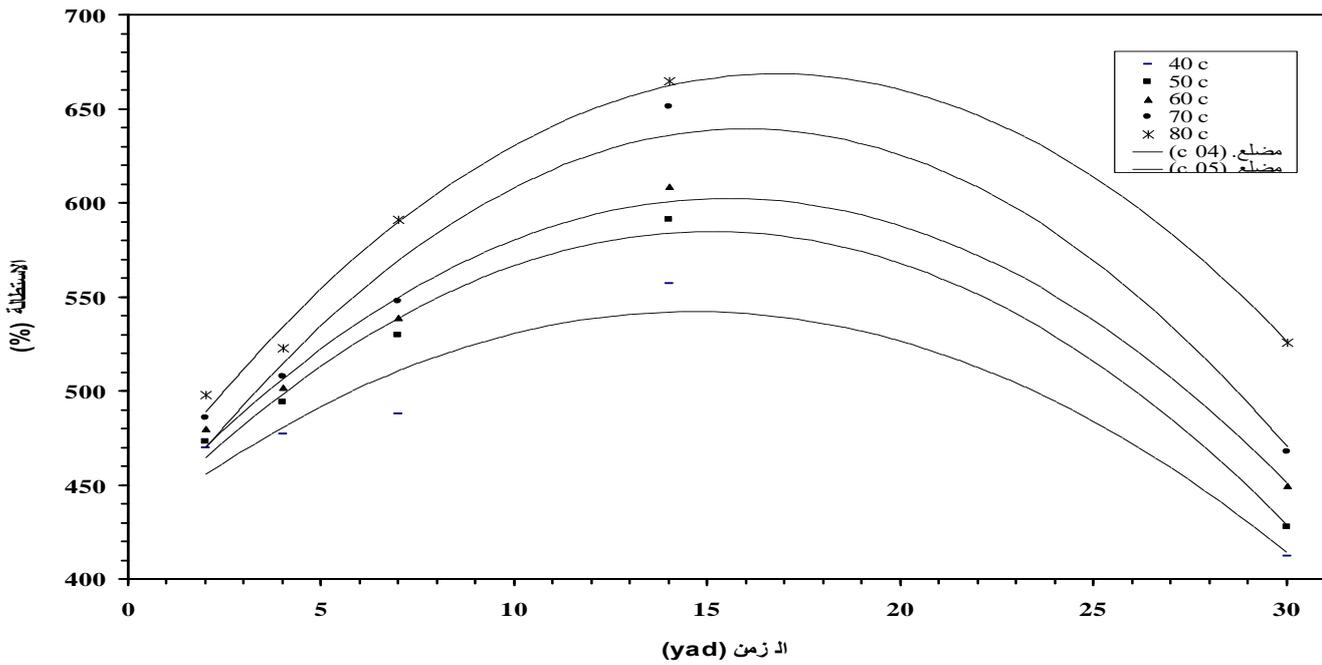
1- قوة الشد Tensile Strength
يتبين من الجدول (1-3) والشكل (1-3) ان قيم قوة الشد قد هبطت بشكل ملحوظ عند درجتي الحرارة (40، 50) م° بعد يومين وتزايد الهبوط عند درجات الحرارة (60، 70، 80) م° لكل الفترات الزمنية .

2- الاستطالة Elongation
من خلال الجدول (1-3) والشكل (2-3) يتضح حصول التزايد في قيم الاستطالة لكل الدرجات الحرارية وللفترات الزمنية (2، 4، 7، 14) يوماً وبعدها حدث هبوط في قيم الاستطالة بعد اربعة عشر يوماً ولكل الدرجات الحرارية .

3- معامل المرونة Modulus of Elasticity
يتضح من الجدول (1-3) النقصان في قيم معامل المرونة لكل الدرجات الحرارية وللفترات الزمنية (2، 4، 7، 14) يوماً ومن ثم حصول التزايد في قيم المعامل بعد اربعة عشر يوماً ولكل الدرجات الحرارية .

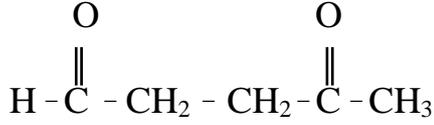


الشكل (1-3) منحنيات اختبار قوة الشد عند القطع للمطاط الطبيعي في درجات الحرارة (80-40) م



الشكل (2-3) منحنيات الاستطالة للمطاط الطبيعي SMR20 في درجات الحرارة (80-40) م

وينتج من مهاجمة الاوكسجين مركب الديهايدي



5- اللدانة Plasticity

من خلال الجدول (1-3) نرى انخفاضاً حاداً في قيمة P₀ للمطاط الخام عند درجة الحرارة 60 م° بعد اربعة عشر يوماً ، وعند درجة الحرارة 70 م° وللفترات الزمنية (7، 14، 30،) يوماً ودرجة الحرارة 80 م° لكل الفترات الزمنية ، اما قيم P₃₀ فقد حدث فيها انخفاض ملحوظ عند درجتي الحرارة (40، 50) م° بعد سبعة ايام وعند درجات الحرارة (60، 70، 80) م° لكل الفترات الزمنية ، اما قيم P_{ri} فقد حدث لها تغيرات بين الزيادة والنقصان ، ويعزى سبب انخفاض هذه القيم الى اكسدة المطاط الناجمة عن قطع السلاسل البوليمرية بفعل الحرارة وبالتالي مهاجمة الاوكسجين وتكوين البيروكسيدات .

6- المظهر الخارجي External Appearance

عند استخراج عينات المطاط الخام من الفرن بدرجتي الحرارة (60، 70) م° لمدة اسبوعين كانت لينة (Soft) وفي فترة ثلاثين يوماً كانت العينات لينة ولزجة ويمكن قطعها بسهولة ، اما عند درجة الحرارة 80 م° ولفترة اربعة عشر يوماً فقد تغير شكل المطاط واصبح ناعماً (املساً) وعند فترة ثلاثين يوماً فقد كانت العينات ناعمة ولزجة وتغير لونها من البني الغامق الى البني الفاتح ، علماً ان العينات الاصلية كانت صلبة وغير ناعمة ولونها بني غامق. ان سبب هذه التغيرات في شكل ولون المطاط الطبيعي ربما يعود الى تغير التركيب الكيميائي للمطاط بفعل الحرارة والاكسدة .

اما باقي الخواص المقاسة وهي الكثافة وزمن الاحتراق وزمن الفلكنة فان التغيرات فيها طفيفة وتتراوح بين الزيادة والنقصان .

3-1-2 التغيير في خواص المطاط الصناعي SBR 1502

كما هو مبين في الجدول (2-3) ان الخواص تتغير بتأثير درجات الحرارة كما يأتي :

1- قوة الشد Tensile Strength

حصل نقصان ملحوظ في قيم قوة الشد عند درجتي الحرارة (40 ، 50) م° وبعد فترة زمن قدرها يومان ويزداد النقصان عند درجات الحرارة (60 ، 70 ، 80) م° ولكل الفترات الزمنية كما هو واضح في الشكل (3-4) .

2- الاستطالة Elongation

حصل هبوط واضح في قيم الاستطالة عند الدرجات الحرارية (40، 50، 60، 70، 80) م° ولكل الفترات الزمنية كما هو مبين في الشكل (3-5) .

3-معامل المرونة Modulus of Elasticity

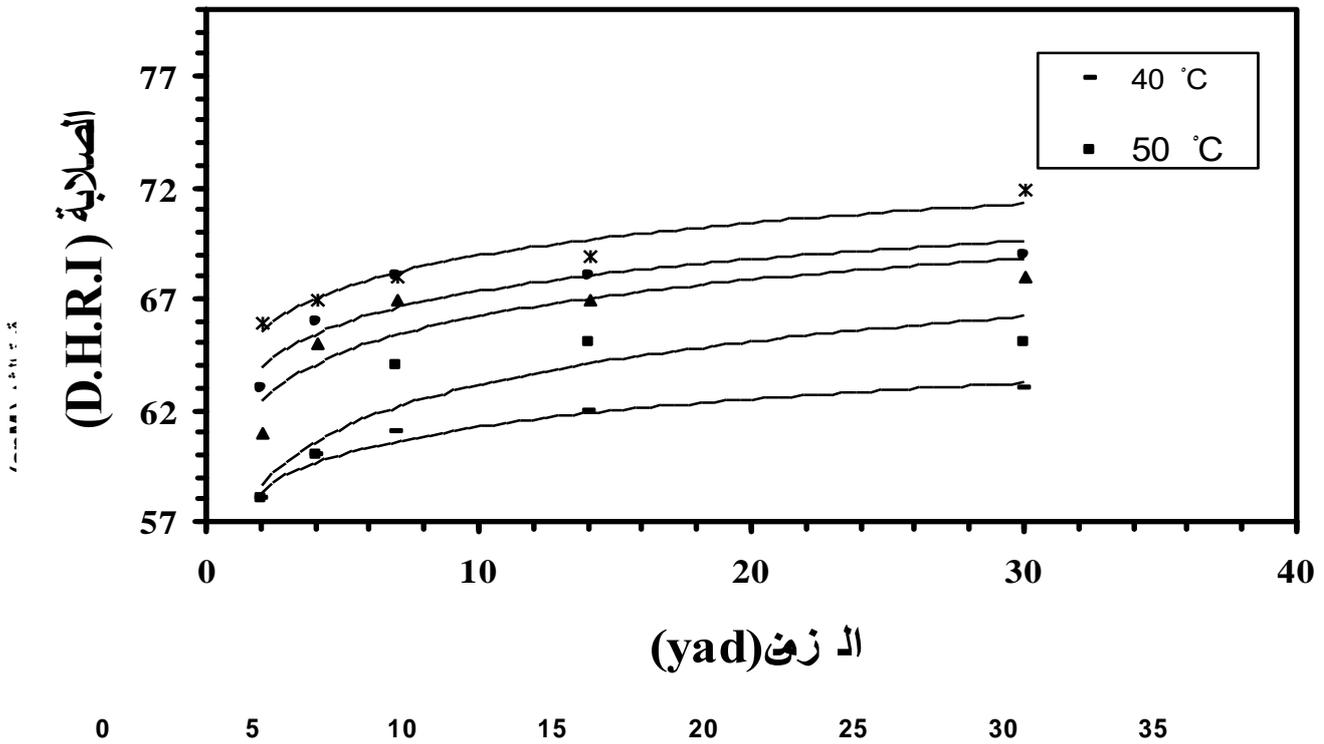
لوحظ تزايد في قيم معامل المرونة كما في الجدول (2-3) عند درجتي الحرارة (40،50) م° ولفترات التعريض (4، 7، 14،30، 7، 4) يوماً، وفي درجة الحرارة 60 م° حصل التزايد للفتترات الزمنية (4، 7) ايام فقط ، اما في درجات الحرارة (70، 80) م° فقد تناقصت قيم معامل المرونة عند الفترات الزمنية (2، 4) ايام فقط اما عند باقي الفترات الزمنية فلم تسجل قيم للمعامل لان الاستطالة لم تصل الى 300% (= 300%) تعني ان مواصفة الشركة تعتمد على قيمة المعامل عندما تصل الاستطالة الى 300% من الطول الاصلي للجسم) .

4-الصلابة Hardness

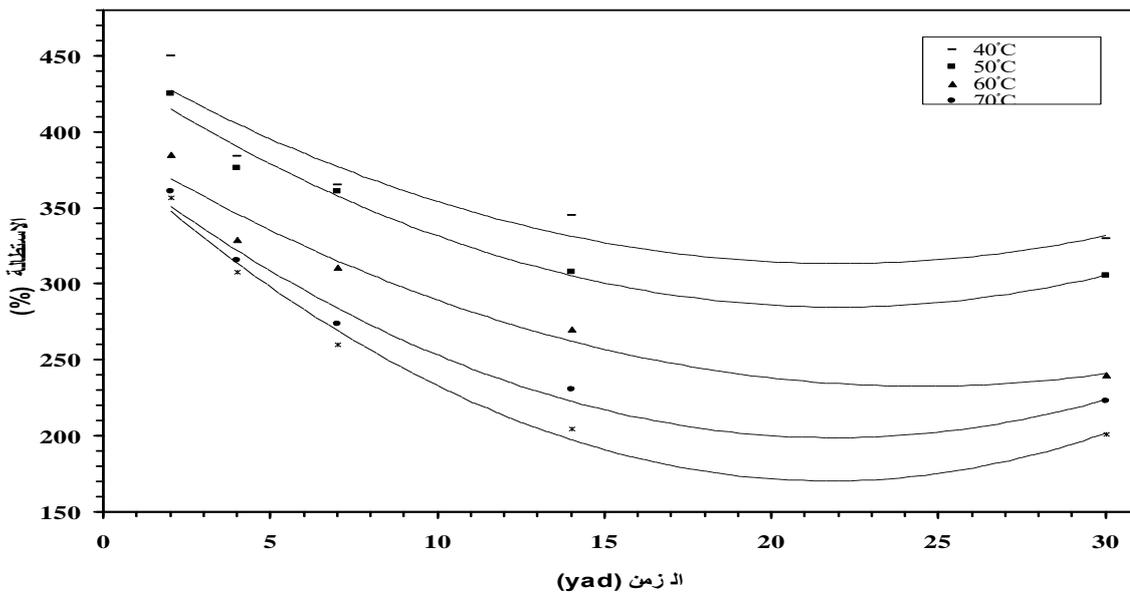
تزايدت قيم الصلابة عند كل من الدرجات الحرارية ولكل الفترات الزمنية للتعرض كما هو موضح في الشكل (3-6) .

ان تغيير الخواص اعلاه يعود الى ان هذا النوع من المطاط عندما يتعرض للحرارة يحدث له تغير في التركيب الجزيئي ، و الذي يحدث بصورة رئيسة بسبب تكوين الروابط التشابكية تلك الروابط تجعله هشاً (brittle) وضعيف المرونة والاستطالة (Poor flexibility & elongation) والتي تقاس عن طريق الزيادة في معامل المرونة او الصلابة مع التغير في قوة الشد ، تنتج الروابط التشابكية هذه عند مهاجمة الاوكسجين المطاط غير المشبع كيميائياً و يساعد على تعجيل هذا التفاعل (الأكسدة) بعض الاملاح المعدنية (Metallic salts) الموجودة اصلاً في المطاط مثل املاح المنغنيز والنحاس والحديد والنيكل (2، 50) .

وهذه النتائج تتفق مع النتائج التي توصل اليها الباحث (Choi) (46) اذ لاحظ ان كثافة التشابك لمطاط SBR المفلكن تزداد مع زيادة درجة حرارة التعتيق والفترات الزمنية للتعتيق الحراري (Thermal aging) .

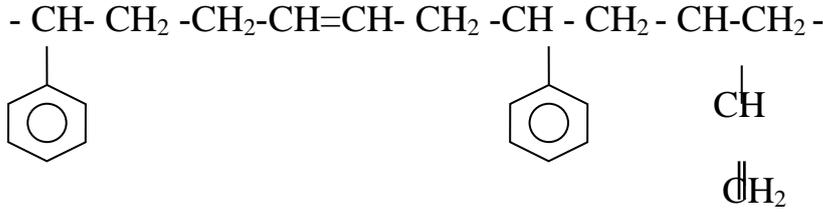


الشكل (6-3) منحنيات اختبار الصلابة للمطاط الصناعي SBR1502 في درجات الحرارة (40-80) م°

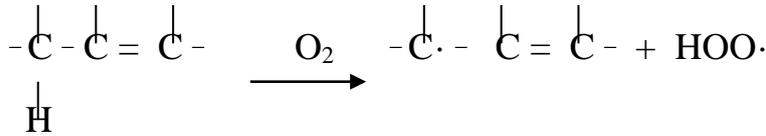


الشكل (5-3) منحنيات الاستطالة للمطاط الصناعي S B R 1502 في درجات الحرارة (40-80) م°

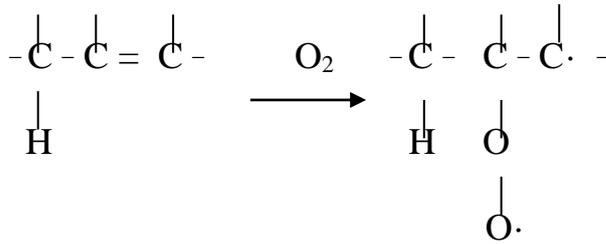
ويمكن ان يحصل التغيير في التركيب الجزيئي لمطاط SBR بالشكل الافتراضي الاتي (17) :



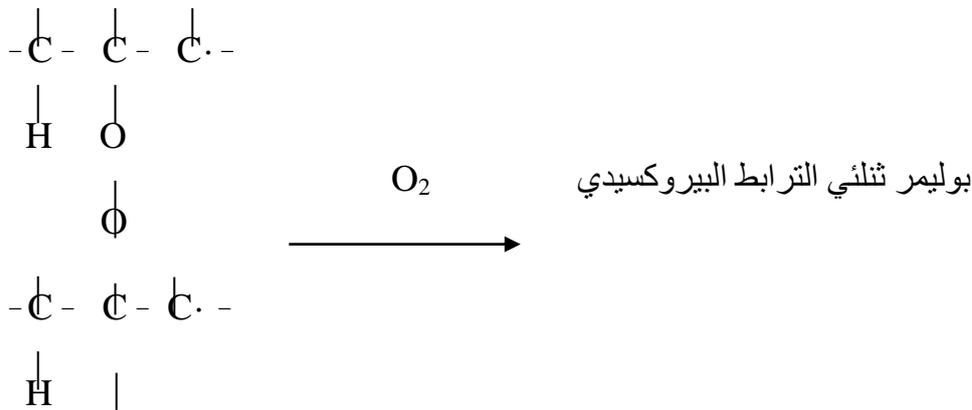
ويحصل الترابط التشابكي في البوليمر بالميكانيكية المقترحة الآتية :
ان ذرة الهيدروجين في الموقع الفا (α -Methylene hydrogen) هي افضل ما ينتج جذراً حر في المركبات غير المشبعة حيث يتكون الجذر الحر بالشكل الاتي (17) :



وقد يتكون بالشكل الاتي :



ويرتبط جذران من الجذور الحرة ليكونا بوليمراً ثنائي الترابط البيروكسيدي كما في الشكل ادناه :



5- اللزوجة Viscosity

حصل تغيير في قيم اللزوجة للمطاط الخام اذ ازدادت على القيم القياسية ولجميع الدرجات الحرارية واللفترات الزمنية (7، 14، 30) يوماً ويعزى السبب في تغيير قيم اللزوجة لما ذكر في الفقرة السابقة .

6- المظهر الخارجي External Appearance

حصل تغير في لون العينات من المطاط الخام عند استخراجها من الفرن عند درجة الحرارة 60 م° وللفترات الزمنية (14، 30) يوماً من الاصفر الفاتح الى الاصفر المحمر ولوحظ نفس التغير عند درجة الحرارة 70 م° للفترات الزمنية (7، 14، 30) يوماً وكذلك عند درجة الحرارة 80 م° للفترات الزمنية (4، 7، 30، 14) يوماً مع حصول تصلد (Stiffening) للعينات. ان سبب هذا التغير في لون المطاط ربما يكون ناجماً عن تغير في التركيب الكيميائي للمطاط بفعل الحرارة والاكسدة ، اذ ان تكسر الاواصر سيؤدي الى التغير في فجوات الطاقة للمادة مما يغير الخواص البصرية .

اما بقية الخواص المقاسة وهي الكثافة، وزمن الاحتراق السطحي، وزمن الفلكنة فقد حصل فيها تغيرات تتراوح بين الزيادة والنقصان .

3-1-3 التغير في خواص المطاط الصناعي BR-cis

كما هو مبين في الجدول (3-3) ان الخواص تتغير بفعل درجات الحرارة كالآتي :

1- قوة الشد Tensile Strength

لوحظ حصول تناقص ملحوظ في قيم قوة الشد عند درجة الحرارة 40 م° في فترة اربعة ايام ، ويزداد النقصان مع ازدياد الفترات الزمنية ، ويزداد التناقص عند درجات الحرارة (50، 60، 70، 80) م° لكل الفترات الزمنية وكما هو مبين في الشكل (3-7) .

2- الاستطالة Elongation

حصل تناقص واضح في قيم الاستطالة عند درجة الحرارة 40 م° بعد يومين ، ويزداد حصول التناقص عند درجات الحرارة (50، 60، 70، 80) م° ولكل الفترات الزمنية للتعرض كما هو موضح في الشكل (3-8) .

3- معامل المرونة Modulus of Elasticity

لوحظت زيادة في قيم معامل المرونة عند درجتي الحرارة (40، 50) م° لكل الفترات الزمنية ما عدا ثلاثين يوماً ، وحصلت الزيادة ايضاً عند درجة الحرارة 60 م° للفترات الزمنية (2، 4) يوم فقط ، وحصلت الزيادة عند درجتي الحرارة (70، 80) م° لفترة يومين فقط ، اما بقية الفترات الزمنية فلم تسجل قيماً للمعامل لان الاستطالة لم تصل الى 300% .

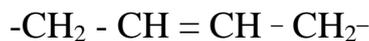
4- الصلابة Hardness

ارتفعت قيم الصلابة لكل الدرجات الحرارية ولكل فترات التعرض كما هو مبين في الشكل (3-9) .

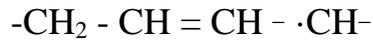
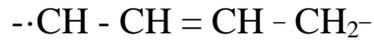
ان سبب تغير الخواص اعلاه يعود الى ان التعرض للحرارة والاكسجين معاً يؤدي الى تغير التركيب الجزيئي لمركب المطاط حيث يحدث هذا التغيير بسبب تكوين الروابط التشابكية ، اذ تتكون هذه الروابط عند مهاجمة الاوكسجين للاواصر غير المشبعة لمركب المطاط زيادة على ذلك فان مضافات البلمرة قد تسبب الانحلال في جزيئات البوليمر ، ان هذه الروابط التشابكية تجعل المطاط هشاً (Brittle) وتؤدي الى النقصان في المرونة والتي تقاس عن طريق الزيادة في معامل المرونة او الصلابة والنقصان في الاستطالة مع التغير في قوة الشد (2، 50) .

وهذه النتائج تتقارب مع ماتوصل اليه الباحث (Choi) (46) اذ لاحظ ان كثافة التشابك للمطاط الصناعي BR المفلكن تزداد بعد التعتيق الحراري بزيادة درجة حرارة و زمن التعتيق ولكن بدرجة اقل مما هو عليه الحال في المطاط الصناعي SBR .

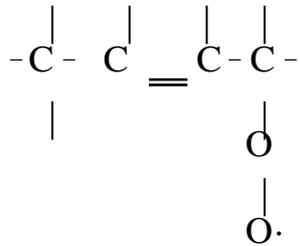
والميكانيكية المقترحة لتكوين الروابط التشابكية لهذا النوع من المطاط تكون كما يأتي (17) :-



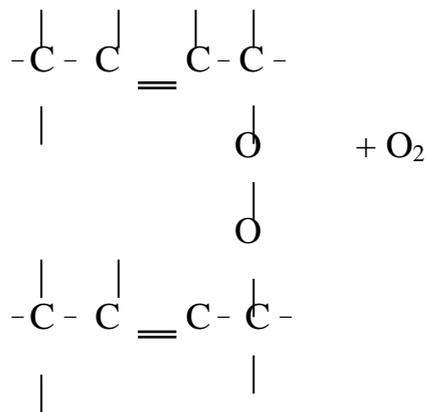
تكون ذرات الهيدروجين بموقع α القابلة لتكوين جذور حرة بتأثير الطاقة الحرارية بالشكلين ادناه :



وتتكون جذور حرة بيروكسيدية نتيجة لمهاجمة الاوكسجين للجذور الحرة اعلاه بالشكل التالي:

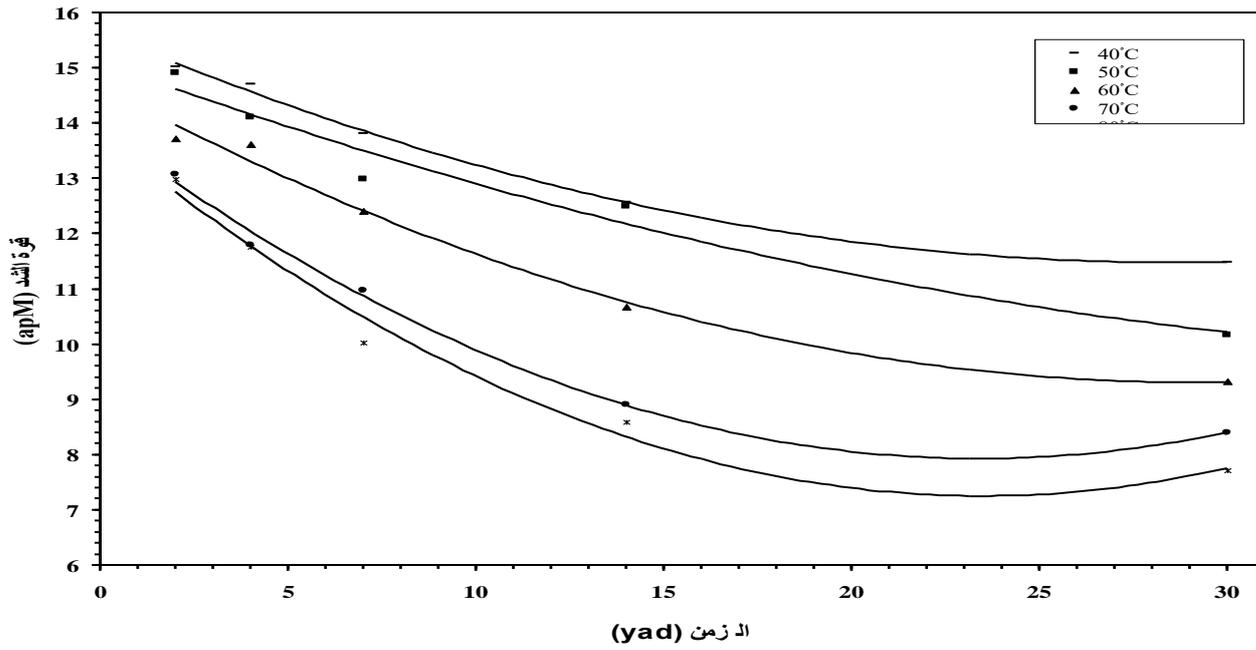


وتتم عملية الانتهاء لهذه التفاعلات باتحاد جذري بيروكسيد مع بعضهما لتكوين بوليمر ثنائي الترابط البيروكسيدي كما في الشكل ادناه:

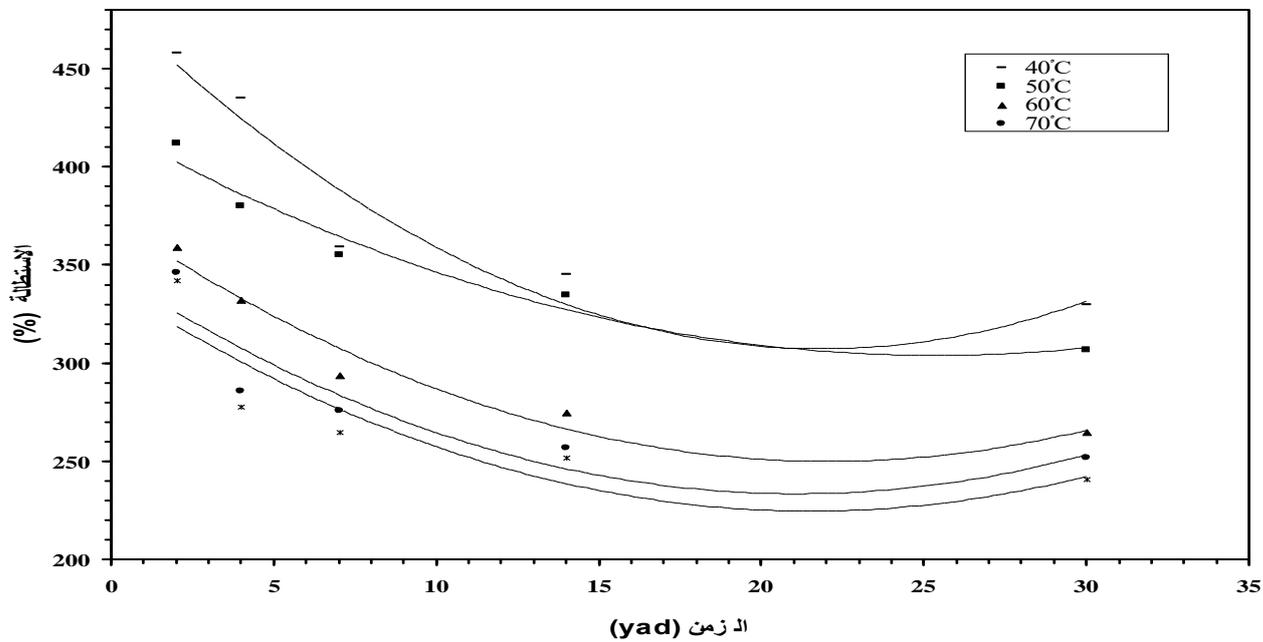


5- اللزوجة Viscosity

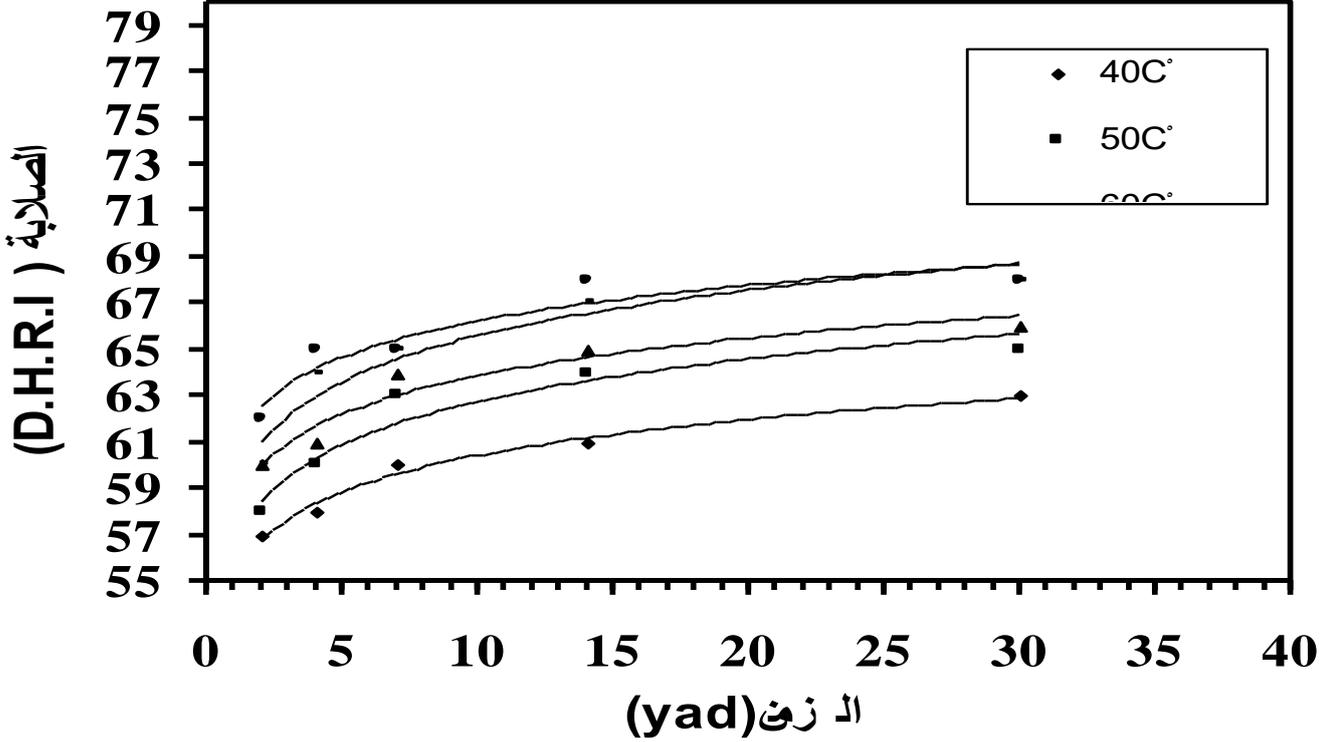
حصل تغير طفيف في قيم اللزوجة للمطاط الخام كما هو مبين في الجدول (3-3) بين الزيادة والنقصان لكل الدرجات الحرارية ولكل فترات التعريض وقد لوحظ استقرارية اللزوجة عند قيمة تتراوح بين (46.9-45.4) موني عند مدة ثلاثين يوماً ولكل الدرجات الحرارية . ان السبب في تغير قيم اللزوجة ربما يعود للاسباب المذكورة في الفقرة السابقة .



الشكل (7-3) منحنيات اختبار قوة الشد عند القطع للمطاط الصناعي BR-cis في درجات الحرارة (80-40) م°



الشكل (8-3) منحنيات الاستطالة للمطاط الصناعي BR-cis في درجات الحرارة (80-40) م°



الشكل (9-3) منحنيات اختبار الصلابة للمطاط الصناعي BR-cis في درجات الحرارة (40-80) م°

6- المظهر الخارجي External Appearance

حصل تغيير بلون العينات من المطاط الخام عند استخراجها من الفرن بدرجة الحرارة 50 م° وللفترات الزمنية (7، 14، 30) يوم وعند درجتي (60، 70) م° لكل الفترات الزمنية من الابيض الشفاف الى الاخضر الفاتح ولكن يعود الى الابيض الشفاف عند ترك العينة تبرد حتى الوصول لدرجة حرارة المختبر . وعند درجة الحرارة 80 م° فقد تغير من اللون الابيض الشفاف الى الاخضر الفاتح للفترات الزمنية (2، 4، 7) يوم وعاد الى لونه الاصلي عند الوصول الى درجة حرارة المختبر ، في حين اصبح لون العينات اخضر داكن عند الفترات الزمنية (14، 30) يوم ولم يعود الى لونه الاصلي عند الوصول الى درجة حرارة المختبر . ان سبب هذه التغيرات في المظهر الخارجي للمطاط ربما يكون ناجم عن حصول التغير في تركيب المطاط الحاصل بفعل الحرارة والاكسدة . اما باقي الخواص المقاسة وهي الكثافة وزمن الاحتراق السطحي وزمن الفلكنة فقد حصلت فيها تغيرات تتفاوت بين الزيادة والنقصان . ويمكن مقارنة تأثير درجة الحرارة على خواص انواع المطاط الصناعي والطبيعي حسب الشكلين (3-10) و(3-11) اللذين يوضحان تأثير درجات الحرارة على خواص قوة الشد والاستطالة عند الفترة الزمنية 30 يوم حيث يتبين ان المطاط الصناعي بنوعيه هو اكثر تأثراً بالحرارة من المطاط الطبيعي .

3-2 تأثير الرطوبة في خواص المطاط الطبيعي والصناعي

تبين نتائج التعريض للرطوبة النسبية بنسبة حوالي (95%) في غرفة الرطوبة (Humidity chamber) المعدة عملياً ولفترات زمنية (2، 7، 14، 30، 60) يوماً لعينات من المطاط الخام الطبيعي والصناعي التي تم قياس خواصها بعد ادخالها في العجنت المذكرة في الفقرة (2-2) ان هناك تغيراً في هذه الخواص كالآتي :

3-2-1 التغير في خواص المطاط الطبيعي SMR 20

من خلال الجدول (3-4) والاشكال من (3-12) الى (3-14) يتبين ان خواص هذا النوع من المطاط تتغير مع مدة التعريض للرطوبة بنسبة 95% حيث حصلت زيادة كبيرة في

جدول (3-4) نتائج اختبارات تأثير الرطوبة في خواص المطاط الطبيعي SMR20

الرطوبة النسبية (%)	الزمن (day)	اللدانة قبل التعتيق Po	اللدانة بعد التعتيق P3o	معامل اللدانة Pri	الكثافة النسبية	زمن الاحتراق (min)	زمن الفلكنة (min)	قوة الشد (MPa)	الاستطالة عند القطع (%)	معامل المرونة عند 300% (MPa)	الصلابة (I.R.H.D)
%30	0	40.6	30.53	75.21	1.082	0.90	1.79	27.36	463	13.1	55
%95	2	41.47	26.7	64.38	1.081	1.07	1.81	25.34	450	10.11	50
%95	7	42.2	28.8	68.25	1.077	0.87	1.61	23.89	442	15.04	49
%95	14	43.46	29.43	67.73	1.094	0.83	1.71	23.63	427	14.67	50
%95	30	41.6	28.63	68.83	1.082	0.71	1.62	21.45	420.8	14.99	52
%95	60	48.55	36.95	76.12	1.096	0.78	1.62	17.02	397	15.14	47

قيم Po المقاسة للمطاط الخام عند ستين يوماً ، وحصلت تغيرات في قيم P3o , Pri بين الزيادة والنقصان .

حصل نقصان في قيم قوة الشد والاستطالة للمطاط المفلكن عند كل الفترات الزمنية، في حين ازدادت قيم معامل المرونة بعد يومين، بينما هبطت قيم الصلابة عند كل الفترات الزمنية ولكن بشكل لا يتناسب مع مدة التعريض . ويعود سبب التغير في الخواص الى ان امتصاص الماء من قبل المطاط ثم حصول التحلل المائي الذي يتضمن اضافة جزئية ماء الى المركز الذي يتم فيه كسر اواصر المطاط . و سيعجل هذا عملية اكسدة المطاط وتكوين البيروكسيدات (18، 67). بالاضافة الى ذلك فقد لوحظ نمو فطريات على سطوح عينات المطاط الخام الموضحة صورتها في الشكل (3-15) فقد تم تشخيصها وهي من نوع (*Aspergillus niger*) ، وبعد عملية تعقيم سطح العينة باستخدام مادة القاصر بتركيز (0.06) لمدة خمس دقائق لقتل الفطريات المتكونة عليه تم فحصها مرة اخرى فلو حظ تواجد فطريات في داخل العينة مما يدل على ان نمو الفطريات لا يقتصر على سطح العينة فقط بل تتسرب الى

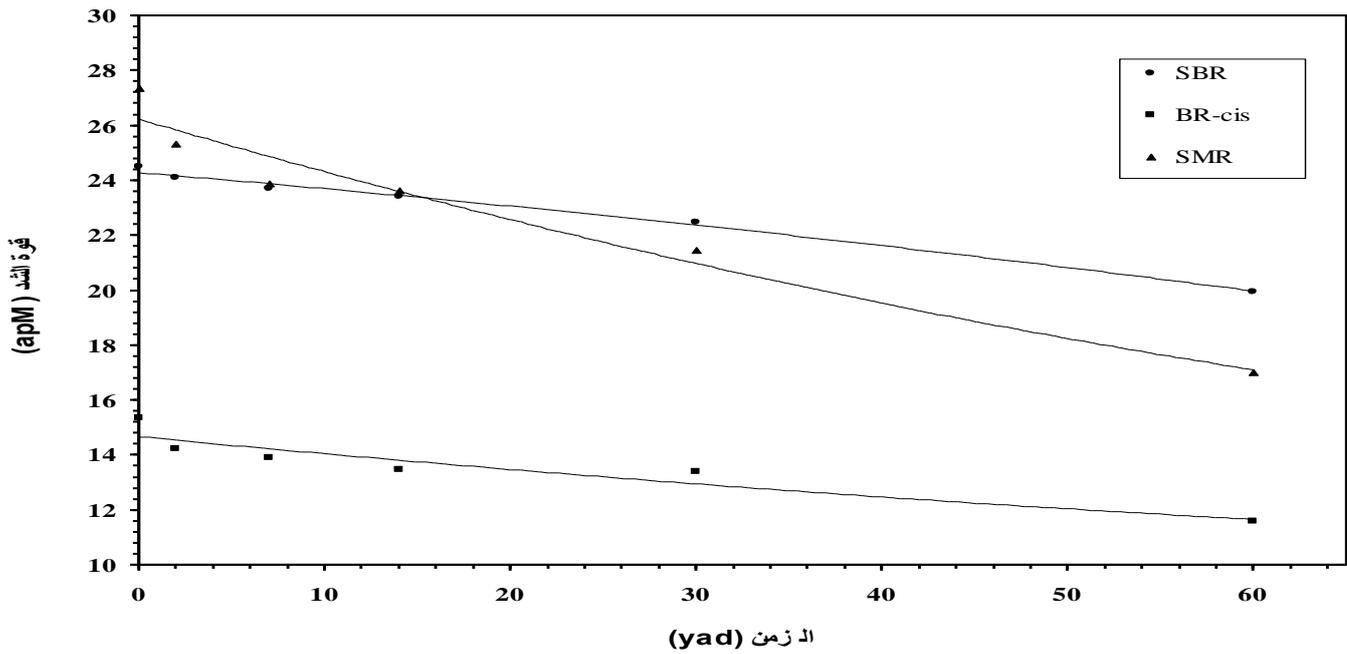
داخل العينة . وتم استخدام مادة الكلوروفورم لغرض التعقيم فاعطت النتيجة نفسها . ان هذه الفطريات تقوم بافراز انزيمات تعمل على تحلل المطاط الطبيعي الذي يحتوي على مكونات غير مطاطية بنسبة 2.5% من وزنه الكلي متمثلة بالبروتين والسكر والحوامض الشحمية اذ تعمل هذه المحتويات غير المطاطية كإوساط غذائية جيدة للفطريات . وهذا يتفق مع الدراسة التي قام بها الباحث (Hanstveit)⁽³⁰⁾ وجماعته عن تأثير البكتريا من نوع (Nocardia asteroides) على المطاط الطبيعي المفكك وتحت شروط مماثلة للإجواء الطبيعية في الأجزاء الخاصة بانابيب وخرطوم المياه ، و وجد ان البكتريا تنمو على السطح اولاً ثم تتسرب الى داخل هيكل المطاط ، و حددت الدراسة ايضاً ضعف مقاومة الشد للمطاط .

2-2-3 التغير في خواص المطاط الصناعي SBR 1502

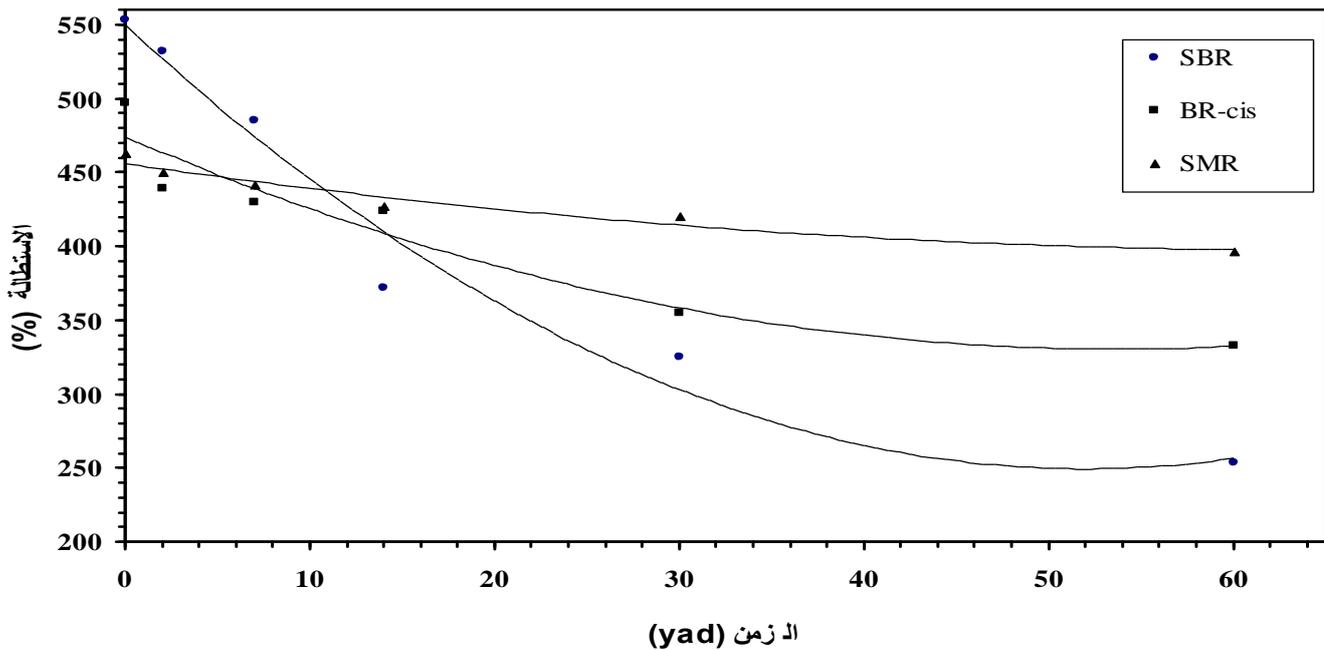
من خلال الجدول (5-3) والأشكال من (3-12) الى (3-14) يتبين ان الخواص تتغير حيث حصلت زيادة محسوسة في قيم اللزوجة المقاسة للمطاط الخام للفترات الزمنية

جدول (5-3) نتائج اختبارات تأثير الرطوبة في خواص المطاط الصناعي SBR1502

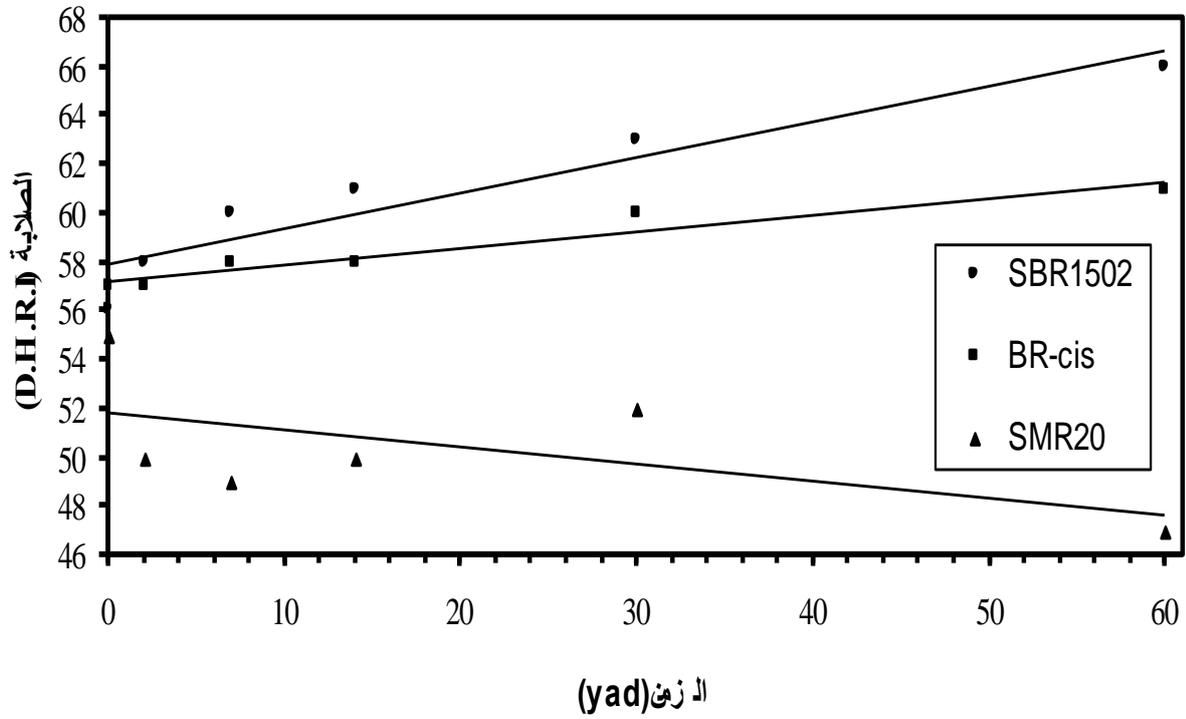
الرطوبة النسبية (%)	الزمن (Day)	اللزوجة (Mooney)	الكثافة النسبية	زمن الاحتراق (min)	زمن الفلكنة (min)	قوة الشد (MPa)	الاستطالة عند القطع (%)	معامل المرونة عند 300% (MPa)	الصلابة (I.R.H.D)
%30	0	45.20	1.134	1.06	2.75	24.50	553	16.98	56
%95	2	52.30	1.141	1.15	3.57	24.10	532	17.03	58
%95	7	52.90	1.136	1.32	3.01	23.72	485	17.47	60
%95	14	54.35	1.138	1.14	3061	23.43	372	18.10	61
%95	30	59.50	1.140	1.30	3.00	22.49	325.3	20.72	63
%95	60	60.50	1.138	1.03	2.90	19.96	253.3	-	66



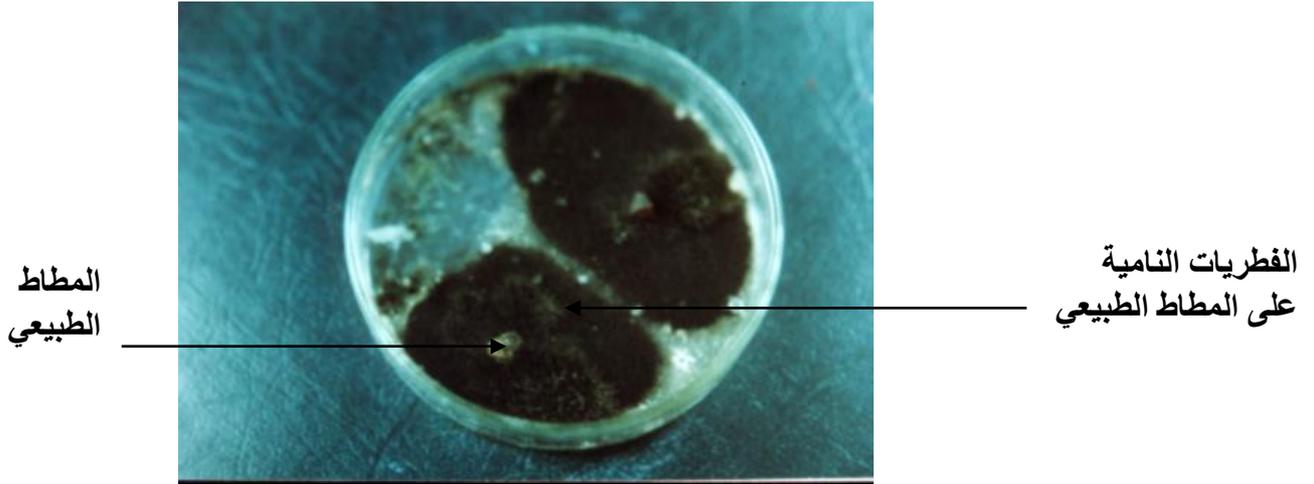
الشكل (12-3) تأثير الرطوبة النسبية (95%) على قوة الشد عند القطع لأنواع المطاط الطبيعي والصناعي



الشكل (13-3) تأثير الرطوبة النسبية (95%) في الاستطالة لأنواع المطاط الطبيعي والصناعي



الشكل (14-3) تأثير الرطوبة النسبية (95%) في الصلابة لأنواع المطاط الطبيعي والصناعي



الشكل (3-15) صورة فوتوغرافية للفطريات المتكونة على المطاط الطبيعي

(30، 60) يوما . اما قوة الشد والاستطالة فقد حصل فيها انخفاض ملحوظ عند التعرض للرطوبة بعد سبعة ايام . في حين ازدادت قيم معامل المرونة بشكل ملحوظ عند التعرض للرطوبة للفترات الزمنية (14، 30) يوما ولم تسجل له قيمة عند فترة 60 يوما لان الاستطالة لم تصل الى 300% . اما بالنسبة لقيم الصلابة فقد حصلت فيها زيادة في كل الفترات الزمنية . ان سبب هذه التغيرات ربما يعزى الى ان امتصاص الماء من قبل المطاط يؤدي الى التحلل المائي (Hydrolysis) الذي يتضمن اضافة جزيئة ماء الى المركز الذي يتم فيه كسر الاصرة وهذا يساعد على حصول اكسدة المطاط وتكوين البيروكسيدات مما يغير الخواص (18، 67) . وهذا يقترب من نتائج الباحث (Decker) (41) وجماعته اذ لاحظوا بعد غمر المطاط في الماء لمدة 8 ساعات ، باستخدام تقنية المجهر الصوتي ان جزيئات الماء تستطيع اختراق عينة المطاط مسببة الانتفاخ (Swelling) وتغير الخواص الميكانيكية للمطاط .

اما باقي الخواص المقاسة وهي الكثافة وزمن الاحتراق وزمن الفلكنة فقد حصل فيها تغيرات طفيفة تتراوح بين الزيادة والنقصان .

3-2-3 التغير في خواص المطاط الصناعي BR – cis

من خلال الجدول (3-6) والاشكال من (3-12) الى (3-14) يتبين ان الخواص تتغير

الجدول (3-6) نتائج اختبارات تأثير الرطوبة في خواص المطاط الصناعي

BR-cis

الرطوبة النسبية (%)	الزمن (Day)	اللزوجة (Mooney)	الكثافة النسبية	زمن الاحتراق (min)	زمن الفلكنة (min)	قوة الشد (MPa)	الاستطالة عند القطع (%)	معامل المرونة عند 300% (MPa)	الصلابة (I.R.H.D)
%30	0	47.90	1.136	1.32	2.87	15.34	497.3	8.78	57
%95	2	46.65	1.107	1.27	2.64	14.23	439	7.37	57
%95	7	46.50	1.115	1.14	2.49	13.92	430	8.89	58

%95	14	47.40	1.116	1.27	2.87	13.46	424.2	9.74	58
%95	30	44.56	1.104	1.23	3.12	13.40	355	11.08	60
%95	60	45.80	1.119	1.31	2.47	11.59	333	11.25	61

أذ انخفضت قيم اللزوجة المقاسة للمطاط الخام بشكل محسوس عند الفترات الزمنية (30، 60) يوماً ، وهبطت قيم قوة الشد للمطاط المفلكن بشكل مستمر مع زيادة مدة التعريض للرطوبة كما هو موضح في الشكل (3-12) ، اما قيم الاستطالة فقد انخفضت عند كل الفترات الزمنية للتعريض كما هو مبين بالشكل (3-13) ، في حين ازدادت قيم معامل المرونة و الصلابة عند الفترات الزمنية (30، 60) يوماً بشكل واضح . والسبب في حصول هذه التغيرات قد يعزى الى ان الرطوبة (Moisture) قد تؤدي الى اكسدة المطاط ، حيث تحصل هذه الاكسدة عن طريق اضافة جزيئة ماء الى المركز الذي يتم فيه كسر الاواصر في مركب المطاط وهذا يؤدي الى تكوين جذور حرة يمكن ان تتأكسد بفعل الاوكسجين الجوي مكونة البيروكسيدات ، وهذا سيغير التركيب الكيميائي لمركب المطاط و بالتالي يؤدي الى تغير الخواص (18، 67) وهذا يقترب من نتائج الباحث (Decker) (41) وجماعته اذ وجدوا بعد غمر المطاط في الماء لمدة 8 ساعات، باستخدام تقنية المجهر الصوتي ان الجزيئات تستطيع اختراق عينة المطاط مسببة الانتفاخ وتغير الخواص الميكانيكية للمطاط .

3-3 تأثير الاشعة فوق البنفسجية في خواص المطاط الطبيعي والصناعي

تبين نتائج التعريض للاشعة فوق البنفسجية لفترات (8، 24، 48) ساعة لعينات من المطاط الخام الصناعي والطبيعي التي تم قياس خواصها بعد ادخالها في الخلطات المذكورة في الفقرة (2-2) ان هناك تغيراً في هذه الخواص وكالاتي :

3-3-1 التغير في خواص المطاط الطبيعي SMR 20

يتضح من الجدول (3-7) والاشكال من (3-16) الى (3-18) ان خواص هذا النوع من المطاط تتغير اذ ازدادت قيم P₀ المقاسة للمطاط الخام عن القيم القياسية للفترات

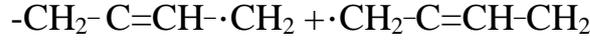
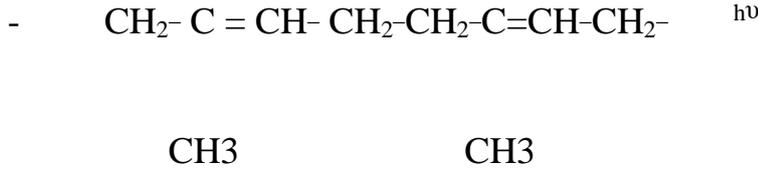
الجدول (3-7) نتائج الاختبارات الفيزيائية للمطاط الطبيعي SMR20

عند التعرض لاشعة UV

الزمن (Hour)	اللدانة قبل التعتيق P ₀	اللدانة بعد التعتيق P ₃₀	معامل اللدانة Pri	الكثافة النسبية	زمن الاحتراق (min)	زمن الفلكنة (min)	قوة الشد (MPa)	الاستطالة عند القطع (%)	معامل المرونة عند 300% (Mpa)	الصلابة (I.R.H.D)
0	40.60	30.53	75.21	1.082	0.90	1.79	27.36	463	13.10	55
8	50.10	31.67	63.21	1.076	0.92	1.60	26.08	447	13.01	55
24	51.70	32.96	62.56	1.096	0.85	1.63	24.33	385.2	16.49	56
48	50.46	27.13	53.76	1.076	0.80	1.48	21.43	373	17.40	57

(8، 24، 48) ساعة ولكن بشكل لا يتناسب مع مدة التعريض ، في حين انخفضت قيمة P₃₀ عند ثماني واربعين ساعة و P_{ri} عند كل الفترات الزمنية ، وحصل هبوط في قيم قوة الشد والاستطالة المقاسة للمطاط المفلكن مع زيادة الفترة الزمنية ، بينما حصلت زيادة في قيم معامل المرونة والصلابة للفترات الزمنية (24، 48) ساعة . والسبب في تغير الخواص ربما يعزى الى ان امتصاص الاشعة فوق البنفسجية من قبل جزيئة البولي ايزوبرين سيؤدي الى تحفيزها وتكوين جذور حرة بالشكل الاتي (23) :

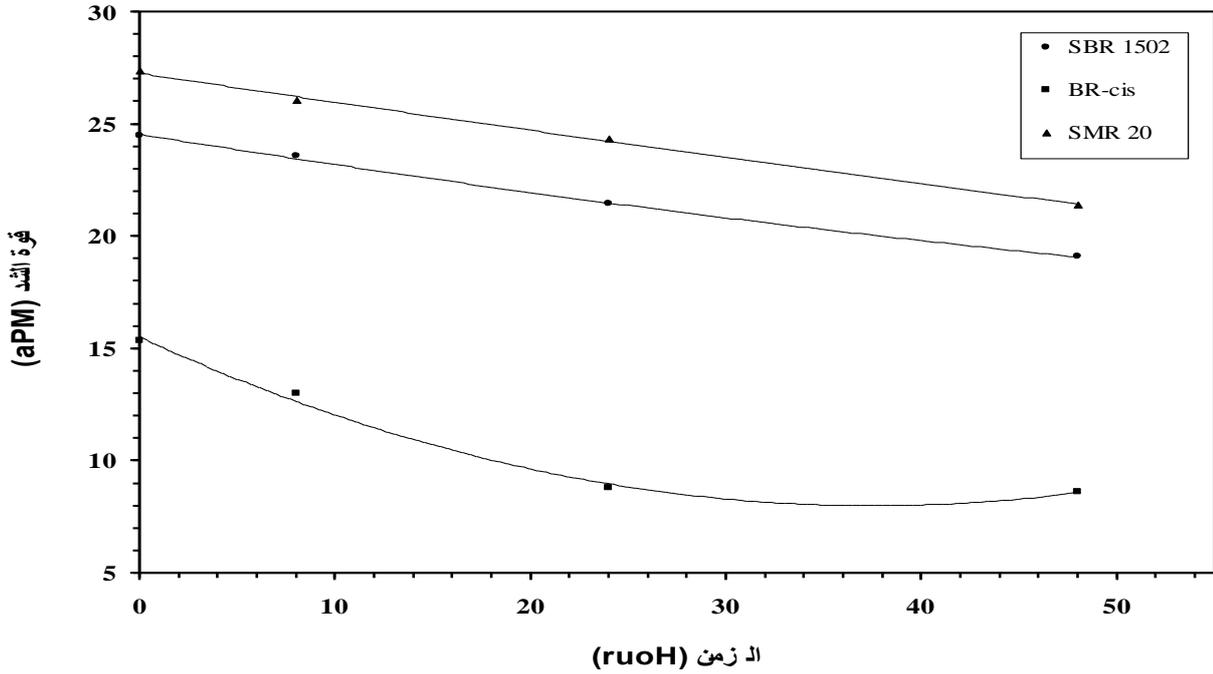




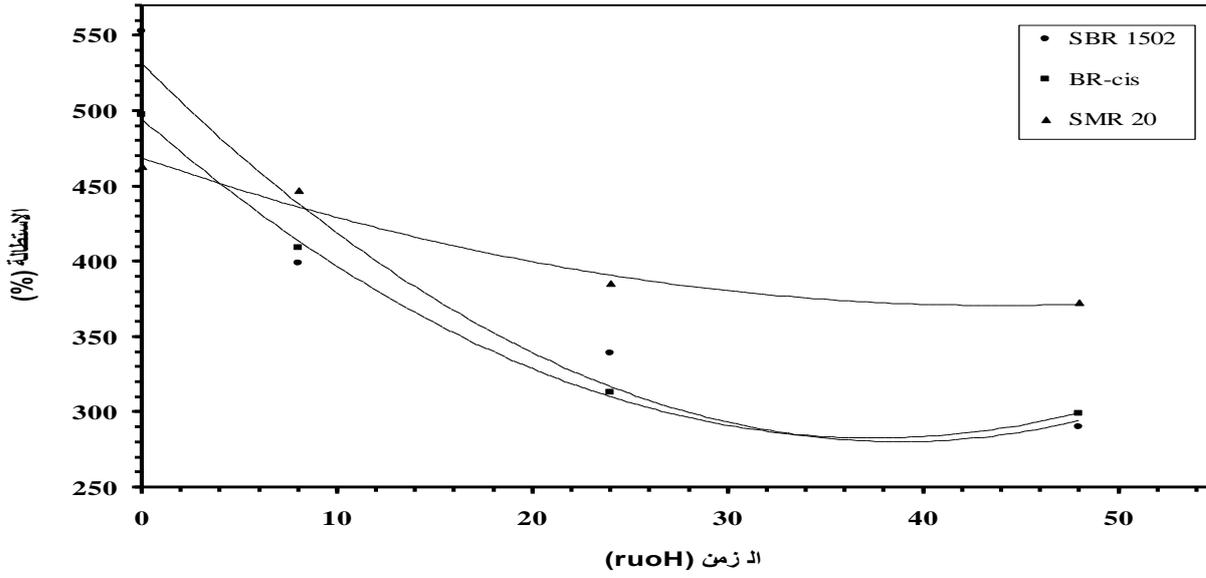
يتضح من التفاعل اعلاه حدوث كسر لاصرة C-C التي تبلغ طاقتها 346 كيلوجول/مول ومن خلال تفاعلات انتقال الجذور البوليمرية الحرة تتكون اواصر تشابكية في البولي ايزوبرين ، أي بمعنى اخر تكوين بوليمر متشابك يؤدي الى التغير في الخواص^{(23،}

وهذه النتائج التي حصلنا عليها تقترب من نتائج الباحث (Peethambaran)⁽⁴⁷⁾ وجماعته اذ لاحظوا ان تعرض المطاط الطبيعي للاشعة فوق البنفسجية لفترات زمنية (24، 48، 96) ساعة سوف يؤدي الى نقص كبير في قوة الشد .

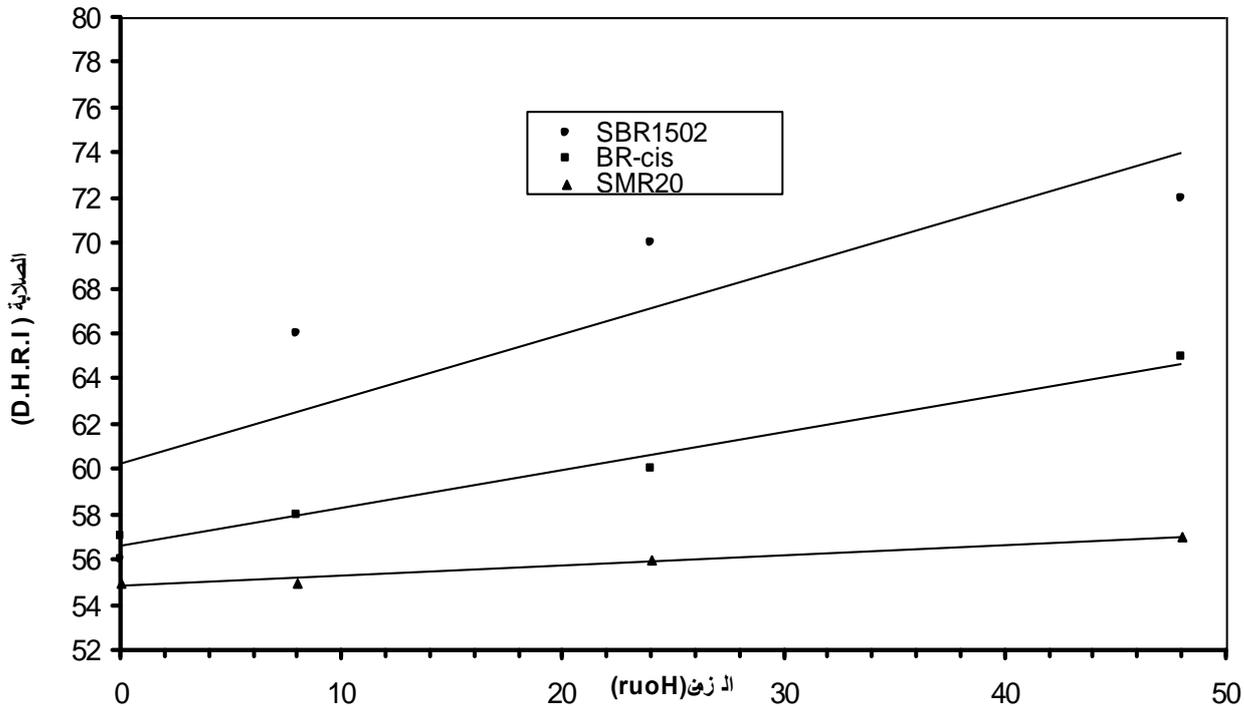
اما باقي الخواص المقاسة لانواع المطاط اعلاه وهي الكثافة و زمن الاحتراق وزمن الفلكنة فقد حصلت فيها تغيرات طفيفة .



الشكل (3-16) تأثير الاشعة فوق البنفسجية (UV) في قوة الشد عند القطع لأنواع المطاط الطبيعي و الصناعي



الشكل (17-3) تأثير الاشعة فوق البنفسجية (UV) في الاستطالة لأنواع المطاط الطبيعي و الصناعي



الشكل (18-3) تأثير الاشعة فوق البنفسجية في الصلابة لأنواع المطاط الطبيعي و الصناعي

2-3-3 التغيير في خواص المطاط الصناعي SBR 1502

كما هو مبين في الجدول (8-3) والاشكال من (3-16) الى (3-18) يتضح ان خواص هذا النوع من المطاط بتأثير التعريض للأشعة فوق البنفسجية تتغير حيث لوحظ تزايد قيم اللزوجة

الجدول (8-3) نتائج الاختبارات الفيزيائية للمطاط الصناعي SBR1502

عند التعرض لأشعة UV

الزمن (Hour)	اللزوجة (Mooney)	الكثافة النسبية	زمن الاحتراق (min)	زمن الفلكنة (min)	قوة الشد (MPa)	الاستطالة عند القطع (%)	معامل المرونة عند 300% (MPa)	الصلابة (I.R. H.D)
0	54.2	1.134	1.06	2.75	24.50	553	16.98	56
8	56.3	1.129	1.15	3.23	23.57	399	20.79	66
24	55.4	1.141	1.00	2.75	21.44	339	22.17	70
48	78.0	1.127	1.02	3.48	19.10	290	-	72

المقاسة للمطاط الخام عند كل الفترات الزمنية ، وحصل هبوط في قيم قوة الشد والاستطالة المقاسة للمطاط المفلكن مع زيادة الفترات الزمنية للتعريض ، بينما تزايدت قيم معامل المرونة عند الفترات (8، 24) ساعة اما عند فترة الثماني والاربعين ساعة فلم تسجل قيمة للمعامل لان الاستطالة لم تصل الى 300%، وكذلك لوحظ حصول تزايد في قيم الصلابة بزيادة الفترة الزمنية للتعريض . ان طاقات بعض الاواصر المثالية في البولييمرات تكون قيمتها ضمن المدى (300 - 420) كيلو جول /مول لذا فان طاقة الأشعة فوق البنفسجية (293-419) كيلو جول /مول تكون كافية لكسر بعض الاواصر وبالتالي تكوين سلاسل بوليمرية قصيرة ، لذا فان التغيير في خواص المطاط يعود الى ان امتصاص الأشعة من قبل جزيئة المطاط يهيجها ثم يفككها وتتكسر الى جذور حرة او ايونات ، وغالباً ما تكسر اصرة C-H التي تبلغ طاقتها (416 كيلو جول /مول) في هذا النوع من المطاط ، ويكون العمر الزمني للايونات قصيراً نسبياً لذا فان الجذور الحرة هي التي تدخل في التفاعلات الكيميائية التي يطلق عليها التحولات الاشعاعية الكيميائية (Radiochemical) ، اذ تحدث فيها اكسدة مكونة هايدروبيروكسيدات وتكون النتائج النهائية لمثل هذه التحولات بوليمرا متشابكا ونتيجة للتشابك فان معامل المرونة و الصلابة سوف تزداد وفي الوقت نفسه فان الاستطالة النسبية عند القطع ومعدل ميل الاجهاد - المرونة سوف تقل (2، 18⁶) . وهذا يقترب من نتائج الباحث (Basfar)⁽⁶⁸⁾ اذ وجد عند تعريض مطاط SBR المفلكن للأشعة فوق البنفسجية لفترات زمنية مختلفة حصول انخفاض في قيم قوة الشد والاستطالة مع زيادة في معامل المرونة .

3-3-3 التغيير في خواص المطاط الصناعي BR-cis

من خلال الجدول (9-3) والاشكال من (3-16) الى (3-18) يتضح ان خواص هذا النوع من المطاط تتغير نتيجة لتعرضها للأشعة فوق البنفسجية أذ حصلت زيادة في قيمة

الجدول (9-3) نتائج الاختبارات الفيزيائية للمطاط الصناعي BR-cis

عند التعرض لأشعة UV

الزمن (Hour)	اللزوجة (Mooney)	الكثافة النسبية	زمن الاحتراق (min)	زمن الفلكنة (min)	قوة الشد (MPa)	الاستطالة عند القطع (%)	معامل المرونة عند 300% (MPa)	الصلابة (I.R.H.D)
--------------	------------------	-----------------	--------------------	-------------------	----------------	-------------------------	------------------------------	-------------------

0	47.90	1.136	1.32	2.87	15.34	497.3	8.79	57
8	46.10	1.118	1.31	2.73	12.98	409	10.82	58
24	46.85	1.113	1.38	3.09	8.81	313	11.10	60
48	52.30	1.117	1.72	2.59	8.63	299	-	65

اللزوجة المقاسة للمطاط الخام عندما تكون الفترة الزمنية ثمانى واربعين ساعة ، وهبطت قيم قوة الشد والاستطالة المقاسة للمطاط المفكك بشكل ملحوظ بزيادة الفترة الزمنية للتعرض ، في حين ازدادت قيم معامل المرونة عند الفترات الزمنية (8، 24) ساعة ولم تسجل له قيمة عند ثمانى واربعين ساعة لان الاستطالة لم تصل الى 300%، وازدادت قيم الصلابة بزيادة فترة التعرض . ان سبب تغير هذه الخواص ربما يعود الى ان امتصاص الاشعة من قبل جزيئات المطاط قد يؤدي الى تهيجها ومن ثم تفككها ، او تحدث لها عملية اكسدة وتتكسر على شكل جذور حرة وغالباً ما تكسر اصرة C-H (416 كيلو جول /مول) في هذا النوع من المطاط يحصل بعدها تفاعل تشابك او تكوين هايدروبيروكسيدات كما موضح ادناه :



يحصل التشابك الاشعاعي عن طريق عملية تكوين الاواصر الكيماوية بين الجزيئات المنفصلة او الاجزاء المختلفة لجزيئة كبيرة واحدة . ان حصول التشابك سيؤدي الى الزيادة في معامل المرونة والصلابة مع حصول النقص في الاستطالة (2، 28) .

4-3 الاستنتاجات Conclusions

من خلال مجمل مراحل التحضير و التعريض و الفحوصات المختبرية لخلطات المطاط الصناعي والطبيعي تم التوصل الى :

1- ان قوة الشد والاستطالة بالنسبة للمطاط الصناعي SBR 1502 و BR-cis والمطاط الطبيعي تتناقص مع ازدياد درجة حرارة وزمن التعريض ولكن بشكل اقل بالنسبة للمطاط BR-cis وبالتالي للمطاط الطبيعي ، في حين تزداد قيم الصلابة لنوعي المطاط الصناعي ولكنها تقل بالنسبة للمطاط الطبيعي .

2- ان قوة الشد والاستطالة بالنسبة لنوعي المطاط الصناعي SBR 1502 و BR - cis والمطاط الطبيعي تنخفض مع ازدياد مدة التعريض للرطوبة النسبية ولكن بشكل اقل بالنسبة لنوعي المطاط الصناعي ، في حين تزداد الصلابة لنوعي المطاط الصناعي ولكنها تنخفض بالنسبة للمطاط الطبيعي .

3- ان قوة الشد والاستطالة بالنسبة لنوعي المطاط الصناعي SBR 1502 و BR - cis قد انخفضت بشكل حاد عند زيادة فترة التعرض للاشعة فوق البنفسجية ، بينما كان الانخفاض بالنسبة للمطاط الطبيعي بشكل اقل ، في حين ازدادت الصلابة لكل انواع المطاط .

4 - ان التغيرات في الخواص الاخرى مثل اللزوجة واللدانة والكثافة وزمن الاحتراق السطحي وزمن الفلكنة للمطاط الصناعي بنوعيه او المطاط الطبيعي الناتجة من التعرض للحرارة او الرطوبة او الاشعة فوق البنفسجية هي تغيرات طفيفة نسبياً تتراوح بين الزيادة والنقصان .

5 – ان خواص المطاط الطبيعي بصورة عامة اقل تأثراً و بشكل ملحوظ من تأثر خواص المطاط الصناعي بالظروف الجوية .

6 – ان التعرض للأشعة فوق البنفسجية كان اكثر تأثيراً في التغيير في الخواص الفيزيائية للمطاط الطبيعي والصناعي من التعرض للحرارة وهذه بدورها اكثر تأثيراً من التعرض للرطوبة .

5-3 التوصيات Recommendations

- 1- ينبغي تجنب خزن المطاط الخام بنوعيه الطبيعي والصناعي في درجات حرارية اعلى من 40°م للحفاظ على الخصائص الفيزيائية من التراجع .
- 2- يجب تجنب خزن المطاط في نسب رطوبة عالية .
- 3- عدم تعريض المطاط الخام لأشعة الشمس المباشرة لاحتوائها على الأشعة فوق البنفسجية او استخدام وسائل الانارة التي تنبعث منها هذه الأشعة ، واستخدام وسائل انارة لا تعطي اشعة (UV) .

الجدول (1-3) نتائج اختبارات تأثير الحرارة في خواص المطاط الطبيعي SMR

درجة الحرارة (°C)	الزمن (day)	اللدانة قبل التعتيق Po	اللدانة بعد التعتيق P	معامل اللدانة المتبقية Pri	الكثافة النسبية	زمن الاحتراق (min)	زمن الفلكنة (min)	قوة الشد (MPa)	الاستطالة عند القطع %	معامل المرونة عند %300 (Mpa)	الصلابة (I.R. H.D)
27		40.6	30.53	75.21	1.082	0.9	1.79	27.36	463	13.1	55
40	2	42.20	28.80	68.25	1.092	0.97	1.64	27.16	470	13.00	51
	4	40.63	28.83	70.96	1.078	0.88	1.59	26.90	477	12.80	51
	7	43.46	29.43	67.73	1.082	0.86	1.69	26.86	488	11.49	49
	14	42.00	26.57	63.25	1.083	0.90	1.95	26.14	557	10.06	49
	30	53.2	23.10	43.42	1.089	0.75	1.63	25.39	412	13.89	49
50	2	46.53	32.40	69.00	1.098	1.07	1.73	27.10	473	12.91	53
	4	42.20	28.80	68.25	1.096	0.91	1.66	26.80	494	12.58	52
	7	43.30	24.23	51.34	1.091	0.83	1.58	26.20	530	11.10	50
	14	41.36	23.63	57.14	1.081	0.87	1.64	25.50	591	10.66	49
	30	42.43	22.23	52.39	1.081	0.68	1.55	24.30	428	14.50	48
60	2	46.90	26.50	56.53	1.109	0.85	1.60	24.05	480	12.84	55
	4	45.90	24.20	52.72	1.091	0.98	1.72	24.00	502	12.42	54
	7	44.86	22.80	50.82	1.079	0.96	1.68	23.83	539	10.11	51
	14	43.60	22.10	50.68	1.073	0.96	1.61	23.80	609	9.69	50
	30	17.60	11.60	65.91	1.092	0.65	1.63	23.72	450	14.50	50
70	2	45.40	25.70	56.60	1.105	0.99	1.55	23.63	486	12.26	55
	4	43.23	22.35	51.70	1.093	0.93	1.68	23.27	508	12.00	54
	7	36.50	21.90	60.23	1.076	0.86	1.76	23.10	548	10.12	52
	14	22.27	13.50	52.22	1.091	1.00	1.77	23.00	651	9.20	51
	30	10.10	6.63	65.68	1.091	1.04	1.69	22.90	468	15.30	44
80	2	33.63	17.6	52.33	1.092	0.89	1.77	22.42	498	12.21	52
	4	31.53	14.33	45.45	1.089	0.81	1.71	22.00	523	11.70	53
	7	24.40	13.55	55.53	1.094	0.88	1.65	21.25	591	10.66	49
	14	18.37	11.63	73.49	1.080	0.89	1.83	21.02	665	8.58	48
	30	8.93	5.87	65.69	1.092	0.97	1.64	21.00	526	16.10	47

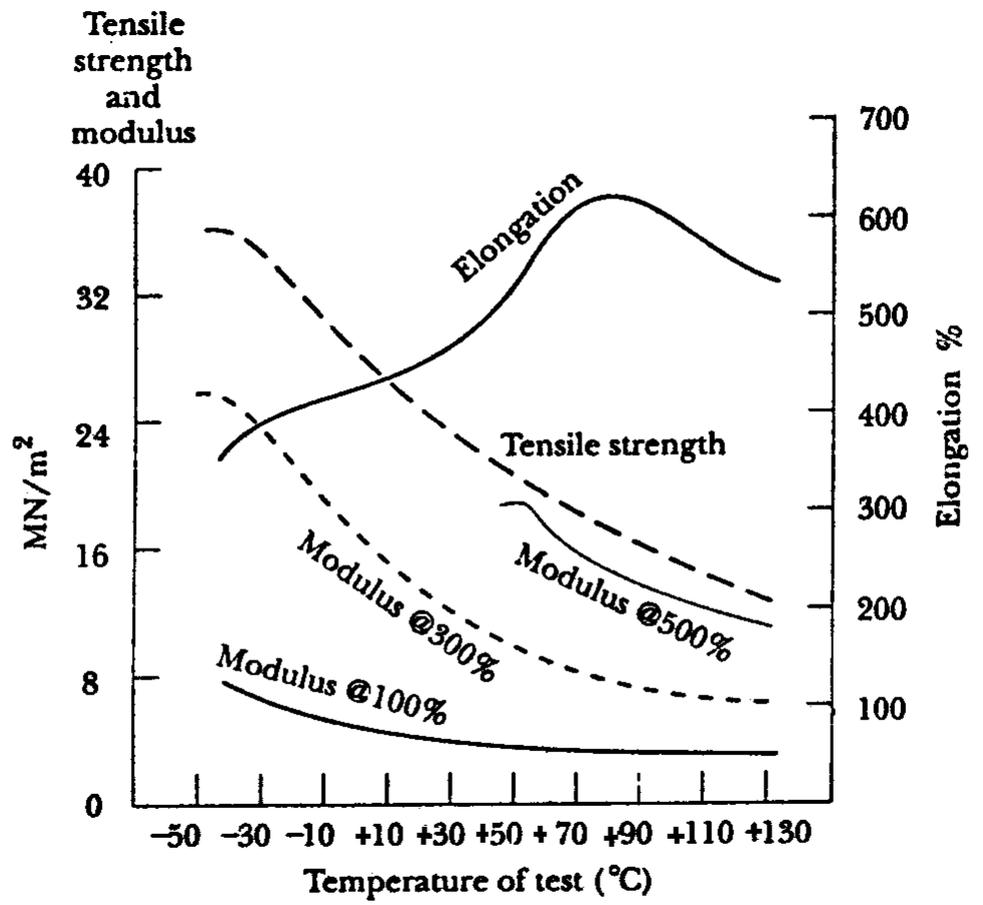
الجدول (2-3) نتائج اختبارات تأثير الحرارة في المطاط الصناعي SBR

درجة الحرارة (°C)	الزمن (day)	اللزوجة (Mooney)	الكثافة النسبية	زمن الاحتراق (min)	زمن الفلكنة (min)	قوة الشد (MPa)	الاستطالة عند القطع %	معامل المرونة عند 300% (Mpa)	الصلابة (I.R. H.D)
27		54.20	1.134	1.06	2.75	24.5	553	16.98	56
40	2	53.90	1.141	1.02	2.80	24.46	450	16.99	58
	4	50.60	1.118	0.99	2.73	22.71	384	19.76	60
	7	56.65	1.139	1.17	3.85	21.14	365	20.08	61
	14	56.57	1.148	1.04	2.35	19.69	345	21.01	62
	30	57.20	1.142	1.10	3.18	18.87	330	22.17	63
50	2	53.45	1.142	1.56	3.63	23.81	425	16.79	58
	4	56.05	1.135	1.14	3.08	22.35	376	18.23	60
	7	57.25	1.131	1.16	3.30	20.33	361	19.79	64
	14	54.10	1.126	1.38	4.12	19.61	308	20.07	65
	30	57.60	1.122	1.15	3.22	18.61	305.5	18.09	65
60	2	54.45	1.134	1.25	3.42	22.61	385	16.67	61
	4	56.65	1.130	1.37	3.56	19.55	329	17.27	65
	7	54.25	1.135	1.10	3.39	19.18	311	19.06	67
	14	58.95	1.135	1.13	3.37	16.02	270	-	67
	30	65.00	1.132	1.23	3.34	14.12	240	-	68
70	2	54.40	1.114	1.44	3.32	21.97	361	13.82	63
	4	54.25	1.137	1.27	3.90	18.41	315.4	15.39	66
	7	60.00	1.118	1.63	3.21	17.71	274	-	68
	14	61.20	1.121	1.36	3.92	15.10	231	-	68
	30	62.10	1.131	1.31	3.84	13.10	223	-	69
80	2	50.90	1.138	1.28	3.48	20.69	357	10.62	66
	4	52.70	1.290	1.26	3.73	17.44	308	14.87	67
	7	62.65	1.186	1.19	2.99	15.66	260	-	68
	14	63.45	1.114	1.02	3.14	14.88	205	-	69
	30	65.00	1.132	1.32	3.53	11.50	201	-	72

الجدول (3-3) نتائج اختبارات تأثير الحرارة في خواص المطاط الصناعي BR-cis

درجة الحرارة (°C)	الزمن (Day)	اللزوجة (Mooney)	الكثافة النسبية	زمن الاحتراق (min)	زمن الفلكنة (min)	قوة الشد (MPa)	الاستطالة عند القطع %	معامل المرونة عند 300% (Mpa)	الصلابة (I.R. H.D)
27		47.9	1.136	1.32	2.87	15.34	497.3	8.78	57
40	2	46.85	1.119	1.27	2.74	15.02	458	10.00	57
	4	47.90	1.126	1.26	2.42	14.7	435	11.00	58
	7	49.90	1.110	1.33	3.12	13.81	359	11.17	60
	14	48.56	1.180	1.42	3.05	12.56	345	11.78	61
	30	46.00	1.108	1.43	2.92	11.49	330	10.46	63
50	2	47.70	1.104	1.50	3.00	14.91	412	8.78	58
	4	48.46	1.121	1.29	2.68	14.11	380	10.03	60
	7	47.43	1.118	1.48	2.83	12.99	355	11.09	63
	14	49.50	1.112	1.36	2.45	12.50	335	13.26	64
	30	45.55	1.101	1.02	2.87	10.17	307	13.00	65

60	2	49.05	1.112	0.98	2.40	13.73	359	11.93	60
	4	47.70	1.115	1.32	2.76	13.62	332.5	12.30	61
	7	48.20	1.122	1.12	2.44	12.41	294	-	64
	14	49.70	1.116	1.11	2.51	10.68	275	-	65
	30	46.80	1.108	1.37	3.14	9.32	265	-	66
70	2	46.65	1.114	1.24	2.72	13.08	346.3	10.79	60
	4	44.90	1.113	1.16	2.44	11.80	286	-	64
	7	45.15	1.114	1.05	2.40	10.97	276	-	65
	14	46.05	1.113	1.23	2.63	8.90	257	-	67
	30	45.40	1.105	1.45	3.15	8.40	252	-	68
80	2	46.20	1.104	1.36	3.02	12.98	342	9.27	62
	4	46.45	1.120	1.38	3.19	11.77	278	-	65
	7	46.70	1.102	1.26	2.92	10.03	265	-	65
	14	45.85	1.121	0.97	2.68	8.60	252	-	68
	30	46.90	1.122	1.31	2.96	7.72	240.7	-	68



معاني المصطلحات المستخدمة

Abrasion resistance	مقاومة التآكل
Activators	منشطات
Accelerators	معجلات
Anti-oxidants	مانعات الاكسدة
Ash content	محتوى الرماد
Biological degradation	الانحلال البايولوجي
Bound styrene	الستايرين المرتبط
Brittle	هش
Bromobutyl rubber	مطاط البروموبيوتايل
Buna rubber	مطاط البونا
Butyl rubber	مطاط البيوتيلي
Carbon black	اسود الكربون
Catalyst	عامل محفز
Chemical degradation	الانحلال الكيميائي
Cis-configuration	هيئة السز
Coagulation	تخثر
Compound	عجنة
Crack resistance	مقاومة تكوين الشقوق
Crazing	التصدع
Cross - linking	تشابك
Cure time	زمن المعالجة (التقسية)
Curing	التقسية
Degradation	الانحلال
Deterioration	التلف
Discolouration	فقدان الالوان
Efficient vulcanization	الفلكنة الفعالة
Elongation	الاستطالة
Fatigue	الاجهاد
Fillers	مالئات (حشوات)
Flexibility	مرونة
Hardening	تصليد
Homogenization	المجانسة
Hostile environments	بيئات عدائية
Hot rubber	المطاط الحار
Humidity chamber	غرفة الرطوبة
Hydrolysis	تحلل مائي
Isoprene rubber	مطاط الايزوبرين
Macromolecules	الجزئيات الكبيرة
Mastication	مضغ (تمستك)

Mechanical degradation	الانحلال الميكانيكي
Methyl rubber	مطاط المثل
Mixing	الخط
Nitrogen content	محتوى النايتروجين
Oxidation	الأكسدة
Oxidative degradation	الانحلال التأكسدي
Ozone degradation	الانحلال بالأوزون
Po (plasticity at 27 c)	اللدانة قبل التعتيق
P ₃₀ (plasticity at 140 c)	اللدانة بعد التعتيق
Photodegradation	التحلل الضوئي
Plasticity	اللدانة
Plasticity retention index (Pri)	معامل اللدانة المتبقية
Polyurethan rubber	مطاط البولي يورثان
Process oil	زيت العمليات
Radiation degradation	الانحلال الإشعاعي
Raw rubber	المطاط الخام
Resilience	رجوعية (قابلية المرونة)
Reversion	رجوع
Rheometer	مقياس الانسياب
SBR	مطاط ستايرين - بيوتادايين
Scanning electron microscopy	المجهر الإلكتروني الماسح
Scorch time	زمن الاحتراق السطحي
SMR	مطاط ماليزيا القياسي
Thermal degradation	الانحلال الحراري
Thermal stability	الثبات الحراري
Trans-configuration	هيئة ترانس
Transmission electron microscopy	المجهر الإلكتروني النفاذ
UV rays	الأشعة فوق البنفسجية
Ultrasonic degradation	الانحلال فوق الصوتي
Vinyl configuration	تراكييب الفينيل
Viscometer	مقياس اللزوجة
Viscosity	اللزوجة
Volatile matter	مادة متطايرة
Vulcanization	الفلكنة
Wallace rapid plastimeter	جهاز قياس اللدانة السريع
Weathering	الظروف الجوية

References

المصادر

- 1- عبد آل آدم كوركيس ، تكنولوجيا وكيمياء البوليمرات ، جامعة البصرة ، 1983 .
- 2- K.Loganathan, *Rubber Engineering* , Tata Mc G-Hill Publishing company limited , 1998 .
- 3- V.korshak, *Advances in Polymer Chemistry* , MIR Publishers, Moscow, First Edition , 1986 .
- 4- N.McCrum, C.Buckley and C.Bucknal, *Principles of Polymer Engeneering* , Oxford Vniversity Press Inc, New York, second Edition , 1997 .
- 5- M.Morton, *Rubber Technology* , Van Nostran Reinhola, New York , 1973 .
- 6- A.Whelan and K.Lee, *Developments in Rubber Technology* , Hertford ,UK, 1979.
- 7- مالكولوم ب ستيفنس ، كيمياء البلمرة ، ترجمة د.قيس عبد الكريم ابراهيم د.كاظم غياض اللامي ، جامعة البصرة ، 1989 .
- 8- R.Eirich, *Science and Technology of Rubber* , Academic Press, New York , 1978 .
- 9- فريدبلمير ، أساسيات علم البوليمر ، ترجمة د.صلاح محسن عليوي ، جامعة الموصل ، الطبعة الثانية 1981 .
- 10-C. George, K. Ninan, Gabril Groenin and SabuThomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1281, (2000).
- 11-G.Alliger and I.J. Sjothun , *Vulcanization of Elastomers*, Van Nestrans Reinhold, New York, 1964.
- 12-F.Bueche , *Physical Properties of Polymer*, Inter Science Publishers, New York, 1962 .
- 13- د. مصطفى الجراح ، مفاضلة بين الطرق التكنولوجية في إنتاج مطاط SBR ، مركز بحوث النفط ، 1989 .

- 14-C. Geoge , Manfred Knorgen and Ssabu Thomas , *J. Membr. Sci.* , **163** , 1 , (1999) .
- 15-P. Allen , *Natural Rubber and Synthetic* , Grossby Lockwood , London , 1972 .
- 16-G. Whitby , *Synthetic Rubber* , John wiley and Sons , New York , 1954 .
- 17- فائز الرماحي ، دراسة سلوك التعتيق الحراري للخلطة المطاطية لطبقة الاطار - الملامسة للارض ، رسالة ماجستير ، جامعة الكوفة ، 1997 .
- 18- انا. أ. تاكر ، الكيمياء الفيزيائية للبوليمرات ، ترجمة د. اكرم عزيز محمد ، جامعة الموصل ، 1984 .
- 19-W.Beatty, K. Mahanna and Wenyi Jia, *J. Pros . Dent.*, **74** (5) , 493 , (1995) .
- 20-W.Beatty , K. Mahanna and Wenyi Jia , *J . pros . Dent.*, **82**(4),82,(1999) .
- 21-Malcolm P. Stevens , *Polymer Chemistry* , Oxford Univ Press, 1999 .
- 22-G. Feniak and R.Jones , *Bromo Butyl—Anew versatile Butyl Rubber* , Presentation to the Dayton Rubber group , 1974 .
- 23- د. اكرم عزيز محمد ، كيمياء اللدائن ، جامعة الموصل ، 1993 .
- 24-P.Santangelo and C.Roland, *Rubber Chem . Technol .* , **68** , 124, (1995) .
- 25-N. Halim , *Dirasat* , Vol. Xv, University of Jordan , (1985).
- 26-J.Calvert and J. Pitts , *Photo Chemistry* , John wiley and Sons , New York , 1967 .
- 27- اودونين وسانكستر ، مبادئ في الكيمياء الاشعاعية ، ترجمة د. خالد يونس اليامور ، - 27 جامعة الموصل، 1985 .
- 28-B.Bell , D.Beyer , N.Maecker , R.Papenfus and D.Priddy , *J.Appl. Polym . Sci.* , **54**, 1605 , (1994) .

- 29- J.Bonekamp and N.Maecker , *J.Appl. Polym .* , **54**, 1593 , (1994).
- 30- A.Hanstveit , G. Gerritse and W. Scheffers , *NR Technology* , **19** , 50 , (1988) .
- 31- C.Hepburn and E.Hatam , *Plastic and Rubber Processing and Application* , **6**(4) , 197 , (1986).
- 32- G.Scott , *Atmospheric Oxidation and Antioxidant* , Elsevier , London , 1965 .
- 33- P.Klemchak and J. Pospisil , *Inhibition of Oxidation in Organic Materials* , Eds , CRC Press , Florida , 1990 .
- 34- H.Waddell , *Rubber Chem . Technol .* , **71**(3) , 590 , (1998) .
- 35- H.Waddell , Y . Chung and C. Solis , *Rubber World* , **221**(7) , (1999) .
- 36- H. Waddell , A . Benzing and R.Evans , *Rubber Chem . Technol .* , **65**, 411,(1991) .
- 37- A.Basfar and J.Silverman , *Polym . Deg. Stab .* , **46**,1, (1994) .
- 38- S.Bhagawan , *Polym.Deg. Stab .* , **23**, 10 , (1988) .
- 39- S.Choi , *Polym . Int .* , **50**,109, (2001) .
- 40- G.Unnikri Shnan and S.Thomas , *J. Polym . Sci .* , **35**, 725 , (1997).
- 41- C.Decker , L. Simonin and C. Boukaftane , *Polym . Int.* , **49** (6), 585, (2000).
- 42- S. Lin, *Appl. Surf. Sci.* , **26**, 461,(1985) .
- 43- L.Maecker and B. Priddy , *J. Appl. Polym . Sci.* , **42**, 21, (1991).
- 44- J.Kubo, *J. Appl. Polym . Sci .* , **47**, 925, (1993).
- 45- S.Kaang and Chang Woon Nah, *Polymer*,**39** , 2209 , (1998) .
- 46- S.Choi, *J. Appl. Polym . Sci.* , **75**, 1378, (2000).

- 47- N.Peethambaran , K. Kurian and K. Mary, *J. Appl. Polym . Sci.*, **78**, 304 , (2000) .
- 48- S.Choi, *Bull. Korean Chem . Soci .*, **21**, 628, (2000).
- 49- Raw Materials Specifications,Manual of Dunlop Co.,file No. 3-3,1989 .
- 50- موجد الحاتمي ، تحسين خواص الجزء الملامس للارض لأطار بابل ، رسالة ماجستير ، جامعة بابل ، 1999 .
- 51- S.Blow, *Hand Book on Testing and Identifications of Rubber* , Goltatia Publications , 1998 .
- 52- A.Opoulou and D.Feke , *Rubber Chem . Techol .*, **58** , 16, (1993) .
- 53- D.Raies, *Rubber World* , **194**, 27,(1986).
- 54- C.Harper , *Hand Book of Plastic and Elastomers* , MC G.Hill, 1975.
- 55- H.Fries and R. Pandit , *Rubber Chem . Technol.*,**55**, 309, (1982).
- 56- B. Kastein , *Rubber World* , **186**, (1982).
- 57- M.Studebaker and J.Beatt , *Elastomers*, **109**, (1977) .
- 58- Manual of compound Physical Properties tests and Equipment by Dunlep Co. File no. 3-2-2, 1989.
- 59- P. Johnson , *Rubber World* , **180**, 47, (1979).
- 60- I.Ward, *Mechanical Propertics of Solid Polymers* , Wiley Int. Science , London , 1971 .
- 61- J. Ferry , *Viscoelastic Properties of Polymers*, John wiley and Sons, New York , Third Edition , 1980.
- 62- L.Treloar, *The Physical of Rubber Elasticity* , Clarendon Press, Oxford , 1975 .

- 63- G.Decker, R.Wise and D Guerry , *Rubber World* , **14**, 68 , (1962) .
- 64- W. Hoffmann, *Vulcanization and Vulcanizing Agents*, Maclaren and Sons Ltd, London , 1967.
- 65- Annual Book of ASTM Standards , Philadphia, Pa , 1989 .
- 66- R. Brown , *Physical Testing of Rubbers* , Applied Science Publishers , London , 1979 .
- 67- A. Basfar , *Polymer Degradation and Stability*, **67**, 320, (2000).
- 68- A. Basfar, *Polymer Degradation and Stability* , **66**, 195 , (1999).