معجل جديد لنظام فلكنة المطاط الطبيعي ومطاط الستايرين - بيوتاداين

عودة جبار بريهي **أحمد عبد الحمزه** **جاسم عاجل**

كلية الهندسة-جامعة بابل الشركة العامة لصناعة الاطارات -لنجف الأشرف

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة أمكانية استخدام مادة اليوريا $(NH_2)_2CO$ كمعجل جديد في نظام الفلكنه لكل من المطاط الطبيعي (NR) ومطاط الستايرين – بيوتاداين الصناعي (SBR) ، أنجز البحث في مختبرات الشركة العامة لصناعة الأطارات في النجف الأشرف /معمل اطارات بابل كجزء من جهود منتسبيها لأيجاد بدائل متوفرة محلياً ورخيصة الثمن للمواد الكيمياوية المضافة للمطاط ، قيست المواصفات الميكانيكية والانسيابية (مواصفات الفلكنة) للتراكيب الجديدة وقورنت مع تركيب قياسي لكل من مطاط NR(يتضمن المعجل HMT) ومطاط SBR(يتضمن المعجل CBS).

بالإضافة لرخصه وتوفره أظهر المعجل الجديد تأثيرات واضحة على خصائص الفلكنه والخواص الميكانيكية للمطاط الطبيعي مع الأحتفاظ بنفس قيمة الصلادة وأنه يجمع بين معدل الإنضاج المقبول والمقاومة الأعلى للأحتراق وباستخدامه أنخفض كل من الوزن النوعي والأرتدادية مما يفتح الباب لاستخدامه في التطبيقات التي تتطلب خفه في الوزن ومستوى عالي من التخميد ، وبمقارنته مع معجلات MBS، CBS، HMT ، MBTS ، MBT فقد ظهر امتلاكه لدونه وقابلية تصنيع تفوق ما للمعجلات الثلاثة الاخيره وامتلاكه لمقاومة احتراق تقترب من المعجلات ذات الفعالية المؤجلة(MBS، CBS) إلا إن كثافة التشابكات التي يحدثها تكون عموماً قليله مما تطلب تحسين هذه الخاصية بتغيير نسبة الكبريت إلى المعجل (Q) إذ لوحظ انه بزيادة نسبة المعجل في نظام الفلكنه تسرع معدل الإنضاج وازدادت كثافة التشابكات والصلادة ، كما إن التغيير غير المنتظم لبعض الخواص يتيح الامكانيه للحصول على مواصفات بعينها وذلك بالتحكم بقيمة Q .

لوحظ عند دراسة سلوك المعجل الجديد بتغيير نظام الفلكنه (بإضافة مادة CTP-100 المبطئة) إن سلوكه يتطابق مع سلوك المعجلات بوجود المبطئات في أنظمة الفلكنه وان سلوكه يكون ثابتاً بتغير قيم Q، وبمقارنة سلوكه مع معجل CBS بوجود مبطئ مع كلا المعجلين فقد ظهر انه أبطأ واقل إحداثا للتشابك وهذا ينسجم مع سلوكهما بدون وجود ماده مبطئه ، غير إن الجديد في الأمر إن المعجل الجديد تجاوز معجل CBS في مقاومته للاحتراق مما يعني إمكانية التحكم بسلوكه بالاختيار المناسب لنظام الفلكنه ،أما مع مطاط SBR الصناعي فظهر انه بطئ جداً وذو قدره محدودة لإحداث التشابك وله تأثيرات طفيفة على الخواص الانسيابية حتى عند تغيير Q بضعة أضعاف .

Abstract:

In this research, using of Urea $(NH_2)_2CO$ as an alternative accelerator in vulcanization system for both natural rubber (NR) and synthetic rubber (SBR) has been studied. The research has been carried out by the laboratories of Babylon Tiers Factory as a part of their employers' efforts to find other sources be cheap and available for rubber chemicals.

Mechanical and Rehometric properties for the new compositions have been measured and then compared with the standard compositions for both NR and SBR which contains HMT and CBS respectively as accelerators.

In addition to its cheeping and availability, it appears that new accelerator has great effects upon the mechanical and rehometric properties for NR with maintaining the same values of hardness and it has many desirable characters such as: suitable curing rate, upper resistance to combustion (scorch), upper damping properties and lower specific gravity.

When compared with other certain accelerators (MBS, CBS, HMT,MBT and MBTS) the new accelerator shows processability and elasticity surpasses the last three ones and has scorch time near from the types with delayed action , but with low crosslink density which means the needing to improve this property by changing the sulfur to accelerator ratio (Q), we notice that increasing the accelerator quantity both of curing rate, crosslink density and hardness have been increased, also unequal changing for same properties provide that ability to achieve certain properties by controlling the Q value.

By studying its behavior with changing the nature of vulcanization system (by adding CTP-100 as retarded), new accelerator shows the same behavior of accelerators in present of retarded in vulcanization systems and this behavior remains constant with varied values of Q.

In presence of retarders, new accelerator's behavior has been compared with CBS's behavior and showed less crosslink and curing rate, but the strange thing here is that the new accelerator surpasses CBS in scorch resistance which provides the ability to control its behavior by choosing the suitable vulcanization system.

With SBR, new accelerator shows limit ability to produce the crosslink and has little effect on rehometric properties in spite of changing Q ratio several times.

Keywords: Accelerator, Urea, Rubber

مقدمة

تتألف التركيبة المطاطية عادةً من أربعة مكونات أساسيه (المطاط ، المواد ألمالئه ، نظام المثبتـات ، نظام الفلكنه) ومكونات ثانوية أخرى كالملونات والمادنات وغيرهـا (James *et al.*, 2005) ونـادراً مـا تستخدم المواد المطاطيه بشكلها الاعتيادي بسبب طبيعتها اللزجه التي تحد من استخدامها، ولذا تعـد عمليـة الفلكنه ضروريه لجعلها اكثر تماسكاً وصلاحيةً للأستخدام (Hofmann, 1979) والفلكنه هي عملية تقسية أو إنضاج تصبح فيها جزيئات المطاط متشابكه في الابعاد الثلاثه بسبب تكون أواصر كيماويـه بـين سلاسـل المطاط المتجاورة(Babbit ,1987) وهي قد تكون كبريتية (تتم بواسطة الكبريت ، الكبريت غير الـذائب ، المواد المانحه للكبريت) أو لاكبريتية (تتم بواسطة البيروكسيدات)(James *et al.*, 2005).

يتكون نظام الفلكنه من عوامل الفلكنه و المنشطات والمعجلات (والمبطئات أحيانا) ويعتمد اختياره على عدة عوامل كنوع المطاط ومعدل الفلكنه والمقاومه المطلوبه للكلال وظروف الخدمه التي يتعرض لها المنتج المطاطي (James *et al.*, 2005).

يعد الكبريت من أكثر مفلكنات المطاط شيوعاً لكلفته القليله وسهولة استعماله ومواصـفاته الفيزياويـة الجيدة وتكون بلورته بشكل حلقه ذات ثمانية أضلاع ولذا فهي مستقرة جداً لذا يتطلب الأمر تـسليط طاقـة تنشيط عالية (٢٧٠ KJ/mol) لفتحها وتكوين الجذور الحره القادره على بدء التفاعل (Mattham, 1998):

$$S_{8\ (Ring)} \xrightarrow{\text{٢٧٠ KJ /mol}} {}^{0}S\ (S_6)\ S^{\ 0}$$

غير إن الفلكنه بالكبريت لوحده تكون بطيئة (تحتاج ٦-٨ ساعة) وغير كفوءة و تحتاج إلى عدد كبيـر من ذرات الكبريت (٤٠-٥٥ ذرة) لإحداث التـشابك (Mattham, 1998; Gent, 2001) ولـذا تـستخدم المعجلات لتسريع عملية الفلكنه اذ تقل طاقة التنشيط من (٢٧٠ KJ/mol) الى(٨٠-١٢٥ KJ/mol) وعـدد الذرات اللازمة لإحداث التشابك إلى مادون ١٠ذرة ويتمثل الدور الأساسي للمعجـلات فـي تمزيـق حلقـة الكبريت S_8 الى شظايا صغيرة والتي بإمكانها التفاعل وأنتاج تشابكات قصيرة :

$$S_8 \xrightarrow{\text{Accelerators}} 4\ddot{S}_2$$

$$\text{Rubber} + \ddot{S}_{\text{٢}} \longrightarrow \text{Rubber - S – S - Rubber}$$

يدخل الكبريت في شبكة الفلكنه بعدة حالات إما كرابط (أحادي أو متعـدد ذرات الكبريـت) أو بـشكل كبريتات متدلية أوكبريتات حلقيه وتعتمد في كل حالة على نسبة الكبريت الداخلة مع المعجل في نظام الفلكنه (Q) اذ ان النسبه العاليه تعطي ترابطاً تشابكياً متعدد الذرات (الزبيدي ، ٢٠٠١) ولذا يكون مثل هذا الترابط طويلاً يُسهل عملية تشوه المطاط عند تعرضه لاجهاد خارجي (Morton 1987; المسعودي، ٢٠٠٨).

المعجّلات

هي قواعد عضوية تقع في ثمانية مجاميع كيمياوية وتصنف وفقاً لمعدل الفلكنه الى خمسة اصناف رئيسيه وكما موضحه في الجدول (١):

جدول (١) : أنواع المعجلات المستخدمة مع المطاط (Mattham , 1998)

المجموعة الكيماوية	معدل السرعة	زمن الفلكنه النسبي عند 284°F (min)
Thiocarbanilide	بطيئة	١٢٠-٩٠
Diphenylguanidine	متوسطة السرعة	٦٠
Thiazole , Sulfenamide	سريعة	٣٠
Amines, Thiurams	سريعه جداً	أقل من ٣٠
Dithiocarbamates, Xanthates	فائقة السرعة	بضع دقائق

أن المجاميع الأكثر شيوعاً هي Thiazole و Sulfenamide وتمتاز المجموعة الثانية بأمتلاكها لخاصية الفعالية المؤجلة (Delayed Action) والتي تُمكنها من تحمل أجهادات القص لفترات طويلة من دون حصول الفلكنة المبكرة وهذا مهم عملياً في صناعة الأطارات والي يخلط المركب فيها وتُعاد قولبته ثم يبثق قبل ان يكون قد صنع بشكل إطار(Gent, 2001) .

عند العمل مع الانوع Thiurams و Dithiocarbamates وXanthates يجب المحافظة على درجة حرارة تصنيع واطئة لأنها تملك مقاومة احتراق قليلة مما قد يتسبب بحدوث الفلكنة من جرّاء حرارة الخلط فقط. يكون التشابك على أشده عندما تكون النسبة Q عالية ولذا غالباً ما يتم دمج نوعين من المعجلات أو أكثر للحصول على معدل الإنضاج ومقاومة الاحتراق المطلوبين .

تختلف المعجلات في سلوكها أثناء الفلكنه فمثلاً تتحلل معجلات Thiurams محررة الكبريت والكارباميت في حين تقوم معجلات Dithiocarbamates بأمتصاص الكبريت كما تختلف في كميتها المؤثرة باختلاف نوع المطاط فمثلاً يضافCBS بمقدار(٠,٥-١,٨) مع مطاط NR وبمقدار(٢-٥) أو أكثر مع مطاط SBR (Richard *et al.*, 1999)

تزداد كفاءة معجلات الفلكنه الكبريتيه بأضافة المنشطات (Activators) مثل أوكسيد الزنك وحامض الستياريك ويعتقد أن هذه المضافات تتحد لتكوين أيونات الزنك الذائبة والتي تُنشط التفاعلات الوسطيه ضمن مرحلة تكوين التشابك (Gent, 2001). إن منحني الإنضاج المثالي هو ذلك الذي يظهر فترة حث طويلة (أمان عالي عند التصنيع) مع زمن تفاعل قليل (زمن انضاج – زمن أنسياب) (Mattham , 1998) ، ومن هذا المنحني يتم الحصول على المعلومات التاليه :

* العزم الأدنى (M_L) : ويعتبر مؤشراً على لدونة المنتج المطاطي وقابليته على التصنيع(Richard, 1999)
* العزم الأقصى (M_H) : ويعتبر مقياساً لجساءة المركب التام الفلكنه(Mujed , 2006) .
* فترة الحث (t_{s2}) : تتأثر بوجود المبطئات والملينات والحجم الحبيبي لأسود الكربون وعدد الأواصر المشبعة في سلاسل المطاط ، ويمكن زيادتها بأختيار المعجل ذو الفعالية المؤجلة إذ يكون هذا المعجل غير فعالاً في درجة حرارة التصنيع الاعتيادية (٩٠ ^oC مثلاً) بينما يكون فعالاً جداً في درجة حرارة الفلكنه (١٤٠ ^oC -١٦٠ ^oC) مما يساعد على تجنب الفلكنه المبكرة (Mattham , 1998) .

* زمن الإنضاج(t_{90}): أن معدل الأنضاج العالي هوالمعدل الأفضل من وجهة النظر الأقتـصادية ويتحقـق ذلك بوجود المواد القاعدية .

* اللازوجة (V) : ويتم الحصول عليها من العلاقة التالية: $V = 2.7 * M_L$

اليوريا:

وهي مادة قاعدية رخيصة الثمن تستخدم كسماد زراعي على هيئة حبيبـات بيـضاء اللـون غنيـة بالنتروجين (46% min) وتنتج في مفاعلات تحت ضغط عالي ، ففي البداية يتفاعل الامونيا وثاني أكـسيد الكربون لإنتاج الامونيوم كارباميت وحسب المعادلة التالية (Constructive Innovation S.A., 2008):

$$2NH_2 + CO_2 \xleftarrow{\text{High Pressure}} NH_2\text{-}CO_2\text{-}NH_2 \qquad \Delta H = -28\ Kcal/mol$$

يحدث هذا التفاعل بعد ذوبان اليوريا في الماء ويكتمل بعد مرور ٤٨ ساعة وعندها تكـون قاعديـة محلوله المائي (PH=8.5) وأن الأمونيوم الناتج يميل ليتحول إلى غاز الأمونيا الذي سيتطاير إلـى الجـو ، ومن ثم يتم إزالة الهيدروجين من محلول الكارباميت في المفاعل لتكوين اليوريا والماء مع الأستمرار بإزالـة حرارة التفاعل (لكي يستمر التفاعل إلى الإمام) وحسب المعادلة التالية :

$$NH_2\text{-}CO_2\text{-}NH_2 \longleftrightarrow NH_2\text{-}CO\text{-}NH_2 + H_2O \qquad \Delta H=3.6Kcal/mol$$

هدف البحث

أيجاد معجل متوفر محلياً ورخيص الثمن ، وقد تم التفكير بمادة اليوريا لاسيما وأن لمعجلات Thiurams تطبيقات معروفه لتعجيل نظام الفلكنه.

الجزء العملي

أستخدمت ألعجنه الموضحة في الجدول (٢) كعجنة قياسية لمطاط NR فيما أسـتخدمت ألعجنـه الموضحة في الجدول (٣) كعجنه قياسيه لمطاط SBR وأجريت عملية الفلكنه بأستخدام المكبس الحـراري لانتاج نماذج الفحص المطلوبة وكما موضحة في جدول (٤) بأستثناء النموذج الخاص بفحوصات خصائص الفلكنه الذي لم يخضع لهذه العملية لأن الهدف منه هو دراسة سير سلوك العجنة أثناء عملية الفلكنـه ، وقـد أجريت الفحوصات طبقاً للمواصفات العالمية المعتمدة في هذا المجال .

جدول (٢) عجنة مطاط NR الفياسية مع العجنة بالمعجل الجديد Urea

No.	Ingredients	Amount(pphr)	Amount(pphr)
١	NR	١٠٠	١٠٠
٢	Reclaim	٣٠	٣٠
٣	Zinc Oxide	٤	٤
٤	PCTP-50	٠,١٥	٠,١٥
٥	N-660	٤٥	٤٥
٦	Phenolic Tack Resin	٢,٤	٢,٤
٧	Process-Oil	٤	٤
٨	Sulfur	٢	٢
٩	HMT	١	١
١٠	Urea	--	٢

جدول (٣) عجنة مطاط SBR القياسية مع العجنة بالمعجل الجديد Urea

No.	Ingredients	Amount(pphr)	Amount(pphr)
١	SBR	١٠٠	١٠٠
٢	Reclaim	١٢	١٢
٣	Satiric Acid	1	١
٤	Zinc Oxide	١,٥	١,٥
٥	6PPD	١	١
٦	N-375	٦٢,٥	٦٢,٥
٧	Micro Wax	١	١
٨	Process-Oil	٨	٨
٩	Sulfur	١,٧	١,٧
١٠	CBS	١,١٣	١,١٣
١١	TMQ	٠,٥	٠,٥
١٢	Urea	--	٢

جدول (٤) نماذج وأجهزة الفحص

أسم الفحص	أبعاد النموذج	جهاز الفحص	المواصفة ألقياسيه
الصلادة	قرص سمكه 3 mm وقطره ٤٥ mm	Wallace Dead Load Hardness Tester	ASTM D-1415
الوزن النوعي	قرص سمكه 3 mm وقطره ٤٥ mm	Monsanto-Densitorn	ASTM D-1083
خواص الفلكنه (t_{s2} ، t_{90} ، M_L، M_H)	قرص سمكه ١٢,٥ mm وقطره ٣٠ mm	Oscillating Disk Rheometer	ASTM D-2084
الخواص الميكانيكية (إجهاد الشد ، معامل المرونة ، الاستطالة)	شريط مطاطي أبعاده ١٥٠*١٥٠*٢,٥ mm ثم يقطع بالمكبس اليدوي للحصول على نماذج نوع Dumbbell	Monsanto T10 Tensometer	ASTM D-412
الارتدادية	قرص سمكه٣mmوقطره٤٥ mm ويكيف لمدة 3 hr بدرجة ٥٠^{o}C	Wallace R2-Dunlop Tripsometer	ASTM D-1054

النتائج والمناقشة :

أولاً : المطاط الطبيعي (NR)

A: تأثير أضافة المعجل الجديد بدلاً من المعجل الأصلي (HMT) وبنسبة Q=2

يظهر من الجدول (٥) ان للمعجل الجديد (اليوريا) تأثيرات واضحة على خصائص الفلكنـه (خـواص الأنسياب) ومعظم الخواص الميكانيكية وقد يعزى ذلك لقاعديته كونه مركب أميني وقد ظهـر ان الخـواص الميكانيكيه تتأثر أكثر من خواص الفلكنه.

جدول (٥) مقارنة فعالية المعجل الجديد مع المعجل الاصلي (HMT)

المواصفة	المعجل الأصلي (HMT)	المعجل الجديد (اليوريا)	نسبة التغيير(%)
زمن الأنضاج t_{90} (m.m)	٣,٧٩	٣,٤	١٠,٢٩
زمن الاحتراق t_{s2} (m.m)	٠,٩٨	١,٠٩	١١,٢٢
العزم الادنى M_L (Lb-in)	٢,٢٦	٢,٠١	١١,٠٦
العزم الاقصى M_H (Lb-in)	٢٩,٥٤	٢٨,٨٤	٢,٣
الوزن النوعي	١,١٠٩	١,١٠٢	٠,٠٠٦٣
الصلادة (IRHD)	٥٤	٥٤	-------
أجهاد الشد (MPa)	١٦,٨	١٤,٧٩	١١,٩٦
نسبة الأستطالة (%)	٥١٨,٥	٤١٠,٧	٢٠,٧٩
معامل المرونة (MPa)	٦,٨٨	٩	٣٠,٨١
الأرتدادية (%)	٦٤,٥	٦٢	٣,٨

كما يمكن ملاحظة أن المعجل الجديد يجمع بين خاصيتي معدل الإنضاج الأسرع (بنسبة ١٠,٢٩%) والمقاومة الأعلى للاحتراق (بنسبة ١١,٢٢%) وهذا مايطمح اليه مصنع المنتجات المطاطية عادةً لأنه يريد لمنتوجه أن ينضج ويتفلكن بوقت قصير مع تمتعه بالوقت الكافي للأنسياب داخل النتوءات الدقيقة لقالب التشكيل قبل حدوث الفلكنه والتصلب ،وهذا ما يؤكده تمتع المعجل الجديد لقيمة أقل للعزم الأدنى والتي هي مؤشر للدونته ولقابليته على التصنيع أما قيمة العزم الأقصى فيلاحظ أنها تقل بنسبة طفيفة (٢,٣%)عن قيمتها للمعجل الأصلي مما يشير الى الأنخفاض الطفيف في كثافة التشابكات مما يستدعي البحث عن الوسائل التي تزيد من كثافة التشابكات كزيادة كمية المعجل مثلاً وهذا ما سيتم دراسته في هذا البحث أيضاً . لوحظ أيضاً أنه بزيادة كمية المعجل الجديد ينخفض كل من الوزن النوعي والأرتدادية (زيادة مستوى التخميد) وهذا أمر مرغوب فيه في التطبيقات التي تتطلب خفة في الوزن ومستوى عالي من التخميد كالتطبيقات الفضائية والوسائد المستخدمة لحماية المعدات والجسور والبنايات من التأثيرات السلبية للأهتزازات.

B : مقارنة فعالية المعجل الجديد مع فعالية خمسة معجلات أخرى عند نسبه Q=2

يبدو من المقارنه التي اجريت مع معجلي MBS وCBS اللذان يمتازان بخاصية الفعاليه المؤجله (Delayed Action) و ينتميان لمجموعه Sulphenamide ومع المعجلين MBT وMBTS (ينتميان لمجموعة Thiazole) وكذالك مع معجل DCBS (جدول ٦) الأمور التالية :

جدول (٦) مقارنة فعالية المعجل الجديد بفعالية خمس معجّلات عند Q=2

المواصفة	المعجلات					
	المعجل الجديد	CBS	DCBS	MBTS	MBT	MBS
زمن الأنضاج t_{90} (m.m)	٣,٤	١,٦٨	٢,٥٨	١,٧٥	١,٥٢	١,٨٧
زمن الأحتراق t_{s2} (m.m)	١,٠٩	١,١٨	١	٠,٩٥	٠,٥٨	١,٢١
العزم الأدنى M_L (Lb-in)	٢,٠١	١,٨٦	١,٧٨	٢,١٣	٢,٦٨	١,٨
العزم الأقصى M_H (Lb-in)	٢٨,٨٤	٤٠,٩٦	٣١,٢٩	٣١,٦٧	٢٧,٤٩	٣٧,٥١
الوزن النوعي	١,١٠٢	١,١٠٨	١,١١	١,١١١	١,١٠٦	١,١٠٦
الصلادة (IRHD)	٥٤	٥٨	٥٥	٥٣	٥١	٥٨
أجهاد الشد (MPa)	١٤,٧٩	١٠,٦	١١,٦٩	١٢,٧٨	١٠,٥٨	١٠,٥٣
نسبة الأستطالة (%)	٤١٠,٧	٢٨٠,٣	٢٥٨,٦	٣١٤	٢٨٨	٢١١,٣
معامل المرونة (MPa)	٩	١١	١١,٤٥	١١,٩٨	١٠,٢٤	١٠,٢٣
الأرتدادية (%)	٦٢	٦٩,٦	٦٨,٨	٦٦,٤	٦٣,٦	٧٠,١

* أن للمعجل الجديد فترة إنضاج اعلي أي أنه أبطأ من المعجلات الخمس المذكوره لكنه أسرع من معجل HMT.
* أن للمعجل الجديد مقاومة أحتراق أفضل من كافة المعجلات ما عدا معجلي MBS وCBS ذاتي الفعالية المؤجلة.
* أن لدونته وقابليته للتصنيع تكون أفضل من معجلات MBTS وMBT وHMT.
* أن كثافة تشابكاته ادنى من كافة المعجلات ما عدا MBT .
* أن وزنه النوعي أفضل (أقل) من كافة المعجلات مما يعزز أستخدامه في التطبيقات التي تتطلب خفة الوزن.
* يمتلك صلادة ومواصفات ميكانيكية وسطاً بين معجل HMT والمعجلات الاخرى.
* يمتلك مواصفات تخميدية أفضل من كافة المعجلات الأخرى.

C) مقارنة فعالية المعجّل الجديد مع معجّل CBS عند Q=5:

تم زيادة نسبة الكبريت الى المعجل إلى(٥) لكل من المعجل الجديد ومعجل CBS وقورنت النتائج كما موضح في الجدول (٧) حيث ظهر أن المعجل الجديد يتصرف بالطريقة نفسها أمام المعجل CBS عند

Q=2 و Q=5 ما عدا خاصيتي زمن الأحتراق وإجهاد الشد ، اذ عند Q=5 تحسنت مقاومة المعجل الجديد للأحتراق وفاقت نظيرتها لمعجل CBS بنسبة 30% فيما أنخفض إجهاد الشد بنسبة 11.4% ويعود السبب في ذلك الى زيادة كثافة الترابطات التشابكية التي سببتها النسبة العالية من الكبريت وهذا ما يعني امكانية الحصول على المواصفات المطلوبة بالتحكم بنسبة Q .

جدول (٧) مقارنة فعالية المعجّل الجديد مع CBS عند Q=5

المواصفة	المعجل		نسبة التغيير
	المعجل الجديد	CBS	(%)
زمن الأنضاج t_{90} (m.m)	٣,٢٥	١,٨٥	+ ٧٥,٦٧
زمن الأحتراق t_{s2} (m.m)	٠,٨٥	٠,٦٥	+ ٣٠
العزم الأدنى M_L (Lb-in)	٢,٩	٢,١٨	+ ٣,٢
العزم الأقصى M_H (Lb-in)	٢٦	٢٩,٤٦	- ١١,٧٥
الوزن النوعي	١,١٠٦	١,١٠٨	- ٠,٠٠١٨
الصلادة (IRHD)	٥١	٥٥	- ٧,٣
أجهاد الشد (MPa)	١٤	١٥,٨	- ١١,٤
نسبة الأستطالة (%)	٤٠٨	٣٧١,٧٥	+ ٩,٧٥
معامل المرونة (MPa)	٧,٧	١٤	- ٤٥
الأرتدادية (%)	٦٧	٧٠	- ٤,٣

D) رصد فعالية المعجل الجديد عند نسب Q مختلفة:

بالتحكم بكميات الكبريت والمعجل الجديد في نظام الفلكنه تم تغيير النسبه Q الى ٢,٥ ، ٣,٣ ، ٥ ، ١٠ ، ٢٠ لرصد المواصفات التي تتغير وتحديد مقدار هذا التغيير (جدول ٨) ، حيث يظهر :

* ان زمن الإنضاج يقل (أي يكون معدل الإنضاج أسرع) كلما انخفضت النسبه Q (أي كلما زادت كمية المعجل في نظام الفلكنه) .
* للمعجل الجديد تأثير جيد على كل من المقاومة للاحتراق والقابلية للتصنيع وتزدادان بانخفاض كمية المعجل .
* بزيادة كمية المعجل تزداد كل من الصلادة وكثافة التشابكات.
* ينخفض كلا من أجهاد الشد ومعامل المرونة بأنخفاض كمية المعجل.

وأجمالاً يمكن القول : أن بعض الخواص تتغير (زيادةً أو نقصاناً) باطراد مع تغير كمية المعجل فيما يتغير البعض الأخر من الخواص بشكل غير منتظم مما يتيح الإمكانية للحصول على المواصفات المطلوبة بالتحكم بكمية النسبة Q .

جدول (٨) رصد فعالية المعجل الجديد عند نسب Q مختلفه

المواصفة	Q				
	2.5	3.3	5	10	20
زمن الأنضاج t_{90} (m.m)	٢,٩٦	٣,٠٤٥	٣,١	٣,١٣	٣,١٨
زمن الأحتراق t_{s2} (m.m)	٠,٨	٠,٨١٥	٠,٨٢	٠,٨٢٥	٠,٨٢٥
العزم الأدنى M_L (Lb-in)	٣,٤٦	٣	٢,٩	٢,٨١	٢,٣٨
العزم الأقصى M_H (Lb-in)	٣١,٦	٢٧,٠١٥	٢٦	٢٢,٣٦	٢٢,١٩
الصلادة (IRHD)	٦٠	٥٢,٥	٥١	٤٧	٤٦
أجهاد الشد (MPa)	١٦,١١٥	١٦	١٢,٨٨	١٠,٤	٩
نسبة الأستطالة (%)	٣٤٧,٥	٤٢٣,٥	٤٠٨	٣٨٠	٤٤٠
معامل المرونة (MPa)	١٢,١	١٠,٠٥	٧,٧	٦,٧	٤,٨٢

E) دراسة سلوك المعجل الجديد بتغيير بنظام الفلكنه :

تم تغيير نظام الفلكنه بأضافة مادة مبطئة للتفاعل وهي مادة CTP-100 بكمية ٠,٢ pphr لرصد سلوك هذا المعجل وعند نسب Q : ٢,٥، ٥، ١٠ (جدول ٩) ، حيث لوحظ أن المعجل الجديد يتصرف بالطريقة ذاتها عند نسب Q الثلاث وأن تصرفه ينطبق مع ما هو متوقع في ظل وجود مادة مبطئة في نظام الفلكنه أذ زادت مقاومته للأحتراق في الحالات الثلاث .

أن وجود مادة مبطئة يقلل من الزمن اللازم للأنضاج ، لذا فأن نظام الفلكنه المثالي لهذا المعجل هو ذلك الذي يتضمن مادة مبطئة أيضاً ، لا سيما وأن المبطئ أيضاً عمل على تقليل M_L وزيادة M_H والاستطالة عند القطع ومعامل المرونة .

جدول (٩) فعالية المعجل الجديد بتغيير نظام الفلكنه عند نسب Q مختلفه

المواصفة	Q					
	٢,٥		٥		١٠	
	بدون مبطئ	بوجود مبطئ	بدون مبطئ	بوجود مبطئ	بدون مبطئ	بوجود مبطئ
زمن الأنضاج t_{90} (m.m)	٢,٩٦	٢,٧٥	٣,٢٥	٢,٧٩	٣,١٣	٣,٠٥
زمن الأحتراق t_{s2} (m.m)	٠,٨	٠,٩٣	٠,٨٥	٠,٩٩	٠,٨٢	١,٠٨
العزم الأدنى M_L (Lb-in)	٣,٤٦	١,٢٣	٢,٩	١,١٨	٢,٨١	١,١٤
العزم الأقصى M_H (Lb-in)	٣١,٦	٣٢,٤	٢٦	٢٧,٣	٢٢,٣٦	٢٦,٢
أجهاد الشد (MPa)	١٦,١١٥	١٦,٨	١٢,٥٨	١٤,٥	١٠,٤	١٣,٩
نسبة الأستطالة (%)	٣٤٧,٥	٤٤٤	٤٠٨	٤٤٠	٣٨٠	٤١٦
معامل المرونة (MPa)	٨,١	٨,٦	٧,٧	٨,٥	٦,٧	٨,٧

F) مقارنة تأثير المعجّل الجديد مع معجّل CBS عند Q=5 وبوجود المبطئ:

يظهر من مقارنة المعجل الجديد مع معجل CBS بوجود مادة مبطئة كما مبين في جدول (١٠) ، أنه أبطأ بنسبة 63% وأقل احداثا للتشابك بنسبة 24.7% ولذا أعطى استطالة عند القطع أعلى بنسبة 13.7% ومعامل مرونة أقل بنسبة 28% وتحملا أعلى للاجهاد بنسبة 4.7% وهذا ينسجم مع سلوك المعجلين المذكورين بدون مادة مبطئة في نظام الفلكنة ، بيد أن الأمر الملفت للنظر هنا هو أن المعجل الجديد قد تجاوز معجل CBS في مقاومته للاحتراق بنسبة واضحة وصلت الى 15% مما يعني أمكانية التحكم بسلوك المعجل الجديد بأختيار نظام الفلكنة المناسب.

ثانياً: مع مطاط ستايرين-بيوتادايين (SBR):

A) مقارنة تأثير المعجّل الجديد مع معجّل CBS عند Q = 1.3 :

من الجدول (١١) يظهر أن المعجل الجديد أبطئ من المعجل CBS بنسبة ٦٤,٨ % وأن قدرته على أحداث التشابك انخفضت الى النصف تقريباً (٤٨,٢ %) ولذلك حصلت تغيرات غير مرغوبة في المواصفات الميكانيكية ، إذ أنخفض إجهاد الشد بنسبة 17.6% وزادت الأستطالة بنسبة 82% وأنخفضت الصلادة بنسبة 16% ومعامل المرونة بنسبة 18.3% مما يعني أن لهذا المعجل تأثيراً محدوداً على مطاط SBR الصناعي مقارنةً بتأثيره الواضح على المطاط الطبيعي (NR) وقد يعزى ذلك لانخفاض الأواصر المزدوجة في مطاط SBR مقارنة بمطاط NR.

جدول (١٠) مقارنة تأثير المعجّل الجديد مع معجّل CBS عند Q=5 بوجود المبطئ

المواصفة	المعجل		نسبة التغيير
	المعجل الجديد	CBS	(%)
زمن الأنضاج t_{90} (m.m)	٢,٧٩	١,٧١	+ ٦٣
زمن الأحتراق t_{s2} (m.m)	٠,٩٩	٠,٨٦	+ ١٥
العزم الأدنى M_L (Lb-in)	١,١٨	٠,٩٨	+ ٢٠,٤
العزم الأقصى M_H (Lb-in)	٢٧,٣	٣٦,٢٤	- ٢٤,٧
أجهاد الشد (MPa)	١٤,٥	١٣,٨٥	+ ٤,٧
نسبة الأستطالة (%)	٤٤٠	٣٨٧	+ ١٣,٧
معامل المرونة (MPa)	٨,٥	١١,٨	- ٢٨

جدول (١١) مقارنة تأثير المعجّل الجديد مع معجّل CBS عند Q=١,٣ بوجود المبطئ

المواصفة	المعجل		نسبة التغيير
	المعجل الجديد	CBS	(%)
زمن الأنضاج t_{90} (m.m)	٥,١١	٣,١	+ ٦٤,٨
زمن الأحتراق t_{s2} (m.m)	١,٧١	١,٢٦	+ ٣٥,٧
العزم الأدنى M_L (Lb-in)	٤,٩٣	٤,٧١	+ ٤,٦٧
العزم الأقصى M_H (Lb-in)	٢٠,١	٣٨,٨	- ٤٨,٢
الوزن النوعي	١,١٥٨	١,١٥٥	+ ١,٠٠
الصلادة (IRHD)	٥٨	٦٩	- ١٦
أجهاد الشد (MPa)	٨,٩	١٠,٨	- ١٧,٦
نسبة الأستطالة (%)	٤٥٠	٢٤٧	+ ٨٢
معامل المرونة (MPa)	٦,٧	٨,٢	- ١٨,٣

B) رصد فعالية المعجّل الجديد عند نسب Q مختلفة:

يظهر أنه بالرغم من تغيير النسبة Q ستة أضعاف قيمتها الأصلية (من ٠,٤٣ الى ٢,٦) فـان تغيـرات بسيطة حدثت في خواص الفلكنة بين أعلى وأدنى قيمة للخاصية مما يؤكد عدم فعالية هذا المعجل مع المطاط الصناعي كما موضح في جدول (١٢).

جدول (١٢) رصد فعالية المعجّل الجديد مع مطاط SBR عند نسب Q مختلفة

المواصفة	Q				الفرق بين أدنى وأعلى قيمه
	٠,٤٣	٠,٦٥	١,٣	٢,٦	
العزم الأدنى M_L (Lb-in)	٥,٠٥	٥,٠٤	٥,١١	٥,٤	٥,٦
العزم الأقصى M_H (Lb-in)	١,٦٥	١,٦٥	١,٧١	٢	١٦,٩
الوزن النوعي	٤,٢٨	٤,٦٦	٤,٩٣	٥	١
الصلادة (IRHD)	١٧,٨٢	١٩,٠٣	٢٠,١	١٧,٤٣	-١٣,٣
أجهاد الشد (MPa)	١,١٣٨	١,١٤٣	١,١٥٨	١,١٥٨	١
نسبة الاستطالة (%)	٥٩	٥٩	٥٨	٧٠	٢٠
معامل المرونة (MPa)	٧,٥	٩,٢	٨,٩	٩	٢٢
زمن الأنضاج t_{90} (m.m)	٤٠٧	٣٧٩	٤٥٠	٤١٠	١٨,٧
زمن الأحتراق t_{s2} (m.m)	٥,٤	٧,٣	٦,٧	٧,١	٣٥

References

الزبيـدي ، حيـدر ، ٢٠٠١ "**دراسة العوامل المؤثرة فـي تلاصق الأسلاك المعدنيـة وأسـلاك النـايلون بمطاط الإطار**"رسالة ماجستير، جامعة بابل.

المسعودي ، عـودة ، ٢٠٠٨" **تحضير مواد مطاطية مركبة ودراسة استخدامها فـي الوسـائد لامتـصاص الاهتزازات** " رسالة ماجستير، جامعة بابل.

Babbit, R. (1987). "**The Vanderbilt Rubber Hand Book**" Published by R. T. Vanderbilt Company Inc., Norwalk, pp: 6-7.

"Constructive Innovation S.A." 2008, International Trading/Procurement /Marketing / Consulting.

Gent, N. (2001). "**Engineering with Rubber** "Hanser Publishers, second edition ,Munich ,p:20.

Hofmann W (1979). "**Vulcanization and Vulcanizing Agents** " Palmerton Publishing Co. INC , pp: 5-6.

James E., Burak E., Fredric R. (2005). "**Since and Technology of Rubber** " third edition, Elsevier Academic Press, PP: 257-260.

Mattham, R. (1998). "**Rubber Engineering**" Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, Delhi ,pp:306-307.

Morton, M. 1987 " **Rubber Technology** " Vam Nostr and Reinhold, New York , p: 157.

Mujed Al-Hatammi, 2006 "**Optimization Study of Rubber Blends and their Effects on Passenger Tire Tread Properties**". University of Babylon, Ph. D Thesis, p:76.

Richard A, Mark H, David W. 1999 "**The Use of Ash Filler in Rubber** " International Ash Utilization Symposium, University of Kentucky, www.flyash.info.

Utah Fertilizer Guide "**Fertilizer Composition and Reactions in Solids**" 2008, AG 431, Utah State University.