مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الهندسية المجلد (30) العدد (2) 2008
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Engineering Sciences Series Vol. (30) No. (2) 2008

المعالجة الإشعاعية للمزائج (EPDM – LLDPE)

الدكتور رامي منصور*
الدكتور علي علي**
مصعب غانم***

(تاريخ الإيداع 10 / 3 / 2008. قُبِل للنشر في 2008/4/14)

□ الملخّص □

تمّ إجراء عمليّة تشابك المزائج (EPDM/LLDPE) ذات نسب المزج المختلفة من خلال المعالجة الإشعاعيّة لهذه المزائج بأشعّة غاما، وقد تبيّن أنّ زيادة تركيز LLDPE في المزائج يحسّن الخواصّ الميكانيكيّة لهذه المزائج، كما لوحِظ ازدياد كل من مقاومة الشدّ والقساوة في المزائج مع ازدياد قيمة الجرعة الإشعاعيّة إلى 200KGy نتيجة ازدياد كثافة التشابك العرضي للسلاسل الجزيئيّة التي يستدلّ عليها من الزيادة المستمرّة في محتوى الجل مع ازدياد قيمة الجرعة الإشعاعيّة بعد الغمر في مذيب التولوين، بينما لوحظ ازدياد قيمة الاستطالة عند الانقطاع E_b في المزائج المحتوية على نسب مختلفة من EPDM بشكل بسيط عند التشعيع بجرعاتٍ منخفضة (70 KGy ≤) ومن ثمّ تأخذ بالتناقص مع ازدياد الجرعة الإشعاعيّة إلى 300KGy.

الكلمات المفتاحيّة: التّشعيع، التّشابك، مزائج، إيتيلين بروبلين دايين مونومير، البولي إيتيلين الخطي منخفض الكثافة.

* أستاذ مساعد – قسم هندسة التصميم والإنتاج – كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.
** أستاذ مساعد – قسم تقانة الأغذية – كليّة الهندسة التقنيّة – جامعة تشرين – اللاذقيّة – سورية.
*** طالب دراسات عليا (ماجستير) – قسم هندسة التصميم والإنتاج – كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الهندسية المجلد (30) العدد (2) 2008
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Engineering Sciences Series Vol. (30) No. (2) 2008

Radiation Therapy for (EPDM-LLDPE) Blends

Dr. Rami Mansour [*]
Dr. Ali Ali [**]
Mosab Ghanem***

(Received 10 / 3 / 2008. Accepted 14 / 4 / 2008)

□ ABSTRACT □

Radiation cross-linking of (EPDM-LLDPE) blends has been carried out by gamma radiation. It has been found that the addition of LLDPE improves the mechanical properties of EPDM; it has also been concluded that the tensile strength and hardness of these blends increases rapidly by increasing an absorbed dose up to 200KGy and starts to decrease or level off with further increase of radiation dose up to 300KGy. This behavior is believed to be due to the formation of radiation – induced cross-linking in the components is evidenced by the gel content value. The values of elongation at break (E_b) of the blends containing different concentrations of the EPDM increase slightly and reach a maximum value at the irradiation dose of (≤ 70 KGy). Then, the value of E_b decreases with increasing the irradiation dose up to 300 KGy .

Keywords: Irradiation, Blends, Cross-linking, EPDM, LLDPE**.**

[*]**Associate Professor, Department of Design and Production Engineering, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Tishreen University, Lattakia, Syria.**
[**]**Associate Professor, Department of Food Technology, Faculty of Technical Engineering, Tishreen University, Lattakia, Syria .**
[***]**Postgraduate Student, Department of Design and Production Engineering, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Tishreen University, Lattakia, Syria**

مقدمة:

من المعروف أنّ مزج المواد البوليميريّة طريقة متاحة اقتصاديّاً تهدف لتحضير مواد هندسيّة جديدة وهي تسمح بتجاوز حالات النّقص في المادّة الأساس من خلال مزجها مع مكوّنٍ آخر[1,2].

تتم معالجة المزائج (مطّاط/مطّاط) أو المزائج (مطّاط/بلاستيك) باستخدام أنظمة كيميائيّة تقليديّة بهدف تحسين خصائصها الفيزيائيّة والميكانيكيّة، وقد جذبت عمليّة المعالجة الإشعاعيّة للمواد البوليميريّة باستخدام الأشعّة المؤيّنة ذات الطّاقة العالية الاهتمام إليها في الآونة الأخيرة ويعود السّبب الرئيسي لذلك في قدرتها على تشكيل بنية شبكيّة متصالبة (crosslinked-networks) في عددٍ كبيرٍ من المواد البوليميريّة، بالإضافة إلى الكلفة المنخفضة لهذه العمليّة، كما أنّها تقنيّة خالية من أيّة إضافاتٍ تحرّض على عددٍ من التفاعلات عند درجة حرارة الغرفة وهي من بين المحاسن الّتي تقدّمها هذه المعالجة بخلاف آليّات الفلكنة التقليديّة المتعارف عليها[3].

يمتاز المطّاط EPDM بمقاومته العالية للأوزون والأكسدة والحرارة وخواص مرونة عالية، كما يمكن تحميله بنسبةٍ عاليةٍ من مواد التّعبئة ذات الكلفة المنخفضة كالكربون الأسود وبالتّالي فإنّ توليفه مع LLDPE يحسّن الكثير من خواصّ هذا الأخير[4]، فيما يعاني EPDM من خواص التصاق ضعيفة، كما أنّ المطّاط EPDM المفلكن باستخدام عامل فلكنة كيميائي (الكبريت) يمتلك مقاومة تمزّق ضعيفة وكذلك مقاومة منخفضة للمواد الكيميائيّة غير القطبيّة نظراً لطبيعته غير القطبيّة، بينما يمتاز LLDPE بكلفته المنخفضة ومرونته وقساوته المرتفعة، وبالتّالي فإنّ المزيج المكوّن منهما سوف يجمع الخواص المرغوبة من كلا المكوّنين والمتضمّنة خاصيّة المقاومة الجيّدة لعوامل الطّقس والمقاومة الميكانيكيّة العالية[5,6].

أهميّة البحث وأهدافه:

مع تطوّر الصّناعة وتقدّمها وتزايد الطّلب في السّوق الإنتاجيّة إلى مواد جديدة بمواصفاتٍ محدّدة برزت الحاجة إلى ضرورة البحث عن موادّ جديدةٍ تفي بمتطلّبات السّوق الصّناعيّة والهندسيّة، إلا أنّ محاولة الكشف عن موادّ جديدة يتطلّب إنفاق الكثير من المال والقيام بالكثير من الأبحاث ويترافق بصعوباتٍ تقنيّة دون ضمان نجاح مثل هذه الأبحاث، لذا كانت عمليّة مزج المواد المتوافرة إحدى الطّرق البسيطة والناجعة في الحصول على موادّ جديدة ذات مواصفات محدّدة تفي بمواصفات الأداء الّتي قد لا تتوافر في أي مادّة من المواد الدّاخلة بتكوين المزيج.

من ناحيةٍ أخرى تعتبر الأشعّة الأيونيّة إحدى الوسائل الفعّالة في تعديل خواصّ المواد البوليميريّة من خلال التّفاعلات الّتي تحدثها بين جزيئات المواد البوليميريّة عند درجة حرارة الغرفة، كما يمكن ضبط بارامتراتها بسهولة على النّقيض من المعالجات التّقليديّة الّتي ينبغي التّحكّم بعددٍ كبيرٍ من بارامتراتها كدرجة الحرارة وتركيز عامل المعالجة وغالباً ما تجري عند درجات حرارة مرتفعة تسيء إلى خواص المنتج النّهائي.

وفي هذا البحث تمّ مزج مادّتين بوليميريّتين إحداهما من مواد البلاستيك الحراري تتّصف بخواصّ ميكانيكيّة عالية ونسبة تبلور مرتفعة هي LLDPE ومادّة مطّاطيّة EPDM غير متبلورة تتّصف موادّها المفلكَنة بخواصّ مرونة عالية وخواصّ مقاومة عالية للعوامل الجويّة والأكسدة وخواصّ ميكانيكيّة ضعيفة في مجملها، وهي من أرخص المواد البوليميريّة في محاولةٍ لجمع خصائصهما المرغوبة للوصول إلى مادّة تكون مقاومة للمذيبات وللإجهادات الميكانيكيّة وعوامل الطّقس وذات مرونة عالية، كما تمّ تشعيع المزائج السابقة باستخدام أشعة غاما بهدف دراسة التأثير الذي تحدثه هذه الأشعة على الخواص الميكانيكيّة للمزائج عند جرعات إشعاعيّة مختلفة.

طرائق البحث ومواده:

البوليميرات المستخدمة في البحث:

البولي إيتيلين الخطّي منخفض الكثافة (Linear Low Density Polyethylene) الذي يعرف اختصاراً (LLDPE) وهو من النوع SABIC LLDPE 6318 BE، المطّاط إيتيلين بروبلين دايين مونومير (Ethylene Propylene Diene Monomer) واختصاراً (EPDM)، مادّة ملدّنة هي ثنائي بوتيل فثالات (dibutyl phthalate) يشار لها اختصاراً DBP.

تحضير العيّنات:

تمّ تحضير جميع المزائج EPDM/LLDPE ذات نسب المزج الموضّحة بالجدول (1) من خلال مزج المصهور البوليميري في المازج البوليميري (BP) [PLE – 330] الذي يعمل بنظام الكامة الدوّارة، سرعة دوران المازج [rpm]80، تمّ الحفاظ على درجة حرارة المازج عند الدرجة 145°C، حيث تمّ مزج البولي إيتيلين الخطّي منخفض الكثافة LLDPE في البداية عند هذه الدّرجة لمدّة دقيقتين، بعد ذلك تمَّ إضافة كل من المطّاط EPDM والملدِّن(DBP) (الذي أضيف بنسبة ثابتة تمثّل 5% من وزن المطّاط في المزيج وذلك لخفض لزوجة المصهور البوليميري) إلى البولي إيتيلين خلال تحضير المزائج EPDM/LLDPE، بحيث تستمرّ عمليّة المزج لمدّة 6 دقائق أخرى، تمّ بعد ذلك تشكيل شرائح من المزائج السّابقة باستخدام مكبس هيدروليكي حراري من خلال تثبيت الضّغط عند القيمة [MPa]15 لمدّة 8 دقائق عند الدّرجة 140°C، بعد ذلك أخذت العيّنات في الحال ووضعت بين صفيحتين معدنيّتين وتركت لتبرد إلى درجة حرارة الغرفة.

تمّ ترميز المزائج اختصاراً بالشكل E_XL_Y حيث يشير E إلى EPDM ويشير L إلى LLDPE بينما يشير الدليلان السفليّان X ، Y إلى النسب المئويّة لوزنهما ضمن المزيج على التوالي.

الجدول (1) النسب الوزنيّة لتركيب المزائج المحضّرة

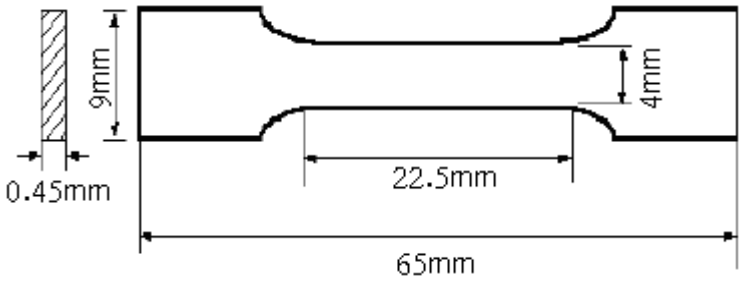
العيّنة	LLDPE (%)	EPDM (%)
$E_{00}L_{100}$	100	0
$E_{20}L_{80}$	80	20
$E_{40}L_{60}$	60	40
$E_{60}L_{40}$	40	60
$E_{80}L_{20}$	20	80
$E_{100}L_{00}$	0	100

عمليّة التّشعيع :

تمّ تشعيع العيّنات المشكّلة بالضّغط باستخدام أشعة غاما صادرة عن منبع يستخدم الكوبالت [Co^{60}] بجرعاتٍ إشعاعيّة (20 ,40 ,70 ,100 ,200 ,300 KGy)، وقد تمّ تطبيق معدّل جرعة [KGy/h]10.2.

طريقة قياس الخواص الميكانيكيّة:

أ- **إجهاد الشد والاستطالة عند الانقطاع:** تمّ إجراء اختبار الشد وفق نظام المواصفات القياسيّة الأمريكيّة (ASTM,D 412-661) باستخدام آلة الشد (Instron) موديل 1.11، سرعة الشد (CS): [mm/min]25، تمّ إجراء الاختبار عند درجة الحرارة 25°C، وتمّ قطع خمس عيّنات من أجل كلّ اختبار شدّ كما في الشكل (1).



الشكل (1) أبعاد عيّنة اختبار الشد

ب- اختبار القساوة:

تمّت الاختبارات باستخدام جهاز القساوة نوع (ASKER DD2, shoreA) وفق الطّريقة المعياريّة ASTM D2240.

تحديد النّسبة المئويّة لمحتوى الجلّ والنّسبة المئويّة لانتباج العيّنات:

تمّ وزن العيّنات المشعّعة وغير المشعّعة بدقّة وتسجيل الوزن الأوّلي لها W_1 باستخدام ميزان حساس ذو دقّة 0.001[mg]، تغمر العيّنات في قوارير زجاجيّة تحتوي على 200 ميلّي ليتر من مذيب التولوين لمدّة خمسة أيّام عند درجة حرارة الغرفة، بعد ذلك يتم رفع العيّنات وإزالة آثار المذيب عن السّطح باستخدام ورقة ترشيح، ومن ثمّ يتم وزن العيّنات مرّةً ثانية وأخذ القياس بدقّة W_S حيث يتمّ تحديد النّسبة المئويّة للانتباج بالعلاقة التّالية:

$$\textbf{Swelling Ratio (\%)} = (W_S - W_1)/W_1 \times 100(\%)$$

بعد ذلك يتمّ تجفيف العيّنات في الهواء قبل تجفيفها في فرنٍ خوائيٍّ حتّى ثبات أوزانها W_g بحيث يتم حساب محتوى الجلّ كالتّالي:

$$\textbf{Gel Fraction(\%)} = (W_g / W_1) \times 100(\%)$$

مواصفات التّولوين (Toluene):

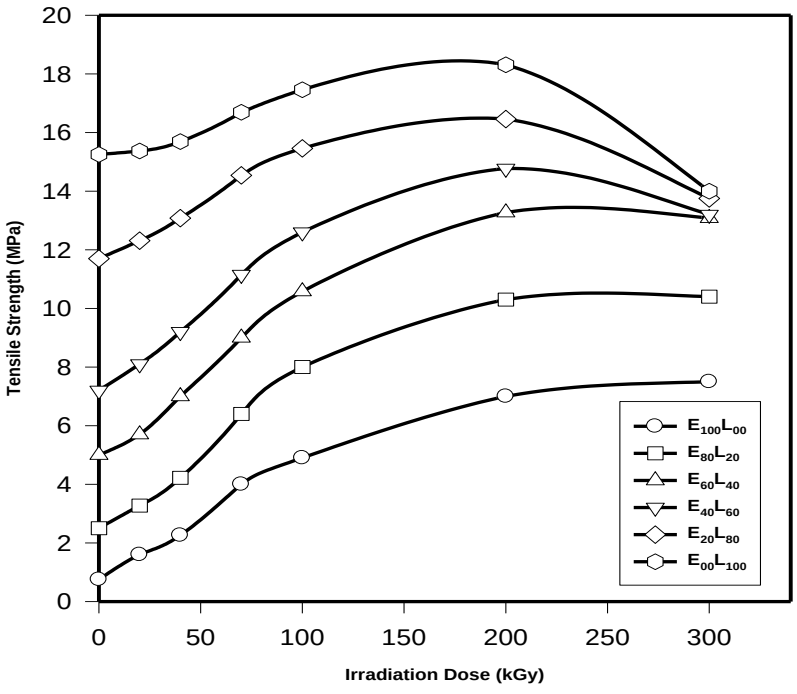
- التّركيز [g/ml] : 0.862-0.867 .
- مستوى التقطير: ([95%] Distillation range) :109-122°C.
- الجزء المتبقّي غير المتطاير: (Non-volatile residue) : 0.005% > .
- المحتوى من المركّبات الكبريتيّة (CS2) : 0.0005% > .

النتائج والمناقشة:

أ- الخواص الميكانيكيّة:

- **مقاومة المزائج للشد (Tensile Strength Of Blends):**

تتعلّق مقاومة الشد بكثافة التّشابك وقدرة السّلاسل على تبديد الطّاقة وكذلك العيوب الجزيئيّة وطول سلسلة البوليمير[7]، ويلاحَظ من خلال الشّكل (2) أنّ مقاومة الشدّ تزداد بازدياد قيمة الجرعة الإشعاعيّة إلى أن تصل قيمتها الأعظميّة عند الجرعة 200KGy قبل أن تأخذ بالانخفاض التّدريجي في العيّنات التي تحتوي على نسبٍ مرتفعة من LLDPE، بينما تستقرّ تقريباً عند هذه القيمة في العيّنات الّتي تحتوي على تراكيز من EPDM تفوق 60% من تركيب المزائج، ويلاحَظ بأنّ قيمتها تتضاعف حوالي ثلاث مرّات في العيّنات $E_{100}L_{00}$ ، $E_{80}L_{20}$ ويعود ذلك إلى ازدياد عدد التّشابكات العرضيّة بين السلاسل الجزيئيّة والتّفاعلات والارتباطات المتبادلة (Interactions) بين مكوّني المزيج مع ازدياد قيمة الجرعة الإشعاعيّة والتي يستدلّ عليها من الزيادة المستمرّة في محتوى الجل بعد الغمر في التولوين مع الزيادة المستمرّة في قيمة الجرعة الإشعاعيّة الشكل (6)، بينما ينسب الانخفاض التدريجي بعد الوصول إلى أعظم قيمة مقاومة شدّ إلى عمليّات التّفكّك الّتي تزداد عند الجرعات الإشعاعيّة العالية، وبشكلٍ عام فإنّ مقاومة الشدّ تزداد مع ازدياد عدد التّشابكات عندما تكون كثافة التّشابك منخفضة إلى حدٍّ ما، إلا أنّه وعند كثافة تشابك أعلى تصبح الشّبكة البوليميريّة المتصالبة المتشكّلة كثيفة بسبب ازدياد تفاعلات تفكّك السّلاسل البوليميريّة واستمرار تفاعلات التّشابك العرضيّ وعودة الارتباط بين السلاسل في الوقت نفسه ممّا يؤدّي إلى عدم تجانس في التّوزّع الطّوري (Phase Distribution) [8].

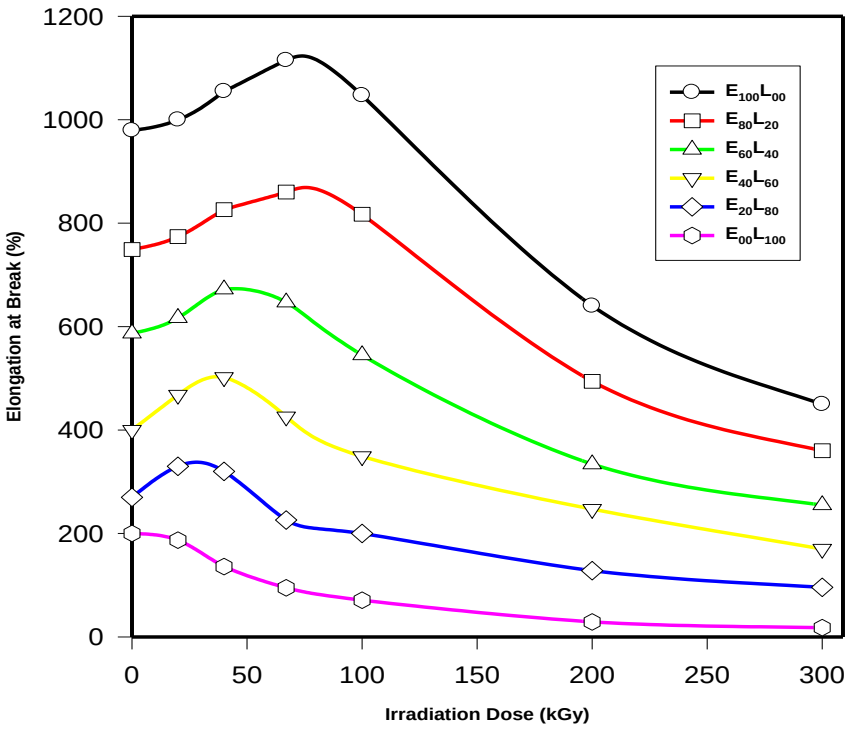


الشّكل (2) مقاومة الشد [MPa] للعيّنات ذات نسب المزج المختلفة كتابعٍ لقيمة الجّرعة الإشعاعيّة

كما تزداد مقاومة الشدّ مع ازدياد نسبة البولي إيتيلين في المزائج، ويلاحَظ بأنّ المطّاط EPDM يمتلك خواص ميكانيكيّة ضعيفة[5]، وهذا يعني أنّ الخواص الميكانيكيّة للمزائج وخاصّةً عند الجرعات المنخفضة يعود لوجود LLDPE في المزائج حيث يتمّ الحصول على أعلى مقاومة للشد في المزيج $E_{00}L_{100}$ وأخفض قيم لمقاومة الشد في المزيج $E_{100}L_{00}$، كما يلاحَظ ازدياد مقاومة الشد في العيّنات الّتي تحتوي على نسبٍ مرتفعة من المطّاط بمعّدل أعلى من بقيّة المزائج وهذا يعود إلى أنّ كثافة التّشابك تكون أعلى في المناطق غير المتبلورة من البوليمير .

- **الاستطالة عند الانقطاع (Elongation at break):**

يلاحَظ من خلال الشّكل(3) ازدياد قيمة الاستطالة عند الانقطاع E_b مع ازدياد نسبة EPDM في المزائج عند جميع الجرعات الإشعاعيّة، كما يلاحَظ ازدياد قيمة الاستطالة عند الانقطاع في العيّنات التي تحتوي على EPDM مع تزايد قيمة الجرعة الإشعاعيّة بحيث تصل أعلى قيمة لها عند جرعة تشعيع منخفضة نسبيّاً ترتفع قليلاً مع تزايد نسبة EPDM في المزيج بحيث تصل إلى 70KGy في المزيج $E_{80}L_{20}$ وكذلك في المطّاط EPDM، تأخذ قيمة E_b بالانخفاض التدريجي بعد ذلك مع الزيادة اللاحقة في قيمة الجرعة الإشعاعيّة. يعود سبب الزّيادة المرصودة في قيمة E_b في البداية إلى الانخفاض في كثافة تّشابك السّلاسل البوليميريّة عند جرعات التّشعيع المنخفضة، وبالتّالي فإنّ الفروع الجانبيّة للسّلاسل البوليميريّة وكذلك الجزيئات العملاقة غير المترابطة والمتداخلة مع بعضها بشكلٍ كبيرٍ يمكن أن تستطيل جزئيّاً في مثل هذه الظروف، كما أنّ قوى التّرابط بين الجزيئات البوليميريّة المعاكسة للإجهاد الخارجي المطبّق تكون غير كافية لإعاقة عمليّة الاستطالة.



الشّكل(3) الاستطالة عند الانقطاع (%) للعيّنات ذات نسب المزج المختلفة كتابعٍ للجرعة الإشعاعيّة

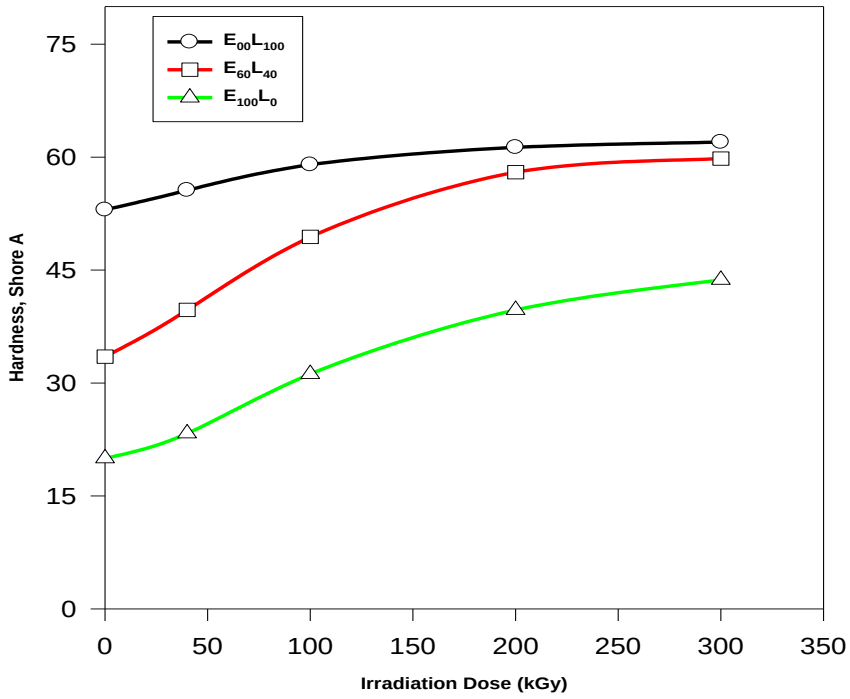
بينما يعود التناقص في قيمة E_b بعد الوصول إلى أعظم قيمة لها إلى ازدياد كثافة التّشابك بين السّلاسل البوليميريّة بحيث تصبح عاليةً بما فيه الكفاية لإعاقة عمليّة إعادة التّوجيه (reorientation) المؤديّة للاستطالة، إنّ الازدياد في عدد التّشابكات بشكلٍ كبير مع تزايد قيمة الجرعة الإشعاعيّة يعيق إعادة تنظيم البنية خلال عمليّة الشدّ ويؤدّي إلى تشكيل بنية شبكيّة ثلاثيّة الأبعاد تؤدّي إلى انخفاض قابليّة السّلاسل الدّاخليّة للحركة ممّا يؤدّي إلى تناقص قيم E_b، كما أنّ ازدياد عدد تفاعلات تفكّك السلاسل الجزيئيّة البوليميريّة عند التّشعيع بجرعاتٍ عالية تفوق 200KGy يساهم في تخفيض قيمة الاستطالة عند الانقطاع.

يلاحظ انخفاض قيمة E_b في البولي إيتيلين مع ازدياد قيمة الجرعة الإشعاعيّة ممّا يشير إلى أنّ تفاعلات التّشابك العرضي للسلاسل الجزيئيّة له تبدأ عند جرعاتٍ إشعاعيّة منخفضة وهذه التشابكات العرضيّة تكون كافية لتقييد حركة السلاسل البوليميريّة وإعاقة عمليات التوجيه المؤدية للاستطالة.

- **القساوة (Hardness) :**

إنّ أحد أهم فوائد مواد البلاستيك المرنة المتلدّنة حراريّاً (Thermoplastic Elastomers) هو إظهارها مدى واسع من قيم القساوة تقع في المجال [ShoreA] 95 – 28 حيث يمتلك المكوّن المطّاطي قساوة منخفضة بينما تمتلك مواد البلاستيك الحراري قيماً عالية، فيما تمتلك مزائجهما قيماً متوسّطة [9].

يلاحَظ أنّ السّلوك الذي تأخذه منحنيات القساوة مشابه إلى حدٍّ كبيرٍ لسلوك منحنيات مقاومة الشدّ حيث يتبيّن من الشّكل(4) ازدياد قيم القساوة مع ازدياد قيمة الجرعة الإشعاعيّة، كما يلاحَظ ازدياد قيمة القساوة بمعدّلٍ أعلى في المزائج المحتوية على نسبٍ مرتفعة من EPDM ويعود ذلك إلى أنّ التّشعيع يؤدّي إلى توليد درجة أعلى من التّشابك في المناطق غير المتبلورة ويؤدّي إلى ازدياد درجة التّبلور(crystallinity) والكمال البلّوري الذي يؤدّي بدوره إلى ازدياد معامِلي الشد والقساوة[10]، كما يلاحَظ ازدياد قيم القساوة مع زيادة محتوى المزائج من البولي إيتيلين، ويلاحظ أنّ الفرق في قيم القساوة بين العيّنات $E_{00}L_{100}$ و $E_{60}L_{40}$ يتناقص مع زيادة قيمة الجرعة الإشعاعيّة وتقترب قيمة القساوة في المزيج $E_{60}L_{40}$ من قيم القساوة في البولي إيتيلين بحيث يتمّ الحصول على أعلى قيمة للقساوة (حوالي[shoreA]55) عند الجّرعة 200KGy، وهذا يشير إلى أنّ عدد تفاعلات تفكّك السلاسل الجزيئيّة في البولي إيتيلين يزداد بشكلٍ كبير عند التشعيع بجرعاتٍ تفوق قيمتها 200KGy في الوقت الذي تكون فيه تفاعلات التشابك هي السّائدة في EPDM عند هذه الجرعات وهو يشير إلى أنّ عمليّات التّشابك بين السّلاسل البوليميريّة تتمّ في المناطق غير المتبلورة، وهكذا تزداد قيمة القساوة في EPDM بمعدّلٍ مرتفع مع ازدياد الجرعة الإشعاعيّة من القيمة [shoreA]20 قبل عمليّة التّشعيع إلى [shoreA]45 عند الجرعة 300KGy.



الشّكل (4) مقارنة بين قيم القساوة في كل من البولي إيتلين ومطّاط EPDM والمزيج $E_{60}L_{40}$ كتابعٍ للجرعة الإشعاعيّة

ب – محتوى الجل ونسبة الانتباج في التولوين :

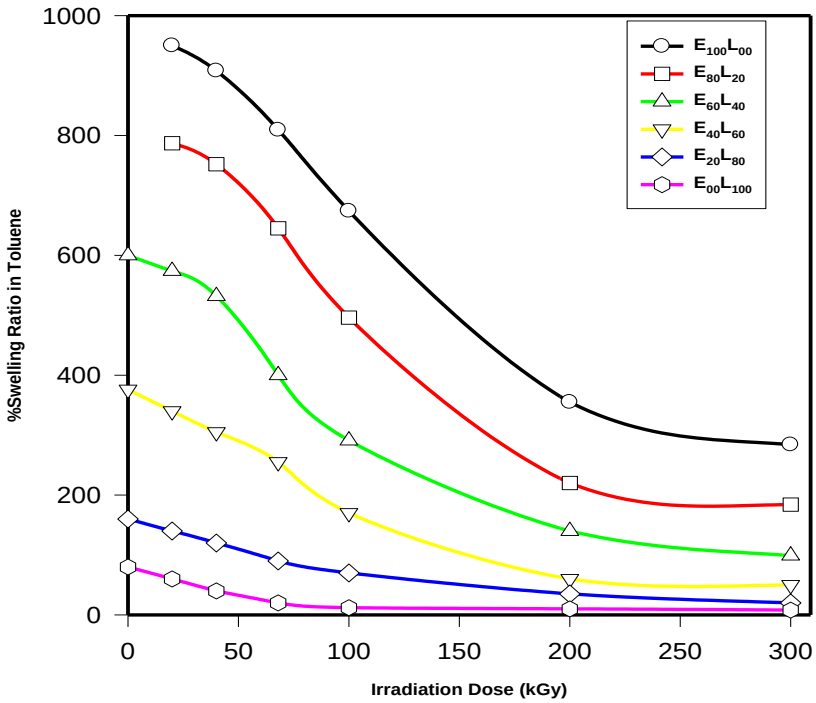
كما هو معلومٌ فإنّ عمليّة التّشعيع يمكن أن تقود إلى تشابك السّلاسل، تفكّك السّلاسل، تعديل البنية الشبكيّة، والنتيجة النهائيّة الصافية لكلٍّ من نسبة الانتباج(swelling ratio)، محتوى الجلّ(gel content) هي نتيجة لاتّحاد العوامل السّابقة.

يبيّن الشّكل(6) العلاقة بين جرعة التشعيع ومحتوى الجلّ بعد الغمر في التّولوين، حيث يتبيّن ازدياد محتوى الجلّ في جميع العيّنات مع ازدياد الجرعة الإشعاعيّة نتيجةً لازدياد عدد الجذور العملاقة (Macroradicals) المتحرّضة مع ازدياد قيمة الجرعة الممتصّة وبالتّالي يصبح احتمال الاتحاد بين هذه الجذور أعلى ممّا يؤدّي إلى تناقص نسبة الجزء الذّائب بسرعةٍ مع ازدياد قيمة الجرعة الإشعاعيّة إلى 200KGy نتيجة حصول تفاعل قوي بين الطورين المطّاطي والبلاستيكي في العيّنات المدروسة .

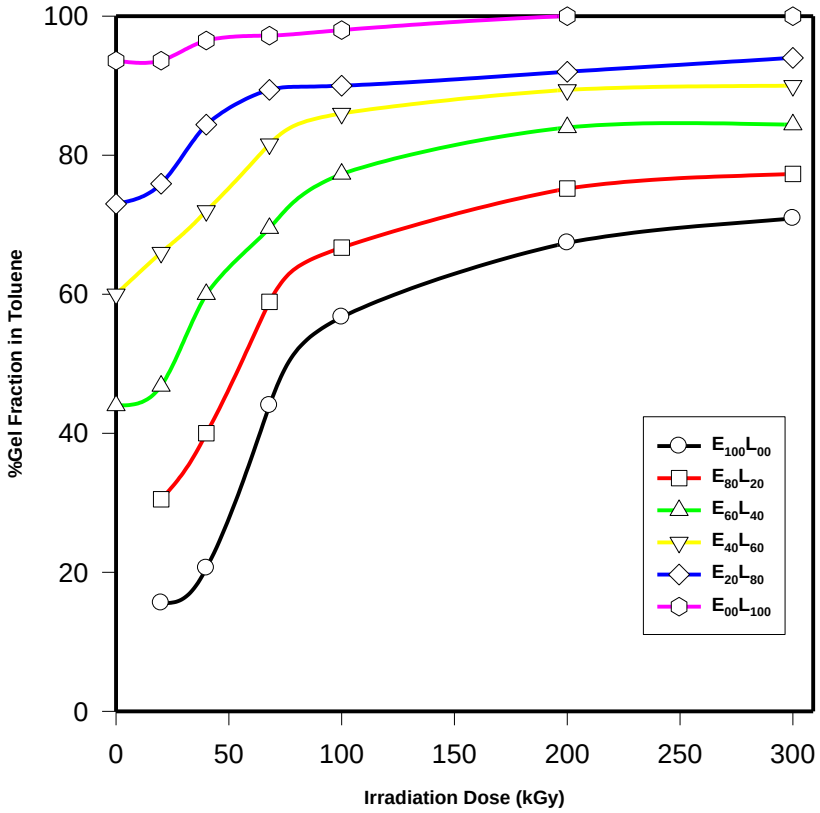
إنّ غياب النّقط المناظرة لمحتوى الجلّ للعيّنات غير المشّعة والمحتوية على نسبٍ عاليةٍ من المطّاط EPDM يشير إلى الذوبان الكامل لهذه العيّنات في مذيب التولوين وهو يشير إلى مقاومتها المنخفضة جدّاً لهذا المذيب عند جرعات التشعيع المنخفضة.

كما يلاحَظ انخفاض النسبة المئويّة للانتباج مع ازدياد الجرعة الإشعاعيّة الشكل(5)، وذلك نتيجةً لازدياد عدد تفاعلات التّشابك العرضي بين جزيئات LLDPE و EPDM كلاً على حدا وتفاعلات التّشابك المتبادلة بين جزيئات كل منهما وهو سلوك معاكس لسلوك محتوى الجلّ وفي توافق وانسجام معه وهو يقدّم دليلاً على تشكّل بنية بوليميريّة شبكيّة ثلاثيّة الأبعاد تعيق إلى حدٍّ كبيرٍ امتصاص العيّنات للمذيب المستخدم.

إنّ نسبة تبلور البوليمير عاملٌ هامٌّ في مقاومته للزيوت والمذيبات وتنسب إليه مقاومة موادّ البلاستيك الحراري للمذيبات، كما يصعب كثيراً إذابة المناطق البلّوريّة من البوليمير حيث تقاوم البلّورات انتشار المذيبات نظراً للتّرابط المتين والمُحكَم للسّلاسل، كما أنّ جزيئات المذيب في حدّ ذاتها غير قادرة على اختراق المناطق البلّوريّة لتقوم بعد ذلك بتفكيك الجزيئات، ولذلك نجد انخفاض نسبة الانتباج مع ازدياد نسبة LLDPE في جميع المزائج المحضّرة بسبب نسبة التّبلور العالية في البولي إيتيلين، و يلاحَظ أنّ العيّنات المحتوية على نسبٍ عالية من البولي إيتيلين هي الأقلّ انتباجاً حيث أنّ نسبة الانتباج لهذه المزائج منخفضة بشكلٍ كبير سواءً كانت معالجة إشعاعيّاً أو غير معالَجة ممّا يشير إلى أنّ نسبة تركيب المزائج من البولي إيتيلين وبالتّالي نسبة التّبلور تلعب دوراً مهمّاً في مقاومة البوليمير للمذيب المدروس.



الشّكل (5) النّسبة المئويّة لانتباج المزائج EPDM/LLDPE في مذيب التولوين عند جرعاتٍ إشعاعيّة مختلفة



الشّكل (6) النّسبة المئويّة لمحتوى الجلّ للمزائج EPDM/LLDPE في مذيب التّولوين عند جرعاتٍ إشعاعيّة مختلفة

الاستنتاجات والتوصيات:

أظهرت الدراسة التجريبيّة أنّ تحسّناً ملحوظاً طرأ على خواص المزائج EPDM-LLDPE وتجلّى هذا واضحاً فيما يلي :

1- بيّنت نتائج اختبار الشد أنّ مقاومة الشد تزداد مع ازدياد نسبة البولي إيتيلين في المزائج وكذلك مع ازدياد قيمة الجرعة الإشعاعيّة وهي تزداد بمعدّلٍ أعلى في المزائج المحتوية على نسب عالية من المطّاط EPDM حيث يستمرّ التحسّن في مقاومة الشد مع زيادة الجرعة الإشعاعيّة إلى 200KGy.

2- تأخذ مقاومة الشد بالانخفاض بعد الوصول إلى الجرعة 200KGy في المزائج $E_{00}L_{100}$ و $E_{20}L_{80}$ و $E_{40}L_{60}$ بينما تستقر عند القيمة التي وصلتها في بقيّة المزائج ممّا يشير إلى أنّ تفاعلات تفكّك السلاسل تسود في المزائج المحتوية على نسب عالية من LLDPE عند جرعات إشعاعيّة أخفض.

3- تزداد قيم E_b مع ازدياد نسبة المطّاط EPDM في المزائج، كما تزداد قيم E_b في البداية عند التشعيع بجرعاتٍ منخفضة و يلاحظ أنّ الجرعة الإشعاعيّة التي تعيق عمليّات توجيه السلاسل الجزيئيّة المؤدية للاستطالة تكون

أعلى في المزائج المحتوية على نسبٍ عالية من المطّاط EPDM فمثلاً تأخذ الاستطالة في الانخفاض في المزيج $E_{80}L_{20}$ عند الجرعة 70KGy ، بينما في المزيج $E_{60}L_{40}$ و $E_{40}L_{60}$ فيبدأ الانخفاض عند الجرعة 40KGy.

4- تسلك منحنيات القساوة سلوكاً مشابهاً لمنحنيات مقاومة الشد حيث تزداد القساوة مع ازدياد نسبة البولي إيتيلين في المزائج وكذلك مع ازدياد قيمة الجرعة الإشعاعيّة.

5- يزداد محتوى الجل غير الذائب من العيّنات بعد غمرها في مذيب التولوين وهو يقدّم دليلاً على تشكّل بنية شبكيّة ثلاثيّة الأبعاد ضمن كل مزيج ناتجة عن عمليّة التشعيع.

6- تغطّي هذه المزائج مجالاً واسعاً من التطبيقات الصناعيّة مثل عزل الكابلات الكهربائيّة والأغشية السقفيّة وفي خراطيم مكابح السيّارات وخراطيم المبرّدات وركائب المحرّكات وغيرها، ويتمّ اختيار المزيج المناسب عند جرعة تشعيع محدّدة وفق ظروف كل تطبيق، ففي التطبيقات التي تتطلّب مقاومة ومتانة عالية يتمّ اختيار المزائج ذات المحتوى العالي من البولي إيتيلين المشعّعة بالجرعة 100KGy أو 200KGy، وفي التطبيقات التي تتطلّب مرونة عالية يتمّ اختيار المزائج المحتوية على نسبٍ عالية من EPDM عند الجرعة 100KGy مثلاً، كما أنّ المزيج $E_{60}L_{40}$ المشعّع بالجرعة 100KGy مثلاً يجمع بين خواص المرونة ومقاومة الشد، ولابدّ من الإشارة إلى أنّ هذا البحث هو جزء من حلقة أوسع تغطّي معظم الخواص الفيزيائيّة لهذه المزائج.

المراجع:

1- AZIMA, L.G. *Compatibility studies on some polymer blend systems by electrical and mechanical techniques*., J. Appl. Polym. Sci, Vol.79, N°.2 ,2001, 60-71.

2- EL-SABBAGH, S.H ; HUSSAIN, A.I ; ABD EL-GHAFFAR, M.A. *Utilisation of maleic anhydride and epoxidised soyabean oil as compatibilisers for NBR/EPDM blends reinforced with modified and unmodified polypropylene fibres* .Pigment & Resin Technology. Vol.34, N°.4, 2005 , 203–217 .

3- ALI, H .A, *Radiation Vulcanization Of Rubber Composites*, Egypt, 1996 , 2 .

4- DAS, C.K. *Rhological behavior of the crosslinkable polyethylene and EPDM rubber with the help of torque rheometry*,Int. J. Polym. Mater,Vol. 11, No.2 , 1986 ,211-220 .

5- DUBEY, K. A.; BHARDWAJ, Y. K.; CHAUDHARI, C. V.;SABHARWAL, S. *Role Of Blend Morphology In The RadiationProcessing Of SBR-EPDM Blends*, Mumbai, India ,2005,92 .

6 - EL-NESR, E .M ., ALI, M .A., ABDEL-BARY, E .M .,*Some Parameters Affecting The Properties of NBR-LLDPE Blends CrossLinked With Gamma Radiation* J. elastomers. plast. Vol.35 ,N°.4 , 2003 , 209-225 .

7-BANIK, I.; BHOWMICK A.K . *Influence of electron beam irradiation on the mechanical properties and cross-linking of fluorocarbon elastomer, Rad. Phys. Chem.*, Vol.54, N°.3, 2000 , 135-142 .

8 - AZIZAN . A ; DAHLAN .H.M ; IBRAHIM .A ., *Electron Beam Cross-linking of NR/LLDPE Blends* ,Iranian polymer journal, Vol.14, N°.6 ,2005, 505-510 .

9- WASHEN, F.; MCKELLOP, H .A ; SALOVEY, R . J. Appl. Polym. Sci, Vol34, N°.3 ,1996 ,1063-1071.

10- MANSOUR, S.A .*Effects of γ-irradiation on the Mechanical and Relaxation Behaviour of High and Low Density Polyethylene*. Egypt. J. Sol., Vol. 24 , N°.1, 2001,89-100 .