

Improvement of Thermal and Morphological Properties of Nitrile Rubber by Radiation Vulcanization

Dr. Mohamad Ali Salameh *

Dr. Zaki Ajji **

Ahmad Makhlof ***

(Received 29 / 12 / 2019. Accepted 14 / 6 / 2020)

□ ABSTRACT □

Radiation vulcanization of nitrile butadiene rubber composites containing different percentages of carbon black was carried out using gamma Radiation at doses up to (300 KGy).

The results of this study also showed a decrease in the percentage of swelling of the composites prepared in the hydraulic and engine oils, with the increase in radiation dose and also with the increase in loading with black carbon. but this swelling ratio increased slightly to increase the temperature of the studied oil.

The results of the thermal analysis of the composites showed an increase in the glass transition temperature with increase in the irradiation dose as a result of the radiation-induced crosslinking that restricts the freedom of movement of nitrile rubber chains.

The effect of the irradiation dose on the amount of abrasion of the composites was also studied by measuring the size of the abrasive part of the material, and it was found that the abrasion resistance increases by increasing the irradiation dose up to (150 KGy) and then decreasing.

Keywords: Nitrile rubber, Radiation vulcanization, Carbon black, Oil resistance, Abrasion.

* Professor, Department of Mechanical Design Engineering, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Damascus University, Damascus, Syria.

** Research Director, Department of Chemistry, Atomic Energy Commission, Present address: Higher Institute for Applied Sciences and Technology (HIAST), Syria.

*** Postgraduate Student (Ph.D.), Department of Mechanical Design Engineering, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Damascus University, Damascus, Syria.

تحسين الخواص الحرارية والبنوية لمطاط النتريل بوتاديين من خلال الفلكنة الإشعاعية

د. محمد علي سلامة *

د. زكي عجي **

أحمد مخلوف ***

(تاريخ الإيداع 29 / 12 / 2019. قُبِلَ للنشر في 14 / 6 / 2020)

□ ملخّص □

أجريت الفلكنة الإشعاعية لمتراكبات من مطاط النتريل بوتاديين (Nitrile Butadiene Rubber) الذي يحتوي نسب مختلفة من الكربون الأسود (Carbon Black) باستخدام أشعة غاما بجرعات تصل إلى (300 KGy). بينت نتائج الدراسة انخفاض نسبة انتاج المتراكبات المطاطية في زيتي الهيدروليك والمحرك مع زيادة الجرعة الإشعاعية وكذلك مع زيادة نسبة التحميل بالكربون الأسود، غير أن هذه النسبة تزداد بشكل بسيط بزيادة درجة حرارة الزيت المدروس.

كما بينت نتائج التحليل الحراري للمتراكبات زيادة درجة حرارة التزجج مع زيادة الجرعة الإشعاعية نتيجة للتشابك المستحث إشعاعياً الذي يعمل على تقييد حرية حركة سلاسل المطاط النتريلي. دُرِسَ أيضاً تأثير الجرعة الإشعاعية في مقدار تآكل المتراكبات من خلال قياس حجم الجزء المتآكل من المادة، وتبين أن مقاومة التآكل تزداد بزيادة الجرعة الإشعاعية حتى (150 KGy) ومن ثم تأخذ بالتناقص.

الكلمات المفتاحية: مطاط النتريل - الفلكنة الإشعاعية - الكربون الاسود - مقاومة الزيوت - التآكل.

* أستاذ - قسم هندسة التصميم الميكانيكي - كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية - جامعة دمشق - دمشق - سورية.

** مدير بحوث في قسم الكيمياء - هيئة الطاقة الذرية - العنوان الحالي: المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا (HAIST)، سورية.

*** طالب دكتوراه - قسم هندسة التصميم الميكانيكي - كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية - جامعة دمشق - سورية.

مقدمة:

مطاط النتريل بوتادين (NBR) عبارة عن بوليمير مشترك من الأكريلونتريل والبوتادين، وهو يدخل في صناعة السيارات والصناعات البترولية وفي خراطيم الوقود (fuel hoses) والحلقات (O-ring) وموانع الزيوت (Seals)، نظراً لكلفته المنخفضة نسبياً، وقابلية معالجته وتصنيعه الجيدة (good processability)، وخواصه الميكانيكية المرتفعة، وعدم نفاذيته للغازات (gas impermeability) ومقاومته الممتازة للمشتقات النفطية والمذيبات والزيوت [1]. غير أن مقاومته الحرارية منخفضة نسبياً نظراً لوجود روابط مضاعفة غير مشبعة في وحدات البوتادين الحساسة للحرارة والأكسجين، إذ يؤدي تفاعل السلسلة غير المشبعة (unsaturated backbone) لتدهور خواصه، وتناقص جودة المنتجات المصنعة منه [2].

وعند استثمار المطاط (NBR) في التطبيقات الصناعية المختلفة التي يتلامس فيها هذا المطاط مع الزيوت والموانع، تؤثر الأخيرة في عملية تقادمه، إذ يلعب تبادل بعض المواد بين الزيت والمطاط دوراً في عملية التقادم الحراري لهذا المطاط، كما أن بعض مواد الإضافة مثل المثبتات، والملدنات في المطاط تُستخلص بواسطة الزيت، كما تمتص بعض المواد الكيميائية مثل بادرات الأكسدة (بادئات) (oxidation precursors) الموجودة في الزيوت من قبل المطاط، ومؤخراً تم دراسة تأثير الفول في التقادم الحراري للمطاط (NBR)، وفي معظم الحالات فإن التقادم الحراري للمطاط (NBR) يتسارع عند التماس مع الديزل، نظراً للتوافق الجيد بين المطاط (NBR) والديزل القطبي [3,4].

تُعدّ خاصية مقاومة الزيوت والمذيبات الأهم من بين خواص المطاط النتريلي (NBR)، بحيث يحتفظ هذا المطاط بخواص ميكانيكية مرتفعة وثباته عالية للأبعاد ومقاومة للتآكل ضمن الأوساط التي هي على تماس مباشر مع المشتقات النفطية والزيوت المعدنية، وقد ركز عدد قليل من الدراسات على التغيرات الشكلية والبنوية التي تحدث في المطاط النتريلي بعد تعرضه للأشعة المؤينة، وبعد المطاط (NBR) من المواد البوليميرية المتشابكة إشعاعياً، وبالتالي فعند إجراء الفلكنة الإشعاعية له بجرعات مناسبة تتشابه بنيته الجزيئية، مما يؤدي إلى تحسين في خواصه الفيزيائية والميكانيكية [5]، غير أن تعريض هذا المطاط لجرعات إشعاعية عالية يؤدي إلى تدهور خواصه الميكانيكية والفيزيائية نتيجةً لسيطرة تفاعلات تفكك السلاسل الجزيئية على غيرها من التفاعلات الأخرى [6].

وأهم الطرائق المستخدمة لرفع خواص المطاط وتخفيض كلفته هو تقويته من خلال إضافة مواد صلبة [7]، والتي تحسن من خواصه الميكانيكية كمقاومة الشد والتمزق والاهتراء، وكذلك خواصه الفيزيائية ومقاومته الكيميائية، ويعتمد مقدار التقوية والتحسين في الخواص على نوع مادة الإضافة المستخدمة مثل: الكربون الأسود والسليكا والغضار. وعند معالجة المطاط المدعم بمواد التقوية، يؤدي الإشعاع المؤين إلى تكوين شبكة ثلاثية الأبعاد ليس فقط في المطاط نفسه، ولكن أيضاً بين جزيئات المطاط وجزيئات المادة المألثة [8].

يتم إضافة الكربون الأسود بشكل عام لتحسين خواص المرونة النهائية للمطاط، ولتحقيق المواصفات التي تفرضها شروط الاستثمار، الذي صُنِعَ هذا المطاط لأجله ولتخفيض كلفة المنتج وتحقيق التقوية المطلوبة، إذ يرفع بشكل كبير من قيم الخواص الميكانيكية والحرارية للمنتج [9]، ومن العوامل التي تحكم تأثير دقائق الكربون تتضمن كيميائية السطح وشكل الدقائق وحجمها ومساحة السطح النوعي [10].

يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير المعالجة بأشعة غاما عند جرعات مختلفة في خواص مطاط النتريل البوتادين المدعم بنسب مختلفة من الكربون الأسود، وتحديد الجرعة الإشعاعية المثلى من أجل الحصول على الخواص الحرارية والبنوية الأفضل، وتحديد مقاومته للزيوت عند إضافة تراكيز مختلفة من الكربون الأسود وتعريضه لجرعات إشعاعية مختلفة.

القسم التجريبي (Experimental Section):

تم إجراء هذا البحث في مخابر هيئة الطاقة الذرية ومخابر كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية في جامعة دمشق.

مواد وطرائق البحث (Materials and Methods):

1- مطاط النتريل بوتاديين (NBR):

مطاط كوري المنشأ من الصنف (NBR-6250) صنع شركة (LG)، يحوي (33.9 %) أكريلونتريل، كثافته النوعية $[0.99 \text{ (g/cm}^3\text{)}]$ ، المواد المتطايرة (0.2 %)، نسبة الرماد (max 0.5%) .

2- الكربون الأسود (Carbon Black N330):

هاباب فحم فرني ثابت ضد عمليات الحت والاهتراء (High Abrasion Furnace= HAF)، أوكرائي المنشأ صنع شركة (Jsc Stakhanov Carbon Black Chemical Plant)، نسبة الرماد (max 0.5%)، درجة النقاء (99 %)، مساحة سطح الأمتزاز وفق BET $(82+5 \text{ m}^2/\text{kg})$ (CTAB absorp)، الكثافة النوعية $(375+20) \text{ kg/m}^3$.

3- أكسيد الزنك (Zinc Oxide):

سعودي المنشأ صنع شركة (Intermediate Chemicals)، مسحوق أبيض اللون، درجة النقاء (99.9 %)، الكثافة الظاهرية $(1.5 - 1.8 \text{ g/cm}^3)$ ، نسبة الكاديوم (Max 0.0005%).

4- حمض الشمع (Stearic Acid):

ماليزي المنشأ صنع شركة (KLK OIEO)، ذو مظهر حبيبي أبيض اللون، درجة النقاء (99.5%)، نسبة اليود فيه (max 0.8%)، ونسبة الحمض (195 min).

5- مضاد الأكسدة (Antioxidants 4010NA (IPPD)):

الاسم الكيميائي [N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine]، صنع شركة (Castle Chemicals) البريطانية، ذو مظهر حبيبي بني داكن، نسبة الرماد $(\leq 0.2 \text{ %})$ ، درجة النقاء (97 %).

6- الملدن (Plasticizer):

زيت ثنائي أوكثيل فتالات (Diocetyl Phthalate-(Dop))، صيني المنشأ صنع شركة (Zhengzhou San Techchem)، سائل أبيض اللون، صيغته الكيميائية $(\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4)$ ، كثافته عند الدرجة (20°C) : 0.988 g/cm^3 ، درجة النقاء (min 99.5%)، نقطة الوميض (196°C) .

7- مواصفات زيت الهيدروليك (68) NO:

روسي المنشأ، صنع شركة (Gazpromneft Hydraulic)، الكثافة عند الدرجة (15°C) : (889 kg/m^3) ، دليل اللزوجة (K. Viscosity) عند الدرجة (40°C) : $(68 \text{ mm}^2/\text{s})$ ، درجة السيولة (Pour Point): (-22°C) ، قرينة اللزوجة 93، نقطة الوميض (Flash Point): (238°C) .

8- مواصفات زيت المحرك (20/50) NO:

روسي المنشأ، صنع شركة (Gazpromneft Hydraulic)، الكثافة عند الدرجة (20°C) : (896 kg/m^3) ، دليل اللزوجة (K. Viscosity) عند الدرجة (100°C) : $(18.5 \text{ mm}^2/\text{s})$ ، درجة السيولة (Pour Point): (-13°C) ، نقطة الوميض (Flash Point): (243°C) .

تجهيز العينات (Sample Preparation):

جرى تحضير المترابكات في خلاط داخلي عند الدرجة (75 °C) وبسرعة دوران 60 دورة في الدقيقة، واستمرت دورة الخلط الكلي 10 دقائق، ثم جرى خلط المترابكات مع الكربون الأسود باستخدام آلة خلط المطاط المخبرية سعة (1kg) جرى تصميمه وإعداده من قبل الباحث، وجرت عملية العجن وفق المواصفة القياسية (ASTM-D3182) والتي تتضمن درجة حرارة العمل وتسلسل إضافة المواد إلى الآلة والفترة الزمنية اللازمة للتجانس، وبعد الحصول على مترابكات متجانسة الثخانة والتي تحوي نسباً مختلفة من الكربون الأسود (0-80 phr)، كما هو موضح بالجدول (1)، يتم إنضاج المترابكات بواسطة مكبس مخبري ألماني الصنع نوع COLLIN بأبعاد (200×200×2mm) حيث يتم تسخينها إلى درجة الحرارة (90°C) عند ضغط (150 bar) ولمدة (5 min). بعدها تبرد العينة بالماء تحت ضغط ثابت إلى درجة الحرارة (25 °C).

الجدول (1) نسب تركيب التوليفات المطاطية

Function	Ingredients	Concentration (phr*)								
Rubber matrix	NBR	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Processing aid	Stearic Acid	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Activator	Zinc Oxide	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Antioxidant	IPPD (4010 NA)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Plasticizers	DOP Oil	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Reinforced filler	CB-N330	0	10	20	30	40	50	60	70	80

*phr: Part per hundred parts by weight of rubber.

تشعيع العينات (Irradiation of samples):

جرى تشعيع المترابكات في الهواء عند درجة حرارة الغرفة، بجرعات مختلفة من أشعة غاما (Gamma Radiation) (0-50-100-150-200-250-300 KGy)، بمعدل جرعة (20.5[KGy/h]) الصادرة عن منبع يستخدم الكوبالت (Co^{60}) وتم التشعيع في قسم تكنولوجيا الإشعاع في هيئة الطاقة الذرية.

اختبار الانتباجية (Swelling test):

جرى هذا الاختبار وفقاً للمواصفة القياسية (ASTM-D471)، وذلك بغمر المترابكات المحضرة ذات الأبعاد (50×25×2mm) بعد وزنها بدقة وأخذ الوزن الجاف لها (W_d) بأوعية زجاجية مغلقة بإحكام، حيث حفظت هذه المترابكات عند درجة حرارة الغرفة، وكذلك عند درجة الحرارة (80°C)، وتم وزن العينات بعد ذلك كل ثلاث ساعات، وجرى حساب الانتباجية وفقاً للعلاقة التالية:

$$\text{Swelling percentage} = [(Wet\ weight - Dry\ weight) / Dry\ weight] \times 100\%$$

$$Sw (\%) = \frac{W_w - W_d}{W_d} * 100 (\%)$$

حيث: W_d : وزن العينة (الجاف) قبل الغمر (g). W_w : وزن العينة (الرطب) بعد الغمر (g).

القياسات الحرارية باستخدام جهاز التحليل الحراري التفاضلي المسعري (DSC):

تم استخدام المقياس الحراري التفاضلي (DSC-131) الموضح في الشكل (1) المقدم من شركة SETARAM في فرنسا، يعمل الجهاز ضمن مجال درجات الحرارة ($-150-700^{\circ}\text{C}$)، ويتم الحفاظ على وسط خامل من الأزوت، يستخدم الجهاز بوتقات من الألمنيوم سعة 30 ميكرو ليتر، وزن عينة الاختبار (3-8 mg)، معدل التسخين $10[^{\circ}\text{C}/\text{min}]$. يتم تمثيل البيانات التي يتم الحصول عليها بمنحني توضع فيه درجة الحرارة على المحور (X) بينما يوضع فرق التدفق الحراري على المحور (Y).



الشكل (1) المقياس الحراري التفاضلي (DSC-131)

الدراسة المورفولوجية الشكلية باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM):

أستعمل المجهر الإلكتروني الماسح (Scanning Electron Microscope) نوع (TESCAN Vega II XMU) لتحديد طبوغرافية السطح وشكل توزع دقائق الكربون الأسود، وهو مزود بمطيافية التبعثر الطاقية للأشعة السينية (EDX) كما هو موضح بالشكل (2):



الشكل (2) المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

اختبار مقاومة الاحتكاك (Abrasion Resistance Test):

تم اختبار مقاومة الاحتكاك حسب المواصفة العالمية (DIN-53516) وذلك بحساب الوزن المفقود من المادة باستخدام جهاز (Abrasion Resistant Rubber Testing Machine) كما في الشكل (3) حيث تم حساب حجم التآكل كتابع لدرجة كشط ورق الصنفرة والتي تؤخذ قيمتها وفق المواصفة القياسية (ISO1891 part1) ثم يحسب الحجم المفقود (V) وفق العلاقة:

$$V = \frac{\Delta m * s_0}{\alpha * s}$$

حيث:

V: الحجم المفقود مقدر بوحدة mm^3 .

$\Delta m = m_1 - m_2$: وزن المادة المزالة مقدر بوحدة mg.

m_1 : وزن العينة قبل التجربة مقدر بوحدة mg.

m_2 : وزن العينة بعد التجربة مقدر بوحدة mg.

$S_0 = 200 \text{ mg}$ ثابت درجة التآكل المحسوبة وفق مسافة احتكاك معيارية.

S: دليل نعومة ورق الزجاج.

α : كثافة العينة وتحسب عن طريق الحجم المزاح من السائل.



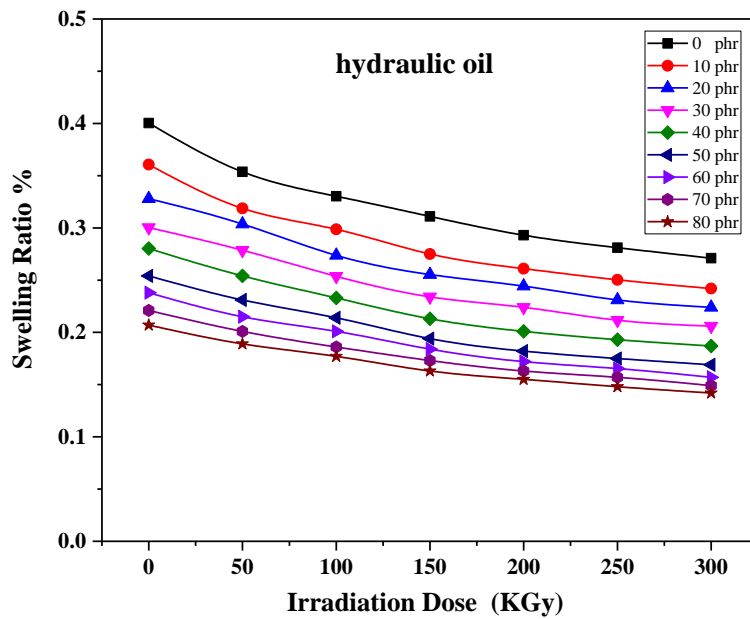
الشكل (3) جهاز قياس مقاومة التآكل

النتائج والمناقشة (RESULTS AND DISCUSSION):**1- اختبار الانتباجية (Swelling Test):**

يوضح الشكل (4) قيم الانتباجية للمتراكبات المطاطية المصنعة من المطاط (NBR) عند نسب إضافة مختلفة من الكربون الأسود تتزايد بين (0-80 phr) في زيتين شائعي الاستخدام على نطاق واسع في وسائل النقل والرفع هما زيت الهيدروليك وزيت المحرك بتابعة الجرعة الإشعاعية، جرى قياس مقدار الانتباجية للعينات المحضرة عند درجة حرارة الغرفة، وذلك بعد غمر العينات لمدة (30) يوم في هذين الزيتين، وسجلت القراءة الأخيرة لحساب قيمة الانتباج الأعظمي (المتوازن) والذي يعبر عن الامتصاصية الأعلى من الزيت.

وبدراسة الشكل يلاحظ تناقص قيم الانتباجية مع زيادة الجرعة الإشعاعية ويعود هذا الانخفاض بشكل رئيس إلى الفلكنة المستحثة بالإشعاع لسلاسل المطاط NBR [11]، حيث تزداد كثافة التشابك للسلاسل الجزيئية للمطاط وتشكل شبكة ثلاثية الأبعاد تعيق تغلغل الزيت وانتشاره ضمن بنية المطاط، وبالتالي تخفض من امتصاص جزيئات الزيوت [12]،

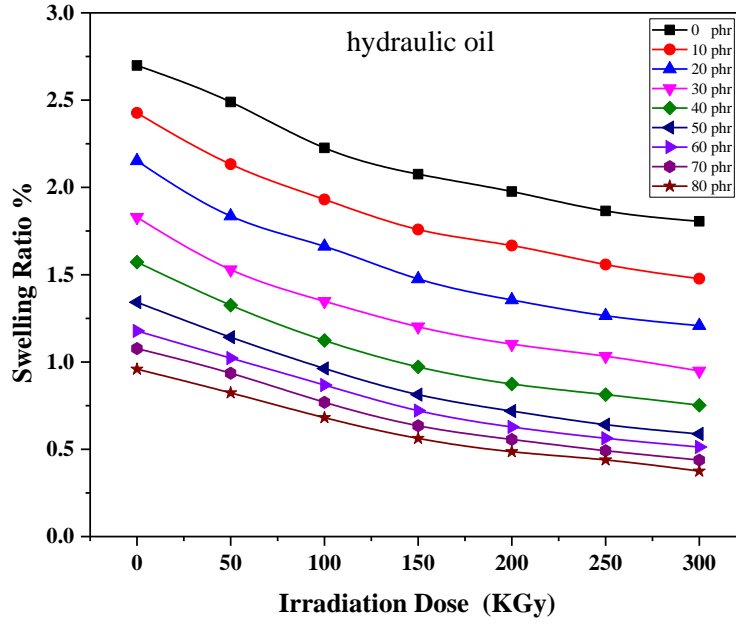
كما تسبب إضافة دقائق الكربون الأسود في الفراغات الموجودة بين سلاسل المطاط من تقليل الحجم الحر، مما يحد من إمكانية دخول وانتشار جزيئات الزيت ضمن بنية متراكبات المطاط [13].



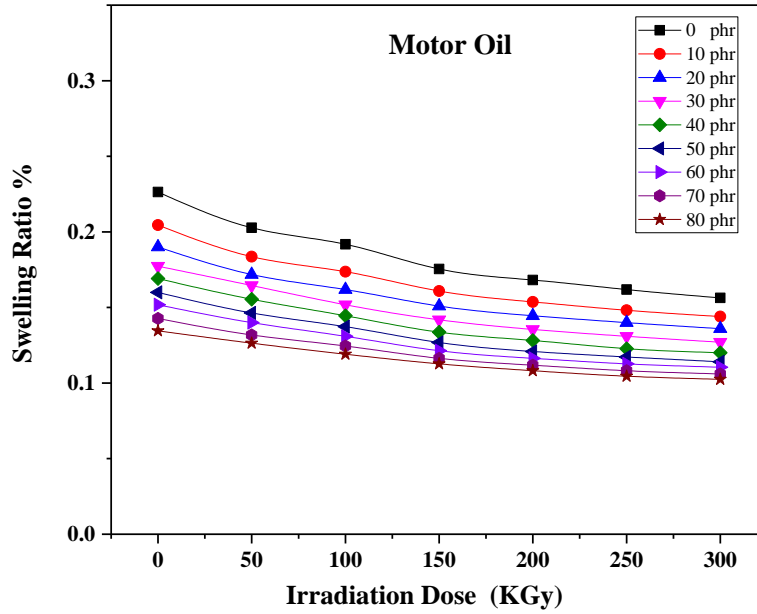
الشكل (4) انتباجية المتراكبات في زيت الهيدروليك عند درجة حرارة الغرفة واستخدام جرعات إشعاعية مختلفة

كما تميل دقائق الكربون الأسود لتشكيل تجمعات (aggregates) تمنع الزيت من النفوذ ضمن النسيج المطاطي (RM)، وتسهم زيادة عدد الروابط الفيزيائية والكيميائية الناشئة بين الكربون الأسود والجزيئات المطاطية العملاقة (macromolecules) بشكل كبير في تخفيض درجة الانتباج، فالمادة المألثة هي عبارة عن مواد صادة (للمذيبات العضوية)، وبالتالي فإن وجودها ضمن بنية المطاط يعمل على خفض امتصاص الزيت من قبل المطاط، إضافة إلى ذلك يساهم التحميل بالكربون الأسود في عملية تشابك بنية المطاط، مما يؤدي إلى منع جزيئات الزيت من التغلغل ضمن السلاسل الجزيئية للمطاط، وبالتالي يخفض نسبة الانتباج.

وعند رفع درجة حرارة زيت الهيدروليك إلى درجة الحرارة (80°C) يتبين أن قيمة الانتباج الأعظم لعينات المطاط المعدلة بالكربون الأسود تزداد مقارنةً بالعينات التي عُمرت في زيت الهيدروليك عند درجة حرارة الغرفة كما هو موضح بالشكل (5)، ويرجع ذلك إلى انخفاض لزوجة الزيت مع ارتفاع درجة الحرارة وبالتالي يصبح من الأسهل دخوله وانتشاره ضمن السلاسل الجزيئية للمطاط، وبالتالي تصبح قيم الانتباج أعلى عند جميع الجرعات الإشعاعية ونسب إضافة الكربون الأسود، على الرغم من أن هذه القيم منخفضة للغاية وهو ما يثبت المقاومة المتأصلة للمطاط (NBR) للزيوت والمشتقات النفطية، بنتيجة الدور الذي يلعبه مونومير الأكريلونتريل المعروف بطبيعته المقاومة للزيوت والمذيبات، لاحتوائه على مجموعة السيانيد ($-C\equiv N$) القطبية ونتيجة لذلك فإن المطاط (NBR) قطبي وبالتالي فهو مقاوم للزيوت والمذيبات اللاقطبية مثل زيتي الهيدروليك والمحرك، وذلك بناءً على القاعدة (المثل يحل المثل) (Like dissolves like) أي المذيب أو الزيت القطبي يحل المطاط القطبي، وبالتالي فهو مقاوم للزيوت غير القطبية.

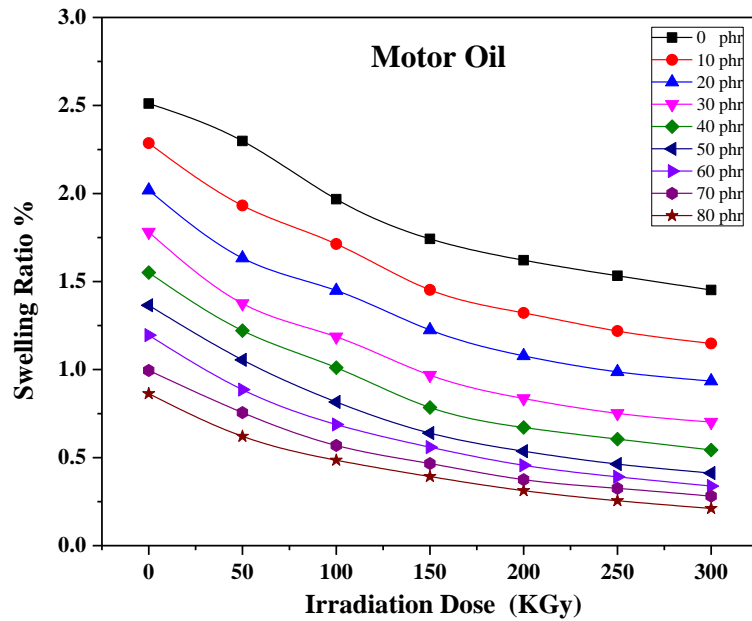


الشكل (5) انتباجية المترابكات في زيت الهيدروليك عند درجة الحرارة (80°C) وجرعات إشعاعية مختلفة



الشكل (6) انتباجية المترابكات في زيت المحرك عند درجة الحرارة الغرفة وباستخدام جرعات إشعاعية مختلفة

كما بينت نتائج الدراسة حصول انتباج صغير جدا للمطاط (NBR) في زيت المحرك عند غمره (30) يوم متواصل في زيت المحرك كما في الشكل (6)، وحصول انتباج بسيط بعد رفع درجة حرارة زيت المحرك إلى درجة الحرارة (80°C) كما هو موضح في الشكل (7):



الشكل (7) انتباجية المتراكبات في زيت المحرك عند درجة الحرارة (80°C) وباستخدام جرعات إشعاعية مختلفة

2- التحليل الحراري التفاضلي المسعري (DSC):

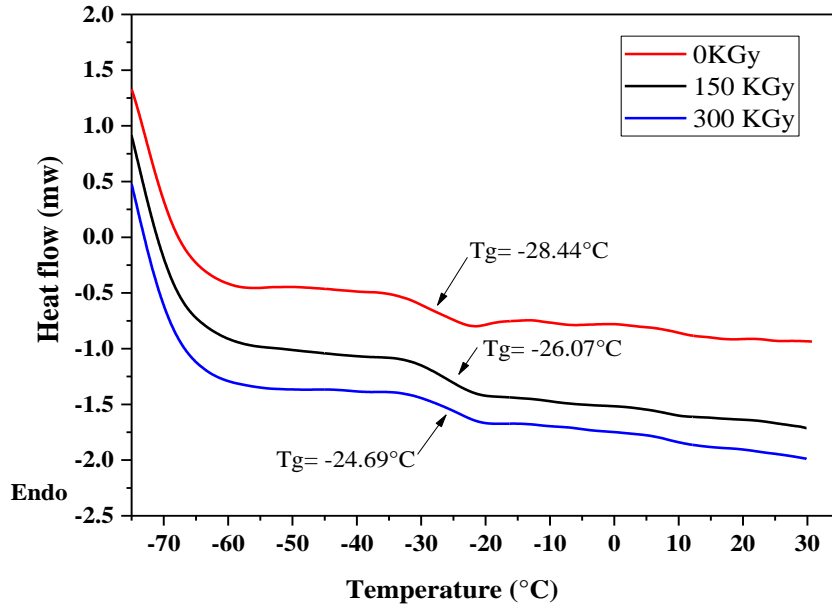
يقوم الجهاز (DSC) بقياس التدفق الحراري (HF) المصحوب بتغيرات وانتقالات في المادة ناتجة عن تأثير الحرارة، وهو يعطي معلومات ترموديناميكية عن خواص التحول الزجاجي (Tg) والتغيرات الطورية (PCs) والانصهار والتبلور والنشآت الحرارية للمنتج، وحركية عملية معالجته ومقاومته لعمليات الأكسدة [14].

وبالنسبة للمواد المطاطية فإن المخططات الحرارية لا تحتوي على ذرى انصهار لكونها بوليمرات غير متبلورة، وبالتالي تحتوي على طور واحد غير متبلور (amorphous)، ولذا يشار إليها بأنها تشبه إلى حد كبير سوائل مرنة، وبالتالي تحوي المخططات الحرارية على درجة حرارة تزجج فقط كما يتبين من الشكل (8).

وتُظهر الدراسات أن أهم عامل يحدد درجة حرارة الانتقال الزجاجية هو الشكل العام للسلسلة الرئيسية للبوليمير وطبيعة الزمر أو المجموعات الوظيفية الجانبية المرتبطة بها، ومقدار كبر هذه المجموعات [15].

ويتبين من خلال الشكل (8) ازدياد درجة حرارة تزجج المطاط (NBR) مع ازدياد قيمة الجرعة الإشعاعية نتيجة لزيادة كثافة التشابك العرضي لسلسله (CD) مما يؤدي إلى تخفيض مرونة السلاسل البوليميرية وقابليتها للانفعال، ويعيق حركة السلاسل البوليميرية ويؤدي إلى ارتفاع درجة حرارة التزجج.

ويظهر بشكل واضح تأثير التركيب الكيميائي للجزيئات العملاقة على درجة حرارة التزجج، حيث أن درجة حرارة تزجج البوليميرات اللاقطبية منخفضة، ويعود ذلك إلى انتظام توضع السلاسل الجانبية حول السلسلة الرئيسية ولهذا السبب تتوازن المجالات الإلكترونية فيما بينها، أما إدخال مجموعات قطبية من خلال إضافة مونومير الأكريلونتريل إلى المزائج فيرفع من درجة حرارة التزجج، بحيث تعتمد قيمتها على عدد المجموعات القطبية وأبعادها في جزيئة البوليمير، وقد تبين أن زيادة عدد المجموعات الأكريلية (-CN) في مونومير الأكريلونتريل ضمن المطاط النتريلي يرفع درجة حرارة تزججه [16].

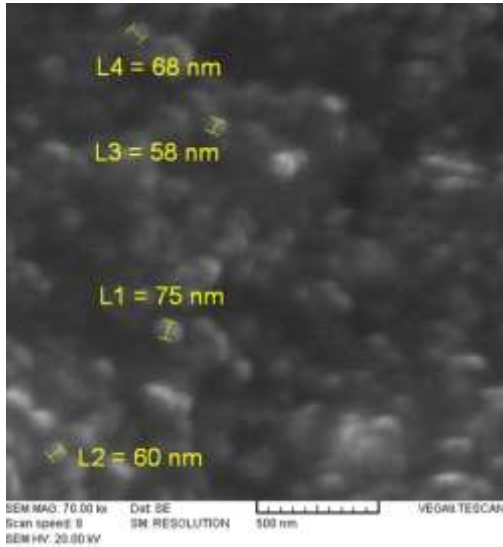


الشكل (8) منحنيات التحليل الحراري التفاضلي للمطاط (NBR) المحمل بنسبة (50phr) من الكربون عند جرعات إشعاعية مختلفة

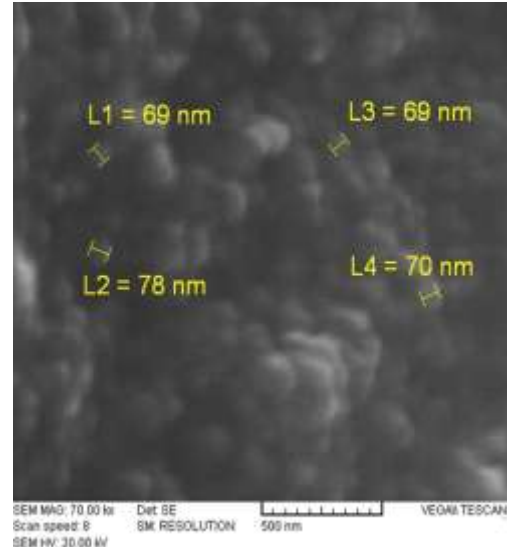
3- الدراسة المورفولوجية باستخدام المجهر الماسح الإلكتروني (SEM):

يتبين من خلال الشكل (9) توزيع متجانس لمادة التقوية ضمن النسيج الحاضن (NBR)، ويبدو السطح أنعم مع زيادة قيمة الجرعة الإشعاعية؛ ويتبين أن الدقائق الكربون الأسود (CB) تُظهر شكلاً كروياً، ومعدل حجم حوالي (100nm)، كما يتبين ازدياد الارتباط بين دقائق التقوية والنسيج الحاضن المطاطي مما يشير إلى الارتباط المتبادل بين دقائق التقوية وسلاسل المطاط من خلال المجموعات التفاعلية الموجودة على سطح الكربون الأسود كالمجموعة الهيدروكسيلية والكربونيلية والحمضية وغيرها [17]، كما يتبين أن طبوغرافية السطح تبدو أنعم مع زيادة قيمة الجرعة الإشعاعية إلى (150KGy).

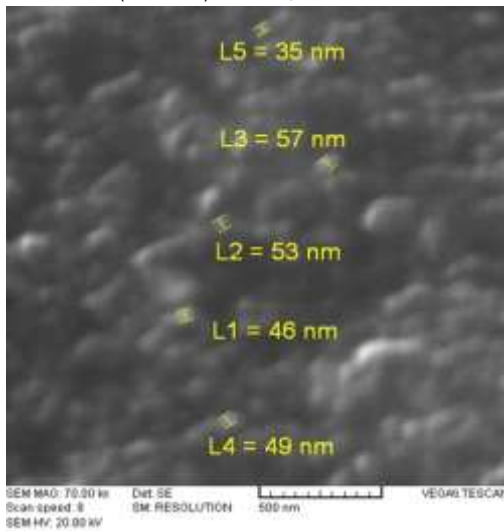
ومع زيادة قيمة الجرعة الإشعاعية إلى (300 KGy) يصبح سطح مقاطع العينات أخشن كما يظهر في الشكل (9-d) نظراً لسيطرة تفاعلات تفكك السلاسل المطاطية نتيجة لتعرضها لطاقة إشعاع عالية، ويتبين أن توزيع مادة التقوية يصبح أقل تجانساً، وتميل إلى تشكيل تجمعات نتيجة لضعف النسيج الحاضن المطاطي.



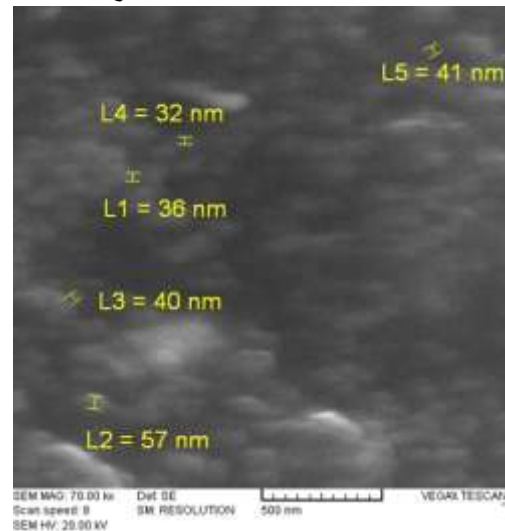
-b المركب مفلن بالجرعة الإشعاعية (50KGy).



-a المركب غير مشعع.



-d المركب مفلن بالجرعة 300KGy



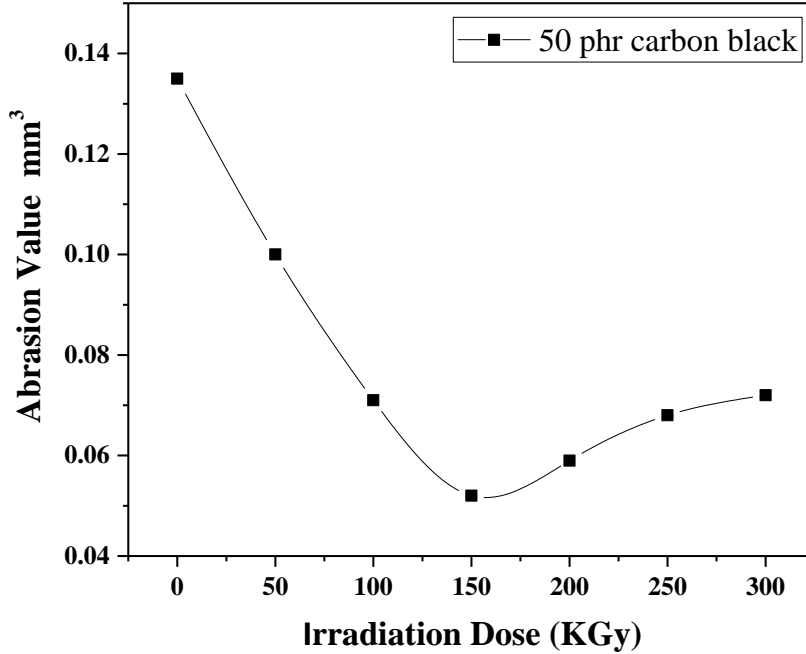
- C المركب مفلن بالجرعة 150KGy

الشكل (9) الصور المجهرية للمطاط (NBR) المحمل بـ(50 phr) من الكربون الأسود والمعرض لجرعات إشعاعية مختلفة.

4- مقاومة الاحتكاك (Abrasion Resistance):

يبين الشكل (10) نتائج اختبار مقاومة الاحتكاك للعينات المحضرة من المطاط النتريلي المعدل بمقدار (50 phr) من الكربون الأسود عند جرعات إشعاعية مختلفة، حيث يمثل المحور الأفقي الجرعة الإشعاعية التي عرضت لها عينات المطاط، بينما المحور الرأسي يمثل حجم التآكل (mm^3)، ويلاحظ من خلال الشكل تناقص حجم التآكل مع زيادة الجرعة الإشعاعية، ويرجع ذلك إلى الفلكنة المستحثة إشعاعياً، والتي تؤدي لتشابك السلاسل الجزيئية للمطاط، وإلى توزيع متجانس لمادة التقوية ضمن النسيج المطاطي كما تبين من خلال الدراسة المجهرية باستخدام جهاز الإلكتروني الماسح (SEM) [18]، وذلك نتيجة تأثير طاقة الإشعاع التي تسبب تغيرات كيميائية وبنوية في بنية متراكبات المطاط، إضافة لزيادة ترابط جزيئات المادة المألثة مع المطاط عبر المجموعات الجانبية الحمضية والكربوكسيلية

والكربونيلية التي يحملها سطح الكربون الأسود، كما يلاحظ تزايد قيم حجم التآكل فوق الجرعة (150KGy) نتيجة لسيطرة تفاعلات تفكك السلاسل الجزيئية للمطاط (NBR)، إذ يؤدي التشعيع بجرعات عالية إلى تحطيم السلاسل الرئيسية للجزيئات العملاقة للمطاط النتريلي، وإلى حصول تفاعلات أكسدة تؤدي لتدهور الخواص الميكانيكية لمتراكبات المطاط [19].



الشكل (10) تأثير الجرعة الإشعاعية على مقاومة تآكل المطاط (NBR) المحمل بنسبة (50 phr) كربون أسود

الاستنتاجات والتوصيات:

- تتخفف نسبة انتاج المتراكبات المطاطية في زيتي الهيدروليك والمحرك مع زيادة الجرعة الإشعاعية وكذلك مع زيادة نسبة التحميل بالكربون الأسود، وتزداد بشكل بسيط مع ارتفاع درجة حرارة الزيت إلى (80°C)، وتكون مقاومة المتراكبات المطاطية لزيت المحرك هي الأعلى.
- تزداد درجة حرارة التزجج مع زيادة الجرعة الإشعاعية عند نسبة تحميل ثابتة بالكربون الأسود، بحيث يتم الحصول على أعلى قيمة لدرجة حرارة التحول الزجاجي ($T_g = -24.69^\circ\text{C}$) عند الجرعة الإشعاعية (300 KGy)، مما يشير إلى ازدياد قساوة المتراكبات.
- أظهرت الصور الملتقطة بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) أن سطح المتراكبات يصبح أكثر تجانساً وتوزعاً متجانساً لدقائق التقوية مع زيادة الجرعة الإشعاعية إلى (150 KGy) يصبح بعدها خشناً نتيجة لسيطرة تفاعلات تفكك السلاسل الجزيئية للمطاط.
- تزداد مقاومة المتراكبات المطاطية للتآكل مع زيادة الجرعة الإشعاعية عند نسبة تحميل ثابتة بالكربون الأسود، بحيث يتم الحصول على أخفض معدل للتآكل (0.052 mm³) عند الجرعة الإشعاعية (150 KGy).

References:

- [1] VALENTINI, L., et al. *Nitrile butadiene rubber composites reinforced with reduced graphene oxide and carbon nanotubes show superior mechanical, electrical and icephobic properties*. Composites Science and Technology, 2018, 166: 109-114.
- [2] LOU, Weitao, et al. *Influence of hydraulic oil on degradation behavior of nitrile rubber O-rings at elevated temperature*. Engineering Failure Analysis, 2018, 92: 1-11.
- [3] WANG, B. C., et al. *Wear resistance, oil resistance, morphology and vulcanization performances of ethylene-vinyl acetate/acrylonitrile butadiene rubber composites*. Express Polymer Letters, 2019, 13.12.
- [4] LIU, Xuan, et al. *Effect of lubricating oil on thermal aging of nitrile rubber*. Polymer Degradation and Stability, 2018, 151: 136-143.
- [5] HASSAN, Medhat M., et al. *Effect of gamma irradiation on some properties of reclaimed rubber/nitrile-butadiene rubber blend and its swelling in motor and brake oils*. Journal of Elastomers & Plastics, 2013, 45.1: 77-94.
- [6] HEGAZI, Elham M.; EYSSA, H. M.; EL-MEGEED, AA Abd. *Effect of nanofiller on the ageing of rubber seal materials under gamma irradiation*. Journal of Composite Materials, 2019, 53.15: 2065-2076.
- [7] MOSTAFA, Ahmed, et al. *Effect of carbon black loading on the swelling and compression set behavior of SBR and NBR rubber compounds*. Materials & Design, 2009, 30.5: 1561-1568.
- [8] ABDEL-AZIZ, M. M.; BASFAR, A. A.; MOFTI, S. *Improvement of Some Physical Properties of Loaded Nitrile Rubber Vulcanized by Ionizing Radiation*. 2000.
- [9] ULFAH, Ika Maria, et al. *Influence of carbon black and silica filler on the rheological and mechanical properties of natural rubber compound*. Procedia Chemistry, 2015, 16: 258-264.
- [10] MARKOVIĆ, Gordana, et al. *The effect of gamma radiation on the ageing of sulfur cured NR/CSM and NBR/CSM rubber blends reinforced by carbon black*. Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly/CICEQ, 2009, 15.4: 291-298.
- [11] RASLAN, Heba A., et al. *Effect of gamma irradiation on the properties of short glass fibre-reinforced elastomers based on nitrile butadiene rubber and devulcanised waste rubber*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2019, 1-14.
- [12] ELSHEREAFY, E., et al. *Gamma radiation curing of nitrile rubber/high density polyethylene blends*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2012, 293.3: 941-947.
- [13] MOHAMED, Maysa A. *Swelling characteristics and application of gamma-radiation on irradiated SBR-carboxymethylcellulose (CMC) blends*. Arabian Journal of Chemistry, 2012, 5.2:207-211.
- [14] MARKOVIĆ, Gordana, et al. *Thermal stability of acrylonitrile/chlorosulphonated polyethylene rubber blend*. Journal of thermal analysis and calorimetry, 2009, 97.3: 999.
- [15] PORTER, Christopher P.; EDGE, Ruth; OGDEN, Mark D. *Effect of gamma radiation on sealing capacity characteristics of three commercially available nitrile rubber samples compared against an industrial seal used in AGR power plants*. In: Transactions SMiRT 23. International Association for Structural Mechanics in Reactor Technology (IASMiRT), 2015.
- [16] MACIEJEWSKA, Magdalena; SOWIŃSKA, Anna. *Thermal characterization of the effect of fillers and ionic liquids on the vulcanization and properties of acrylonitrile-butadiene elastomer*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 138.6: 4359-4373.

- [17] Khankishiyeva, R. F., et al. *Effect of gamma irradiation on mechanical and structure properties of elastomer blend filled with different types of carbon black*. Journal of Radiation Researches, 2018, vol. 5, No. 2, pp. 5.
- [18] EL-ZAYAT, Mai Mahmoud Mohamed. *Radiation Curing of Rubber/Thermoplastic Composites Containing Different Inorganic Fillers*. 2012.
- [19] ALY, Raouf O. *Influence of gamma irradiation on mechanical and thermal properties of waste polyethylene/nitrile butadiene rubber blend*. Arabian Journal of Chemistry, 2016, 9: S1547-S1554.