دراسة تأثير المعالجات الحرارية على الكاوتشوك الخام

د. حسن علي اسماعيل*

(تاريخ الإيداع 8 / 6 / 2021. قُبِل للنشر في 6 / 9 /2021)

□ ملخّص □

تتغير خواص الكاوتشوك الخام عند أجراء المعالجات الحرارية حيث يفلكن (معالجة الكاوتشوك بالكبريت) باستخدام المعالجات التقليدية (CV) ، والفعالة (EV) و (DCP) وذلك عند درجة الحرارة $160\ C^0$ باستخدام مطحنة ذات اسطوانة مزدوجة. لقد تم الشد والتمزق لعدة أيام عند درجة الحرارة $160\ C^0$ حيث استخدمت الأشعة تحت الحمراء لإجراء القياسات وكذلك التحليلات الحرارية (TGA) لتقييم تأثير المعالجات الحرارية على الكاوتشوك الخام المفلكن حيث أشارت النتائج إلى: إن معامل الشد (100 M) وقوة الشد والاستطالة عند الكسر والتمزق في نظام المعالجة (CV) أفضل مقارنة بأنظمة (EV) ونظام (DCP). باستخدامنا نظام المعالجة (DCP) أدى إلى استقرار حراري أعلى مما هو عليه من أجل مفلكنات نظام المعالجة بالكبريت المتسارع.

الكلمات المفتاحية: (CV): المعالجة التقليدية بالكبريتات. (EV): المعالجة بالكبريتات الكفوءة. (DCP): المعالجة بالبيروكسيد العشري. (FTIR): تحويل فورييه في القياسات الأشعاعية. (TGA): تحليلات قياس الوزن الحراري.

*أستاذ مساعد – قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية - سورية hasanism 46@ gmail.com

Studying on the Effect of Heat Treatment on Raw Kaowtshook

Dr. Hasan Ali Ismail*

(Received 8 / 6 / 2021. Accepted 6 / 9 /2021)

□ ABSTRACT □

Raw Alkaowtshook deteriorates during heat treatments as it is vulcanized using conventional treatments (CV), and effective (EV) and (DCP) at 160 ° C using a self-tapping mill Double cylinder. It was screwing and tearing for several days at 160 degrees where it was used Infrared for measurements as well as thermal analyzes (TGA) to assess the effect of treatments Thermoforming on vulcanized raw Alkaowtshook, where the results indicated: The tensile modulus (100 M), tensile strength and elongation at fracture and tear in the treatment system (CV) is better compared to (EV) and (DCP) systems. By using the (DCP) treatment system, the thermal stability is higher than it is for Vulcanizing System for Accelerated.

Keywords: (CV): Cured conventional Vulcanisates curing, (EV): Efficient Vulcanisates curing, (DCP): Decimal Peroxide Curing, (FTIR): Fourier Transform in Frared measurements, (TGA): Thermogravimetric Analyses

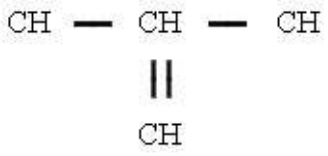
***Associate Professor - Department of Physics – College of Sciences – Tishreen University – Lattakia – Syria**
hasanism46@ gmail.com

مقدمة:

يسيطر الكاوتشوك الخام على أهميته في السوق منذ بداية الحرب العالمية الأولى، حيث يعتمد الكاوتشوك الخام كيميائيا على مادة CIS و Polyisopt والتي تتميز بخصائص جيدة ومرنة وتشبيط وتخميد ولكن ضعف المقاومة الكيميائية وقابلية المعالجة الميكانيكية الوحيدة لخصائص الكاوتشوك الخام تعود إلى البنية المجهرية والناتجة عن وزنه الجزيئي المرتفع، كما إن مقاومته للحرارة والأوكسجين والأوزون ضعيفة بسبب وجود عدد كبير من الروابط المزدوجة في التركيب الكيميائي, إن سبب تغير خواص الكاوتشوك الخام يعود لمجموعة من العوامل البيئية مثل ارتفاع درجة الحرارة، والرطوبة، والشوائب، والحمولة الميكانيكية والإشعاع..

يعد التحليل الحراري الوزني (TGA) من أكثر التحليلات شيوعا لدراسة التفاعلات الأساسية لتفكك البوليميرات ومواد أخرى، حيث يعتبر التحليل الحراري الوزني (TGA) مفيدًا في توصيف وتقييم الاستقرار الحراري للبوليميرات. تستخدم طرق الانعكاس الكلي المخفف للأشعة ما تحت الحمراء من أجل توصيف طيفي للخصائص الفيزيائية لمركبات الكاوتشوك الخام والمحضرة، حيث تسمح تقنيات (ATR–FTIR) بتحليل عينات تم تحضيرها ومن دون عملية طحن أو ضغط مع مراعاة ان تخترق الأشعة تحت الحمراء العينة والى عمق بضعة نانومترات والهدف من هذه الدراسة هو تحليل تأثير الحرارة على الخواص الميكانيكية للكاوتشوك الخام.

إن تركيب الكاوتشوك الذي هو عبارة عن تكرار منتظم للجذر CH وفق روابط أحادية وثنائية، حيث أن خواصه الفيزيائية الاستثنائية تجعله ذو أهمية عالية عند أشابته بمادة ما لما لها من تأثير فعال على تغيير الخواص الفيزيائية للمادة المشابة سواء بالزيادة او النقصان لنسبة الأشابه وتعود أهمية دراسة الكاوتشوك وإجراء عملية الأشابة عليه إلى الدور الكبير الذي يشغله في معظم الصناعات كمادة أساسية من مجموعة البوليميرات.



الصيغة التركيبية للكاوتشوك

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا البحث إلى دراسة تأثير المعالجات الحرارية على الكاوتشوك الخام من أجل الحصول على ميزات و خصائص جيدة كالمرونة والتنشيط . وتأتي أهمية هذا البحث من معرفة سبب تلف الكاوتشوك الخام والتي تعود لمجموعة من العوامل البيئية مثل ارتفاع درجة الحرارة، الرطوبة، الشوائب، .... مما يقودنا للتفكير بإدخال بعض العناصر إلى الكاوتشوك الخام للحصول على مواد بمواصفات جديدة وذات فعالية عالية.

طرائق البحث ومواده:

تم تحضير بعض مركبات الكاوتشوك الخام وذلك من عملية خلط / زنك، كبريت / باستخدام مطحنة ذات اسطوانتين (موديا) (XK–160) وفقا ل Astmad 3184 وتم ضغط العينات عند درجة حرارة 160 C درجة مئوية بزمن قدره (90 ساعة) تم الحصول عليه من مقياس الانسيابي القرصي المتأرجح (MDR 2000) وفقا ل Astmad 3184

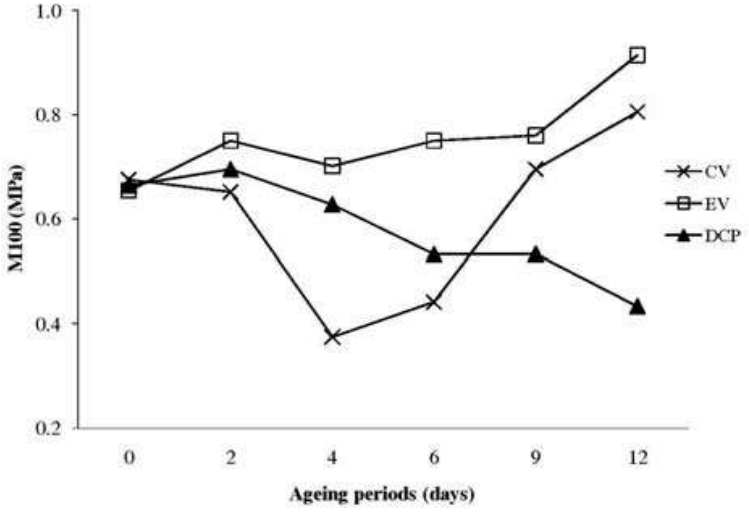
استخدمنا أنظمة المعالجة (DCP) ، (CV) . (EV) حيث أخذت العينات لمدة 2 ، 4 ، 6 ، 12 يوم عند درجة الحرارة 100 C ولأجراء اختبارات الشد تم قطع العينات الدمبل بسماكة 2mm من صفائح مضغوطة ومن ثم قياس خصائص الشد وفقا للمواصفة ASTMD 412 باستخدام جهاز الشد (T – 10) مع استخدام سرعة تقاطع mm 500 في الدقيقة . القياسات أجريت في جامعة *يريفان الرسمية (جمهورية أرمينيا) في 2019.

*Yerivan state university (republic of Armenia in 2019

النتائج والمناقشة:

يظهر الشكل (1) خصائص الشد لقياس سلوك التدهور (التغير السريع) حيث أظهرت جميع المركبات تشابها في قيم معامل الشد (M100) قبل التعتيق الحراري (ابقاء المركبات تحت درجة حرارة 100 لفترات زمنية مختلفة).

ان قيم الشد M100 الخاصة بالمواد المفلكنة المعالجة بنظام (CV) ابدت تناقصا بعد أربعة أيام من التعتيق الحراري وبدأت بالازدياد بعد ست أيام، على النقيض عمًا هو عليه في نظام (EV) فقد ظهرت قيم ال (M100) متزايدة مع زيادة أزمنة التعتيق الحراري وأخيرا بتطبيق النظام (DCP) فقد أظهرت المادة المفلكنة سلوكا معاكسا مع تناقص قيم معامل الشد مع زمن التعتيق الأطول، إن هذه التغيرات مرتبطة بشكل مباشر بالتغيرات في تركيب الارتباط المتشابك الأصلي مثل فصل السلسلة الرئيسية

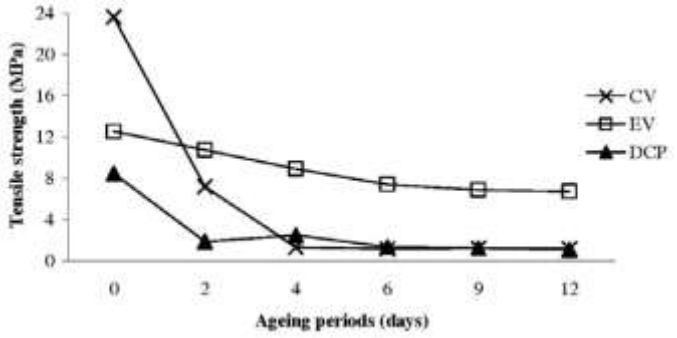


الشكل 1: قيم معامل الشد للمطاط الطبيعي المعالج باستخدام CV و EV و DCP قبل وبعد التعتيق لمدة 2 و 4 و 6 و 9 و 12 يومًا عند 100 درجة مئوية.

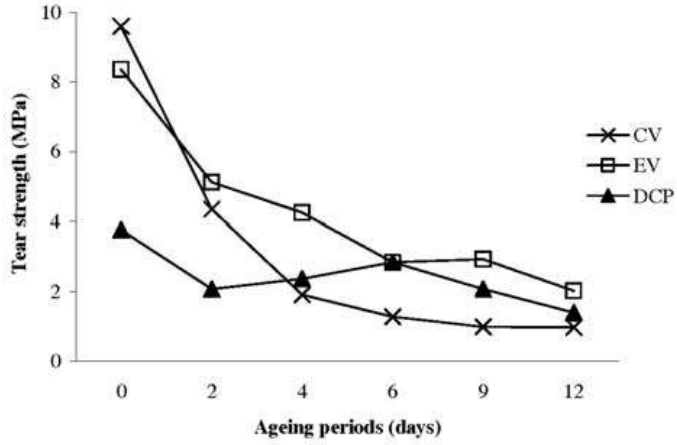
يوضح الشكلان (2) و (3) قيم قوة الشد والتمزق للكاوتشوك الخام بأنواع مختلفة من أنظمة المعالجة.

حيث نلاحظ بأن قيم الشد والتمزق في نظام (CV) أعلى منها في نظام (EV) و ال (DCP) قبل التعتيق الحراري.

كما يلاحظ ايضا ان قيم الشد في النظام (EV) يبقى تقريبا ثابتا بعد التعتيق الحراري في حين أظهرت قيم الشد تناقصا واضحا بعد التعتيق الحراري في نظامي (CV) و (DCP).



الشكل 2: قيم قوة الشد للمطاط الطبيعي المعالج بطرق CV و EV وDCP قبل وبعد التعتيق لمدة 2 و 4 و 6 و 9 و 12 يومًا عند 100 درجة مئوية



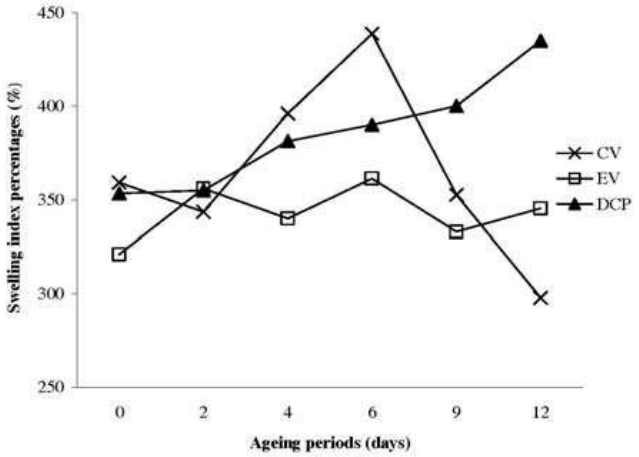
الشكل 3: قيم مقاومة التمزق للمطاط الطبيعي المعالج باستخدام CV و EV و DCP قبل وبعد التعتيق لمدة 2 و 4 و 6 و 9 و 12 يومًا عند 100 درجة مئوية.

يلاحظ من الشكل (3) ان قيم مقاومة التمزق في نظام (DCP) بدأت بالتزايد بعد اليوم الثاني للتعتيق في حين أن قيم هذه المقاومة استمرت بالتناقص بع التعتيق في نظامي (CV) و (EV).

إن الارتباطات المتقاطعة الضعيفة، وخاصة الروابط المتقاطعة المتعددة الكبريتيد يمكنها إن تنزلق عن بعضها البعض مما يسمح بالاسترخاء عند تركيزات عالية من الاجهادات مما يؤدي الى خصائص شد وتمزق عالية مقارنة بروابط أحادي الكبريتيد وثنائي الكبريتيد وترابط C – C لقد انخفضت قوتي الشد والتمزق بالنسبة للكاوتشوك الخام المفلكن والمعالج بنظام (CV) مع نسبة عالية من روابط متعددة الكبريتيد مع قوة ترابط منخفضة على النقيض من ذلك فان الروابط أحادية الكبريتيد قوية نسبيا ولذلك فان نظام (CV) يظهر مقاومة حرارية للتعتيق اضعف من نظام (EV) حيث إن روابط أحادي الكبريتيد وثنائي الكبريتيد وروابط C – C لديها ثبات حراري اعلي من الروابط المتقاطعة متعددة الكبريتيد.

لقد أظهرت مفلكنات نظام (EV) مقاومة أفضل للتعتيق الحراري من مفلكنات النظام (DCP) .

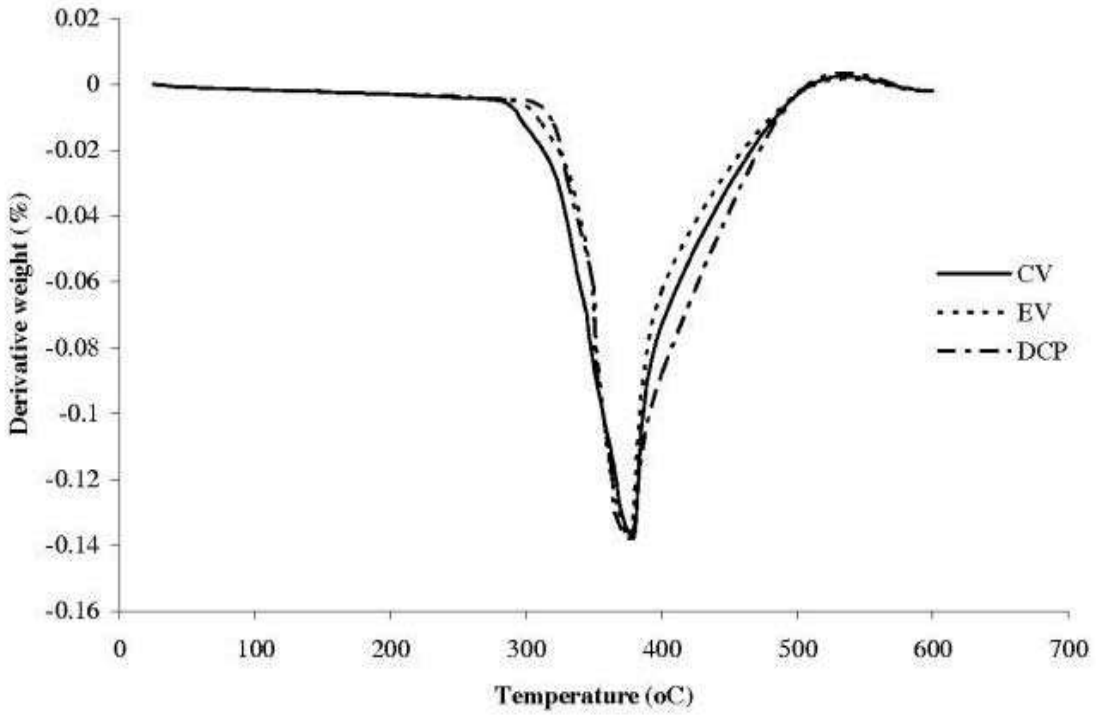
اما سلوك التفسخ في النظام (DCP) أظهرت تزايدا واظحا مع زمن التعتيق.



الشكل 4: مؤشر النسب المئوية لانتفاخ (التفسخ) المطاط الطبيعي المعالج باستخدام أنظمة المعالجة CV و EV و DCP قبل وبعد التعتيق الحراري لمدة 2 و 4 و 6 و 9 و 12 يومًا عند 100 درجة مئوية.

أن نتائج قياسات مؤشر التفسخ الموضحة بالشكل (4) أظهرت إن نظام (CV) للفلكنة يسلك طرقاً غير منتظمة في حين ان سلوك التفسخ للنظام (EV) للمادة المفلكنة لم يتغير بشكل ملحوظ مع فترة التعتيق الأطول.

حيث إن النسب المئوية للتورم ترتبط بكثافة الارتباطات المتشابكة للدائن، فعندما يتعرض الكاوتشوك الخام لدرجات حرارة عالية لفترة أطول فان جزيئات الأكسجين الموجودة في الهواء سوف تنتشر ضمن السطح. يوضح الشكل (5) منحنيات فقدان الكتلة (TGA) لعينات من الكاوتشوك الخام المعالج بأنظمة المعالجة CVوEV و DCP على الترتيب.



الشكل 5: (أ) منحنيات التحليل الحراري الوزني (TGA) و (ب) منحنيات DTG للمطاط الطبيعي المعالج باستخدام أنظمة المعالجة CV و EV و DCP على الترتيب.

ان درجة حرارة التحلل الأولية للمادة المفلكنة والمعالجة ب (DCP) تكون اعلى من تلك الموجودة في نظام المعالجة بالكبريت المتسارع بسبب ثبات روابط C – C ، كما إن الحد الأقصى لدرجة حرارة التحلل لجميع المركبات متشابهة وذلك لاحتوائها على نفس النوع من الكاوتشوك الصناعي.

بناء على دراسة (TGA) توصلنا إلى النتيجة المهمة التالية:

أن استخدام نظام المعالجة (DCP) أدى إلى استقرار حراري أعلى مما هو عليه من اجل مفلكنات نظام المعالجة بالكبريت المتسارع.

References:

[1]: Surya I et al 2017 IOP Conf. Ser., Mater. Sci. Eng 223 012012.
[2]: Surya I et al 2015 Polym Test 42 208-14.
[3]: Surya I et al 2014 Polym Test 40 24-32.
[4]: Fei Z, Long C, Qingyan P and Shugao Z 2012 Influence of carbon black on crosslink density of natural rubber J. Macro. Sci. Part B: Physics **51**(6) 1208-17
[5]: S. Qian, J. Huang, W. Guo and C. Wu, J. Macromol. Sci. B: Phys., 46, 453 (2007).
[6]: Wang M J 2006 Int. Rubber Conf. (Lyon France) pp 16-8
[7]: S.S. Choi, J. Appl. Polym. Sci., 93, 1001 (2004).
[8]: A. A. Martorecian, B. H. Argabekian, P. A. Grigorian, "Science Magazine" Yerivan's university, 2, 60-63, 2003.
[9] C. K. Subramanian, A. B. Kaiser, P. W. Gilberd, and B. Wessling, Synth. Met,69. 197-200 (1995).
[10] C. K. Subramanian, A. B. Kaiser, P. W. Gilberd, and B. Wessling, J. Polym. Sci,. 1331, 1425 – 1430 (1993).
[11] "Organic semiconductors", N. V. Tobcheva, Moscow, 1963.
[12] C. D. Levina, K. P. Loban0va, and N. A. Plate, Dokl .. ANSSSR, 141 c. 660, 1961.
[13] C. D. Levina, K. P. Loban0va, and N. A. Plate, Dokl ..ANSSSR, 132, c.1140, 1960.
[14]: A. A. Tagor, physic – chemistry Polymers, Moscow, 1978.