

تأثير أشعة غاما في الخواص الفيزيوميكانيكية لمطاط النتريل بوتاديين المدعم بالكربون الأسود

محمد علي سلامة *

زكي عجي **

احمد مخلوف ***

(تاريخ الإيداع ٤ / ٢ / ٢٠٢٠ . قُبل للنشر ٢٣ / ٦ / ٢٠٢٠)

ملخص

درس في هذا البحث تأثير الجرعة الإشعاعية، وإضافة الكربون الأسود (N330)، كمادة مالئة وداعمة في خواص المطاط النتريل (NBR)، عن طريق تحضير متراكبات من مطاط النتريل تحتوي نسب مختلفة من الكربون الأسود، ومن ثم إجراء الفلكنة الإشعاعية بتعريضها لجرعات مختلفة من أشعة غاما تصل إلى (300 K Gy)، ودرست الخواص الميكانيكية وخواص مقاومة المتراكبات المحضرة لزيت الهيدروليك والمحرك ومذيب التولوين. وقد أظهرت النتائج ازدياد مقاومة الشد مع زيادة الجرعة الإشعاعية ومن ثم تستقر أو تأخذ بالانخفاض مع الزيادة المستمرة في قيمة الجرعة الإشعاعية، كما بينت النتائج زيادة مقاومة الشد مع زيادة نسبة الكربون الأسود، وانخفاض في الاستطالة عند القطع، بينما لوحظ تحسن في قساوة المتراكبات المحضرة مع زيادة قيمة الجرعة الإشعاعية ومع زيادة نسبة الكربون الأسود. أظهرت نتائج الدراسة أيضاً انخفاض نسبة انتاج المتراكبات المحضرة في زيت الهيدروليك والمحرك ومذيب التولوين مع زيادة الجرعة الإشعاعية، وكذلك مع زيادة التحميل بالكربون الأسود.

الكلمات المفتاحية: مطاط النتريل - أشعة غاما- الفلكنة الإشعاعية -الكربون الأسود- الإنتاجية- القساوة -التشابك.

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

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

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

The effect of gamma radiation on the physics-mechanical properties of nitrile Butadiene rubber Reinforced with black carbon

*Mohamad Ali Salameh

**Zaki Ajji

***Ahmad Makhlof

(Received 4 / 2 / 2020 . Accepted 23 / 6 / 2020)

Abstract

This study investigated the effect of the radiation dose and the addition of carbon black N330, as a filler and supportive in the properties of the nitrile Butadiene rubber (NBR) , by preparing composites of nitrile rubber containing different percentages of carbon black N330, and then conducting Radiation vulcanization by exposing it to different doses of gamma rays up to (300KGy), And studied the mechanical properties and resistance properties of the composites prepared for different oils and solvents.

The results showed increase in tensile strength with increase in the radiation dose, and then stabilized or decreased with the continuous increase in the value of the radiation dose due to controlling the reactions of the disintegration of chains at irradiating in high doses, it also showed an improvement in tensile strength with an increase in the percentage of black carbon loading. While it was observed that the behavior elongation at break is contrary to tensile strength behavior. an improvement was also shown in the hardness of the prepared compositions with an increase in the radiation dose value and with increase in the percentages of carbon black loading.

The results of this study also showed a decrease in the percentage of the swelling of prepared composites in hydraulic oil, motor oil and toluene solvent with an increase in the radiation dose, and also with an increase in black carbon loading, where the formed polymeric network impedes the influence and spread of oils and solvents within the structure of composites.

Key Words: Rubber nitrile - Gamma radiation - Radiation vulcanization - Carbon black - Swelling -Hardness -crosslinking.

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

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

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

مقدمة:

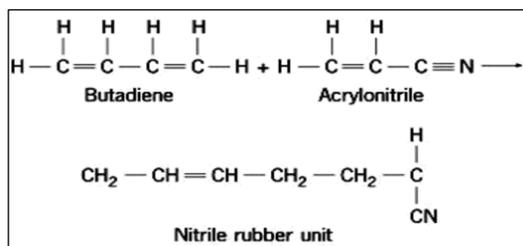
أصبح التطور العلمي والتكنولوجي من الظواهر البارزة التي تغطي على الصناعة في الدول المتقدمة، إذ نلاحظ التسابق الواضح بين المنشآت الصناعية لاستخدام أحدث الأساليب التكنولوجية في الإنتاج من أجل تخفيض التكاليف والحصول على منتجات عالية الجودة وبالتالي تحقيق أعظم الأرباح.

يجري حالياً استخدام الأشعة المؤينة في تحسين خواص المواد البوليميرية من خلال تفاعلات التشابك العرضي بين جزيئات السلاسل البوليميرية، حيث تؤدي الأشعة المؤينة إلى إحداث تغيرات كبيرة في خواص البوليميرات نتيجة لحدوث مجموعة من التفاعلات الفيزيائية والكيميائية في المادة المشععة [1]، فقد كان التشعيع في البدء مقتصرًا على عدد قليل من المنتجات، وأصبح الآن يشغل حيزاً واسعاً من التطبيقات حيث تطورت نوعية المنتجات الصناعية التي تم تشعيها كمانعات التسرب ووصلات الإحكام والخراطيم والصمامات وخزانات الوقود المستخدمة في أجهزة النقل، والمطاط الخاص بالإطارات والكابلات القابلة للانكماش، بحيث تم ملاحظة تأثير التعديلات البنيوية في الخواص الفيزيائية والميكانيكية لهذه المنتجات، كالمقاومة الميكانيكية العالية، والثبات الحراري المرتفع [2]، بحيث تحافظ هذه المنتجات على أبعادها وشكلها وخواصها في ظروف الاستثمار المغايرة للظروف العادية، وهي من التقنيات البسيطة نظراً لسهولة التحكم بها وضبط بارومتريتها كعمق المعالجة وقيمة الجرعة الإشعاعية، كما أن التفاعلات التي تجري في المواد البوليميرية نتيجة لتأثيرها تتم عند درجة حرارة الغرفة بحيث يمكن استخدام المنتج مباشرة بعد انتهاء عملية المعالجة [3]، وهي ذات دقة عالية وزمن قصير [4]، وتستلزم طاقة أقل بكثير من المعالجات التقليدية عندما تحدث التأثير نفسه في المادة البوليميرية [5].

ومن محاسن الفلكنة الإشعاعية مقارنة بالفلكنة التقليدية هو سهولة التحكم بكثافة تشابك المطاط، كما أن تشابك سلاسل المطاط يحدث في حالته الصلبة، ولا يتطلب إجرائها أية إضافات كيميائية [6]، إذ لا يوجد حاجة لإضافة محفزات (Catalysts) أو مسرعات (Accelerators)، أو أية مواد إضافية أخرى، وهناك إمكانية تحقيق تشابك بنية البوليميرات المشبعة، كما أن هذه الطريقة أرخص وأبسط وأكثر نظافة، ولا تؤدي لتوليد أية منتجات سامة [7].

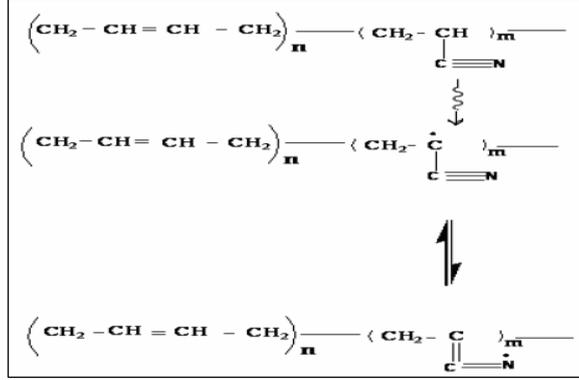
وتتعلق طبيعة العمليات الجارية تحت تأثير الإشعاع بنوع البوليمر والطبيعة الفيزيائية له والتركيب الكيميائي للجزيئات بداخله، ونوع الإضافات الموجودة في النظام المشع وكميتها وظروف عملية التشعيع وطبيعة الإشعاع المؤين [8-9].

ويُعدُّ مطاط النتريل (NBR) بوليميراً مشتركاً من البوتاديين والأكريلونتريل كما في الشكل (1)، ويعتبر أساس في صناعة الكثير من المنتجات المطاطية التي تدخل في وسائل النقل مثل مانعات التسرب، والحلقات (O-rings)، حيث يستخدم الجزء الرئيسي من إنتاج مطاط النتريل (NBR) في الآلات وصناعة السيارات نظراً لمقاومته العالية للمشتقات النفطية [10] ومقاومته العالية للإنتباخ في وسط من الهيدروكربونات الأليفاتية، في مجال واسع من درجات الحرارة [11].



الشكل (1) الوحدة البنوية المتكررة في مطاط النتريل

ومن خلال اختيار المطاط (NBR) بمحتوى مناسب من الأكريلونتريل (ACN) يمكن استخدامه في طيف واسع من التطبيقات التي تتطلب مقاومة مرتفعة للمشتقات النفطية والزيوت والمذيبات والمواد الكيميائية [12]، فكلما ازداد المحتوى من (ACN) أدى ذلك إلى ازدياد قساوته ومقاومته للزيوت والمشتقات النفطية ومقاومته للاهتراء، وأدى لانخفاض مرونة المنتج في درجات الحرارة المنخفضة نظراً لزيادة درجة حرارة انتقاله الزجاجية (Tg) [13]، ويؤدي تشعيع المطاط (NBR) إلى تشكيل جذور حرة عملاقة (Macro Radicals) كما هو موضح بالشكل (2).



الشكل (2) تشكل جذور حرة عملاقة نتيجة الفلكنة الإشعاعية للمطاط (NBR)

ويسمح استقرار تذبذب مجموعة النتريل بتشكيل جزئي للجذور الحرة العملاقة، كما يمكن لهذه المجموعة نفسها أن تشارك في عملية التشابك، وبالتالي يتم الحصول على مطاط مفلكن بدرجة تشابك عالية [14]. ويمتلك المطاط غير المعدل بمواد تقوية عدد محدود جداً من التطبيقات، لذلك تعد المواد المألوفة المقوية من الإضافات الرئيسية المستخدمة في الخلطة المطاطية والتي تؤثر بشكل ملحوظ في الخواص الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية للمطاط المفلكن (المعالج) [15]، وهناك مواد تقوية مختلفة تضاف إلى المطاط بهدف تحسين الخواص المختلفة، وتخفيض الكلفة، ويعد الكربون الأسود من أقدم وأهم المواد المضافة للمطاط، لكونه عامل تقوية جيد ومناسب، يساعد في تحسين الخواص الفيزيائية والميكانيكية لمركب المطاط الداخل في الصناعات المطاطية [16].

هدف البحث (Aims of research):

يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير أشعة غاما عند جرعات مختلفة في خواص مطاط النتريل المدعم بنسب مختلفة من الكربون الأسود، وتحديد الجرعة الإشعاعية المثلى من أجل الحصول على خواص ميكانيكية وفيزيائية جيدة وتحديد السلوك الميكانيكي للمادة عند إضافة تراكيز مختلفة من الكربون الأسود.

مواد وطرائق البحث:

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

1- مواد البحث (Materials):

1- مطاط الأكريلونتريل بوتاديين (NBR):

مطاط كوري المنشأ NBR-6250 صنع شركة (LG)، يحوي (33.9 %) أكريلونتريل، كثافته النوعية 0.99 [g/cm³])، المواد المتطايرة (0.2 %)، نسبة الرماد (Max 0.5%).

٢- الكربون الأسود (Carbon Black N330):

هاباب فحم فرني ثابت ضد عمليات الحت والاهترأء (High Abrasion Furnace)، أوكرائي المنشأ صنع شركة (Jsc Stakhanov Carbon Black Chemical Plant)، نسبة الرماد (Max 0.5%)، النقاوة (99%)، مساحة سطح الادمصاص وفق BET (CTAB absorp :82+5 m²/kg)، الكثافة النوعية (375+20) kg/m³.

٣- أكسيد الزنك (Zinc Oxide):

سعودي المنشأ صنع شركة (Intermediate Chemicals)، مسحوق أبيض اللون، درجة النقاء (99.9%)، الكثافة الظاهرية (1.5 – 1.8 g/cm³)، نسبة الكادميوم (Max 0.0005%).

٤- 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).

٥- مضاد الأكسدة (Antioxidants):

استخدم في البحث مضاد الأكسدة (IPPD) 4010NA، بريطاني المنشأ صنع شركة (Castle Chemicals)، الاسم الكيميائي له [N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine]، ذو مظهر حبيبي بني داكن، نسبة الرماد Max (≤ 0.2%)، درجة النقاء [≥ 0.97 (GC)].

٦- الملدن (Plasticizer):

زيت ثنائي أوكثيل فتالات (Diocetyl Phthalate) المعروف (DOP)، سائل شفاف اللون، صيني المنشأ صنع شركة (Zhengzhou San Techchem)، صيغته الكيميائية (C₂₄H₃₈O₄)، كثافته عند الدرجة (20 °C): (0.988g/cm³)، النقاوة (Min 99.5%)، نقطة الوميض (Min 196 °C).

٧- زيت الهيدروليك (68) NO:

روسي المنشأ، صنع شركة (Gazpromneft Hydraulic)، الكثافة عند الدرجة (15°C): (889 kg/m³)، دليل اللزوجة (K. Viscosity) عند الدرجة (40°C): (68 mm²/s)، درجة السيولة (Pour Point): (-22 °C)، قرينة اللزوجة 93، نقطة الوميض (Flash Point): (238 °C).

٨- مواصفات زيت المحرك (20/50) NO:

روسي المنشأ، صنع شركة (Gazpromneft Hydraulic)، الكثافة عند الدرجة (20°C): (896 kg/m³)، دليل اللزوجة (K. Viscosity) عند الدرجة (100°C): (18.5 mm²/s)، درجة السيولة (Pour Point): (- °C)، 13، نقطة الوميض (Flash Point): (243 °C).

٩- التولوين (Toluene):

صيني المنشأ، صنع شركة (UIV CHEM)، سائل شفاف عديم اللون، النقاوة (98%)، نقطة الغليان (111 °C)، الكثافة: (0.866 g/cm³)، نقطة الوميض (4.44 °C).

٢ طرائق البحث (Methods):

١- تجهيز العينات (Sample Preparation):

جرى تحضير المتراكبات في خلاط داخلي عند الدرجة (75 °C) وبسرعة دوران 60 دورة في الدقيقة، واستمرت دورة الخلط الكلي (10 min) حتى التجانس، ثم جرى سحب المتراكبات باستخدام آلة خلط المطاط المخبرية سعة (1kg) جرى تصميمه وإعداده من قبل الباحث كما في الشكل (3)، وجرى عملية العجن وفق المواصفة القياسية العالمية (ASTM-D3182) والتي تتضمن درجة حرارة العمل وتسلسل إضافة المواد إلى الآلة والفترة الزمنية اللازمة للتجانس، وبعد الحصول على متراكبات مطاطية متجانسة الثخانة والتي تحوي نسباً مختلفة من الكربون الأسود (phr) (0 to 80)، كما هو موضح بالجدول (1)، يتم إنضاج المتراكبات 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).

الجدول (1) نسب تركيب التوليفات المطاطية

Function	Ingredients	Concentration (phr*)									
Rubber matrix	NBR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Processing aid	Stearic Acid	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Activator	Zinc Oxide	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Antioxidant	IPPD (4010 NA)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Plasticizers	DOP Oil	3	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.



الشكل (3) آلة خلط المطاط المخبرية

٢- تشعيع العينات (Irradiation of samples):

جرى تشعيع المتراكبات المطاطية المحضرة في الهواء عند درجة حرارة الغرفة، عند جرعات مختلفة من أشعة غاما (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.

٣- إجراء التجارب والاختبارات:

٣-١ اختبار الشد (Tensile Test):

جرى قياس خصائص الشد (قوة الشد، الاستطالة عند القطع) للمتراكبات المعدة وفقاً لنموذج دامبل، حيثُ قطع خمس عينات لكل اختبار شد كما في الشكل (4)، وتم اختبارها باستخدام جهاز صنع شركة (INSTRON) موديل (1011) كما في الشكل (5) في درجة حرارة الغرفة، وسرعة الشد (500 mm/min)، وذلك طبقاً للمواصفة القياسية (ISO-37).



الشكل (5) جهاز اختبار الشد (instron1011)



الشكل (4) عينات اختبار قوة الشد

٣-٢ اختبار القساوة (Hardness Test):

جرى هذا الاختبار وفقاً للمواصفة (DIN-53505) عند درجة حرارة الغرفة، وذلك باستعمال جهاز (Digital Shore Hardness Tester) صنع الشركة (Zwick) الألمانية كما في الشكل (6)، ونموذج الاختبار عينة أبعادها (40×40×6 mm).



الشكل (6) جهاز اختبار القساوة

٣-٣ اختبار الإنتباجية (Swelling Test):

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

$$\text{Swelling percentage} = [(W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) / W_{\text{dry}}] \times 100\%$$

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

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

٣-٤ اختبار الجل (الجزء غير الذائب) (Gel Fraction Test):

وهو مقياس لكمية المطاط غير الذائب الموجود في المذيب أو السائل المختار بعد إزالته منه بتجفيفه في الفرن عند درجة حرارة (65 °C) كما في الشكل (7)، ويتم حساب الجزء غير الذائب على أنه نسبة وزن العينة بعد تجفيفها إلى وزنها قبل الغمر في المذيب:

$$\text{gel content} = (\text{Wet weight} / \text{Dry weight}) \times 100\%$$



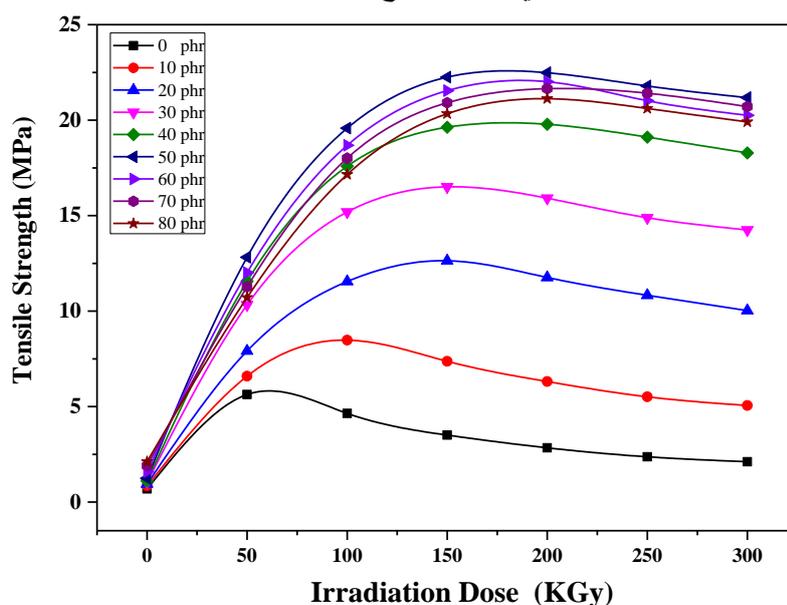
الشكل (7) فرن تجفيف العينات

النتائج والمناقشة (Results and Discussion):**1- الخواص الميكانيكية (Mechanical properties):****٤-١-١ نتائج اختبار الشد (Tensile Strength):**

يبين الشكل (٨) قيم مقاومة الشد (TS) للمتراكبات المطاطية المحملة بنسب مختلفة من الكربون الأسود كتابع للجرعة الإشعاعية، حيث تزداد مقاومة الشد للمتراكبات مع زيادة الجرعة الإشعاعية، ويعود ذلك إلى زيادة تشابك السلاسل الجزيئية، حتى تصل إلى قيمة قصوى ثم تأخذ بالانخفاض بسبب حصول تفكك السلاسل الجزيئية لمطاط النتريل (NBR)، إذ تتأثر الخواص الميكانيكية للمتراكبات المعرضة للإشعاع بشكل واضح وذلك تبعاً لتشابك السلاسل أو تفككها وهذا متوافق مع نتائج الباحث (Shaltout) [17]، حيث تتعلق مقاومة الشد بكل من كثافة التشابك (CD) وقدرة السلاسل على تبديد الطاقة (DE) والنقص الجزيئي (MI) وطول سلسلة البوليمير وفقاً للباحث (Majumder) [18].

ويلاحظ من الشكل أن مقاومة الشد في العينات غير المحملة بالكربون الأسود تصل إلى أعظم قيمة لها عند الجرعة (50 KGy) ثم تنخفض، وعند التحميل بنسبة أعلى بالكربون الأسود (10 phr) تزداد مقاومة الشد مع زيادة الجرعة الإشعاعية، حيث تصل إلى أعظم قيمة لها عند الجرعة (100 KGy) ثم تنخفض بعد ذلك، وعند التحميل بنسب أعلى من الكربون الأسود فوق (10 phr) تزداد قيم Ts مع زيادة الجرعة الإشعاعية، حيث تصل إلى أعظم قيمة لها عند الجرعة (150 KGy) ثم تنخفض ويرجع ذلك إلى ازدياد تفاعلات التشابكات العرضية بين السلاسل الجزيئية، والتفاعلات والارتباطات المتبادلة بين مطاط النتريل والكربون الأسود مع ازدياد قيمة الجرعة الإشعاعية، بينما يرجع الانخفاض التدريجي بعد الوصول إلى أعظم قيمة لمقاومة شد إلى تفاعلات تفكك سلاسل الجزيئات العملاقة للمطاط وأكسدتها، والتي تزداد عند الجرعات الإشعاعية العالية.

كما يلاحظ أن مقاومة الشد للمتراكبات تزداد مع زيادة نسبة الكربون الأسود عند جميع الجرعات الإشعاعية، وهذا يشير إلى أن درجة التقوية في المطاط تزداد بزيادة الارتباط والتأثير المتبادل بين دقائق الكربون والمطاط، حيث يتشكل ترابط فيزيائي قوي بين سلاسل المطاط ودقائق مادة التقوية مما يشير إلى قدرة الكربون على تحقيق تصلب أعلى للبنية وذلك وفقاً للباحث (SAU) [19]، ويلاحظ أن درجة التقوية في المطاط تزداد مع زيادة قيمة الجرعة، ومن ثم تنخفض أو تستقر تقريباً مع الزيادة المستمرة في قيمة الجرعة الإشعاعية إلى (300 KGy) نتيجة لزيادة عدد تفاعلات التفكك التي تصيب السلاسل البوليميرية عند التشعيع بجرعات عالية.

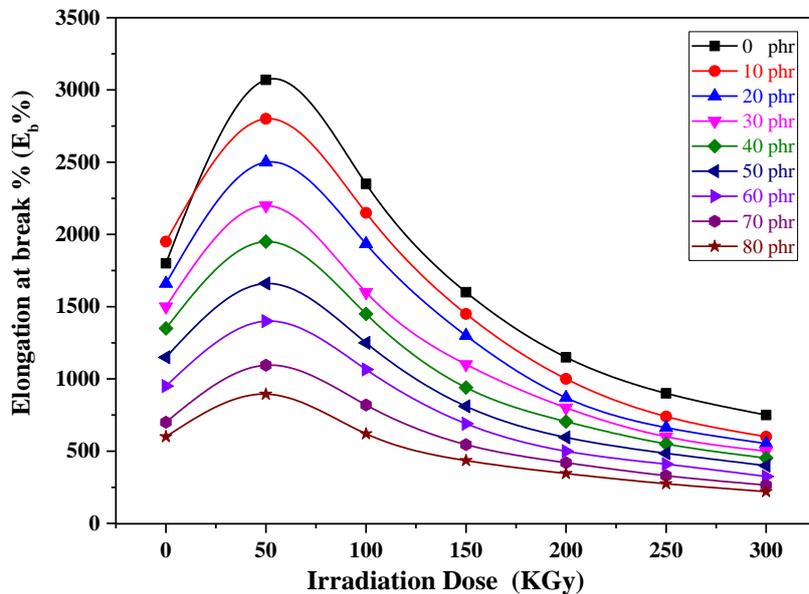


الشكل (٨) مقاومة الشد للمطاط (NBR) المحمل بنسب مختلفة من الكربون الأسود عند جرعات إشعاعية مختلفة كما يؤدي إدخال الكربون الأسود إلى (NBR) إلى تفاعلات وتأثيرات متبادلة تنطلق من السطح البيني أو سطح التماس بين الكربون الأسود والمطاط (NBR) [20]، حيث تؤثر دقائق الكربون المنتشرة ضمن بنية المطاط في خواص المطاط كثباته الحراري ومقاومته الميكانيكية، وهذا ما يتوافق مع ما توصل له الباحث (Jovanović) [21]، والذي بين أن الروابط الفيزيائية والكيميائية بين سطح الكربون وسلاسل المطاط الجزيئية هي التي تُكسب المطاط تأثير التقوية، وتعتمد درجة الارتباط والتفاعل المتبادل بينهما على كل من حجم الدقائق المستخدمة ودرجة التجمع (degree of aggregation) وذلك وفق ما أشار إليه الباحث (Asaad) [22].

٤-١-٢ الاستطالة عند الانقطاع (Elongation at break %):

يبين الشكل (9) العلاقة بين الاستطالة عند الانقطاع لعينات المطاط المحملة بنسب مختلفة من الكربون الأسود والجرعة الإشعاعية، حيث يبين الشكل أن الاستطالة عند القطع E_b تزداد في البداية مع زيادة الجرعة الإشعاعية حتى (50 KGy) لعينات المطاط المحملة وغير المحملة بالكربون الأسود، ويرجع ذلك إلى الانخفاض في كثافة التشابك عند الجرعات الإشعاعية المنخفضة، وبالتالي فإن الفروع الجانبية للسلاسل المطاطية وكذلك الجزيئات العملاقة غير المترابطة والمتداخلة مع بعضها بشكل كبير يمكن أن تستطيل جزئياً وهذا يتفق مع ما توصل إليه الباحث (Hassan) [23].

وبزيادة الجرعة الإشعاعية فوق (50 KGy) فإن الاستطالة عند القطع لعينات المطاط المحملة وغير المحملة بالكربون الأسود تتناقص، ويرجع ذلك للروابط والتشابكات المستعرضة المتعرضة إشعاعياً (بأشعة غاما)، كما تتناقص الاستطالة عند القطع مع زيادة التحميل بالكربون الأسود، وذلك نتيجة التأثير المصلب والمقوي للكربون الأسود والذي يحدثه في النسيج المطاطي، كما أن زيادة التحميل بالكربون الأسود تؤدي لتقييد حرية حركة سلاسل المطاط وفقاً للباحث (BART) [24]، نتيجة لتشكّل عدد أكبر من الروابط الفيزيائية بين دقائق الكربون وسلاسل المطاط. كما أنه ومع زيادة الجرعة الإشعاعية يتشكل عدد أكبر من الجذور الحرة، ويؤدي إعادة اتحادها إلى توليد روابط كيميائية قوية حيث تمنع البنية المتشابكة انزلاق السلاسل الجزيئية في المنطقة غير المتبلورة، وبالتالي فإن الاستطالة عند القطع تتناقص عن طريق تشابك السلاسل الجزيئية وهذا يتفق مع ما توصل إليه الباحث (Makuuchi) [25]، فعند الجرعات العالية تصبح كثافة التشابك مرتفعة، وتكون الشبكة كثيفة للغاية، بحيث يكون هناك تبيد قليل للطاقة في النسيج المطاطي، ويتم استخدام الطاقة الزائدة في كسر روابط السلسلة، وعند كثافة التشابك المرتفعة، تصبح سلاسل الجزيئات غير متحركة، ويصبح النظام أكثر صلابة وتقل المرونة.

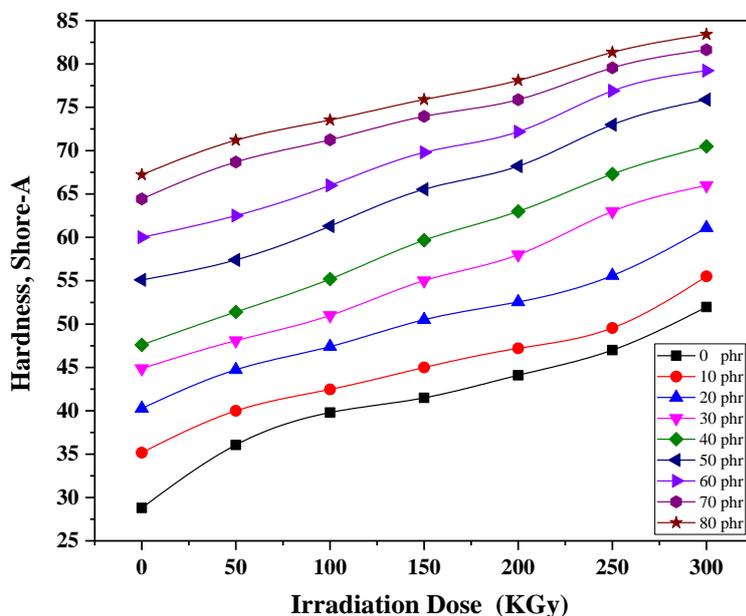


الشكل (9) الاستطالة عند القطع للمطاط (NBR) المحمل بنسب مختلفة من الكربون الأسود عند جرعات إشعاعية مختلفة

نتائج اختبار القساوة (Hardness Test):

يبين الشكل (10) قيم القساوة لعينات المطاط المحملة بنسب مختلفة من الكربون الأسود عند جرعات مختلفة من أشعة غاما، ويلاحظ من خلال الشكل ازدياد قساوة العينات مع زيادة الجرعة الإشعاعية، حيث يؤدي امتصاص

الطاقة التي تحملها الأشعة المؤينة إلى توليد عدد كبير من الجذور الحرة على سلاسل المطاط والتي ترتبط بدورها لتشكيل روابط (C-C)، مما يؤدي إلى زيادة الوزن الجزيئي الوسطي وفقاً للباحث (Bandzierz) [26]، وبالتالي يؤدي إلى زيادة في القساوة، كما أن التحميل بالكربون الأسود سوف يزيد من قساوة المتراكبات وذلك بسبب زيادة الترابط الفيزيائي وقوة التماسك للكربون الأسود مع المطاط [21].



الشكل (10) قساوة المطاط (NBR) المحمل بنسب مختلفة من الكربون الأسود عند جرعات إشعاعية مختلفة

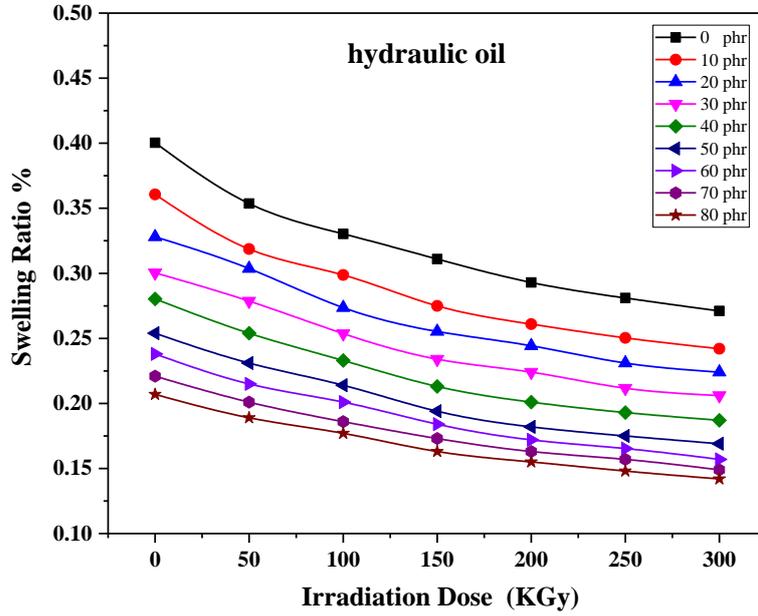
2- نتائج اختبار الإنتجابية (Swelling Test):

درست انتجابية المتراكبات المطاطية المصنعة من المطاط (NBR) المفلكنة باستخدام جرعات إشعاعية مختلفة، والمحملة بنسب إضافة مختلفة من الكربون الأسود تتزايد حتى (80 phr) في زيتين شائعين يستخدمان على نطاق واسع في وسائل النقل والرفع هما زيت الهيدروليك وزيت المحرك، جرى قياس مقدار الإنتجابية 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.

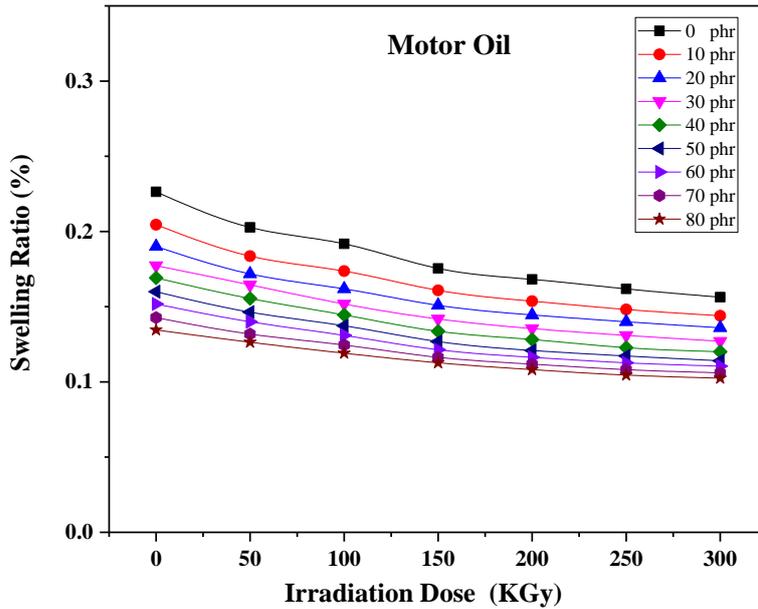
سُجّلت النتائج في الشكل (11) والشكل (12)، وبدراسة الأشكال نلاحظ تناقص قيم الإنتجابية مع زيادة الجرعة الإشعاعية ويعود هذا الانخفاض بشكل رئيسي إلى الفلكنة المستحثة بالإشعاع لسلاسل المطاط NBR، حيث تزداد كثافة التشابك للسلاسل الجزيئية للمطاط وتشكل شبكة ثلاثية الأبعاد تعيق تغلغل الزيت وانتشاره ضمن بنية المطاط، وبالتالي تخفض من امتصاص جزيئات الزيوت وهذا يتفق مع ما توصل إليه الباحث (Mohamed) [27].

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 [28]. كما تميل دقائق الكربون الأسود لتشكيل تجمعات (aggregates) تمنع المذيب من النفوذ ضمن النسيج المطاطي، وتسهم زيادة عدد الروابط الفيزيائية والكيميائية الناشئة بين الكربون الأسود والجزيئات المطاطية العملاقة (macromolecules) بشكل كبير في تخفيض درجة الانتباج [29]، فالمادة المألثة عبارة عن مواد صادة للمذيبات العضوية (أي لا تتشرب)، وبالتالي وجودها ضمن بنية المطاط سيعمل على خفض امتصاص المذيب من قبل المطاط، إضافة إلى ذلك يساهم التحميل بالكربون الأسود

في عملية تشبيك بنية المطاط وبالتالي تكون البنية أكثر تماسكيه، مما يؤدي إلى منع جزيئات المذيب أو الزيت من الدخول، مما يسهم في خفض نسبة الانتاج [30].



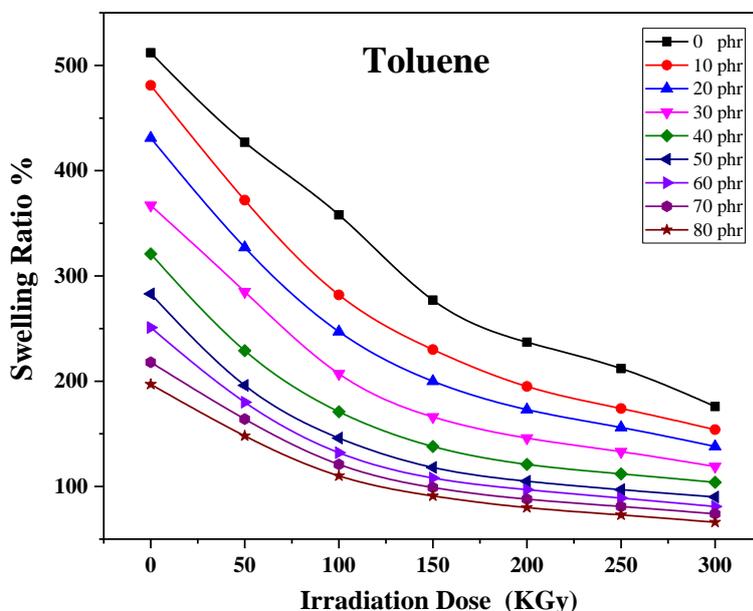
الشكل (11) انتاجية متراكبات مطاط (NBR) عند جرعات إشعاعية مختلفة في زيت الهيدروليك عند الدرجة 25 °C ولمدة ٣٠ يوم



الشكل (12) انتاجية متراكبات مطاط (NBR) عند جرعات إشعاعية مختلفة في زيت المحرك عند الدرجة 25 °C ولمدة ٣٠ يوم

كما بينت نتائج الدراسة حصول انتاج بسيط لمطاط النتريل (NBR) في زيت المحرك بالرغم من غمره (30) يوم متواصل في زيت المحرك، 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≡N) القطبية ونتيجة لذلك فإن المطاط NBR قطبي [31] وبالتالي فهو مقاوم للزيوت والمذيبات اللاقطبية مثل زيتي الهيدروليك والمحرك. وذلك بناء على القاعدة (المثل يحل المثل) (Like dissolves like) أي المذيب أو الزيت القطبي يحل البوليمير أو المطاط القطبي. ومن المعروف أن المطاط النتريلي مقاوم للزيوت غير القطبية [32].

وفي سلوك معاكس لسلوك الانتباج في زيتي الهيدروليك والمحرك يتبين من خلال الشكل (13) ارتفاع قيم انتباج المطاط النتريلي في مذيب التولوين نظراً لاحتوائه على مجموعات الميثيل، وكذلك انخفاض حجم جزيئات التولوين مقارنة بجزيئات زيتي الهيدروليك والمحرك وهو ما يسهل تغلغله وانتشاره ضمن البنية الجزيئية المطاطية. كما يتبين من خلال الشكل انخفاض نسبة الانتباج مع زيادة الجرعة الإشعاعية، وكذلك مع زيادة التحميل بالكربون الأسود.



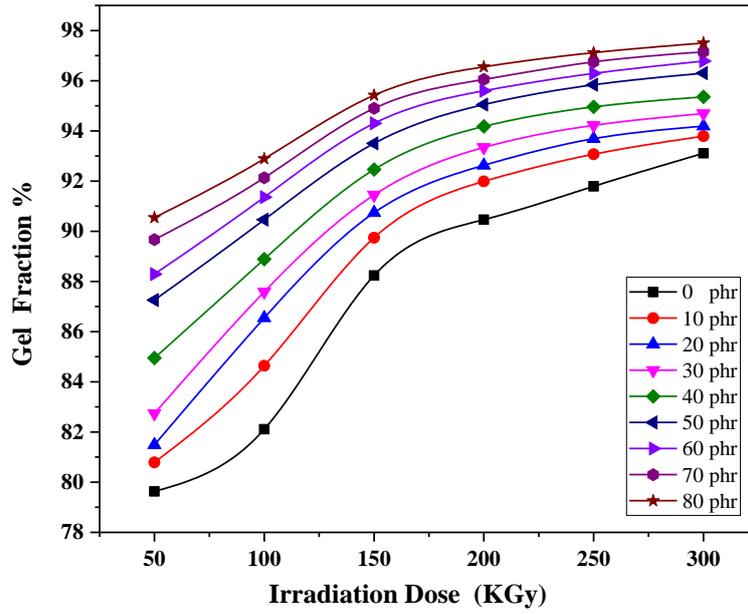
الشكل (13) انتباجية متراكبات مطاط (NBR) عند جرعات إشعاعية مختلفة في مذيب التولوين عند الدرجة 25 °C

3-4- نتائج اختبار الجل (الجزء غير الذائب) (Gel Fraction Test):

يوضح الشكل (14) العلاقة بين محتوى الجل للمركبات المطاطية المحملة بنسب مختلفة من الكربون الأسود والجرعة الإشعاعية، حيث يتبين من خلال الشكل ازدياد محتوى الجل مع زيادة الجرعة الإشعاعية، وكذلك مع زيادة نسب التحميل بالكربون الأسود، ويتبين من خلال الشكل أن معدل الزيادة في محتوى الجل يحدث بمعدل أعلى عند التشعيع بجرعات من (50 - 150 KGy) ومن ثم يستقر تقريباً، مما يشير إلى أن تفاعلات تشابك السلاسل الجزيئية للمطاط تتسارع عند تشعيع المتراكبات بجرعات ضمن المجال السابق حيث يحدث التشابك المستحث بالإشعاع عبر تفاعل جذري، ومع زيادة الجرعة الإشعاعية يتولد المزيد من الجذور الحرة في النسيج المطاطي، وبالتالي تزداد كثافة التشابك في المصفوفة المطاطية، ويحدث المزيد من الترابط [33]، ومع ذلك عند جرعات التشعيع العالية فوق (150 KGy) ينخفض معدل الزيادة في محتوى الجل بسبب سيطرة تفاعلات تفكك السلاسل نتيجة الطاقة الكبيرة للإشعاع عند الجرعات العالية وفقاً للباحث (Sarwat) [34].

كما يبين الشكل زيادة مقاومة المتراكبات للذوبان والتحلل في مذيب التولوين مع زيادة التحميل بالكربون الأسود، والذي يعيق تغلغل وانتشار المذيب ضمن النسيج المطاطي.

كما بينت نتائج الدراسة إلى المقاومة العالية للمركبات المطاطية لزيتي الهيدروليك والمحرك حيث سجل انخفاض بسيط جداً في الوزن بعد غمر المركبات لمدة (30) يوم في نوعي الزيت، وهو يدل على المقاومة العالية للمطاط (NBR) للزيوت غير القطبية نتيجة احتوائه على مجموعات السيانيد المقاومة للزيوت والمشتقات النفطية، وهو ما يجعله مفضلاً في تطبيقات مانعات تسرب الزيوت وأنابيب الدارات الهيدروليكية.



الشكل (14) محتوى الجل للمطاط (NBR) المحمل بنسب مختلفة من الكربون الأسود والمشع بجرعات إشعاعية مختلفة بعد غمره في مذيب التولوين

الاستنتاجات:

- تُعدُّ المعالجة الإشعاعية باستخدام الأشعة المؤينة ذات الطاقة العالية وسيلة فعالة لتعديل خواص المواد البوليميرية بطرق واضحة ومحددة، بالتالي الحصول على خصائص جديدة ومتميزة من الصعب الحصول عليها بطرق أخرى.
- تزداد الخواص الميكانيكية (اجهاد الشد، القساوة) بازدياد الجرعة الإشعاعية، وكذلك بازدياد التحميل بالكربون الأسود بحيث تم الحصول على أعظم قوة شد (22.25 Kgy) عند الجرعة الإشعاعية (150 KGy) ونسبة تحميل (50 phr) من الكربون الأسود، كما بلغت قيمة القساوة (65.55 shore A) عند الجرعة الإشعاعية (150 Kgy) ونسبة التحميل (50 phr) من الكربون الأسود، في حين تقل قيمة الاستطالة عند القطع مع زيادة كل منهما.
- تبين أن انتاج المركبات المطاطية في زيتي المحرك والهيدروليك ومذيب التولوين ينخفض مع زيادة الجرعة الإشعاعية، ومع زيادة نسبة التحميل بالكربون الأسود.
- ازدياد محتوى الجلّ مع زيادة الجرعة الإشعاعية والتحميل بالكربون الأسود بعد الغمر بمذيب التولوين، كما بينت النتائج حصول انتاج بسيط نتيجة غمر العينات في زيتي الهيدروليك والمحرك لمدة (30 يوم).

REFEREANCE:

- [1] Singh, Paramjit; Kumar, Rajesh. Radiation Physics and Chemistry of Polymeric Materials. In: *Radiation Effects in Polymeric Materials*. Springer, Cham, 2019. p. 35-68.
- [2] CLAVREUL, R.; PELLEGRIN, L. Lifespan prediction of EPR seals under gamma radiation. *Polymer testing*, 2001, 20.7: 769-770.
- [3] MANAILA, Elena, et al. Wood sawdust/natural rubber ecocomposites cross-linked by electron beam irradiation. *Materials*, 2016, 9.7: 503.
- [4] LUNGU, I. B.; STELESCU, M. D.; CUTRUBINIS, M. Studies on gamma irradiated rubber materials. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2018. p. 012002.
- [5] EL-NEMR, Khaled F. Effect of different curing systems on the mechanical and physico-chemical properties of acrylonitrile butadiene rubber vulcanizates. *Materials & Design*, 2011, 32.6: 3361-3369.
- [6] BHATTACHARYA, Amit. Radiation and industrial polymers. *Progress in Polymer Science*, 2000, 25.3: 371-401.
- [7] VIJAYABASKAR, V., et al. Influence of radiation temperature on the crosslinking of nitrile rubber by electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 2008, 77.4: 511-521.
- [8] BANDZIERZ, Katarzyna S., et al. Effect of electron beam irradiation on structure and properties of styrene-butadiene rubber. *Radiation Physics and Chemistry*, 2018, 149: 14-25.
- [9] CLEGG, D. W.; COLLYER, Anthony A. Irradiation effects on polymers. 1991..
- [10] SENTHILVEL, K., et al. Studies on the morphology, cure characteristics and mechanical properties of acrylonitrile butadiene rubber with hybrid filler (carbon black/silica) composite. *Polymers and Polymer Composites*, 2016, 24.7: 473-480.
- [11] YASIN, Tariq, et al. Radiation vulcanization of acrylonitrile-butadiene rubber with polyfunctional monomers. *Reactive and Functional Polymers*, 2002, 53.2-3: 173-181.
- [12] SEIL, Donald A.; WOLF, Fred R. Nitrile and polyacrylic rubbers. In: *Rubber Technology*. Springer, Dordrecht, 1999. p. 322-338.
- [13] DE, Sadhan K.; WHITE, Jim R. (ed.). *Rubber technologist's handbook*. iSmithers Rapra Publishing, 2001.
- [14] ABDEL-AZIZ, M. M.; BASFAR, A. A.; MOFTI, S. Improvement of Some Physical Properties of Loaded Nitrile Rubber Vulcanized by Ionizing Radiation. 2000.
- [15] FURTADO, Cristina RG; NUNES, Regina CR; DE SIQUEIRA FILHO, Antonio S. SBR-mica-silica compositions and their physico-mechanical behaviour. *Polymer Bulletin*, 1995, 34.5-6: 627-633.
- [16] HUSNAN, M. A.; ISMAIL, H.; SHUIB, R. K. The effect of carbon black (CB) loading on curing characteristics and mechanical properties of virgin acrylonitrile butadiene rubber (Nbrv)/recycled acrylonitrile butadiene rubber (Nbr) blends. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2018. p. 012028.
- [17] SHALTOUT, N. A., et al. Effect of gamma irradiation and degree of loading of carbon black on the properties of styrene-butadiene rubber. *Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications*, 2002, 35.1: 25-35.
- [18] MAJUMDER, Papiya Sen; BHOWMICK, Anil K. Surface-and bulk-properties of EPDM rubber modified by electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 1998, 53.1: 63-78.

- [19] SAU, K. P.; CHAKI, T. K.; KHASTGIR, D. Electrical and mechanical properties of conducting carbon black filled composites based on rubber and rubber blends. *Journal of applied polymer science*, **1999**, 71.6: 887-895.
- [20] ASAAD, Jeannette N.; MANSOUR, Samia H.; ABD-EL-MESSIEH, Salwa L. Some studies on poly (ethylene-co-vinyl acetate), acrylonitrile butadiene copolymer, and their blend reinforced with carbon black. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2013, 32.21: 1634-1645.
- [21] JOVANOVIĆ, Vojislav, et al. Composites based on carbon black reinforced NBR/EPDM rubber blends. *Composites Part B: Engineering*, 2013, 45.1: 333-340.
- [22] SAAD, I. S.; FAYED, M. Sh; ABDEL-BARY, E. M. Effects of carbon black content on cure characteristics, mechanical properties and swelling behaviour of 80/20 NBR/CIIR blend. In: *International Conference on Aerospace Sciences and Aviation Technology*. The Military Technical College, 2009. p. 1-9.
- [٢٣] 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.
- [24] BART, Jan CJ. *Polymer additive analytics: industrial practice and case studies*. Firenze University Press, 2006.
- [25] Makuuchi, Keizo; CHENG, Song. *Radiation processing of polymer materials and its industrial applications*. John Wiley & Sons, 2012.
- [26] Bandzierz, Katarzyna S., et al. Effect of electron beam irradiation on structure and properties of styrene-butadiene rubber. *Radiation Physics and Chemistry*, 2018, 149: 14-25.
- [27] Mohamed, Rania Mounir. *Properties of rubber blends based on natural rubber loaded with different fillers and cured by gamma radiation*. 2011.
- [28] HASSAN, Medhat M., et al. Reinforced material from reclaimed rubber/natural rubber, using electron beam and thermal treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104.4: 2569-2578.
- [29] EL-SALAM, F. Abd; EL-SALAM, M. H. A.; MOHAMED, M. I. Vulcanizing system dependence of the rubbery swelling, dielectric and doppler shift characteristics of IIR/EPDM blends. *Egypt J Solids*, 2006, 29: 181-192.
- [30] ABDUL KADER, M.; BHOWMICK, Anil K. Acrylic rubber-fluorocarbon rubber miscible blends: Effect of curatives and fillers on cure, mechanical, aging, and swelling properties. *Journal of applied polymer science*, 2003, 89.5: 1442-1452.
- [31] EYSSA, H. M., et al. Mechanical and physical properties of nanosilica/nitrile butadiene rubber composites cured by gamma irradiation. *Egyptian journal of petroleum*, 2018, 27.3: 383-392.
- [32] MOUSAVI, S. M., et al. Investigation of physical, mechanical and biodegradation properties of nitrile butadiene rubber by natural polymers and nano-silica particles. *Am Int J Res Formal, App Nat Sci*, 2014, 1: 110-117.
- [33] Youssef, H., et al., Effect of ionizing radiation on the properties of acrylonitrile butadiene rubber/clay nanocomposites. *Journal of Elastomers & Plastics*, 2013. 45(5): p. 407-428.
- [34] SARWAT, Eman; HEGAZI, Elham M.; KAMEL, Amany Nagy. Application of General Regression Neural Network in Forecasting the Effect of 6PPd Antioxidant and Gamma Irradiation on NBR Rubber Mechanical Properties. 2017..