دراسة تأثير إضافة البوراكس على خواص فلكنة المطاط

د . محمد حمزة المعموري صالح عباس حبيب الجوذري

جامعة بابل/ كلية الهندسة/قسم هندسة المواد جامعة بابل/ كلية الهندسة/ قسم الهندسة الكهروكيمياوية

الخلاصة :

يسعى هذا البحث لدراسة تأثير إضافة البوراكس على خواص فلكنة المطاط والمتمثلة بخاصية اللزوجة والمرونة واللدونة والمعروفة بعلم الانسياب (Rheology) حيث تم اضافة كميات مناسبة من مسحوق البوراكس بمقادير تحميلية (0,5,10,15,20 pphr) الى انواع المطاط المستعملة (مطاط الستايرين–بيوتاداين ومطاط النتريل ومطاط البولي كلوروبرين نوع (WRT)) وملاحظة التغير في وقت التثبيط (Scorch time) وهي الفترة الزمنية التي تحدد مقاومة الخلطة المطاطية للإنضاج وتحدث عند أوطأ نقطة للزوجة ووقت الانضاج (Curing time) الذي يحدد الفترة الزمنية لإنتهاء عملية الفلكنة وتحدث عند أعلى نقطة للزوجة بعد اضافة البوراكس الى الخلطات المطاطية وقد تم التوصل الى أن إضافة مسحوق البوراكس يعمل على خفض لزوجة مطاط (SBR) وزيادة لزوجة مطاط (NBR) وزيادة لزوجة مطاط (WRT) لغاية (10 pphr).

كلمات رئيسية : بوراكس , وقت التثبيط , وقت الإنضاج , منحنى إنضاج , اللزوجة

Study the Effect Addition of Borax on Vulcanization Properties of Rubber

Dr.Mohammed H.Al-Maamory Salih Abbas H.Al-Juthery

Babylon Univ./College of Eng./Mat. Eng.Dept. College of Eng./Ele.Chim. Eng.Dept.

Abstract:-

This research is aimed to study the effect addition of Borax on Vulcanization properties of Rubber. which is represented by Viscosity , Elasticity,Plasticity which is defined as Rheology where suitable Quantities from Borax powder with loading level (0,5,10,15,20 pphr) were added to suitable type of Rubber (styrene- Butadiene Rubber, Nitrile Rubber ,and poly Chloroprene type (WRT)) and notice the change in Scorch time and this perioed time which is limited the Resistance of Rubber Compounds to Vulcaniztion and Occurrence at Min. point of Viscosity and Curing time which is Limited the Perioed time for Ending the Vulcaniztion Process and Occurrence at atopmost point for Viscosity after addition of Borax to Rubber Compounds and which has been check that the addition Borax powder which is discrease the Viscosity of (SBR) Rubber and Increase the Viscosity of (NBR) Rubber and Increase the viscosity of (WRT) Rubber for point (10pphr)

Key words : Borax ,Scorch time ,Curing time , Curing Curve , Viscosity

المقدمة :

تعرف المواد الحشوية للمطاط بانها مواد صلبة عضوية ولاعضوية وتقسم حسب تقويتها الى :

١- مواد الحشو الفاعلة ووظيفتها تحسين بعض الصفات الميكانيكية لذا يطلق عليها بالحاشيات المقوية (reinforcing fillers) مثل اسود الكاربون حيث يعمل على ربط الجزيئات مع بعضها البعض تشابكياً بواسطة الجذور الحرة بالاضافة الى الحشوات الاخرى مثل الطين الصيني والمايكا وغيرها. [أكرم عزيز (1992)]

٢- مواد الحشو الغير فاعلة ووظيفتها زيادة الحجم وتقليل الكلفة .وتقسم ايضاً حسب اللون الى مواد الحشو السوداء والغيرسوداء والمتمثلة بالحاشيات المستخدمة لتقليل الكلفة والحاشيات شبه المقوية والحاشيات المقوية حيث يعتبر البوراكس من الحاشيات اللازمة لتقليل الكلفة وعند اضافتة الى المطاط يعطي صلادة متوسطة ومقاومة شد ضعيفة ومقاومة بلى قليلة وان استعمال الحاشيات المقوية يؤدي الى زيادة معامل المرونة وزيادة التشوه عند القطع في نفس اللحظة. وان الزيادة في الخاصيتين المتناقضتين في (Elastomer) عند التقوية تكون مجهدة وتؤدي إلى مواصفات فريدة وتسهل في تحقيق نجاحات مهمة في مختلف المجالات التكنلوجية [James E Mark , CM Blow (1981)] الحاشيات المضافة وخصوصاً خواص اللزوجة والمرونة واللدونة والمعروفة بعلم الإنسياب(Rheology) حيث يعبر هذا المصطلح عملياً عن السلوك الوسطي للمواد بين الحالة السائلة والصلبة ويعبر **الشكل رقم (1)** عن العلاقة بين عزم الدوران بوحدات(lbf-in) لجهاز الإنضاج (Rheometer) وزمن الانضاج والذي يسمى بزمن معامل المرونة (min) لكونة يعكس جساءة الخلطة المطاطية إثناء الإنضاج .

وتوجد في الشكل منطقتين:

١- منطقة يكون فيها المطاط غير ناضج ويحدث فيها أقل عزم للدوران(ML) وهو مؤشر لأقل قيمة للزوجة وفي هذة المنطقة تحدث مقاومة للإحتراق أو الإنضاج (Scorch Resistance) وضمن الفترة الزمنية (ts_2) وتسمى بـ (Processing Safety Region)

٢- المنطقة التي يحدث فيها الإنضاج ويبدأ فيها معامل المرونة (Modulus of Elasticity) بالإرتفاع وتحسن الخواص المكانيكية للمطاط وتكون هذه المنطقة ضمن الفترة الزمنية(t_c(90) وتسمى بـ(Vulcanizing Region)[C M Blow (1981)] .

هدف البحث : يهدف هذا البحث على دراسة تأثير إضافة مقادير معينة من مسحوق البوراكس على خواص الفلكنة لأنواع المطاط المستخمة والمتمثلة باللزوجة والمرونة واللدونة.

الجزء العملي:

١- إن جميع مواد البحث وأجهزة الفحص المستخدمة جهزت من قبل الشركة العامة لصناعة الإطارات- النجف وتم فحص المواد الاولية وفق المواصفات المعتمدة لدى شركة (Dunlop) العالمية **والجدول رقم (1)** يوضح المواد الأولية المستخدمة في البحث ومواصفاتها
[علي عزيز (2004) ، صالح عباس (2009)، Dunlop (1989)] .

٢- تم إستخدام أنواع المطاط أعلا حسب المواصفة ASTM D1418 Designation [Frederick R.Eirich,1978] .

٣- تم تصميم الخلطات المطاطية الخاصة باضافة البوراكس الى أنواع المطاط المستخدمة وبمقادير تحميلية متزايدة حسب **الجدول رقم (2)**.

٤- جرى العمل على عصارة مختبرية (Two roll Mill) سعة (1kg) لتحضير عجنات بوزن (500gm) وان عمليات العجن والمزج على هذه المعدة جرت حسب المواصفة ASTM D15 (2008)] [Annual Book(1971), Mayyadah والتي تتضمن درجة حرارة العمل c˚(5 ±50) وتسلسل إضافة المواد إلى العصارة والفترة الزمنية اللازمة للتجانس وبشكل جيد لكل مادة ولجميع أنواع العجنات وبعد الحصول على طبقات متجانسة السمك تم قولبة وإنضاج النماذج المختبرية اللازمة للفحوصات بواسطة مكبس مختبري

٥- بعد إكتمال الخلطات المطاطية في الفقرة رقم (4) والتي تسمى بمرحلة (Master Batch) يتم تحويلها إلى مرحلة (Batch) حيث يتم فيها إضافة المواد المعجلة (MBTS,ETU,Mgo) والمواد المنضجة مثل (Sulphur,Zinc Oxide) وحسب نوع المطاط المستخدم وكما في **الجدول رقم (2)** ومن ثم يتم فحص

نموذج من كل عجنة مطاطية بواسطة جهازفحص خصائص الإنضاج ذات القرص المتذبذب (Oscillating dick Rheometer) من نوع (Monsanto) لتحديد سلوك العجنة المطاطية خلال فترة الإنضاج ويتم فحص لزوجة العجنة حسب المواصفة (ASTM D1646-68) Annual(1971)] [Book وبإستعمال جهاز فحص اللزوجة (Large- Rotor) وذالك من خلال رسم العلاقة بين الإرتفاع الحاصل في اللزوجة بسبب تكون ترابطات تشابكية نتيجة الإنضاج وزمن الإنضاج وعند ضغط ودرجة حرارة ثابتين وكما في **الشكل رقم(2)** الذي يوضح العلاقة النموذجية بين تغير اللزوجة مع الزمن خلال درجة حرارة الفحص. أما تحديد سلوك الخلطة المطاطية إثناء الإنضاج يتم من خلال تحديد نوع منحني الإنضاج الذي تسلكه الخلطة وحسب المواصفة ASTM D2705 وبإستعمال قرص متذبذب (Oscillating dick) بداخل الجهاز(Rheometer) نوع (Mansanto) وكما في **الشكل(3)**.حيث توضع كمية صغيرة من الخلطة المراد فحصها فوق القرص المتذبذب وعند غلق الجهاز يعمل الجزء المتحرك على تدوير القرص ومع تزايد الترابطات التشابكية (Cross links) تزداد قيم قوى العزم (Torque) وتتناسب طرديا مع معامل المرونة القصي للخلطة المطاطية (Shear Modulus) ويتم الإنضاج بدرجة حرارة 185˚c ولفترة (6min) ويرتبط بجهاز الـ (Rheometer) كمبيوتر معلومات يقوم برسم العلاقة بين قوى العزم (lbf-in) وزمن الانضاج(min) على شكل منحنى يسمى بمنحنى الانضاج (Cure Curve). **والشكل رقم (4)** يوضح أنواع منحنيات الإنضاج النموذجية وحسب نوع المطاط المستخدم وقد تم إستخدام الشكل رقم (4A) في البحث.

النتائج والمناقشة:

من خلال **الشكل رقم (5) والجدول رقم (3)** يمكن توضيح نتائج الفحص التي أجريت على الخلطات المطاطية بعد إضافة مادة البوراكس وبمقادير تحميلية متزايدة ووجد بأن التغير في خصائص الإنضاج يمكن ملاحظتها من خلال تغير(ts_2) والذي يعتبر (Scorch Time) مضاف له الوقت اللازم لرفع أقل عزم للدوران (ML) ما مقداره (lbf-in) 2 عندما يزداد ميل منحني الإنضاج (˚3) ، حيث يزداد (ts_2) مع زيادة نسب التحميل بالنسبة لخلطة (SBR) وتنخفض قيمة ts_2 بالنسبة إلى خلطة (NBR) مع زيادة نسب التحميل أما في خلطة (WRT) فان قيمة (ts_2) تنخفض في البداية وبشكل سريع إلى أن تصل إلى أدنى مستوياتها عند المقدار (10pphr) ثم ترتفع ويعود السبب الى أن مطاط (SBR) يعتبر من البوليميرات ليست ببلورية ولاقطبية وإن مطاط (NBR) من البوليميرات القطبية ولكن ليس ببلوري أما مطاط (WRT) فأنة من البوليميرات القطبية والبلورية وأن طاقة التداخلات بين الجزيئات في البوليميرات القطبية هي أضعاف طاقة التداخلات بين الجزيئات للبوليميرات الغير قطبية . [أكرم عزيز(1992) , C M Blow (1981)] **والشكل رقم (5)** يوضح العلاقة بين (ts_2)

ومقادير التحميل للبوراكس. أما تغير خاصية اللزوجة فيمكن الأستدلال عليها من خلال تغيرعزم الدوران(lbf-in) مع زيادة المقادير التحميلية للبوراكس والتي يمكن ملاحظتها من خلال **الشكل رقم (6)** حيث تنخفض اللزوجة والممثلة بعزم الدوران مع زيادة مقادير التحميل بالنسبة لمطاط (SBR) وتزداد وبشكل بسيط مع زيادة مقادير التحميل بالنسبة لمطاط (NBR) أما في حالة مطاط (WRT) فإن اللزوجة تزداد ولغاية 10pphr ثم تنخفض ولنفس السبب أعلاه. وعلى ضوء ما ذكر وإستناداً الى **الشكل رقم (1)** والذي تم التطرق إليه في المقدمة فإن إتساع منطقة (Processing Safety Region) تعتمد على زيادة قيمة (ts_2) وإنخفاضها وان إضافة البوراكس إلى العجنات المطاطية بصورة عامة أدى إلى زيادة لدونة مطاط (SBR) أي اتساع منطقة (Processing Safety Region) وإنخفاضها في مطاط (NBR) و(WRT) أي إتساع(Vulcanizing Region) وهذا يدل على زيادة المرونة.

الاستنتاجات :

يمكن إجمال الاستنتاجات في هذا البحث بمايلي :

١- إن إضافة البوراكس الى أنواع المطاط الغير بلورية والغير قطبية مثل (SBR) يعمل على خفض لزوجة المنتجات المطاطية ويؤثر على مواصفاتها الميكانيكية ويجعلها أكثر لدونة .

٢- إن إضافة البوراكس الى أنواع المطاط القطبية والغير بلورية مثل (NBR) يعمل على زيادة اللزوجة وبشكل منتظم ولكن على نطاق ضيق .

٣- إن إضافة البوراكس الى أنواع المطاط القطبية والبلورية مثل (WRT) يعمل على زيادة اللزوجة وبشكل ملحوظ لغاية (10pphr) وهذا بدورة يعمل على زيادة المواصفات الميكانيكية مثل قوة الشد .

المصادر

- **Annual Book of ASTM standard**, part28, (1971).
- C. M. Blow, "**Rubber Technology and manufacturing**", published by institute of Rubber Industry IRI, (1981)
- Dunlop International Technology Limited, "**Dunlop Raw Material Specification Compound and Solution Ingredents**", manual1, vol.1, section 1.2, (1989).
- Fredrick R .EIRICH , " Science and Technology of Rubber " ACADEMIC PRESS-New York , San Francisco , London , (1978).
- James E. Mark , Department of chemistry of Cincinnati and Burak Erman -Dep of Chemical and Biological. Eng.koc University, Frederick R.E irinch, polytechnic University, Brooklyn, NY, "The Science and Technology of Rubber", 3rd edition, elesvier Academic press.
- Mayyadah Shanan Abed ," **Improving the Properties of the Tire Tread by Adding Sio_2 and $Al2O_3$ to SBR NR Rubbers**", Materials Engineering Dep., University of Technology , (2008).
- أكرم عزيز محمد، "كيمياء اللدان" جامعة الموصل، (1992)
- علي عزيز عباس، "دراسة الخواص الحرارية والميكانيكية للمطاط المحور ومركباته"، رسالة ماجستير/الجامعة التكنولوجية (2004)
- صالح عباس حبيب الجوذري "**تحضير ودراسة خصائص مواد مطاطية مركبة مقاومة للهب في الأحزمة الناقلة للمنتجات الساخنة في المعامل**"، رسالة ماجستير، قسم هندسة المواد ، جامعة بابل (٢٠٠٩)

الجدول رقم (1) يوضح أهم المواد الأولية المستخدمة ومواصفاتها

[علي عزيز (2004) ، صالح عباس (2009)، Dunlop (1989)]

No	Material	Properties	Value	T. method	Composition
1	SBR_{1502}	1-Sp. Gravity	0.95	_	**Copolymer of styrene (23.5%) and butadiene**
		2-volatile matter	75% max	D149	
		3-Ash	1.0%max	D18	
		4-Viacosity ML(1+4)100˚c	52±3	D155	
2	WRT	1-SP.gravity	1.25	_	**Copolymer of chloroprene and 2,3-dichloro-1 ,3-butadiene**
		2-voiatile matter	0.75% max	D149	
		3- ash	1.0% max	D18	
		4-chlorine content	35 – 40%	D161	
		5-Viscosity ML(1+4)100˚c	46±5	D155	
		2-voiatile matte	0.5% max	D216	
		3-Ash	1.0% max	D18	

		4-Nitrogen content	0.5% max	D217	
3	NBR	1-Sp.gravity	1.00	-	**Copolymer of Butadiene and Acrylonitrile**
		2-Glass transition (Tg)	-30	-	
		3-Continuous use Temp.	100	-	
		4-Abrasion resistance	Excellent	-	
3	Carbon Black N660	1-SP.gravity (typical)	1.8	-	**Carbon black produced by the furnace process**
		2-iodine adsorption	36±5 mg/g	D135	
		3-Ash content	0.75% max	D18	
		4-pour density	425±30 g/L	D137	
		5-DBP absor.no	91±5 ml/100g	D136	
4	Zno	1-SP.gravity (typical)	5.5	–	**Zinc oxide**
		2-zinc oxide content	99 min	–	
		3-volatile matter at 105cº	0.25% max	D22	
		4-Manganese content	20mg/kg max	D23	
		5-particle shape	Micron predominan-tly below	D70	
5	Stearic acid	1-SP.gravity	0.85	–	**Fatty acids of carbon chain length predominantly c16 to c18**
		2-iodine value	8gI2/100g	D45	
		3-acid value	195-213 mgkoH/g	D33	
		4-Ash at 550˚c	0.1% max	D18	
		5-volatile matter at 65˚c	0.5% max	D22	
6	Insolable sulfer	1-SP.gravity	1.57	–	**Stabilized polymeric isotrope of sulfer 80% and naphtenic oil 20%**
		2-sulfure content	80±2%	D191	
		3-oil content	20±2%	–	
		4-Ash at 550˚c	0.2% max	D18	
		5-volatile matter at 80˚c	0.5% max	D22	
7	TMQ	1-SP.gravity	1.08	–	**Poly merised 2,2,4-trimethl-1,2 dihydroq uinoline**
		2-sulfure content	(82-92)˚c	D13	
		3- Ash at 550˚c	0.4% max	D18	
		4-volatile matter at 65˚c	0.5%max	D22	
		5-foregen matter	0.05% max	D116	
8	Borax	1-Molar Mass 2-SP.gravity 3-Melting Point 4-Boiling Point	381.37 1.73 741ºc 1575ºc	- - - -	**Na2B4O7.5H2O**

		5- Flash Point	Non-Flammable	-	
9	6PPD	1-SP.gravity 2-Melting Point 3-Ash at 55ºc 4-Volatile matter at 65ºc	1.00 44-50º c 0.3%Max. 0.5% Max	- D17 D18 D22 D116	**N-(1,3-dimethylbutyl) – N-Phenyl-P-Phenylenediamine**
10	**Process oil**	**1- Sp.gravity 2- Viscosityat 20ºc 3- Total Suphur 4- Ash at 55ºc**	**0.87-0.89 320-480 secs 0.5% Max. 0.01 %Max.**	**- D173 D184 D18**	**Processing aid/softener**

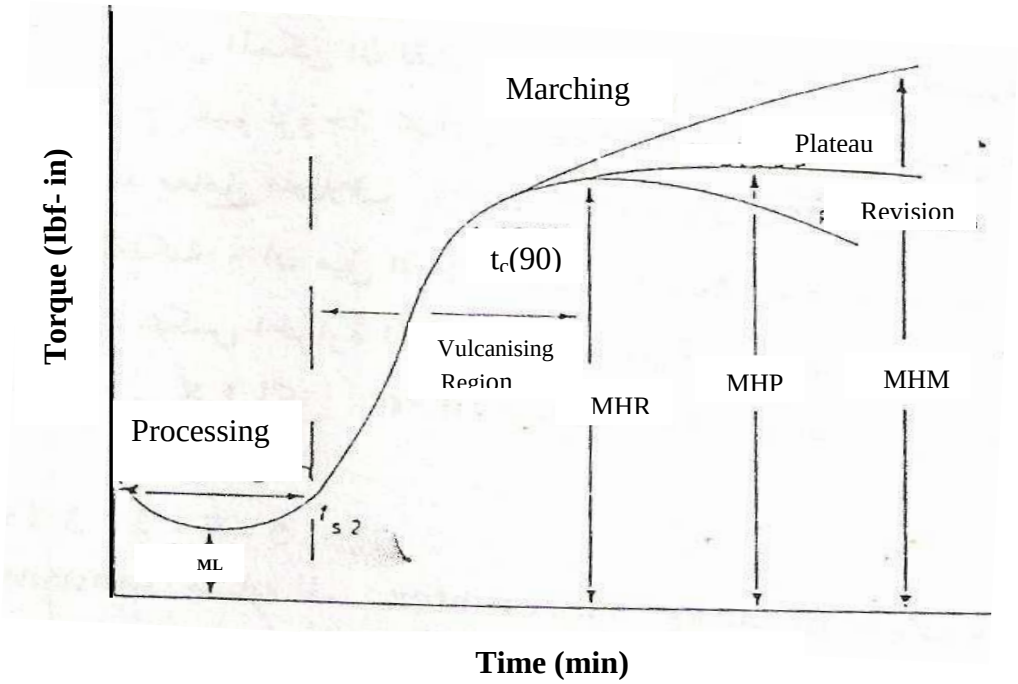
الجدول رقم (2) يوضح مقادير المواد المضافة لكل نوع من أنواع المطاط المستخدم وظروف الإنضاج حسب نوع المطاط

Item	Materials	Loading level (pphr)	Loading level (pphr)	Loading level (pphr)
1	SBR_{1502}	100	–	–
2	NBR	–	100	–
3	WRT	–	–	**100**
4	Carbon Black(N660)	50.0	50.0	**50.0**
5	Borax(flame Retardant)	(0,5,10,15,20)	(0,5,10,15,20)	**(0,5,10,15,20)**
6	Stearic acid (Activator)	1.5	1.0	**1.0**
7	Zinc oxide (Activator)	5.0	3.0	**5.0**
8	Magnesium oxide	–	–	**4.0**
9	MBTS (Accelerator)	1.5	1.5	–
10	ETU (Accelerator)	–	–	**0.5**
11	Process oil	7.0	8.0	**12.0**
12	TMQ (Antioxidant)	0.4	0.4	**0.3**
13	6PPD (Antiozonant)	0.8	0.8	**0.7**
14	Sulphur	1.5	1.5	–

Curing condition	Time =15,30,60 min temp = 150cº	Time = 20,40,80 min temp = 150cº	Time = 15,30,60 min temp = 150cº

الجدول رقم (3) يوضح نتائج البحث

Item	Loading Level of Borax (pphr)	ts2(min) for (SBR)	ts2 (min) for (NBR)	Ts2 (min) for (WRT)	Torque (Ib-in) for (SBR)	Torque (Ib-in) for (NBR)	Torque (Ib-in) for (WRT)
1	0.0	1.71	1.95	1.916	32.69	23.24	20.36
2	5.0	1.73	1.43	1.466	26.9	24.61	20.97
3	10.0	1.76	1.42	1.33	26.13	24.71	23.83
4	15.0	1.8	1.41	1.78	22.15	24.8	23.29
5	20.0	1.82	1.39	1.90	20.05	25.1	22.31



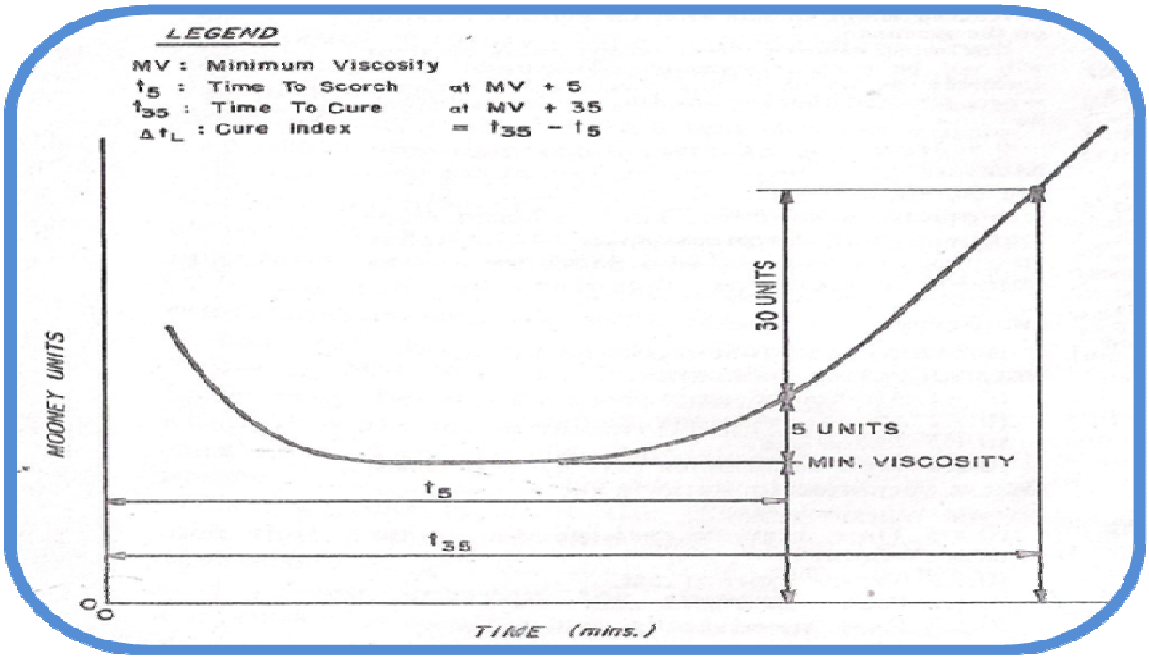
الشكل رقم (1) يوضح العلاقة بين زمن الإنضاج وعزم الدوران لجهاز الإنضاج [C M Blow (1981)] .

ML=Min. Torque (lbf-in),MHA=Max. Torque (lbf-in) at specified time of marching modulus cure, MHR=Max. Torque (lbf-in) of reversion cure

MHP=Max. Torque (lbf-in) of plateau cure

Ts_2=time for two (lbf-in) rise above (ML) used with 3º arc of Max. Torque

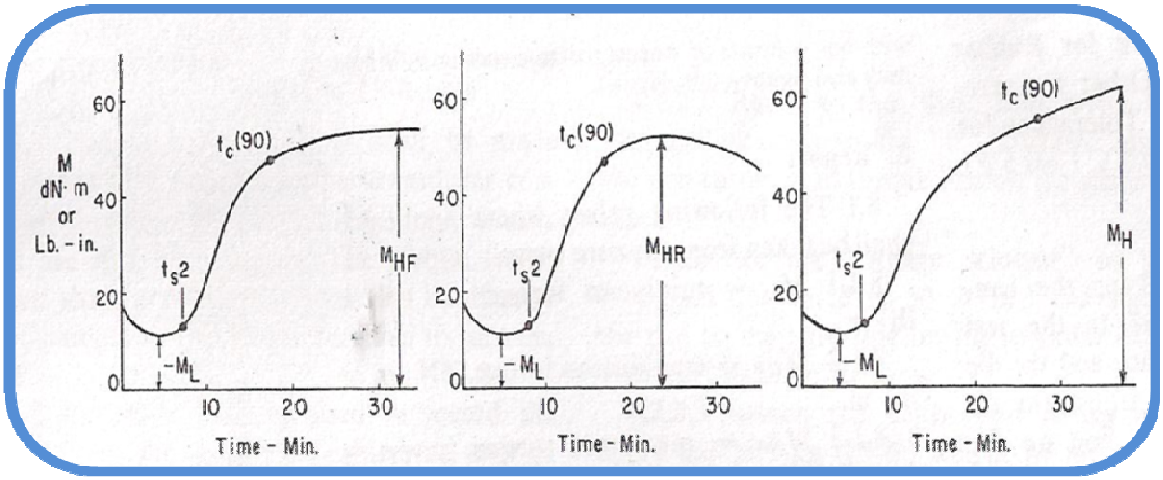
$t_c(90)$=time to 90 percent of Max. Torque



الشكل رقم (2) يوضح العلاقة النموذجية بين اللزوجة وزمن الإنضاج [(1971)Annual Book]

Mv= Min. Viscosity , t5=Scorch time at (Mv+5) , t35=Cure time at (Mv+35)
ti= Cure Index at ti= t35 –t5

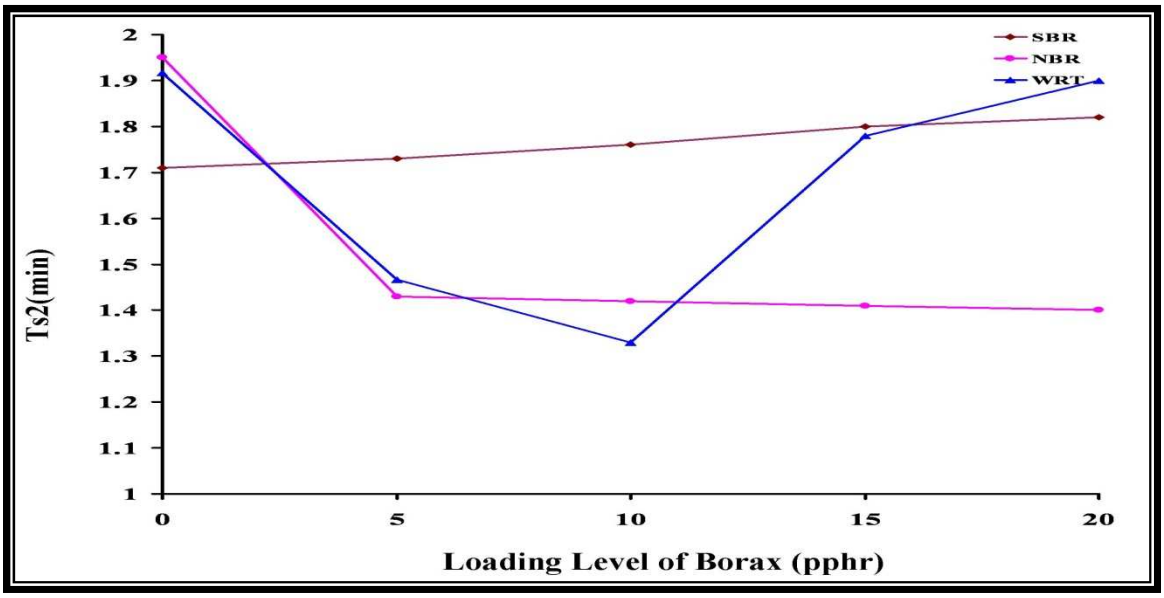
الشكل رقم (3) يوضح جهاز (Rheometer)



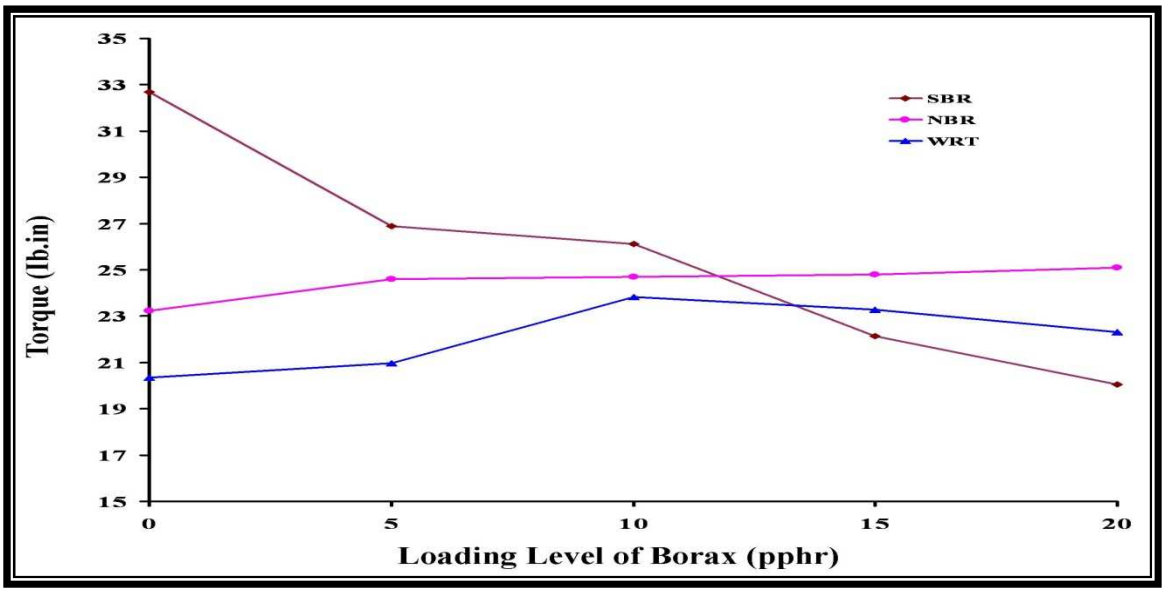
A B C

الشكل رقم (4) يوضح أنواع منحنيات الإنضاج النموذجية [Annual Book(1971)]

A= cure to equilibrium Torque , B= cure to max. Torque with Revision.
C= Cure to no equilibrium to max. Torque , ML=Minimum Torque(Ibf-in) , MHF=equilibrium Torque(Ibf-in) ,MHR=Max. Torque (revering curve)(Ibf-in)
MH=highest Torque(Ibf-in) , ts_2=mints to 2(Ibf-in) rise above ML used with 3ºarc , T90=cure time(90 percent)



شكل رقم (5) يوضح العلاقة بين ts2 (min) و المقادير التحميلية للبوراكس (pphr)



الشكل رقم (6) يوضح العلاقة بين عزم الدوران (lb-in) والمقادير التحميلية المضافة للبوراكس

تأثير اتجاهية أنبوب نصف دائري المقطع على انتقال الحرارة بالحمل الطباقي المشترك الحر والقسري

حمدي عماد الدين احمد حمدي

قسم الهندسة الميكانيكية – جامعة الأنبار

الخلاصة:

تم في هذا البحث إجراء دراسة نظرية لبيان تأثير اتجاهية أنبوب نصف دائري على انتقال الحرارة بالحمل الطباقي المشترك الحر والقسري مسخن بثبوت درجة حرارة السطح .شملت الدراسة منطقة الدخول الحراري وتمام التشكيل الهيدروليكي . تضمنت الدراسة حلاً عددياً للمعادلات الحاكمة للجريان وانتقال الحرارة لنصف أنبوب دائري مائل باستعمال المعادلات الأساسية (الاستمرارية ، الطاقة ، والزخم بالاتجاهات الاسطوانية الثلاث , z ,r)ϕ بعد أن اختزلت إلى أربع معادلات لا بعدية هي معادلة الطاقة ومعادلة الزخم بالإتجاه القطري والمماسي ومعادلة الزخم بالإتجاه المحوري ومعادلة الدوامية حيث كانت المتغيرات فيها هي درجة الحرارة ودالة الجريان والسرعة المحورية وتم تحويلها الى الصيغة اللابعدية بدلالة كلاً من عدد كراشوف ، برانتل ، رينولدز وعدد رايلي ، وحلت هذه المعادلات عددياً بإستخدام الطريقة الإرتحالية وطريقة كاوس . أستخرجت نتائج الحلول العددية للأنبوب نصف الدائري بثبوت درجة حرارة السطح في منطقة النمو الحراري حيث مثلت النتائج لقيم مختلفة من زوايا ميل القناة ولقيم عدد رايلي متغيرة بمخططات دالة الجريان ودرجة الحرارة وتوزيع قيم عدد نسلت الموضعية حول محيط القناة وتغير قيم عدد نسلت المعدل بتغير قيم عدد رايلي. بينت نتائج الحل العددي إن الجريان الثانوي الناتج عن الحمل الحر له تأثير هام على عملية انتقال الحرارة وان أعظم تأثير له يكون عند الموضع الأفقي للقناة ويتناقص تأثيره بزيادة ميلان القناة إلى الوضع العامودي .