Effect of sulfur addition on vulcanization properties of hybrid rubber batch

تأثير إضافة الكبريت على خواص الفلكنة لعجنة مطاطية هجينة

أ.د. محمد حمزة المعموري
جامعة بابل/كلية هندسة المواد

م. علي إبراهيم الموسوي
المعهد التقني بابل/قسم المكائن والمعدات
aliibrahim76@yahoo.com

الخلاصة :

نسب مختلفة من الكبريت (0.5-2.5 pphr) تم إضافتها إلى العجنة المطاطية الهجينة (50%/50%) مطاط طبيعي- مطاط أكريلونتريل- بوتادين وقياس تأثيرها على خواص الفلكنة للعجنة الهجينة . إستعمل جهاز الريوميتر لقياس زمن الإنضاج ،زمن الفلكنة ،لزوجة المركب المطاطي ،وأعظم عزم إلتواء .بينت النتائج إن أعظم عزم إلتواء يتناسب طردياً مع نسبة الكبريت المضافة حيث يزداد العزم من (11.95 N.m) عند نسبة إضافة (0.5 pphr) كبريت إلى (24.385 N.m) مع نسبة الكبريت(2.5 pphr) ،أما زمن الإنضاج فإنه يتناسب عكسياً مع هذه الإضافات حيث ينخفض من قيمة (1.21 m.min) عند نسبة إضافة (0.5 pphr) كبريت إلى (0.74 m.min) مع نسبة الكبريت(2.5 pphr) ، في حين إن زمن الفلكنة يتذبذب منخفضاً من (4.13 m.min) عند (0.5 pphr) كبريت إلى (2.87 m.min) مع نسبة كبريت(1.5 pphr) ، وبعد هذه النسبة يبدأ بالإرتفاع حتى يصل إلى (3.24 m.min) عند نسبة (2.5 pphr). بينت النتائج أيضاً أن لزوجة المركب المطاطي إنخفضت من (10.854 moony) إلى (7.884 moony) عند نسبة كبريت (0.5 pphr) و (2 pphr) على التوالي ،ولكنها إرتفعت عند إضافة نسبة كبريت (2.5 pphr) إلى (9.963 moony).

الكلمات الدالة : خواص الفلكنة ، مطاط هجين ، إضافات الكبريت.

Abstract:

Different amounts of sulfur (0.5-2.5 pphr) were added to hybrid rubber batch (50% / 50%), natural rubber - rubber Acrylonitrile - butadiene and measure the impact of these additions on the vulcanization properties of hybrids batch. Rheometer device was used to measure the cure and vulcanization time, the viscosity of the rubber compound, and the max torque. Results shown that the max torque directly proportional to the ratio of sulfur added as increasingly determined from (11.95 Nm) at the rate of addition (0.5 pphr) to sulfur (24.385 Nm) with sulfur content (2.5 pphr), the time of maturation, it is inversely proportional with these additions where the fall of the value of (1.21 m.min) at the rate of addition (0.5 pphr) to sulfur (0.74 m.min) with a ratio sulfur (2.5 pphr), while the vulcanization time fluctuates from low value (4.13 m.min) at the rate of addition (0.5 pphr) to sulfur (2.87 m.min) with sulfur content (1.5 pphr), and after this ratio begins to rise up up to (3.24 m.min) at the rate of addition (2.5 pphr). Also the results showed that the viscosity of the composite rubber begins to decline of the value of (10.854 moony) to (7.884 moony) when the proportion of added sulfur (0.5 pphr) and (2 pphr), respectively, and when the proportion of added sulfur (2.5 pphr) ,this percentage rises to (9.963 moony).

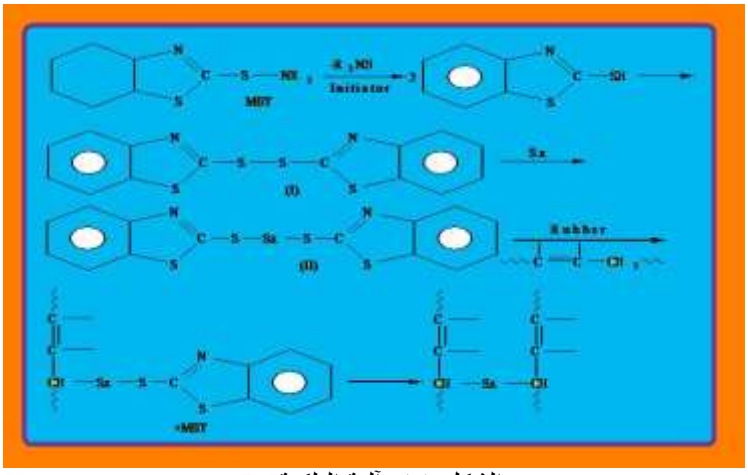
Keywords: Vulcanization properties, Hybrid rubber, Sulfur additions.

1.المقدمة

تستخدم المواد المرنة (Elastomers) حالياً في مدى واسع من التطبيقات، مثل الكابلات والأسلاك والسيارات، وذلك بسبب وزنها الخفيف، وسهولة الصيانة والتجهيز والمتانة العالية وكلفة التصنيع المنخفضة [1]. ومع ذلك فقد كانت تطبق عادة في الحالة المقواة منذ أن أكتشفت تقوية المطاط بأسود الكاربون قبل قرن من الزمان كما في صناعة الإطارات والأحزمة الناقلة وغيرها من التطبيقات، وتشمل حشوات التقوية أسود الكاربون ،السليكا ،الراتنجات ،أوكسيد الكالسيوم ،كاربونات الكالسيوم المنشطة وغيرها ، والتي تزيد من قوة المطاط المفلكن أكثر من عشرة أضعاف [2] . تساعد الحشوات على إستعمال درجات حرارية عالية للتقسية حيث تعمل على خفض درجة الحرارة المنبعثة بتقليل المواد الفعالة ، كذلك تعمل الحشوات على تقليل ميل البولمير للتشقق خلال التقسية إضافة إلى إختزال نسبة الإنكماش والمساعدة على إنتاج سطوح مقولبة ناعمة [3] .

تختلف المواد المرنة عن بقية البولميرات بإمتلاكها مواصفات خاصة حيث لها القابلية على التشوه عند تسليط إجهاد عليها ومن ثم إستعادة أبعادها الأصلية بسرعة بعد إزالة تلك الإجهادات [4]، ويمكن تحسين صفاتها الميكانيكية بشكل كبير مثل المرونة

ومقاومة الإذابة والإنتفاخ بوجود الحرارة وظروف الفلكنة المناسبة[5] . والمطاط الخام يكون بالصيغة البلاستيكية حيث إنه مجرد أن يتعرض إلى قوة تبدأ السلاسل البوليميرية بالإنزلاق أحداهما بإتجاه الأخرى ويتغير شكله ولا يعود إلى شكله الأصلي عند زوال القوة المؤثرة فيه إلا إن هذه الحالة تتغير كلياً بعد إضافة المواد المقسية التي هي بمثابة ربط كيميائي بين السلاسل البوليميرية [6] ، ولهذا فأن السلاسل المتقطعة تصبح مرتبطة إرتباطاً كاملاً لأبعاد ثلاثة في داخل القطعة المفلكنة إذا ما تعرضت إلى قوة فأنها تغير شكلها بحسب القوة المسلطة وتعود حالاً إلى حالتها الطبيعية بعد زوال القوة المؤثرة فيها طالما أحتوى المطاط على أواصر غير مشبعة فبالإمكان فلكنته بإستعمال الكبريت والمعجل وفق الآلية التالية [7] :



الشكل (1) :آلية الفلكنة[7]

2.الجزء العملي

أ. المواد المستخدمة في البحث : المطاط الطبيعي (NR) نوع (SMR5) مجهز من شركة (Malasian Rubber Standard) ،مطاط أكريلونتريل- بوتادين (NBR) الصناعي . تضمن برنامج العمل التغير المتزامن لنسب الكبريت مع بقاء نسب المواد الأخرى ثابتة وكما موضح في الجدول (1) .

ب.عملية العجن والخلط: تجري عملية العجن والخلط أو ما يسمى بعملية المضغ للمواد الداخلة في العجنة المطاطية بواسطة العصارة المختبرية نوع (Comerio Ercole Busto Avsizo) إيطالية الصنع والتي تحتوي على رولتين قطر الواحدة (150mm) وبطول (300mm) وسرعة الرولات هي (24rpm). تجري عملية العجن والمزج بمرحلتين : المرحلة الأولى تتضمن إمرار المطاط بين الرولتين مرات عِدة مع تصغير الفتحة بين الرولتين وتتم العملية عند درجة حرارة (70ºC) ،ثم يضاف أسود الكاربون مع الزيت بصورة متزامنة لضمان إنتشار أسود الكاربون ويلف المطاط حول الرولتين مع رفع درجة الحرارة بين (110ºC-100ºC) .بعدها تضاف المواد حامض الستريك ،أوكسيد الزنك ،مضادات الأكسدة ،وأوكسيد المغنيسيوم (في حالة عجنة NBR) ولف العجنة على الرولات بفتحة (0.3mm). المرحلة الثانية ،تجري بتبريد العجنة إلى درجة حرارة الغرفة وإضافة الكبريت إليها بنسب (pphr 2.5-0.5) ويضاف أيضاً المعجل (CBS) في حالة المطاط الطبيعي والمعجل (MBTS) في حالة مطاط أكريلونتريل- بوتادين ثم تلف العجنة حول الرولتين مع تصغير الفتحة إلى (0.28mm) لغرض المجانسة النهائية .

ج. فحص خواص الفلكنة : تم إستعمال جهاز (Oscillating Disk Rheometer) والموضح تركيبه في الشكل (2) ،لقياس خواص الفلكنة للمادة المرنة (زمن الإنضاج ، زمن الفلكنة ،اللزوجة ، وأعظم عزم إلتواء) ويتم الفحص حسب المواصفة القياسية (ASTM D8489)، ويكون معدل سمك النموذج (2mm) وبقطر خارجي (40mm) .يتم وضع كمية صغيرة من العجنة المراد فحصها فوق القرص المتذبذب وعند غلق الجهاز يعمل الجزء المتحرك على تدوير القرص. يدور القرص بمعدل(100) دورة في الدقيقة الواحدة تحت ظروف العمل الموضحة في الجدول (2) .

الجدول (1): تركيب العجنات المستعملة في البحث(pphr)

Compounding ingredients	Batch 1	Batch 2	Batch 3	Batch 4	Batch 5
NR	50	50	50	50	50
NBR	50	50	50	50	50
Carbon Black (N-660)	60	60	60	60	60
ZnO	5	5	5	5	5
Stearic Acid	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
MgO	4	4	4	4	4
Anti oxidation (6PPD)	2	2	2	2	2
Sulfur (S)	0.5	1	1.5	2	2.5
Accelerating material MBTS ,CBS	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Aromatic oil	12	12	12	12	12

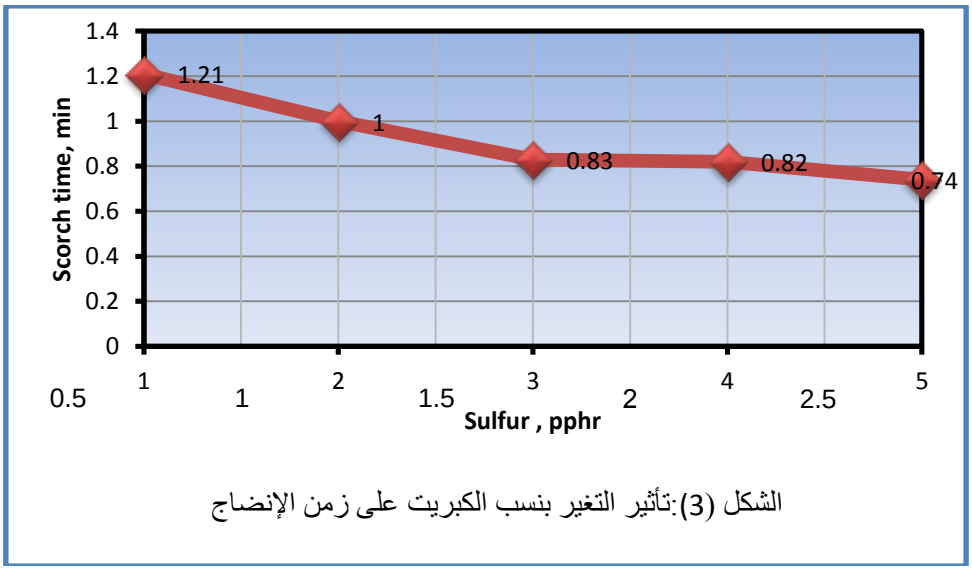
الشكل(2) : جهاز (Oscillating Disk Rheometer)

الجدول (2) : ظروف عمل جهاز (Oscillating Disk Rheometer)

Temperature ,°C	Pressure ,psi	Time ,min
185	20	6

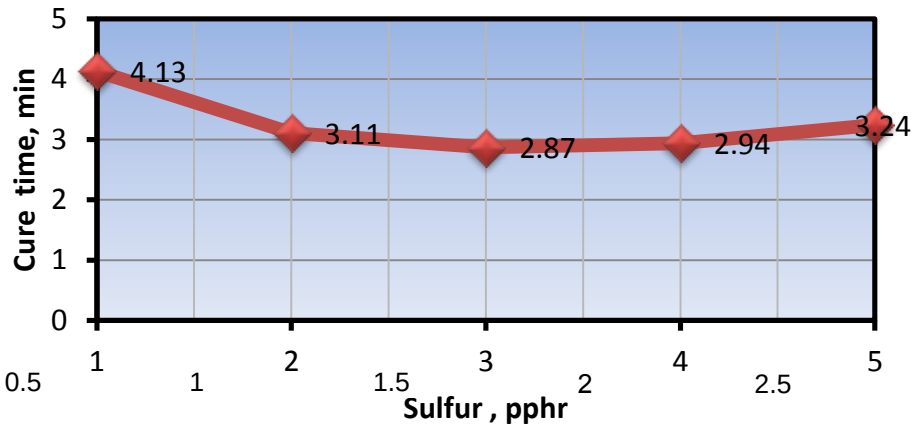
3.النتائج والمناقشة

الشكل (3) يمثل تأثير التغير بنسب الكبريت المضافة على زمن الإنضاج ، حيث يبين الشكل التناسب العكسي للزمن مع نسبة الكبريت المضافة حيث يبدأ زمن الإنضاج بالإنخفاض مع زيادة نسبة الكبريت ،ويعزى السبب في ذلك إلى زيادة كثافة التشابك العرضي للمطاط من خلال تكوين إرتباطات تشابكية من نوع متعدد (Sx=8) (poly sulfide) مع تكوين تراكيب حلقية كبريتية ،كذلك فأن الزيادة في كمية الكبريت أكثر من الكمية التي تتطلبها التقسية المثالية يؤدي إلى إنتشار الكبريت الحر الباقي والغير متفاعل على السطح مسبباً غشاء كبريتيا (Blooming) ، مما يؤدي إلى رداءة الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للعجنة وكذلك قصر مدة التعمير (poor aging) من خلال التقليل في مقاومة الحرارة والأكسدة [7].



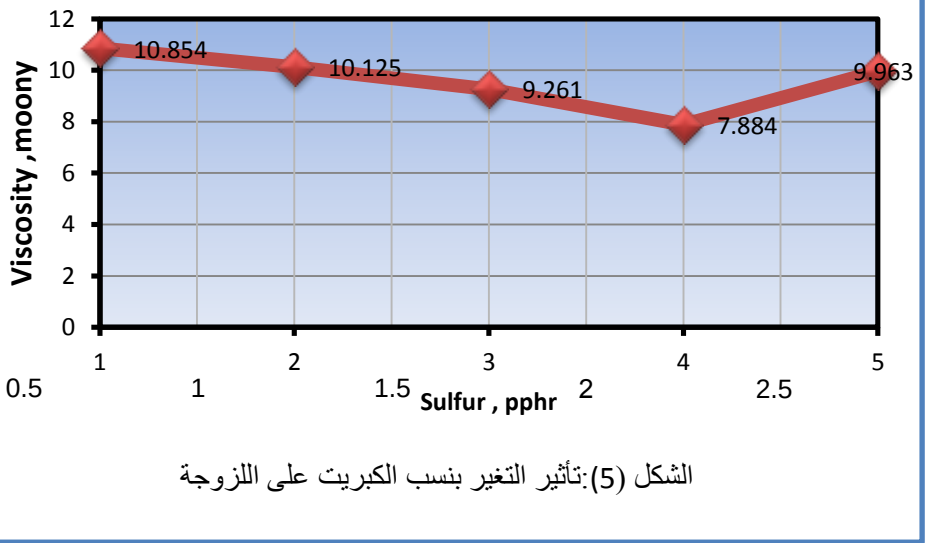
الشكل (3):تأثير التغير بنسب الكبريت على زمن الإنضاج

الشكل(4) يمثل تأثير التغير بنسب الكبريت المضافة على زمن الفلكنة ،إذ إن زيادة الكبريت أكثر من (0.5pphr) يقلل الزمن اللازم للفلكنة ثم يبدأ بالإنخفاض لحين الوصول إلى نسبة كبريت (1.5pphr) حيث بعد هذه النسبة يرتفع المنحني من جديد أي يزداد زمن الفلكنة ويرجع السبب في ذلك إلى إن الزيادة في تركيز الكبريت يؤدي إلى تكوين إرتباطات متعددة الكبريت وتراكيب حلقة والتي تجعل جهاز الريوميتر يتحسس الوصول إلى زمن الفلكنة متأخراً [8] .

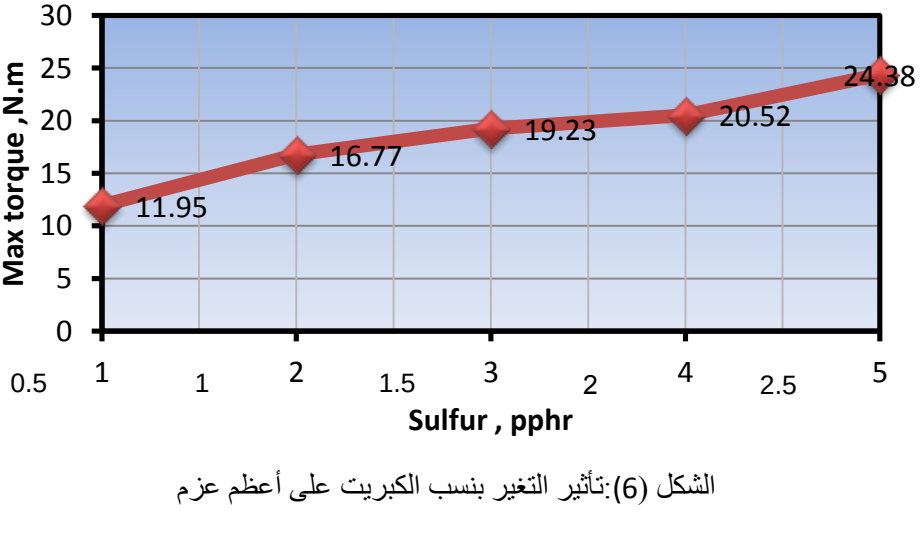


الشكل (4):تأثير التغير بنسب الكبريت على زمن الفلكنة

إن زيادة نسبة الكبريت تؤدي إلى إنخفاض لزوجة المركب المطاطي وكما هو واضح من الشكل (5) نتيجة لنشوء التراكيب الحلقية والتي تجعل حركة السلاسل أكثر مرونة ولحين الوصول إلى نسبة كبريت (2pphr) حيث تزداد اللزوجة بسبب نشوء الجسور الكبريتية بين الإرتباطات التشابكية [9] .ويزداد أعظم عزم إلتواء مع زيادة نسبة الكبريت المضافة وبصورة طردية وكما موضح في الشكل (6) ،إذ يعمل الكبريت كمادة حشو لوجودها بنسب عالية مما يؤدي إلى إستمرار الزيادة في أعظم عزم [10] .



الشكل (5):تأثير التغير بنسب الكبريت على اللزوجة



الشكل (6):تأثير التغير بنسب الكبريت على أعظم عزم

4.الإستنتاجات

عند النسب الواطئة للكبريت يحتاج المركب المطاطي إلى زمن عالي للوصول إلى حالة الإنضاج ،مع ملاحظة إن الإفراط في زيادة نسبة الكبريت تؤدي إلى زيادة الزمن اللازم للوصول إلى حالة الإنضاج حيث كانت أفضل نسبة كبريت هي (1.5pphr) .يتناسب زمن الإنضاج عكسياً مع نسبة الكبريت المضافة حيث كلما زادت النسبة قل الزمن ،في حين يتناسب أعظم عزم إلتواء طردياً مع نسبة الكبريت المضافة ،أما زمن الفلكنة فيبدأ بالإنخفاض لحين الوصول إلى نسبة كبريت (1.5pphr) حيث يزداد بعدها من جديد أما اللزوجة فتنخفض مع زيادة نسبة الكبريت المضافة لحين الوصول إلى نسبة كبريت (2pphr) حيث ترتفع بعدها بسبب زيادة كثافة التشابك العرضي للمطاط.

5.المصادر

1. Z. H. Li, J. Zhang ،S. J. Chen "Effects of carbon blacks with various structures on vulcanization and reinforcement of filled ethylene-propylene-diene rubber ", eXPRESS Polymer Letters , 2(10), pp. 695–704,2008 .
2. Utpal Kumar Niyogi "Polymer Additives and Compounding : Additives for Rubbers ", Shri Ram Institute for Industrial Research, India ,2007 .
3. Mohammed H.Al-Maamori,Salih Abbas H.Al-Juthery"Study the Effect Addition of Borax on Vulcanization Properties of Rubber ", Al-Qadisiya Journal For Engineering Science, 3(2), 2010 .
4. G.N.Onyeagoro"Influence of carbonized dika(irvialgiagabonensis)nutshell powder on the vulcanizate properties of natural rubber/acrylonitrile-butadiene rubber blend ", Academic Research International , 2(3), pp.218-229, 2012 , .
5. Zaman A.A., Fricke A. L., and Beatty C. L. "Rheological properties of rubber-modified asphalt ", Journal of Transportation Engineering, 121(6), pp.461-467 ,1995.
6. Mohammad H.Al-Maamori ,Auda J.Brahi " Study the effect of kaolin in design of rubber batch for aircraft tires ", I.J.M.M.E , Special Issue ,1st Conference of Engineering College 17-18 May , pp.269-276, 2009.
7. Musa U. Kadum ,Mohammed A. Mutar "Effect of sulfur and accelerators ratios with presence of reclaimed rubber ratios on physical and mechanical properties of tire batches ", National Journal of Chemistry, Vol. 22, pp. 152–160 ,2006 .
8. Fröhlich J., Niedermeier W., Luginsland H. D. " The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement ", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 36, pp.449–460, 2005 .
9. Wolff S.,Wang M. J." Filler-elastomer interactions. Part IV: The effect of the surface energies of fillers on elastomer reinforcement", Rubber Chemistry and Technology, 65,1992, pp. 329–342 .
10. Sau K. P., Chaki T. K., Khastgir D. "Conductive rubber composites from different blends of ethylene-propylene-diene rubber and nitrile rubber", Journal of Materials Science, 32, pp. 5717–5724, 1997.