مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الهندسية المجلد (39) العدد (4) 2017
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Engineering Sciences Series Vol. (39) No. (4) 2017

Study the Effect of Fillers (TiO_2 – $CaCO_3$) On The Mechanical Properties of Elastomer Polyurethane Compounds

Dr. khedir Khafif*
Dr. Rami Mansour**
Lubna Ahmad Khalil***

(Received 6 / 12 / 2017. Accepted 31 / 7 / 2017)

□ ABSTRACT □

This paper aims to study the effect of fillers (TiO_2 – $CaCO_3$) on the mechanical properties of elastomer polyurethane. To achieve this aim, samples were prepared by using different percentages (0 - 35) % of dioxide titanium (TiO_2) and calcium carbonate ($CaCO_3$), After that the Mechanical tests were carried out on these samples.

The results showed that there were remarkable improvement in mechanical properties by increasing the percentage of fillers according to their types in polyurethane, and demonstrated that dioxide titanium more effective than Calcium carbonate for increasing tensile strength and hardness while calcium carbonate more effective in increasing stiffness.

Keywords: elastomer polyurethane, Calcium carbonate, Titanium dioxide, mechanical properties.

* **Professor; Department of Design & Production; Faculty of Mechanical & electrical Engineering; University of Tishreen, Lattakia, Syria.**
** **Professor; Department of Design & Production; Faculty of Mechanical & electrical Engineering; University of Tishreen, Lattakia, Syria.**
**** **Master student; Department of Design & Production; Faculty of Mechanical & electrical Engineering; University of Tishreen, Lattakia, Syria.**

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الهندسية المجلد (39) العدد (4) 2017
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Engineering Sciences Series Vol. (39) No. (4) 2017

دراسة تأثير المواد المالئة (TiO_2 – $CaCO_3$) على الخواص الميكانيكية لمركبات البولي أوريثان المطاطي

د. خضر خفيف *
د. رامي منصور **
لبنى أحمد خليل ***

(تاريخ الإيداع 6 / 12 / 2017. قُبِل للنشر في 31/ 7 / 2017)

□ ملخّص □

يهدف البحث إلى دراسة تأثير المواد المالئة (TiO_2 – $CaCO_3$) على الخواص الميكانيكية لمادة البولي أوريثان المطاطي. لتحقيق هذا الهدف قمنا بتحضير عينات الاختبار من البولي أوريثان المطاطي الحاوية على مواد مالئة بنسب مختلفة تتراوح ضمن المجال من % (35 – 0) من ثاني أوكسيد التيتانيوم (TiO_2) وكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) ودراسة تأثير النسب المضافة على الخواص الميكانيكية.

أظهرت نتائج الاختبارات تحسناً ملحوظاً في الخواص الميكانيكية المدروسة بزيادة نسبة المادة المالئة وفقاً لنوعيتها في البولي أوريثان، حيث تبين أن ثاني أوكسيد التيتانيوم أكثر تأثيراً من كربونات الكالسيوم بزيادة مقاومة الشد والقساوة في حين أن كربونات الكالسيوم أكثر تأثيراً في زيادة الصلابة.

الكلمات المفتاحية: البولي أوريثان المطاطي، كربونات الكالسيوم، ثاني أوكسيد التيتانيوم، الخواص الميكانيكية.

* مدرس –كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية – قسم التصميم والإنتاج – جامعة تشرين–اللاذقية – سورية.
** أستاذ –كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية – قسم التصميم والإنتاج – جامعة تشرين –اللاذقية – سورية.
*** طالبة دراسات عليا (ماجستير) –كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية – قسم التصميم والإنتاج – جامعة تشرين –اللاذقية – سورية.

مقدمة:

نتيجة التقدم العلمي والتكنولوجي برزت الحاجة إلى تقنيات حديثة لتطوير مواد بوليميرية بمواصفات جيدة وإمكانية تحويلها إلى أشكال وأحجام مختلفة بتكلفة منخفضة نسبياً. يعد البولي أوريثان فئة هامة من البوليميرات ويحضر صناعياً من تفاعل البول يول مع الدي إيزوسيانات بوجود مواد حفازة ومواد إضافة مناسبة، واستناداً إلى طبيعة المواد الداخلة بالتفاعلات يمكن الحصول على منتجات ذات بنى مختلفة تتدرج من البنية الطرية جداً إلى القاسية جداً وبناءً على ذلك يقّسم البولي أوريثان إلى نوعين رئيسيين هما: البولي أوريثان الطري والبول أووريثان القاسي و يؤدي هذا التصنيف إلى تطبيقات جديدة للمواد البوليميرية في العديد من قطاعات الصناعة مثل: الطائرات، السيارات، البناء، العزل الحراري، طلاء الأسطح، المواد اللاصقة و التطبيقات الطبية الحيوية.

الدراسات المرجعية:

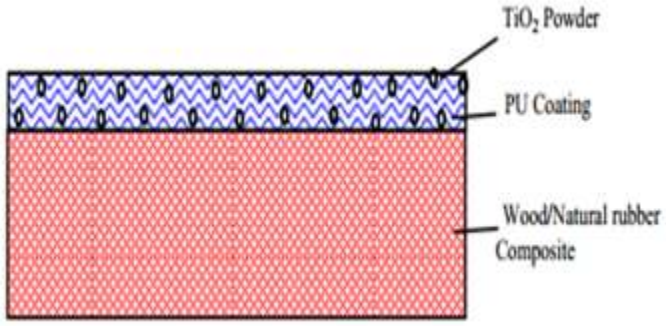
قام العديد من الباحثين بدراسة إمكانية تحسين الخواص الميكانيكية، البصرية، الحرارية، الكهربائية وخواص المعالجة للبوليمير من خلال إضافة مواد مالئة مختلفة.

تناول بعض الباحثين دراسة سلوك السيليكا كمادة مالئة رخيصة مضافة إلى البولي أوريثان (PU) حيث تم تحضير البولي أوريثان من تفاعل البولي يول مع الإيزوسيانات بواسطة الخلط المباشر في درجة حرارة الغرفة ومن ثم إضافة السيليكا بنسب مختلفة وسكبها في قالب صب لتشكيل العينات بهدف دراسة الخواص الميكانيكية، وقد أظهر المجهر الماسح الالكتروني في دراسة البنية أن حبيبات السيليكا قد تبعثرت واندمجت داخل مادة الأساس بشكل جيد كما أظهرت نتائج الاختبارات الميكانيكية أن استخدام السليكا في البولي أوريثان يحسن بعض الخواص الميكانكية للبولي أوريثان كالقساوة ومعامل يونغ ولكن هذه الخواص تنخفض بزيادة نسبة السيليكا في مادة الأساس [1].

وفي دراسة أخرى قام بها Rozman وآخرون تم إنتاج مركبات من البولي أوريثان بإضافة قشر الأرز (Rice Husk) (RH) كمادة مالئة للبولي إيثيلين جليكول (بولي يول) والتحقق من تأثير تركيز RH وحجم حبيباته على خصائص الشد، الانحناء والصدم، حيث لوحظ ازدياد الخصائص بزياة نسبة RH، ولكن بعد تجاوز قيمة حدية معينة تبدأ الخواص بالانخفاض، ومن ناحية أخرى لوحظ أن حجم حبيبات RH يلعب دورا هاما بالتأثير على الخصائص حيث كلما كان حجم RH أصغر كانت المركبات المنتجة ذات مقاومة أكبر ويفسر ذلك بوجود مساحة أكبر للتفاعل بين مجموعات الهيدروكسيل OH ومجموعات الإيزوسيانات NCO من مادة diphenylmethane diisocyanate (MDI). كما أظهرت اختبارات الغمر في محلول Dimethylformamide (DMF) أنه بزيادة نسبة RH ينخفض الامتصاص والانتفاخ، بينما عند الغمر في الماء تزداد الامتصاصية وسماكة الانتفاخ بزيادة نسبة RH ويعود السبب في ذلك إلى قدرة مجموعة RH OH على امتصاص الماء مسببة جدار خلية منتفخ [2].

كما نجح Rus بإنتاج البولي أوريثان من موارد جديدة وبالتحديد من بذور اللفت وزيت عباد الشمس باستخدام (MDI) ((4,4 methylen–bis–(phenylisocyanate))، وقام بدراسة تأثير ثنائي أوكسيد التيتانيوم على خواصه حيث حضرت عينات الاختبار بمزج 15 g من البولي يول، نسب مختلفة من MDI (0.5%, 0.3% وزن مكافئ من البولي يول)، وبنسب مختلفة من TiO_2 (% (2.5, 5, 7.5, 10) وزن مكافئ من البولي يول) وعندما أصبح المزيج لزجا قام بصبه في قالب ووضعه في الفرن عند الدرجة 55^oC لمدة 5 دقائق، أظهرت النتائج تحسن في الخصائص الميكانيكية و قدرة التخميد من خلال إضافة TiO_2 إلى البوليمير كما لوحظ زيادة الخصائص الحرارية بزيادة كمية TiO_2 [3].

ووفق [4] يلاحظ ازدياد طفيف في الانعكاس الضوئي بازدياد بودرة TiO_2 وزيادة طفيفة في الإيصالية الحرارية لطبقة الخشب والمطاط الطبيعي WNR المغلفة بمادة البولي أوريثان الحاوية على ثنائي أكسيد التيتانيوم كمادة مالئة كما في الشكل (1).



الشكل (1) طبقة WNR المغلفة بـTiO_2/PU

أشار (Kamble, *et al.,* 2011) إلى أن استخدام كربونات الكالسيوم في اللدائن الحرارية يؤدي إلى تعديل الخواص الميكانيكية وبنية البوليميرات حيث أدت هذه المادة المالئة إلى تحسن معامل يونغ وخفض كل من مقاومة الصدمة، المتانة والاستطالة عند الكسر [5]، وعند دراسة تأثير كربونات الكلسيوم على تدفق المصهور، الخواص الميكانيكية و التدهور نتيجة الانحلال في الماء للبولي أوريثان الحراري ذو الأساس ((poly(ε−caprolactone) المعاد تدويره RTPU عند درجات حرارة منخفضة وجد أنه عند درجة حرارة تتراوح من 20 C^o إلى 50 C^o فإن كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ لا تغير معامل يونغ، إنما تقلل إجهاد الشد والتشوه في RTPU، ولكن تحسن الخواص الميكانيكية في درجات حرارة مرتفعة تصل إلى 65 C^o، ويزداد تدفق مصهور RTPU بسبب انفصال السلسلة خلال إعادة التدوير كما تزيد كربونات الكالسيوم معدل التدهور نتيجة الانحلال في الماء زيادة طفيفة جدا [6].

كما تشير إحدى الدراسات إلى أن البولي أوريثان والمواد المركبة منه يمكن استخدامها لتصنيع العوازل الكهربائية الداخلية وأن المواد المالئة في هذا النوع من العوازل قد تحافظ على خصائص البولي أوريثان النقي أو تحسنه بشكل طفيف وتم التوصل إلى ذلك بعد إضافة الكربون الأسود والسيليكا إلى البولي أوريثان وأجراء العديد من الاختبارات الميكانيكية، الكهربائية والحرارية على عينات وعوازل محضرة لهذا الغرض [7]، وبهدف فهم سلوك المواد المالئة المضافة إلى البولي أوريثان المستخدم في العزل أجريت العديد من الاختبارات الميكانيكية على عينات مصنوعة من هذه المواد الجديدة حيث أدرجت سلسلة منها في مركب البولي أوريثان ذي الأساس ديول أدبيات البولي ايثيلين و4.4 دي فينيل ميثان مع 1.4 ديول البوتان أو 1.6 ديول الهيكسان إضافة إلى الغليسيرين كمدد سلسلة (chain extender) و تم اختبار الخواص الميكانيكية للمركبات التي تحوي % (15 – 1) من الفلين [8] وتم التوصل إلى أن:

- كمية صغيرة من المادة المالئة يمكن أن تحسن خصائص التخميد ، ولكن كمية كبيرة منها تقلل الخواص الميكانيكية.
- أن الخواص الميكانيكية للمركبات تعتمد في الغالب على نوع وكمية المادة المالئة.
- إن إضافة مادة مالئة إلى مركبات البولي أوريثان يخفض مقاومة الشد و الاستطالة عند الكسر بينما يحسن معامل يونغ مما يعني أن المادة المالئة ساهمت إلى حد كبير في صلابة المركبات.

- يمكن تحقيق المتانة القصوى عن طريق إدخال المادة المالئة بشكل صحيح في تركيبة الـ PU حيث أن الصلابة الأمثل هي نتيجة لتوافق البولي يوريثان مع المادة المالئة.
- نتائج اختبار قساوة العينات المركبة وفق Shore A حيث تم القياس في خمس نقاط مختلفة في كل عينة ، لوحظ زيادة صلابة المركبات التي تحوي على المادة المالئة بنسب مختلفة.

كما قام [9] بمقارنة المواد المالئة الميكروية والماكروية المستخدمة لتقوية البولي أوريثان المطاطي من خلال دراسة نوعين من المواد المالئة التجارية الرخيصة بالاعتماد على البوليمرات الاصطناعية والطبيعية: خرز البولي ستيارين القابل للتمدد (مادة مالئة ماكروية) بحجم mm (2.54 – 0.254)، ودقيق الخشب والنشا (مادة مالئة ميكروية) بحجم mm (0.425 – 0.212)، وتم تحديد العلاقة بين طبيعة المادة المالئة، حجم الحبيبات، النسبة، الكثافة والخواص الميكانيكية المختلفة، وأظهرت النتائج أن إضافة (5–10%) من المادة المالئة إل البولي أوريثان المطاطي قد سبب تحسناً في الخواص الميكانيكية مقارنة مع تلك المركبات الحاوية على نسب أعلى من 10%، وبغض النظر عن نسبة المادة المالئة أظهرت جميع التراكيب الحاوية مادة مالئة تحسنا في الخصائص الميكانيكية مقارنة بالبولي أوريثان النقي، ووجد أن أعظم تحسن في خصائص الشد عند النسبة % 10 للمواد المالئة الماكروية، و% 5 للمواد المالئة الميكروية.

أهمية البحث وأهدافه:

من خلال الدراسات المرجعية السابقة تبين أن هناك الكثير من الأبحاث التي تتناول المواد المالئة في البولي أوريثان تهدف جميعها إلى الحصول على المنتج النهائي الذي يحقق خواص جيدة ومناسبة لتطبيق محدد، وبناءً على الدراسات السابقة الذكر يمكننا أن نلخص الهدف الرئيسي للبحث بمايلي:

- البحث عن النسب المثلى للمكونات الداخلة في تركيب المزيج التي تحقق الخواص المثالية للبولي أوريثان المطاطي.
- دراسة تأثير كل من ثاني أوكسيد التيتانيوم وكربونات الكالسيوم على الخصائص الميكانيكية لمركبات البولي أوريثان المطاطي (polyurethane elastomer).

طرائق البحث و مواده:

أ– مواد الاختبار:

➢ مادة البولي أوريثان المطاطي:

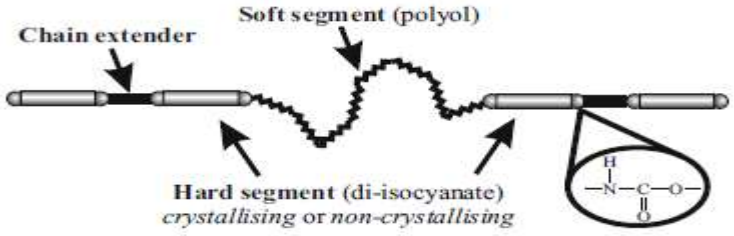
يتوفر البولي أوريثان كلدائن حرارية أو كلدائن متصلبة حرارياً، تكون لدائن البولي أوريثان الحرارية خطية وتتكون فيها الكوبوليميرات وبالتناوب من أجزاء صلبة (HS) وأجزاء لينة (SS).

تتألف الأجزاء القاسية (HS) من الدي إيزوسيانات وجزيئات ممدات السلسة القصيرة كـ diols أو diamines، وتكون قاسية وقطبية للغاية، ومن ناحية أخرى فإن الأجزاء اللينة (SS) المشكلة من سلسلة الدي يول أو البولي يول الخطية الطويلة وتتسم بالمرونة والقطبية الضعيفة.

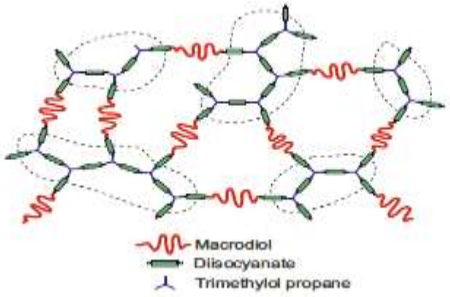
من ناحية أخرى تتشكل لدائن البولي أوريثان المتصلبة حرارياً باستخدام واحدة أو مجموعة مما يأتي:

- باستخدام بولي يول بأكثر من اثنتين من المجموعات الوظيفية.
- استبدال مركب الهيدروكسيل ثلاثي الوظيفة مكان الغليكول الطبيعي.
- باستخدام إيزوسيانات بأكثر من اثنتين من المجموعات الوظيفية.
- باستخدام نسبة NCO:OH أكبر من 1.
- إدخال رابط عرضي في SS, HS, CE

يوضح الشكل (2) بنية لدائن البولي أوريثان كما يوضح الشكل (3) الأجزاء اللينة والأجزاء القاسية والرابط العرضي في بنية البولي أوريثان المطاطي.



الشكل (2) بنية البولي أوريثان



الشكل (3) الأجزاء اللينة والأجزاء القاسية والرابط العرضي في بنية البولي أوريثان المطاطي

يتميز البولي أوريثان باستقرار حراري وخواص ميكانيكية جيدة ومقاومة التآكل، ومقاومة كيميائية ممتازة، يمكن معالجته بالطرق التقليدية كالبثق، الصب بالضغط و تقنيات طلاء البودرة.

تم في هذا البحث استخدام مادة البولي أوريثان المطاطي (Polyurethane Elastomer) وهو من البوليميرات المتصبلة حراريا (thermoset)، يتم تحضيره من تفاعل مادتي البولي يول و الدي إيزوسيانات إنتاج شركة (Sigma–Aldrich) بوجود العوامل المساعدة.

توضح المعادلة الآتية التفاعل الحاصل لإنتاج البولي أوريثان.

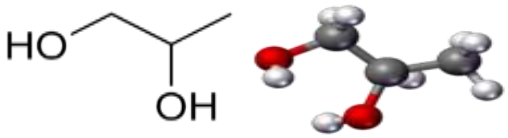
R-NCO (Isocyanate) + R'-OH (Polyol) = R-NH-COOR' (Polyurethane)

تؤثر الخواص الفيزيائية، التركيب الكيميائي والحجم الجزيئي لهذه المكونات على تفاعلات البلمرة و الخواص النهائية للمنتج ويوضح الجدول (1) خواص مادة البولي يول كما يوضح الشكل (4) بنية البروبيلين غليكول :

جدول (1) الخواص الفيزيائية والحرارية لمادة البولي يول

الاسم العلمي	Polypropylene Glycols
الشكل الفيزيائي	Liquid
الصيغة الكيميائية	$C_3H_8O_2$

الوزن الجزيئي (Molecular weight, g/mol)	1500-2000
الإيصالية الحرارية(Thermal conductivity) W/m.K	0.34
(g/cm^3) Density	1.036

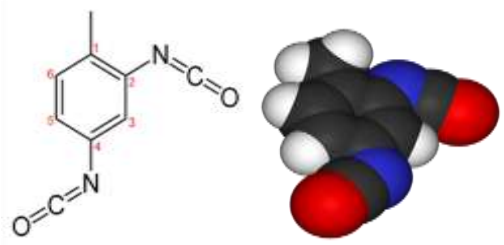


الشكل (4) بنية البروبيلين غليكول

ويوضح الجدول (2) الخواص الفيزيائية والحرارية لمادة الإيزوسيانات، كما يوضح الشكل (5) بنية مادة التولين دي إيزوسيانات.

جدول (2) الخواص الفيزيائية والحرارية لمادة الإيزوسيانات

الاسم العلمي	toluene diisocyanate
الشكل الفيزيائي	Liquid
الصيغة الكيميائية	$C_9H_6N_2O_2$
الوزن الجزيئي (Molecular weight, g/mol)	174.16
(g/cm^3)Density	1.214



الشكل (5) بنية مادة التولين دي إيزوسيانات

- **الرابط العرضي (cross – linker):**

تم استخدام زيت الخروع كمادة مساعدة في إنتاج البولي أوريثان المطاطي كونها تحقق التصالب وبالتالي تؤدي إلى تشكيل شبكة من السلاسل بوليميرية حيث يمتلك المواصفات التالية:

الصيغة الكيميائية $C_{57}H_{104}O_9$، الكثافة $0.961 g/cm^3$

- **المادة المسرعة:**

تم استخدام مسحوق أستيل أسيتونات الحديد $Fe(AA)_3$ وهي بودرة حمراء تحوي على 12% حديد كوسيط مسرع لتفاعل البولي يول والايزوسيانات وله المواصفات التالية:

نقطة الانصهار: $180\ C^o$، الكثافة: $1.348\ g/cm^3$

➢ **المواد المالئة المستخدمة:**

a. ثاني أوكسيد التيتانيوم TiO_2:

إنتاج شركة (BASF Aktiengsellschaft) وهوبودرة بيضاء، لاينحل في الماء، حجم حبيباته 5µm ويوضح الجدول(3) بعض خواصه كما يوضح الشكل (6) بنية هذه المادة.

جدول (3) خواص ثاني أكسيد التيتانيوم

الاسم العلمي	Titanium dioxide
الشكل الفيزيائي	Powder
الصيغة الكيميائية	Tio_2
الوزن الجزيئي (Molecular weight, g/mol)	79.87
نقطة الغليان(Boiling point,°C)	2972
نقطة الانصهار(Melting point, °C)	1870
(g/cm^3)Density	3.9

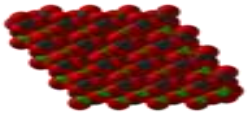
الشكل (6) بنية أوكسيد التيتانيوم

b. كربونات الكالسيوم $CaCO_3$:

بودرة عديمة الرائحة و الطعم لا تنحل في الماء، حجم حبيباتها 15µm ويوضح الجدول (4) بعض خواصها كما يوضح الشكل (7) بنية هذه المادة:

جدول (4) خواص كربونات الكالسيوم

الاسم العلمي	Calcium carbonate
الشكل الفيزيائي	Powder
الصيغة الكيميائية	$Caco_3$
الوزن الجزيئي (Molecular weight, g/mol)	100.0869
نقطة الغليان(Boiling point°C)	decomposes
نقطة الانصهار(Melting point,°C)	1339
(g/cm^3)Density	2.7



الشكل (7) بنية كربونات الكالسيوم

ب- طريقة تحضير العينات:

تم تحضير العينات بمزج المادة المسرعة بنسبة (0.25 %) مع البولي يول بنسبة (77.75 %) والرابط العرضي بنسبة (11 %) والخلط باستخدام سخان مزود بخلاط مغناطيسي عند الدرجة 65 C^o حتى تمام التجانس،

وللتخلص من الرطوبة وضع المزيج في فرن التسخين المزود بمضخة تفريغ عند درجة حرارة $65\ C^o$ لمدة 24 ساعة، بعدها قمنا بإضافة كل من أوكسيد التيتانيوم وكربونات الكالسيوم كمادة مالئة بنسبة % (35 – 0) على عدة دفعات مع استمرار التسخين عند الدرجة $65\ C^o$ والتحريك باستخدام خلاط ميكانيكي حتى تمام التجانس، بعد ذلك تم تبريد الخليط الحاوي على أوكسيد التيتانيوم حتى الدرجة $30\ C^o$، والخليط الحاوي على كربونات الكالسيوم حتى الدرجة $20\ C^o$ ، ثم قمنا بإضافة الإيزوسيانات بنسبة (% 11) مع الخلط لمدة نصف ساعة بعدها تم صب العينات في قوالب زجاجية مستطيلة و مربعية الشكل بسماكة 3 mm، ولتحقيق التصلب وضعت القوالب في فرن التجفيف عند الدرجة $65 \pm 1\ C^o$ وتمت مراقبتها لمعرفة الفترة الزمنية اللازمة لحدوث التصلب.

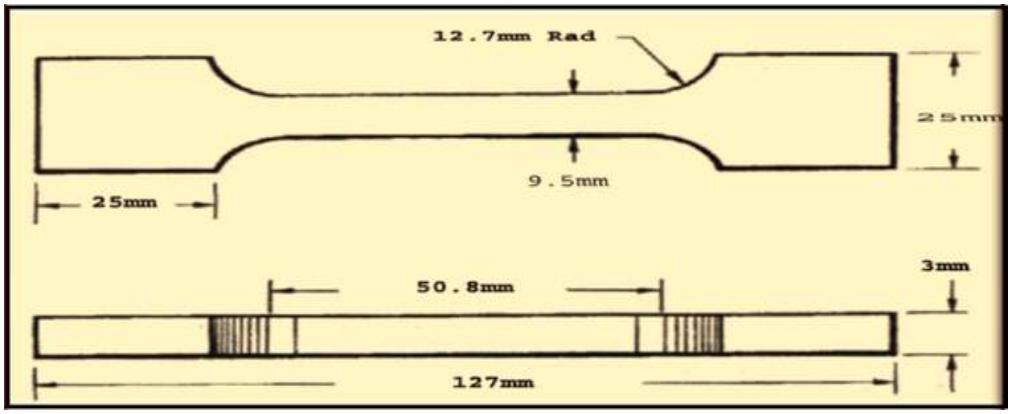
الشكل (8) عينات اختبار الشد [PU+(0–35% $caco_3$)]

الشكل (9) عينات اختبار الشد [PU+(0–35% Tio2)]

ت– طرائق اختبار العينات:

- استخدم لعملية تحضر العينات سخان مزود بخلاط مغناطيسي و خلاط ميكانيكي مزود بنصال خاصة تؤمن عملية الخلط الجيد.

- قبل إجراء الاختبار على العينات تم قصها من الصفائح بواسطة سكين القص كما في الشكل (10) وفق المواصفة القياسية ASTM D882.



الشكل(10) أبعاد العينة المستخدمة

- تم اختبار العينات باستخدام آلة الاختبار العامة (Universal Testing Machine) المزودة بخلية تحميل 1 KN بسرعة شد (100 mm/min)، وباستخدام جهاز لقياس القساوة وفق A – shore.
- استخدم لعملية المعالجة الحرارية أفران كهربائية نوع memmert.
- استخدم لقياس أبعاد العينات بياكوليس رقمي خاص بقياس أبعاد المواد الطرية بدقة قياس 0.01mm.

النتائج والمناقشة:

تعد مركبات البوليمير الحاوية على مواد مالئة مرغوبة جدا بسبب كلفتها المنخفضة وتطبيقاتها الواسعة، حيث أن إدخال هذه المواد في البوليمير تحقق خواصا تصميمية تصنيعية خاصة مناسبة لبيئة عمل معينة، ونتيجة الاستخدام الواسع للمواد البوليميرية فهناك سعي دائم للوصول إلى جودة عالية وتكلفة منخفضة باستخدام تراكيب بوليميرية جديدة، وقد خصص هذا البحث لدراسة تأثير نسبة ونوعية كل من ثاني أوكسيد التيتانيوم وكربونات الكالسيوم على الخواص الميكانيكية (القساوة، معامل يونغ، إجهاد الشد) للبولي أوريثان المطاطي وذلك لفهم السلوك الميكانيكي لهذه المركبات وتوصيفها وفقا لذلك بهدف استخدامها في التطبيقات المناسبة .

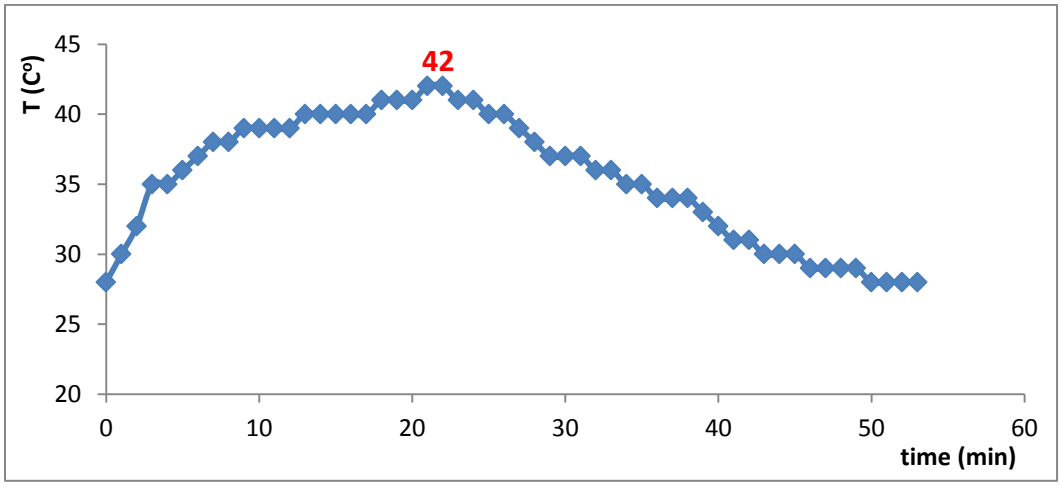
استناداً للدراسات المرجعية [9,10,11] والتي اعتمدناها أساساً في تحضير خلائط البولي أوريثان المطاطي ولاسيما في اختيار نسبة البولي يول إلى الإيزوسيانات (5/1)، ونسبة البولي يول الثنائي diol إلى الرابط العرضي الثلاثي triol (5.3/1.1) قمنا بإجراء سلسلة من التجارب لاختيار النسبة الأساس في بحثنا. ويوضح الجدول (5) النسب المستخدمة بالتجارب التحضيرية الأولية مع الأخذ بعين الاعتبار كافة الملاحظات الناتجة عن التجربة والمدونة بالجدول.

الجدول (5) النسب المستخدمة في التجارب الأولية

العينة	المادة المسرعة %	البولي يول %	الرابط العرضي %	الإيزوسيانات %	النتائج
PU1	0	71.05	14.75	14.20	لم يحصل تفاعل.
PU2	1	70.05	14.75	14.20	تفاعل سريع جدا– بنية غير متجانسة (تفاوت في زمن التصلب +مناطق عجينية) – بنية مليئة بالفقاعات باحجام مختلفة.
PU3	0.5	70.55	14.75	14.20	تفاعل سريع جدا – بنية غير متجانسة (تفاوت في زمن التصلب +مناطق عجينية) – بنية مليئة بالفقاعات الكبيرة.
PU4	0.25	70.08	14.75	14.20	تفاعل سريع نسبيا– وبنية متفاوتة القساوة مليئة بالفقاعات.
PU5	0.25	71.75	15	13	تفاعل سريع نسبيا بنية متفاوتة القساوة تحوي بعض الفقاعات متفاوتة الحجم.
PU6	0.25	73.75	15	11	تفاعل متوسط السرعة تحوي البنية بعض الفقاعات صغيرة الحجم.
PU7	0.25	74.75	15	10	تفاعل بطيء – تحوي البنية بعض الفقاعات.
PU8	0.25	75.75	15	9	تفاعل بطيء تحوي البنية القليل من الفقاعات السطحية كبيرة الحجم – وجود دبقية على الأسطح_ مقاومة شد منخفضة واستطالة منخفضة.
PU9	0.25	74.75	14	11	تفاعل متوسط السرعة تحوي البنية الكثير من الفقاعات صغيرة الحجم.
PU10	0.25	75.75	13	11	تحوي البنية بعض الفقاعات كبيرة الحجم.
PU11	0.25	76.75	12	11	بنية متجانسة خالية من الفقاعات – مقاومة شد عالية – استطالة جيدة.
PU12	0.25	77.75	11	11	بنية متجانسة خالية من الفقاعات مقاومة شد عالية واستطالة عالية.
PU13	0.25	78.75	10	11	بنية غير متجانسة – تفاوت في زمن التصلب

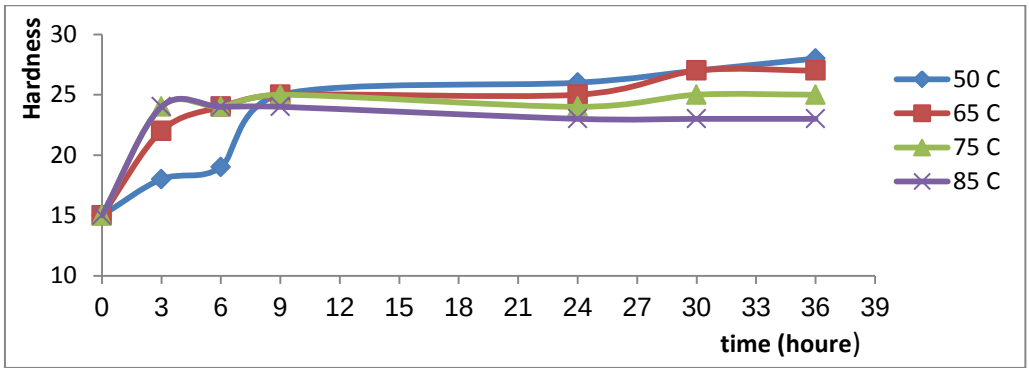
أظهرت نتائج الاختبارات الأولية المرتبطة باختيار النسبة المثلى أن العينة PU12 تحقق إنتاج بنية ذات سطح متجانس وخالي من الفقاعات الغازية، ولهذا السبب تم اعتماد هذه النسبة لتكون أساساً في تحضير كافة العينات في بحثنا.

خلال العمل التجريبي لاحظنا أن عملية حدوث التفاعلات بين مكونات المزيج PU12 لتشكيل الشبكة البوليميرية في درجة حرارة الغرفة $29\ C^o$ تستغرق زمناً طويلاً (حوالي 48 ساعة) لاكتمال نضج المزيج والحصول على عينات بالخواص النهائية المرنة، وأنه ونتيجة للتفاعلات الجارية بين مكونات المزيج يحدث ارتفاع بسيط بدرجة الحرارة، وبالتالي يمكن أن نصف تفاعلات المواد الداخلية بتركيب مطاط البولي أوريثان المستخدمة بالبحث بأنها ناشرة للحرارة، حيث يوضح الشكل (11) منحني تغير درجة حرارة المزيج بدلالة الزمن الذي يعبر عن مراحل نضج المزيج حيث نلاحظ من الشكل أنه نتيجة للتفاعلات الكيميائية ترتفع درجة حرارة المزيج لتسجل أعظم قيمة لها $T= 42\ C^o$. تعبر هذه الدرجة عادة عن انتهاء التفاعلات الكيميائية بين مكونات المزيج. يفسر التناقص الحاصل بدرجة حرارة المزيج إلى ضياع الحرارة نتيجة التبادل لحراري مع الوسط الخارجي لأن التجربة المبينة نتائجها بالشكل (11) تمت بوسط غير معزول حرارياً حيث قمنا بقراءة درجة الحرارة خلال فترة التجربة باستخدام مقياس حرارة رقمي.



الشكل (11) – منحني تصلب البولي أوريثان على البارد– درجة حرارة التجربة 29 C° – الرطوبة النسبية 35 %

و عند دراسة نضج المزيج على البارد تبين أن المنتج المحضر تجريبياً غير مكتمل النضج لأن المنتج النهائي يبقي لزجاً ودبقاً وهذا دليل على عدم اكتمال التفاعلات الكيميائية المطلوب تحققها ببنية المنتج النهائي، كما أظهرت المراقبة التجريبية الحاجة إلى حوالي 48 ساعة حتى تتحقق الخواص النهائية ببنية المنتج النهائي. لهذا السبب ولتجنب الأزمنة الطويلة اللازمة لاستكمال نضج المزيج فقد تم العمل على تحضير العينات ضمن وسط حراري بجو خالٍ من الهواء بهدف تسريع عملية النضج ولتجنب تشكل الفقاعات الهوائية الناشئة عن تحضير العينات في أوساط مفتوحة، وبهدف اختيار نظام التحضير الأمثل للعينات (درجة حرارة – زمن التسخين) أجريت دراسات تجريبية تناولت البحث في استقرار بعض الخواص الميكانيكية (القساوة السطحية وإجهاد الانقطاع على الشد)، وقد أجريت هذه الاختبارات عند درجات حرارة مختلفة بهدف قراءة التغيرات الحاصلة بهذه الخواص بدلالة الزمن. فعند دراسة تغير القساوة السطحية وفق Shore A لعينات من البولي أوريثان المطاطي النقية (بدون مادة مالئة) بدلالة درجة الحرارة المستخدمة و زمن التسخين تبين وفق الشكل (12) وجود تطابق بقيم القساوة عند الدرجات C° (65,75,85) بعد زمن قدره (6 ساعات) في حين يحتاج المزيج للنضج عند الدرجة C° 50 لزمن مقداره (9 ساعات).



الشكل (12) – منحنيات تغير قيم القساوة Shore A لعينات البولي أوريثان المطاطي النقي بدلالة كل من درجة حرارة التسخين والزمن

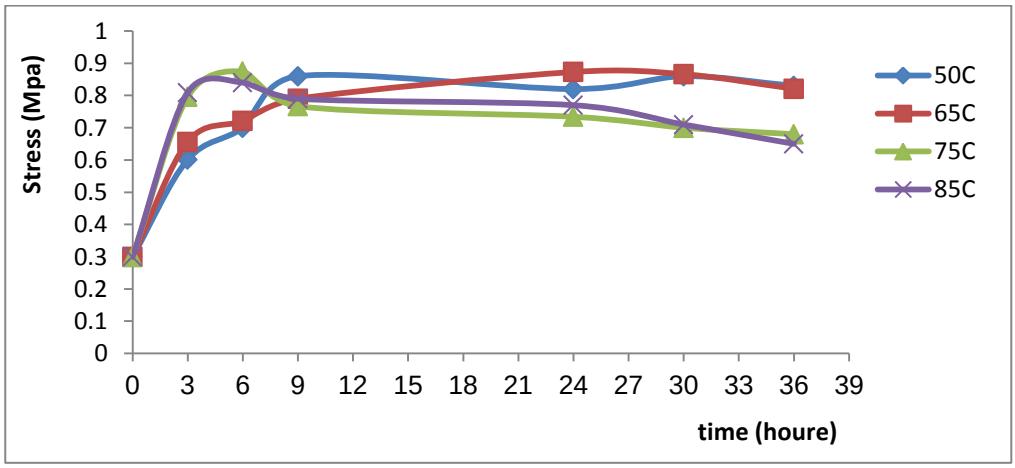
يلاحظ أيضاً وبشكل تقريبي حدوث استقرار بقيم القساوة بعد حدوث النضج عند كافة درجات الحرارة المستخدمة باستثناء الدرجة C° 85 حيث يلاحظ حدوث انخفاض طفيف بقيم القساوة، وربما يعود السبب في هذا إلى بدء حادثة

التحطم الحراري في مادة البولي أوريثان بعد استكمال نضج المزيج. تعتبر هذه النتيجة هامة جداً من الناحية التطبيقية لأنها تدل على الآتي:

1) – ضرورة استخدام الحرارة لتحقيق النضج الكامل والحصول على عينات مرنة مكتملة البنية وذات سطوح غير دبقة، علماً أن التجارب التي أجريت عند تحضير العينات على البارد قد أظهرت الحاجة لعدة أيام لحصول على مثل هذه العينات.

2) – ضرورة التسخين بالدرجات المشار إليها بالشكل (12) حتى الحصول على قيم ثابتة للقساوة، وهذا دليل أولي على اكتمال خصائص المنتج، وبالتالي اكتمال عملية النضج.

بهدف الاختيار الأمثل لدرجة حرارة التسخين اللازم اختيارها للعمل في القسم التجريبي أجريت تجربة أخرى على مقاومة الشد لعينات نموذجية محضرة وفق المواصفة القياسية المذكورة في القسم الخاص بالمواد وطرائق الاختبار. و يوضح الشكل (13) منحنيات تغير قيم الشد عند الانقطاع لهذه العينات.

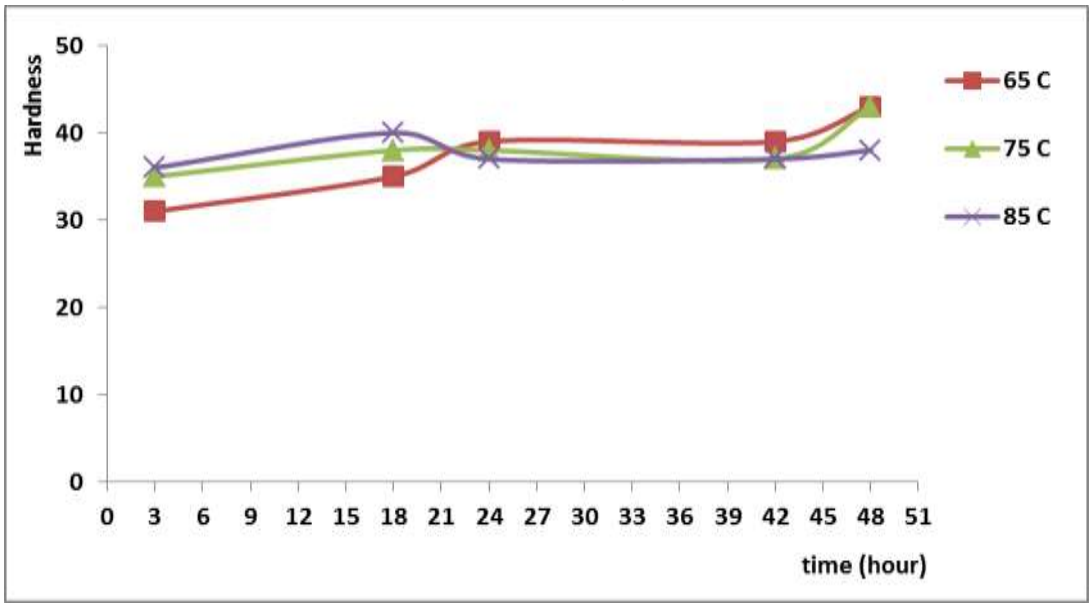


الشكل (13) – منحنيات تغير إجهاد الشد على الانقطاع لعينات البولي أوريثان المطاطي النقي بدلالة درجة حرارة التحضيير وزمن المعالجة

يدل أيضا الشكل (13) على وجود تطابق لتأثير درجة الحرارة مشابه نسبياً للتأثير المسجل بالشكل (12) وأن قيم إجهاد الشد عند الانقطاع بدلالة الزمن ذات قيم مستقرة نسبياً عند تحضير العينات بالدرجتين C^o (50, 65) في حين نلاحظ انخفاض بقيم إجهاد الشد عند تحضير العينات بالدرجتين C^o (75, 85) بعد وصول العينات لمرحلة النضج المشار إليها سابقاً والعائدة لقيم القساوة، ويمكن تبرير هذا بناءَ على بدء حدوث التحطم الحراري عند هاتين الدرجتين، والدليل على ذلك الانخفاض المتتالي بقيم إجهاد الشد عند الانقطاع بعد الوصول لحالة النضج الكامل لمادة البولي أوريثان.

و تشير هذه النتيجةً إلى ضرورة التعامل عند تحضير العينات بالدرجة C^o 65 كقيمة وسطية بين الدرجتين C^o 50 والدرجة C^o 75 حيث نلاحظ اختلاف نسبي بالمسارات باستمرار زمن التسخين بالدرجات المعتمدة بالتجارب. كما أظهرت التجارب العملية التي أجريت بوجود مواد الإضافة اختلاف بسلوك النضج على الساخن بدرجة الحرارة 65 C^o فقد بينت التجربة انخفاض الزمن اللازم من 9 ساعات للبولي أوريثان المطاطي النقي إلى 3 ساعات للبولي أوريثان المطاطي الحاوي على 30 % مادة مالئة من أوكسيد التيتانيوم، ولهذا السبب كان من الضروري مراقبة التطورات الحاصلة بالبنية باستمرار التسخين بهذه الدرجة وتقييم النتائج التي ستؤول إليها نتيجة استمرار عملية

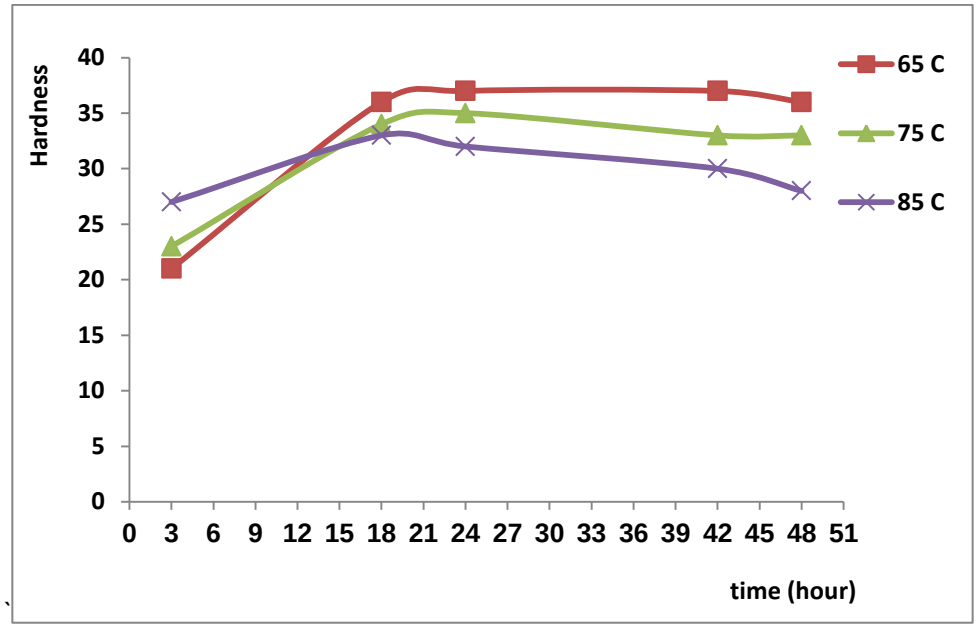
التسخين، حيث يظهر الشكل (14) منحنيات تغير القساوة السطحية وفق Shore A لعينات البولي أوريثان المطاطي الحاوية على % 30 مادة مالئة أوكسيد التيتانيوم بدلالة كل من زمن التسخين ودرجة الحراة.



الشكل (14) – منحنيات تغير قيم القساوة السطحية Shore A للبولي أوريثان المطاطي الحاوي على الحاوي على (TiO_2) % 30 بدلالة كل من درجات حرارة التسخين والزمن

وكما هو واضح من الشكل أنه بعد حدوث النضج الأولي على الساخن والذي تطلب 3 ساعات فإن حادثة النضج لم تكتمل على الرغم من المؤشرات الأولية الإيجابية والتي تجلت بالمظهر العام من تماسك العينة والملمس الخالي من المادة الدبقة. يؤكد هذا استمرار تحسن قيمة القساوة السطحية حتى 24 ساعة وهذا دليل على الحاجة إلى مثل هذا الزمن لتحقيق النضج الكامل بالدرجات C° (65,75,85) حيث يلاحظ بعد هذا الزمن حدوث استقرار بقيم القساوة السطحية. تعتبر هذه النتيجة هامة لأنها تبين ضرورة التسخين لاستكمال نضج المزيج، وتؤكد أن النضج الأولي الذي تجلى بالمظهر الخارجي للعينة المصنعة غير كامل وأن الاستمرار بعملية التسخين ضروري لتحقيق استقرار بالخاصية المدروسة، ألا وهي القساوة السطحية.

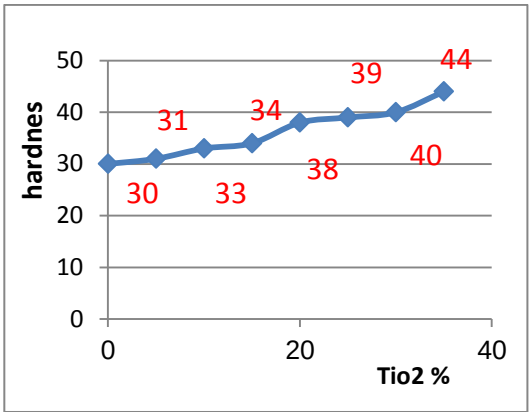
بشكل مشابه أجريت دراسة مشابهة على عينات من البولي أوريثان المطاطي الحاوية على $CaCO_3$ % 30 حيث وجدنا من الشكل (15) ضرورة التسخين لمدة 18 hour للوصول إلى حالة الاستقرار بقيم القساوة السطحية عند درجات التسخين المعتمدة بالاختبار .



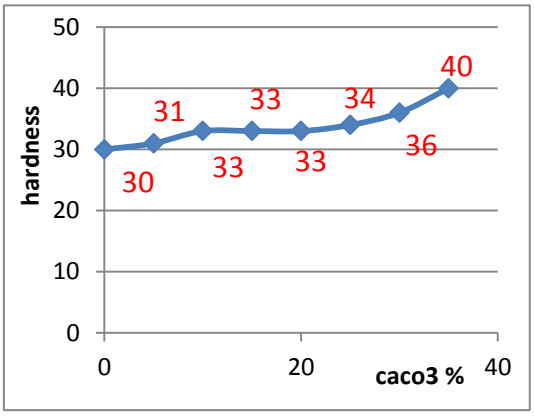
الشكل (15) – منحنيات تغير قيم القساوة السطحية حسب Shore A للبولي أوريثان المطاطي الحاوي على الحاوي على ($CaCO_3$) % 30 بدلالة كل من درجات حرارة التسخين والزمن

تستخدم المواد المالئة بشكل عام لتخفيض التكلفة النهائية للمنتج وإكسابه بعض الخواص المطلوبة. وتشير الدراسات المرجعية بشكل عام إلى حدوث تغيرات واضحة بالخواص الميكانيكية عند استخدام مواد إضافة أو مواد مالئة ضمن كتلة مادة الأساس، تقسم المواد المالئة حسب التصنيف العام إلى عضوية ولا عضوية. ينتمي كل من ثاني أوكسيد التيتانيوم TiO_2 وكربونات الكالسيوم $CaCo_3$ إلى مجموعة المواد اللاعضوية وهي تضاف إلى البوليميرات بقصد تحسين الخصائص السطحية للمنتج النهائي مثل القساوة التي بدورها تسبب تحسن بمقاومة المنتج النهائي لتأثيرات الأوساط المحيطة على اختلاف أشكالها. تعتبر كربونات الكالسيوم من أكثر مواد الإضافة اللامعدنية استخداماً كمواد مالئة للمواد البوليميرية [5].

يظهر الشكلين (16, 17) منحنيات تغير القساوة للبولي أوريثان المطاطي بدلالة نسب المادة المالئة وذلك عند درجة تحضير للعينات $T = 65\ C^{o}$ حيث لوحظ أن المواد المالئة المضافة تسبب حدوث تحسن واضح بقيم القساوة السطحية للبولي أوريثان المطاطي حيث يلاحظ زيادة قيم القساوة بزيادة نسبة كل أوكسيد التيتانيوم وكربونات الكالسيوم. ينبغي الإشارة إلى أن النسب العظمى لهذه المواد المالئة وصلت إلى (30 – 35 %) ولم يتم التعامل مع نسب أعلى من ذلك بسبب الصعوبات العملية عند المزج والحصول على مزيج متجانس التركيب.

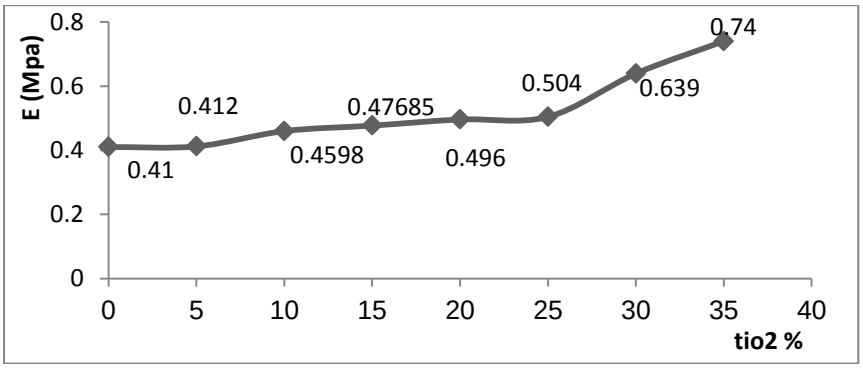


الشكل (16) – منحني تغير القساوة بدلالة نسبة TiO_2



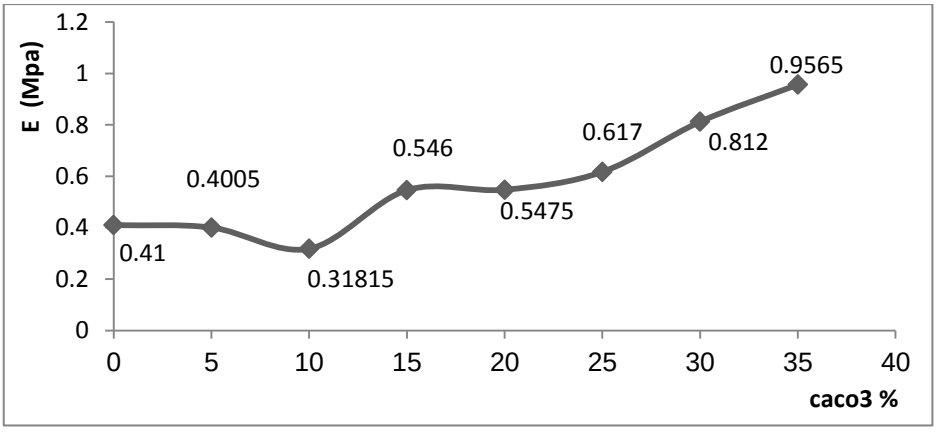
الشكل (17) – منحني تغير القساوة بدلالة نسبة $CaCO_3$

وقد أجريت دراسات تجريبية إضافية لتبيان تأثير كل من TiO_2 و $CaCO_3$ على بعض الخصائص الميكانيكية الأخرى، حيث يبين الشكل (18) منحني تغير معامل يونغ للبولي أوريثان المطاطي بدلالة نسبة TiO_2. ونلاحظ من الشكل ازدياد صلابة العينات المصنعة بدلالة نسبة ثاني أوكسيد التيتانيوم من 0.41 MPa عند النسبة 0 % لتصل إلى القيمة 0.74 MPa عند النسبة 35 %. تدل هذه النتيجة على زيادة صلابة البولي أوريثان المطاطي الأمر الذي يوسع من آفاق استخدامه بالتطبيقات الصناعية.



الشكل(18) – منحني تغير معامل يونغ بدلالة نسبة بودرة ثاني أوكسيد التيتانيوم للبولي أوريثان المطاطي

بشكل مشابه أجريت دراسة مشابهة لتبيان تأثير $CaCO_3$ على معامل يونغ للبولي أوريثان المطاطي، وكما هو مبين بالشكل (19) حدوث زيادة بقيم معامل يونغ بزيادة نسبة كربونات الكالسيوم مع ملاحظة تحسن قيم معامل يونغ باستخدام كربونات الكالسيوم بالمقارنة مع أوكسيد التيتانيوم.

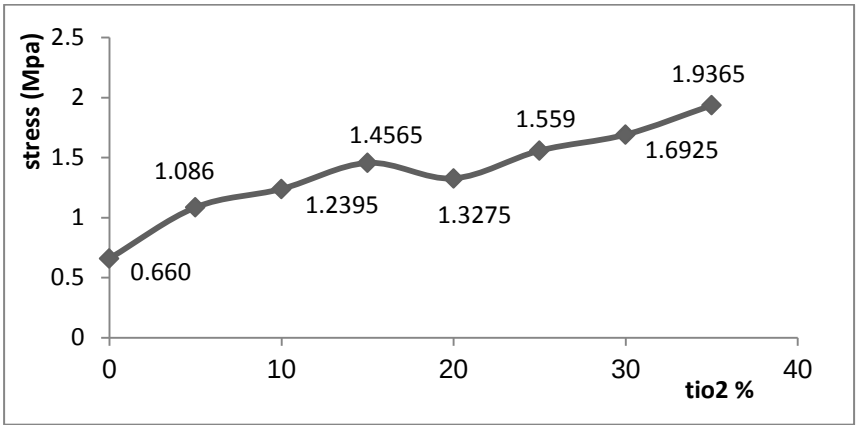


الشكل (19)– منحني تغير معامل يونغ بدلالة نسبة بودرة كربونات الكالسيوم للبولي أوريثان المطاطي

إن ملاحظة الزيادة الحاصلة بكل من القساوة السطحية ومعامل يونغ يدل بالواقع على الامكانية الكبيرة بالتحكم بالخواص النهائية للمنتج المصنع من البولي أوريثان المطاطي.

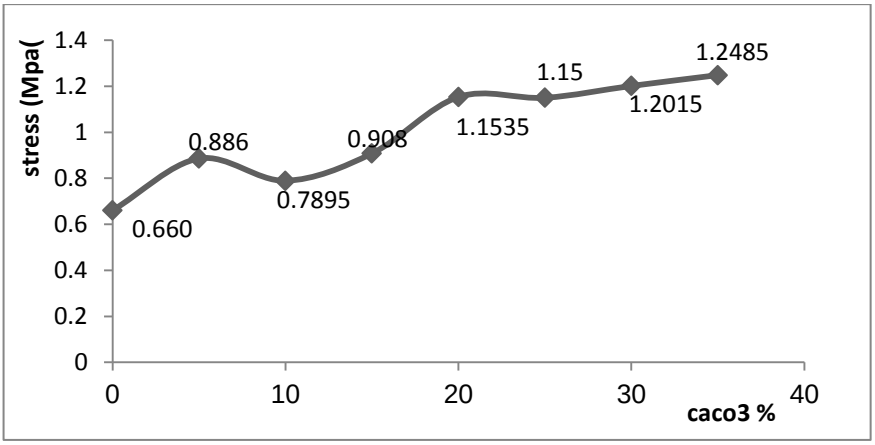
كما يبين الشكل (20) منحني تغير إجهاد الشد عند التحطم للبولي أوريثان المطاطي بزيادة نسبة المادة المالئة TiO_2 حيث يبين الشكل حدوث تحسن واضح بقيم الإجهاد عند زيادة نسبة أوكسيد التيتانيوم من 0.660 MPa عند النسبة % 0 لتصل للقيمة 1. 9365 MPa عند النسبة 35% أي ما يعادل تحسن بقيم إجهاد الشد بمقدار ثلاث مرات.

تلعب جزيئات كل من TiO_2 و $CaCo_3$ دور مركزات الإجهاد ضمن البولي أوريثان المطاطي الذي يتصف بخاصية الالتصاق العالية مع جزيئات المادة المالئة. واستناداً لخاصية الالتصاق العالية للبولي أوريثان ونتيجة للتوزع الجيد والمتجانس لجزيئات المواد المالئة ضمن مادة الأساس تتشكل بنية شديدة الارتباط بين مكونات المزيج وهذا ما يفسر حدوث تحسن بالقساوة السطحية والصلابة وتحسن إجهاد الشد عند الانقطاع بزيادة نسبة المواد المالئة المستخدمة.



الشكل (20)– منحني تغير الاجهاد بدلالة نسبة بودرة ثاني أوكسيد التيتانيوم للبولي أوريثان المطاطي

ويوضح الشكل (21) منحني تغير إجهاد الشد عند الانقطاع بدلالة نسبة كربونات الكالسيوم في مزيج البولي أوريثان. وكما هو واضح من الشكل حدوث تحسن واضح بقيم إجهاد الشد عند الانقطاع بدلالة نسبة $CaCO_3$.



الشكل(21)– منحني تغير الاجهاد بدلالة نسبة بودرة كربونات الكالسيوم للبولي أوريثان المطاطي

إن النتائج المبينة بالأشكال (18,19,20,21) تظهر أن إضافة كل من TiO_2, $CaCO_3$ تمكننا من توسيع طيف إنتاج البولي أوريثان المطاطي بمواصفات خاصة لكل مادة مركبة. فكل نسبة من النسب المدروسة تقدم لنا منتج

بخواص تميزه عن باقي المركبات الأخرى. بالمحصلة يمكن القول أن المواد المالئة المستخدمة بالبحث تحسن بالمجمل خصائص المنتجات المطاطية المصنوعة من البولي أوريثان.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

1- إن كافة النتائج التي تم التوصل إليها تشير إلى تحسن خصائص المنتجات المطاطية المصنوعة من البولي أوريثان عند إضافة ثاني أوكسيد التيتانيوم وكربونات الكالسيوم كمواد مالئة مقارنة مع مادة البولي أوريثان المطاطي النقية.

2- كل نسبة من النسب المدروسة في البحث تقدم لنا منتج يمكن استخدامه في تطبيق صناعي معين بخواص تميزه عن باقي التركيبات الأخرى.

التوصيات:

1- من الضروري إجراء تقييم دقيق لتأثير المواد المالئة المستخدمة في البحث على الخواص الحرارية والديناميكية لمادة البولي أوريثان المطاطي بهدف التوصيف الكامل لخواص المنتج النهائي وتوظيفه وفقها في المجال المناسب.

2- إجراء دراسات جديدة على تأثير مواد مالئة أخرى على البولي أوريثان، وهنا نوصي بالمواد المالئة النانوية، أوكسيد المغنزيوم و الكربون الأسود مع أخذ حجم الحبيبات لهذه المواد بعين الاعتبار.

المراجع

[1] - AHDIRI, S., *Modification of Polyurethane Elastomers; preparation and mechanical properties*. Pure and Applied Sciences, Sebha, Vol. 12, N°. 1, 2013, 88-102.

[2] - ROZMAN, H؛Yeo, Y؛ Tay, G؛ Abubakar, A., *The mechanical and physical properties of polyurethane composites based on rice husk and polyethylene glycol*. Polymer Testing, Malaysia, 22, 2003, 617–623.

[3] - RUS, A., *Effect of Titanium Dioxide on Material Properties for Renewable Rapeseed and Sunflower Polyurethane*. International Journal of Integrated Engineering, Malaysia, Vol. 1, N°. 1, 2009, 15-22.

[4] - AMAVIRIYAPORNWATTANA, N؛ MARKPIN, T؛ SOMBATAOMPOP, N؛ WIMOLMALA, E., *Solar Reflectance, Adhesion and Thermal Properties of TiO2/Polyurethane Coating onto Wood/Natural Rubber Composite Sheet*. Polymer processing and Flow (P-PROF) Research Group, *Thailand*, 2010.

[5] - KAMBLE, A؛ SINGH, V؛ THOMAS, M؛ JOHN, N., *Effectiveness of Compatibilizers and Filler on the Performance of the Blends of Thermoplastic Polyurethane/Polyolefins*. Chemical Sciences Journal, India, 2011.

[6] - BETINGYTĖ, V؛ ŽUKIENĖ, K؛ JANKAUSKAITĖ,V؛ MILAŠIENĖ,D؛ MICKUS, K؛ GULBINIENĖ, A., *Influence of Calcium Carbonate Fillers on the Properties of Recycled Poly(ε-caprolactone) Based Thermoplastic Polyurethane*. Materials Science, Lithuania , *Vol. 18, N°. 3. 2012, 243-249.*

[7] - ALTAFIMA, R؛ MURAKAMIA,C؛ NETOB,S؛ ARAUJOB,L؛ CHIERICEB, G., *The Effects of Fillers on Polyurethane Resin-based Electrical Insulators*. Materials research, *Brazil*, Vol. 6, N^{o}. 2, 2003, 187-191.

[8] - OPREA, S., *Effects of Fillers on Polyurethane Resin-based Polyurethane Elastomeric Bearing Materials for Passive Isolation*. Composite materials, Romania, Vol. 42, N^{o}. 25. 2008, 2673-2685.

[9] - BHARADWAJ, S؛ KRISHNAMURTHI, B؛ SERGEEVA, T؛ SHUTOV F., *Macro- and Microfillers as Reinforcing Agents for Polyurethane Elastomers*. Elastomers and plastics, USA, Vol. 35, 2003, 325-334.

[10] - BIRD. S. A., *Interpenetrating Polymer Networks with Polyurethan and Methacrylate-based Polymers.* Doctor dissertation, Faculty of Auburn University, Auburn, 2013.

[11] - CHATTOPADHYAY, D. K؛ WEBSTER, D. C., *Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes*. Progress in Polymer Science, Vol. 34, 2009, 1068–1133.