دراسة تأثير الحرارة والمحاليل الكيميائية على التوصيلية الحرارية (K) لراتنج البولي أستر غير المشبع

عواطف عذاب محمد

قسم الفيزياء ، كلية العلوم ، جامعة بغداد.

الخلاصة

يهدف البحث الى دراسة التوصيلية الحرارية (Thermal Conductivity) لراتنج البولي أستر غير المشبع (UPE) كمادة اساس للمادة المتراكبة، ومواد التدعيم المستخدمة هي الياف الزجاج والكاربون وبكسرين حجمين مختلفين 10%،15%.

وقد استخدمت طريقة التشكيل اليدوية في تصنيع العينات، حيث تم تحضير العينات من مادة متراكبة من كل نوع من مواد التدعيم وبعد ذلك تم تحضير مادة متراكبة هجينية (زجاج+كاربون).

لوحظ ان التوصيلية الحرارية تزداد مع زيادة درجة حرارة المحيط باختلاف الكسر الحجمي للعينات ككل، كما لوحظ ان زيادة زمن غمر العينات في المحاليل الكيميائية يؤدي الى نقصان التوصيلية الحرارية لالياف الزجاج.

المقدمة

تعد دراسة الخواص الحرارية للمواد البوليميرية من الدراسات المهمة للتعرف على مدى ملائمة هذه المواد للتطبيقات العملية عند أستخدامها في مجال العوازل الحرارية.التوصيلية الحرارية ظاهرة من ظواهر الانتقال الحراري وفيه يتم انتقال الطاقة من موقع الى اخر بسبب تذبذب الجزيئات مصحوبا بتغير في درجة الحرارة، وتحدث التوصيلية الحرارية كلما أختلفت درجة حرارة المادة من موقع الى أخر (يحدث بالاتجاه الذي تتناقص فيه درجة الحرارة) [1]، لذا فأن الموصلية الحرارية (K) تمثل مقياسا لقدرة المادة على توصيل الحرارة ، لذلك فأن التوصيلية الحرارية تعرف بصيغة كمية الحرارة المنتقلة خلال ثانية واحدة مقسومة على انحدار درجة الحرارة وكما ياتي [2] :

التوصيلية الحرارية (K) = (كمية الحرارة(Q) \ ثانية(t)) \(الانحدارالحراري(dT)/d)) ..... (1)

ووحداته هي ($W\backslash m.k^{\circ}$) ان التوصيلية الحرارية للمادة الصلبة هي اكبر مما تكون عليه في المادة السائلة و الاخيرة هذه اكبر مما هي في الحالة الغازية. وهذه الطبيعة ناشئة بصورة رئيسية من ميكانيكة الانتقال الحراري [3]، حيث تنتقل الحرارة في المواد الصلبة بطريقة التوصيل وان كل من الالكترونات الحرة وموجات اهتزازات الشبيكة (الفونونات) ستساهم في عملية التوصيل الحراري وبذلك فان التوصيلية الحرارية الكلية هي مجموع الاسهامين :

$$K = K_1 + K_e \quad \text{..... (2)}$$

حيث K_1, K_e تمثلان التوصيلية الحرارية للالكترونات واهتزازت الشبيكة على التوالي[4] وان قيمة (K) تزداد مع ازدياد درجة الحرارة.

لنفرض انه لدينا شريحة متوازية الوجهين من مادة ما،وان سمك هذه الشريحة هو (d) مقاسة (m) ومساحة احد الوجهين مقاسة (m^2)، وان درجة حرارة الوجه الساخن هي (T_1) ودرجة حرارة الوجه الاخر (الاقل حرارة)هي (T_2) وان هذه الدرجات ثابتة لاتتغير وان ($T_2<T_1$) وفي هذه الحالة المسماة حالة الاستقرار (Steady state) تنتقل الحرارة بمعدل ثابت من الوجه الساخن الى الوجه البارد عموديا على الوجهين،وان كمية الحرارة (Q)المقاسة (الجول)، والتي تنتقل في زمن معين (t) مقاس بالثانية تتناسب طرديا مع الزمن (t) ومع المساحة (A) وفرق درجات الحرارة (T_1-T_2)، وعكسي ا مع السمك(d)،وتعطى كمية الحرارة (Q) بالعلاقة الاتية:[5]:

$$Q = KA[(T_1-T_2)/d] \quad \text{..... (3)}$$

وبصورة عامة فان ميكانيكية التوصيل الحراري تختلف من مادة الى اخرى ففي المواد الموصلة (الفلزات) تكون الالكترونات الحرة هي المسؤولة عن انتقال الطاقة الحرارية، اما المواد العازلة (البوليمرية) فان الحرارة تنتقل نتيجة تذبذب الجزيئات التي تنقل هذه الذبذبة الى جزيئات مجاورة لها نتيجة ارتباطها معا بالاواصر[6] وقيمة التوصيل الحراري لها تعتمد على درجة تبلورها وعليه فأن البوليمر الذي يمتلك درجة كبيرة من التبلور والتركيب المنتظم فسوف يمتلك توصيلية اعلى مقارنة مع ما يكافؤه من المواد العشوائية هذا نتيجة للاهتزاز المتناسق للسلاسل الجزيئية في الحالة البلورية [7].

الجزء العملي

تم استخدام راتنج البولي أستر غير المشبع (UPE) (Unsaturated Polyester resin) ذو كثافة ($1.2g/cm^3$) ومن خواصه انه مقاوم للماء والظروف المناخية وكذلك للابخرة الكيميائية ويحضر من تفاعل محلول ثنائي او ثلاثي او حامض ثنائي القاعدة مثل حامض الماليك مع الاثيلين كلايكول حيث يؤدي هذا التفاعل الى راتنج، حيث يذوب البولي أستر غير المشبع الناتج في مذيب الستايرين كمذيب وكمونمر تؤدي بلمرته الى حدوث التشابك (Cross linking) المطلوب بعد اضافة كميات قليلة من البيروكسيدات (MEKP مثيل اثيل كيتون بيروكسيد) والتي تدعى بالمصلبات ومواد اخرى مساعدة مثل اوكتوايت كوبات (Cobatt-Octoate) التي تعجل من سرعة التفاعل في درجات الحرارة الاعتيادية [8].يضاف المعجل (Accelerator) الى الراتنج والمتمثل بمادة اوكتوايت كوبات (Cobatt-Octoate) وبنسبة (0.3g) لكل (100g) من الراتنج ثم يضاف اليه البادئ (Initiator) وهو (MEKP مثيل اثيل كيتون بيروكسيد) بشكل سائل شفاف ويستخدم (2g) لكل (100g) من الراتنج.فيتحول الراتنج من سائل الى مادة صلبة في درجة حرارة الغرفة. علما ان المواد المذكورة انفآ من شركة (Intermediate Petrochemicals Industries CO.LTD.)

اما مواد التدعيم فقد استخدمت الياف الكاربون من نوع (HST) عالية الانفعال (High Strain) التجارية المحضرة عادة من التفحم والتحلل الحراري المسيطر عليه لالياف البولي اكريلونتريل (PAN).

اما الياف الزجاج فقد استخدمت من نوع (E- glass) في هذا البحث وهي تمثل الاكثر استخدما،والارخص ثمنا من الياف الزجاج، وأسهلها انتاجا، ويكسب المادة الراتنجية المقواة بها صفات خاصة من القوة والمتانة وتكون بشكل الياف طولية او محاكة بشكل ضفائر (Woven Roving) وكانت ذات كثافة ($2.54\ gm/cm^3$).

تحضير العينات

استخدمت طريقة التشكيل اليدوية في تحضير العينات (Hand lay-up) لجميع النماذج قبل وبعد التدعيم بالالياف. حيث تم وزن كل من الالياف المضافة وراتنج البولي أستر غير المشبع بحيث يتحقق مقدار الكسر الحجمي المطلوب في المادة المتراكبة وبعد تحضير الراتنج المطلوب يتم توزيع طبقة خفيفة من الراتنج على سطح القالب المهيأ بصورة متجانسة ثم توضع الالياف ويضاف الكمية المتبقية من الراتنج فوق طبقة الالياف ويوزع جيدا باستخدام فرشاة مسننة مصنوعة من الالمنيوم لغرض التخلص من الفجوات الهوائية وتترك لمدة 24 ساعة لغرض اكتمال عملية التصلب،وتكرر الطريقة اعلاه لكافة النماذج.

اما عينات فحص التوصيلية الحرارية فقد قطعت على شكل اقراص دائرية قطرها (40 mm) وذلك حسب مواصفة قرص لي . جدول (1) يتضمن قائمة (UPE) ومراكباته الموضح في ملحق(A).

جهاز قياس التوصيلية الحرارية

لحساب معامل التوصيل الحراري لجميع النماذج، استعمل جهاز قرص لي (Lee' s Disk) المصنع من قبل شركة (Griffin &George) البريطانية. وكما مبين في مخطط (2) في ملحق(A)، اذ يتكون من اربع اقراص معدنية (A، B) ويوضع بينهما العينة (S) والقرص (H) المسخن ويليه القرص (C) علما ان فرق الجهد المسلط على طرفي المسخن (6 V) وان التيار المار خلاله (0.25 Amp). ان مبدأ عمل هذا

الجهاز يعتمد على تحويل الطاقة الكهربائية المسلطة الى طاقة حرارية للقرص (H) الذي يمثل المسخن وبعدها تنتقل الحرارة من المسخن الى القرص الذي يليه حتى تصل الى القرص الاخير وبعد فترة زمنية معينة، وبعد ان تثبت درجة حرارة الاقراص الثلاثة تسجل درجات حرارتها (T_C،T_B،T_A) على التوالي باستعمال المحارير الموضوعة داخلها وتطبق المعادلة (5) [3] لاستخراج قيمة e وبعدها تعوض هذه القيمة في المعادلة (4) للحصول على قيمة التوصيلية الحرارية (K) ومن المهم في هذا الاختبار ان تكون الاقراص المستعملة نظيفة وخالية من الصدأ الذي يعيق التوصيل وايضا ان تكون متماسة بافضل صورة ممكنة لكي يضمن انتقال الحرارة عبرها :

$$K[T_B - T_C/d_S] = e[T_A + 2/r(d_A + d_s 4/T_A + (d_s T_B)/2r] \quad \text{.....(4)}$$

$$H = IV = \pi(r^2)e(T_A + T_B) + 2\pi r_e[d_A T_A + d_s(T_A + T_B)/2 + d_B T_B + d_C T_C] + d_B T_B + d_C T_C] \quad \text{.....(5)}$$

H: تمثل الطاقة الحرارية المارة عبر ملف التسخين لوحدة الزمن.

d: سمك القرص.

r: نصف قطر القرص.

ds: سمك النموذج.

T: درجة حرارة القرص

النتائج ومناقشتها

الهدف من اجراء هذا الاختبار هو دراسة التوصيل الحراري للمادة البوليمرية قبل وبعد التدعيم بالالياف وتأثير درجات الحرارة والمحاليل الكيميائية على قابلية التوصيل الحراري، اذ يعد التوصيل الحراري من الظواهر الفيزيائية الاساس التي يمكن من خلالها دراسة وتفسير كيفية تأثر المادة وتغير سلوكها، ويحصل هذا عند وجود فرق في درجات الحرارة الذي يقود الى توليد فيض حراري (Flux Thermal) يستمر حتى يصل مقدار الانحدار (Gradient) في درجات الحرارة مساويا للصفر، نتيجة انتقال الطاقة من الجانب الاعلى حرارة للجانب الاوطا[6].

تأثر التوصيلية الحرارية بزيادة درجة حرارة

تم استخدام طريقة قرص لي (Lee s Disk) في حساب قيم التوصيلية الحرارية للمواد المتراكبة وبدرجات الحرارة (**Kº 333،313،288**) وباستخدام المعادلتين (4،5).

يظهر من المنحنيات الموضحة بالاشكال (1،2)الذي تمثل العلاقة بين قيم (K) ودرجة الحرارة (T) وباختلاف الكسر الحجمي 10%،15%.ان المركب المكون من البولي أستر غير المشبع المدعم بالكاربون (UPE1) يمتلك اعلى قيمة للتوصيلية الحرارية ويليه المركب الهجيني (UPE3) ثم المدعم بالياف الزجاج (UPE2).

حيث يلاحظ زيادة التوصيلية الحرارية عند التدعيم بالالياف جميعا ومع زيادة درجة الحرارة ولكنها تختلف من ليف الى اخر ويعتمد ذلك على قابلية الليف للتوصيل الحراري حيث ان المادة المتراكبة بالياف الكاربون (UPE1) له موصلة حرارية اعلى من باقي النماذج نظرا لكون الكاربون مادة موصلة للحرارة [9]حيث يمتلك الكاربون معامل توصيل حراري عال هو(Kc=16.7W/m.c).اما المادة المدعمة بالزجاج (UPE2) فقد سجلت اقل قيمة للتوصيل الحراري وسبب ذلك ان اتجاه الياف الزجاج عمودي على اتجاه انتشار الفيض الحراري،اذ تبدي المواد المتراكبة توصيلية حرارية جيدة على طول اتجاه الليف وتوصيلية حرارية واطئة بالاتجاه العمودي عليها[10].

كما يلاحظ ان المادة المتراكبة الهجينية (UPE3) قد امتلكت قيمة توصيل حراري متوسطة تقريبا بين النوعين السابقين من المواد المتراكبة حيث وجود نسبة من الياف الكاربون ساعدت على زيادة التوصيل الحراري.وان فائدة التدعيم انها سوف تعمل على زيادة درجة حشو للسلاسل الجزيئية وانخفاض درجة التشابك بين السلاسل الجزيئية التي يعطيها حرية في الحركة وبالتالي تزداد قابليتها على الحركة الاهتزازية ولما كانت قابلية العازل على التوصيل الحراري تعتمد على اهتزاز الجزيئات،والتي تنقل هذه الاهتزازت الى جزيئات مجاورة لها فبالتالي فان المتراكبات المدعمة تمتلك توصيلية حرارية

اعلى [9].لذا يمكن القول ان التدعيم يؤدي الى زيادة معامل التوصيل الحراري (K) وبنسب متفاوته اعتماداً على نوع التدعيم وقابليته للتوصيل الحراري،وهذا يتفق مع ما توصل اليه [8] والذي اثبت ان قيم (K) للمواد المتراكبة تعتمد على نوع الليف وعلى الفيض الحراري داخل المادة،وان التوصيلية الحرارية تزداد بعد اضافة ليف الكاربون الى الراتنجيات وكذلك مع زيادة درجة الحرارة.

اما بالنسبة الى زيادة الكسر الحجمي للمواد المتراكبة المدعمة بالالياف فنلاحظ من الاشكال (1،2) ان اعلى توصيلية حرارية كانت عند الكسر الحجمي 15% ويعود سبب ذلك الى وجود كمية قليلة من المادة الاساس التي تعد مادة عازلة فقابلية التوصيل ستكون اعلى مما في الكسر 10% الذي يحتوي على مادة اساس اكثر لذا نجد ان وزن المادة الاساس يؤثر في قابلية التوصيل الحراري فكلما كانت كميتها كثيرة كلما كان التوصيل اقل وهذا يتفق مع ما اثبت من قبل الباحث[11].

تتأثرالتوصيلية الحرارية في المتراكبات المدعمة بعدة عوامل وهي تأثير اتجاهية الموصلية فيما اذا كانت موازية او عمودية على اتجاه التدعيم ،كثافة المادة المتراكبة ،تقنيات التصنيع باضافة الى وجود الفجوات في المادة المتراكبة[12].

واخيرا نلاحظ ان المادة غير المدعمة كانت ذات توصيلية حرارية قليلة وقد يعود سبب ذلك الى ان المادة غير المدعمة تحتوي على فراغات هوائية فانها تصبح ذات موصلية اقل لان اردأ انواع الموصلات هي الغازات وبصورة عامة فان فائدة التدعيم كانت لتحسين خاصية التوصيل الحراري للمادة المدعمة وبشكل خاص عند زيادة درجة الحرارة، ويرجع السبب الى ان التدعيم يعتبر موحد الخواص في جميع الاتجاهات[13] .

اما تاثيردرجة الحرارة على قيمة التوصيل الحراري(K) فان زيادة درجة حرارة المحيط يؤدي الى زيادة قيم التوصيل الحراري للمواد البوليمرية المدعمة، وهذا تاثير يظهر من خلال المنحنيات حيث عند ارتفاع درجة حرارة المحيط يؤدي الى حركة الوحدات الابتدائية للسلاسل الجزيئية وارتخاء الاواصر بينها لذا تمتص هذه الطاقة الحرارية من قبل جزيئات المادة وبالتالي يؤدي الى زيادة سعة تذبذبها حول موضع الاتزان، وبتصادمها مع ما يجاورها من الجزيئات تكتسب تلك الجزيئات طاقة تجعلها تتذبذب بسعة اكبر مما كانت عليه وبتصادم هذه الجزيئات بدورها مع ما يجاورها من الجزيئات الاخرى تكسبها طاقة وهكذا نرى ان الحرارة تنتقل عن طريق اهتزاز (تذبذب)الجزيئات دون انتقالها من مواضع اتزانها [9].

ان قيمة التوصيلية الحراري للراتنج UPE (بدون تدعيم) تساوي ($0.198- 0.23\ W/m.k^o$) اما القيمة المنشورة للراتنج فهي ($0.165 – 0.195\ W/ m. k^o$) [8].

تأثر التوصيلية الحرارية بالمحاليل الكيميائية:

نلاحظ من الاشكال (3،4،5،6) كيفية تغير قيم التوصيلية الحرارية (K) مع ايام الغمر للعينات المفردة والمدعمة بعد غمرها في المحاليل الكيميائية، قاعدة هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) وحامض النتريك (HNO3) حيث تركيز كل منهما هو (1N)، بدرجة حرارة المختبر وباختلاف الكسر الحجمي ولفترات الزمنية (10،20،30Days)، حيث لوحظ ان قيم التوصيلية الحرارية تزداد عند زيادة زمن التغطيس الى المادتين المتراكبين (UPE1،UPE3) حيث ارتفعت عن قيمتها بعد الغمر ولمحاليل (NaOH) و(HNO3) ويعزى سبب ذلك الى دخول المحاليل الكيميائية عن طريق منطقة السطح البيني والشقوق المتاصلة داخل المادة والمناطق الضعيفة الترابط وهذا كله يعمل على تقليل قوى الربط الجزيئي للمادة الاساس ويعمل على ارتخاء الاواصر وزيادة قابلية السلاسل الجزيئية على الحركة مما يزيد من قابلية التوصيل الحراري(13).

اما المواد المدعمة بالزجاج (UPE2) فقد ابدت انخفاضا في قيم (K) بعد الغمر ولجميع المحاليل الكيميائية بسبب تحلل الالياف وضعف قوى الربط بين جزيئات المادة الوسط (14) حيث ان انتشار المحاليل الكيميائية خلال المواد المتراكبة يعمل على تكسير الاواصر وظهور بعض الفقاعات على جوانب الليف واذا طالت فترة التعرض للمحاليل الكيميائية فذلك يؤثر في تركيب المادة ككل والتي تقلل من نسبة التوصيل الحراري.

لذا يمكن القول ان التغير في تأثر المادة بالمحاليل الكيميائية يعتمد على قوة ترابط الاواصر بين جزيئات المادة ودرجة حرارة المحلول اضافة الى تأثر مكونات المادة المتراكبة وخاصة الالياف المستخدمة وان المواد المتراكبة المغمورة في

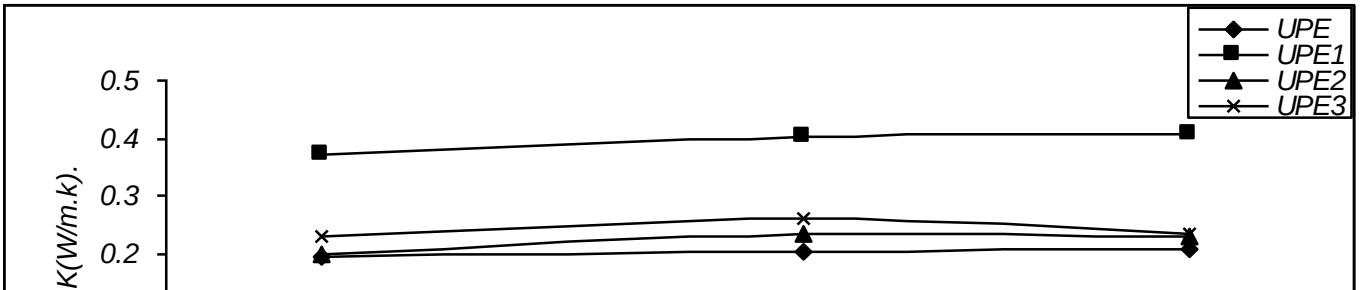
المحاليل تؤدي الى تحطم مايكروميكانيكي مثل التحطم الداخلي وتصدع المادة الاساس (8،15).

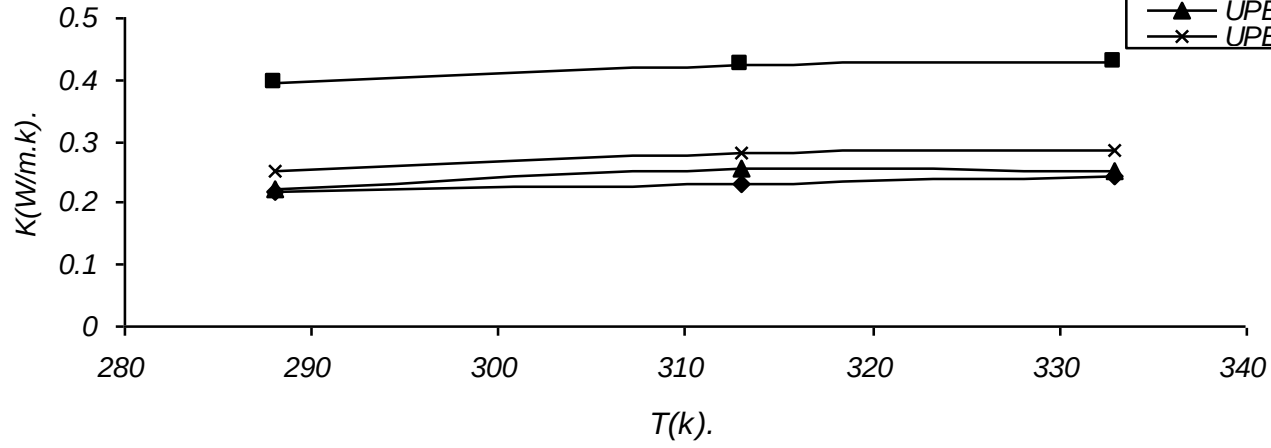
الاستنتاج

تم التوصل الى الاستنتاجات التالية:

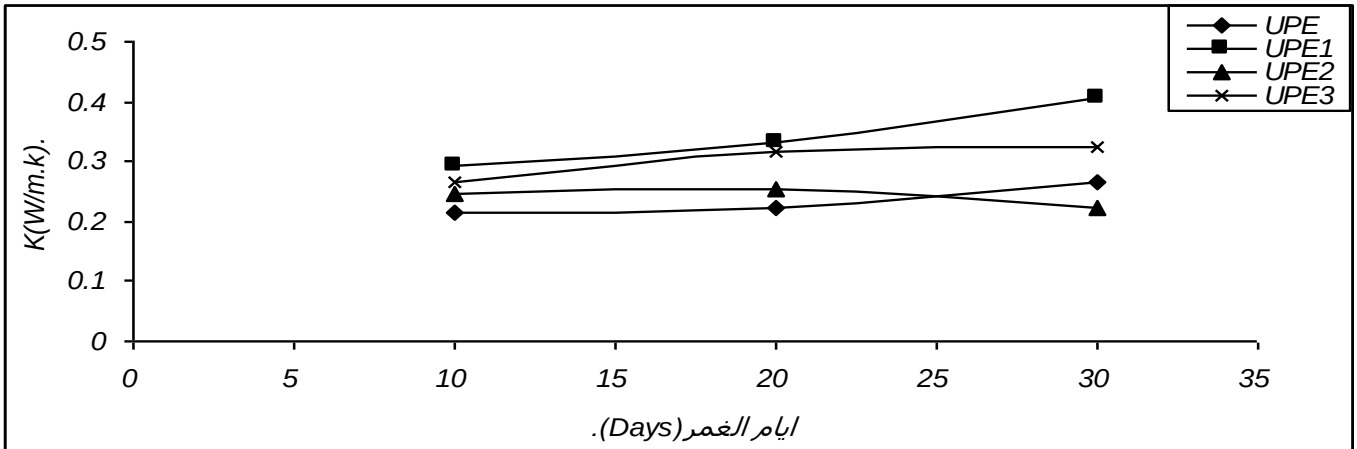
1 –ان اختبارات التوصيلية الحرارية اثبتت انها تزداد مع زيادة درجات الحرارة ولجميع النماذج وبنسب متفاوتة وباختلاف الكسر الحجمي، وعموما فان المادة المدعمة بالياف كانت توصيليتها اكبر مما هي عليه في المادة الراتنجية لوحدها، وان اختلاف الكسر الحجمي يؤدي الى زيادة في قيمة التوصيلية الحرارية.

2 –ان التوصيلية الحرارية تزداد مع زيادة زمن غمر العينات في المحاليل الكيميائية (NaOH)و(HNO3) للمتراكبات المدعمة بالكاربون والهجينية باستثناء المادة المدعمة بالياف الزجاج التي ابدت هبوطا نسبيآ عند الغمر ولجميع الفترات الزمنية.

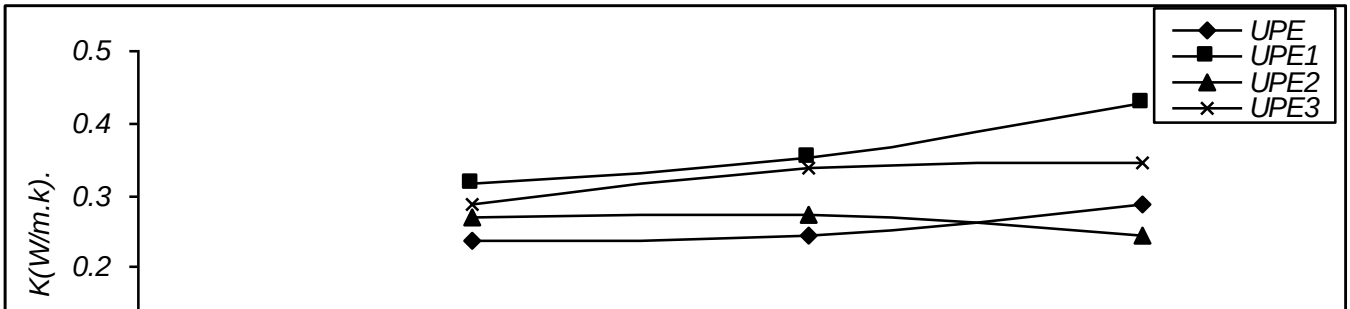


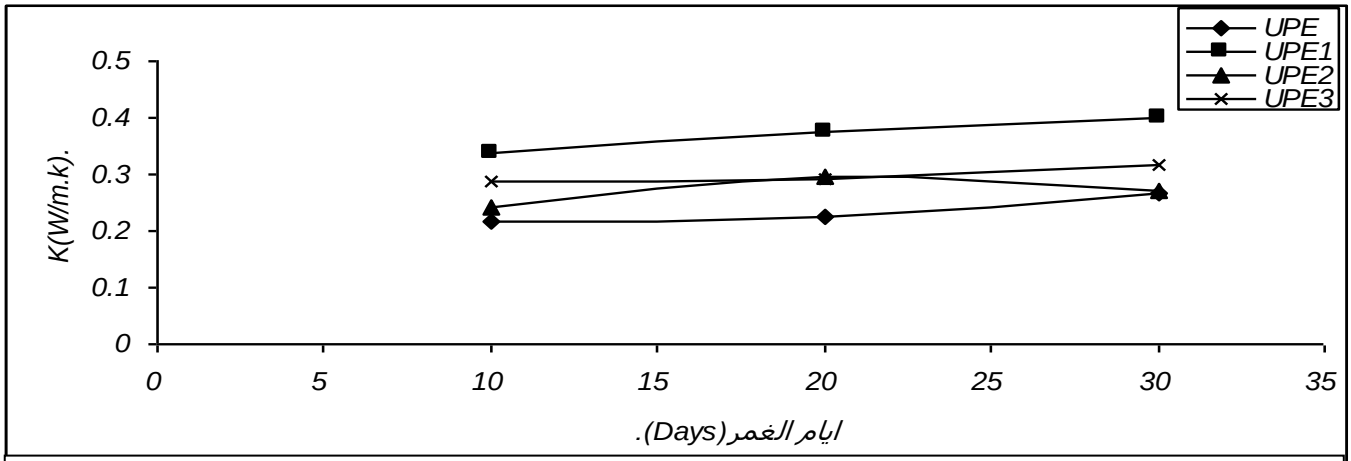


شكل (2) يوضح العلاقة بين قيم التوصيل الحراري (K) ودرجة الحرارة (T) لنماذج المواد المتراكبة ذو كسر حجمي 15%.

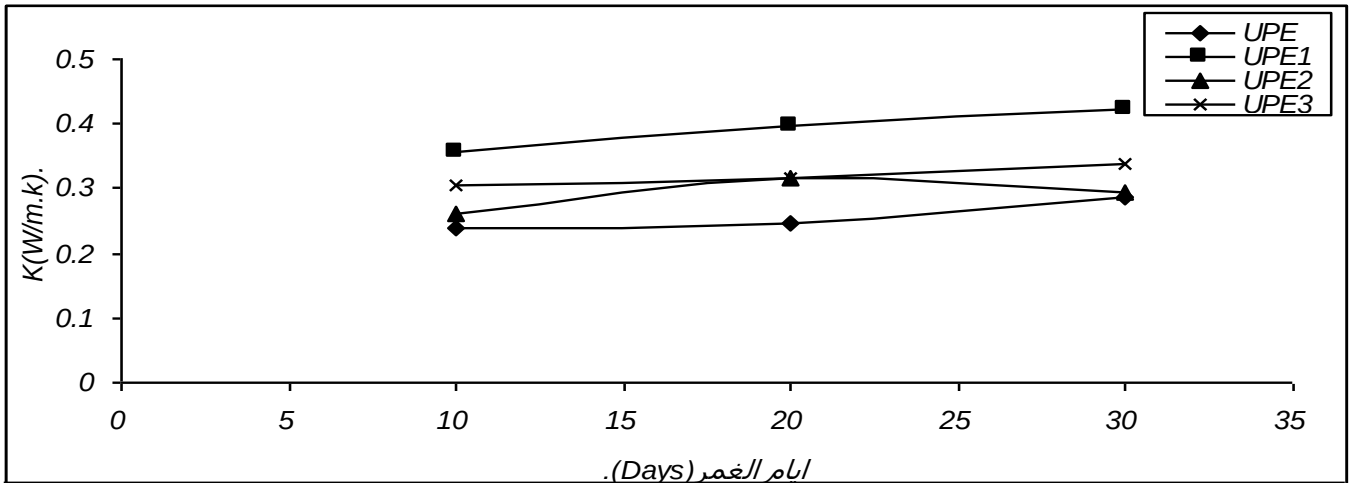


شكل (3) يوضح العلاقة بين قيم التوصيل الحراري (K) وايام الغمر في محلول (HNO3) لنماذج المواد المتراكبة ذو كسر 10%.





شكل (5) يوضح العلاقة بين قيم التوصيل الحراري (K) وايام الغمر في محلول (NaOH) لنماذج المواد المتراكبة ذو كسر حجمي 10%.



شكل (6) يوضح العلاقة بين قيم التوصيل الحراري (K) وايام الغمر في محلول (NaOH) لنماذج المواد المتراكبة ذو كسر حجمي 15%.

Reference

[1] E.Piorkowska,(1985)"Thermal conductivity of Polymers" International Science and Technology, Vol.12,No.10 , (1985) ,PT/102.

[2] C. C.Winding, and G.D. Hiatt "Polymeric Materials" Mc-Grow Hill Book Company Inc. New York. (1961).

Abstract

In this research Unsaturated Polyester resin was used as a matrix for composite material with glass fiber and carbon as reinforcement's materials with different volume fraction (10%، 15%).

The (Hand lay-up) was used .The specimens of composite materials were prepared from each type of all reinforcements which are mentioned above after that the hybrid composite material was made from these types (glass +carbon) with a different volume fraction.

We notice that the thermal conductivity was increase with increase of temperatures with different volume fraction for all specimens and also notice the increase periods of time after immersing in chemical solution were led to decrease of thermal conductivity for glass fiber.

[3] S. M. Grove" Composite Science and Technology" Vol.38, No.3, (1990), pp.199.

[4] H. Hausen" Heat Transfer in Couter Flow, Parallel Flow & Cross Flow" MC-Graw-Hill Co.(1979).

[5] ابراهيم شريف" الفيزياء(1) الحرارة وخواص المادة والصوت"منشورات دار الراتب للابحاث الجامعية– بيروت – لبنان –(1983).

[6] C. Hall" Polymer Materials an introduction for Technologists and Scientists"2nd edition PP.46, (1986).

[7] W. Callister" Material Science and Engineering, An Introduction"3rd edition, John Wiely and Sons Inc.(1994).

[8] بلقيس محمد الدباغ "تسليح ودراسة خواص راتنجي الايبوكسي والبولي أستر غير المشبع" رسالة دكتوراه– قسم العلوم التطبيقية– الجامعة التكنولوجية(1996).

[9] N.L. Hancox, "Fiber Composites Hybrid Materials", Oxford shire, U.K. (1981), pp. (24-30).

[10] T. S. Ellis and J. S. Dangelo. "Journal of Polymer Science"Vol.90, No.2, (2003), pp. (1639 -1647).

[11] I. Zainol, R. Day, F. Heatly" Journal of Applie -d polymer Science" Vol.90, (2003), pp.(2764-2774).

[12] B. Henderson" Composites" Vol.18, No.3, (1987), pp.205.

[13] هناء علي العزاوي "دراسة السلوك الميكانيكي والحراري لمتراكبات من الصوف الصخري واسودالكاربون" رسالة ماجستير– قسم العلوم التطبيقية–الجامعة التكلولوجية– (2005).

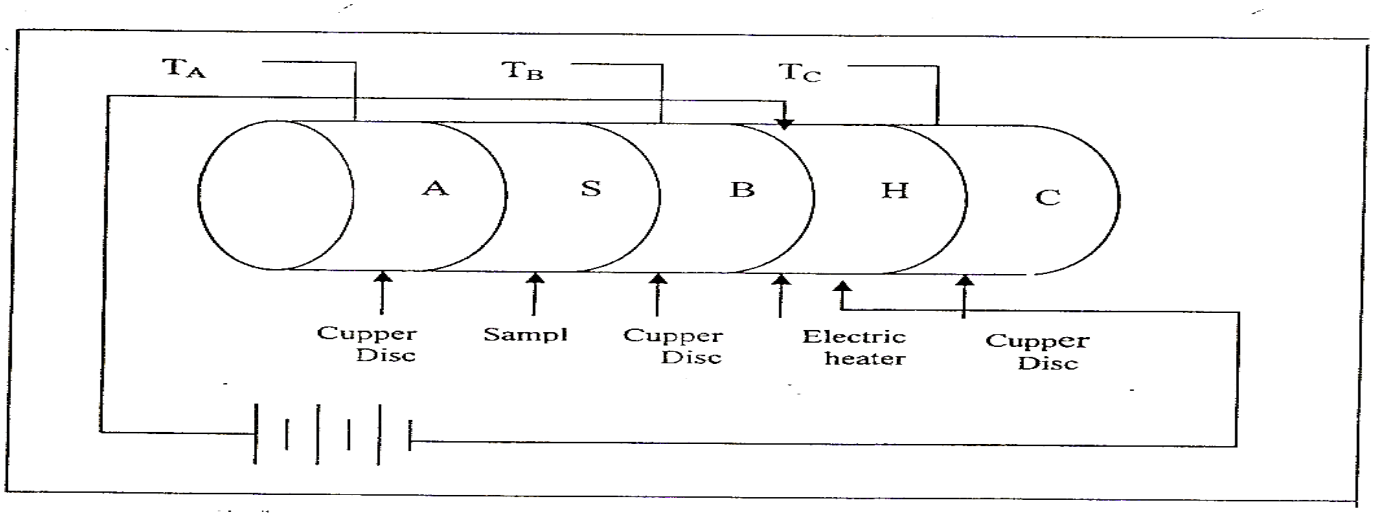
[14] G. H. Melick,L. E. Govaert" Polymer" Vol.44, (2003), pp.(3579-3591).

[15] Papanicoloau, G. and Mercogliano,R. (1986)" The Effect of Water and Temperature on the Flexural properties of Particulate Composite" Plastics and Rubber Processing and Application, Vol.6, No.3, p.p. (229-234).

ملحق (A)

جدول(1) يتضمن قائمة (UPE) ومراكباته

المختصر	المعنى
UPE_1، 10%, 15%.	متراكب البولي أستر غير المشبع المدعم بالياف الكاربون وبكسر حجمي 10%،15%.
UPE_2،10%, 15%.	متراكب البولي أستر غير المشبع المدعم بالياف الزجاج وبكسر حجمي10%،15%.
UPE_3، 10%, 15%.	متراكب البولي أستر غير المشبع المدعم بالياف(الزجاج+الكاربون) وبكسر حجمي 10%،15%.



مخطط (2) يوضح جهاز قرص لي (13).