

تأثير درجة الحرارة والسمك والظروف البيئية على الخواص الحرارية للبولي استر غير المشبع النقي والمطعم

رنا زياد آل فليح

قسم الفيزياء / كلية العلوم

جامعة الموصل

القبول

٢٠١٠ / 11 / 10

الاستلام

٢٠١٠ / 05 / 18

Abstract

The aim of this work is to study the effect of surrounding temperature and environmental condition on thermal conductivity coefficient for pure unsaturated poly -Ester and doped with silica oxid and cellulose for different thickness. In general, the results showed that the thermal conductivity coefficient were in creasing for all samples as the surrounding temperature increases for different environmental conditions for different thickness.

It has been noticed that the values of thermal coefficient for unsaturated poly -Ester doped with silica oxid or cellulose are decreased in comparison with pure unsaturated poly-Ester at the same surrounding temperature. The values of thermal conductivity of pure unsaturated poly -Ester at surrounding temperature (20,30,40,50, and 60)°C were (0.46, 0.49, 0.52, 0.58, 0.67) (w/m.°C) respectively. The values of thermal coefficient for the two case were (0.39, 0.42, 0.45, 0.49, 0.57), (0.38, 0.40, 0.43, 0.47, 0.56) (w/m.°C) respectively.

It is also noticed the values of thermal conductivity for pure or doped sample decreases as the environmental condition. i.e. when the samples immersed in water or in acidic or basic solution, at different immersion time, at 20 °C with 4mm thickness.moreover, it has been found that time for both acidic concentration and immersion time have a high effect on thermal conductivity coefficient.

الملخص

يتناول هذا البحث دراسة تأثير درجة حرارة المحيط والظروف البيئية على معامل التوصيل الحراري (K) (Thermal conductivity) للبولي استر غير المشبع النقي والمطعم

باوكسيد السيليكا (SiO_2) والسيليلوز بأسماء مختلفة. والبولي استر غير المشبع هو البوليمر الخطي.

لقد بينت النتائج بصورة عامة ان معامل التوصيل الحراري (K) يزداد لجميع العينات مع زيادة درجة حرارة المحيط وباختلاف الظروف البيئية وكذلك بتغير السمك.

ولقد لوحظ ان قيم معامل التوصيل الحراري للبولي استر غير المشبع المطعم باوكسيد السيليكا والسيليلوز تقل عما هو عليه في البوليمر غير المشبع النقي عند نفس درجات الحرارة . فعند درجات الحرارة $^{\circ}\text{C}$ (20,30,40,50,60) وبنفس الظروف البيئية (الهواء) وعند سمك (4mm) (لوحظ ان قيم معامل التوصيل الحراري للبولي استر غير ا لمشبع النقي كانت .

$0.67,0.58,0.52,0.49,0.46$) $\text{w/m}^{\circ}\text{C}$ إما بالنسبة إلى معامل التوصيل الحراري (k) للبولي استر غير المشبع المطعم باوكسيد السيليكا كانت

$0.57,0.49,0.45,0.42,0.39$) $\text{w/m}^{\circ}\text{C}$ بينما معامل التوصيل الحراري للبولي استر غير

المشبع المطعم بالسيليلوز فكانت $0.56,0.47,0.43,0.4,0.38$) $\text{w/m}^{\circ}\text{C}$.

ولقد لوحظ أيضا بان ظاهرة النقصان في قيم معامل التوصيل الحراري في النماذج المطعمة عن النماذج النقية عند تغير الظروف البيئية (أي عند غمرها بالماء أو بالمحاليل الحامضية

والقاعدية) عند أزمنة غمر مختلفة وتحت درجة حرارة 20°C وسمك (4mm) ولقد وجد ان تركيز المحلول الحامضي (HNO_3) وزمن الغمر لهما تأثيران كبيران على قيم معامل التوصيل الحراري.

المقدمة:

لقد شاع استخدام المواد المترابطة في الوقت الحاضر وذلك للتفوق في الكثير من الخواص الفيزيائية عن المواد التقليدية وخاصة في الخواص الحرارية، حيث برزت الحاجة إلى المواد ذات القابلية العالية على تحمل درجات حرارية عالية.

تعد آلية انتقال الطاقة الحرارية عبر المادة الصلبة احد الظواهر الفيزيائية الأساسية التي من خلالها يمكن دراسة وتفسير كيفية تأثير المادة بالحرارة . وعموما فان معامل التوصيل الحراري للمادة الصلبة هو المقياس الحقيقي للدلالة عن صفة عازليه أو توصيلية المادة الصلبة باختلاف

أنواعها . ففي المواد الموصلة المعدنية تكون الالكترونات الحرة مع الفونون بنسبة قليلة هي المسؤولة عن انتقال الطاقة الحرارية أما المواد العازلة فتتحدد توصيليتها الحرارية بالفونونات (Phonons) مع الالكترون بنسبة كبيرة ومع زيادة درجة الحرارة وحسب نوع البوليمر [١]. تتأثر

التوصيلية الحرارية بعدة عوامل ومن أهمها اتجاهية انتقال الحرارة فيما إذا كانت موازية أو

عمودية داخل المادة وعلى الظروف البيئية للمادة[٢].

تعد البوليمرات ومنها المواد المتراكبة أكثر المواد عرضة للظروف البيئية المختلفة كأجزاء المباني أو الطائرات أو أجزاء الصواريخ، وكذلك القوارب وحاويات المياه الطبيعية، لذا فإن دراسة تأثير الظروف البيئية في خواص هذه المواد أصبح ضروريا لقياس مدى تحملها لهذه الظروف التي تمثل عوامل التحلل للمادة (Degradation) مثل الرطوبة والحرارة والضوء وكذلك الإشعاعات بأنواعها والتي تعمل على تكسير اواصر البوليمر [٣] مما جعل العديد من الباحثين القيام بأجراء بحوث في هذا المجال، اد توصل [٤] إلى إن التوصيلية الحرارية للبوليمرات تعتمد على الهيئة التركيبية لها، إذ تظهر التوصيلية الحرارية اعتمادا كبيرا على توزيع الوزن الجزئي للبوليمر. كما وجد [٥] إن التوصيلية الحرارية للبولي اثيلين تتناسب مع الوزن الجزئي مرفوعا للقوة نصف. وفي عام (1996) أجريت دراسة تهدف إلى تحسين الخصائص الفيزيائية للابوكسي والبولي استر غير المشبع بعد تسليحها بالألياف [٣]. وفي عام (2000) أجريت دراسة [٦] للتعرف على تأثير التدعيم بالألياف على بعض الخصائص الفيزيائية لمادة متراكبة. وفي عام (2001) أجريت دراسة الخواص الميكانيكية والحرارية لمواد متراكبة من راتنج النوفولاك المقواة بالألياف الزجاجية والاسبست وبكسر وزني قدره (60%) علاوة على تحضير مادة هجينة من نفس الألياف وبنفس الكسر الوزني فقد لاحظ الباحث حدوث تحسين كبير في الخواص الميكانيكية والحرارية للمادة المتراكبة مقارنة مع راتنج النوفولاك غير المقواة [٦]. وفي عام (2003) أجريت دراسة للتعرف على مقاومة الصدمة والتوصيلية الحرارية لمترابكان الابوكسي المدعمة بالألياف (الصوف الزجاجي والصوف الصخري بنوعية) [٧].

الهدف الأساسي له ذا البحث التعرف على تأثير درجة الحرارة والظروف البيئية على الخواص الحرارية للبولي استر غير المشبع النقي والمطعم باوكسيد السيليكا والسيليلوز وباسماك مختلفة.

الجانب العملي:

أولاً: تحضير العينات:-

أ - تم تحضير عينات من البولي استر غير المشبع إذ تم الحصول عليه من مصادر تجارية بشكل سائل وتم إضافة مادة معجلة لتعجيل تصلده (مادة الكوبلت) التي تعجل تصلده بدون اجراء تفاعلات. وتم تحضيره بشكل أقراص نصف قطرها (2.05cm) وبأسماك مختلفة (2,3,4,5,6,8)mm كما موضح في الجدول (١).

ب - تم تحضير عينات من البولي استر غير المشبع المضاف إليه (1gm) من اوكسيد السيليكا (SiO₂) على شكل قرص له نفس الابعاد أعلاه وقد تم إضافة المادة المعجلة لتسريع تصلده بعد خلطه جيدا.

ج - تم تحضير عينات من البولي استر غير المشبع المضاف إليه (1gm) من السيليلوز على شكل قرص له نفس الابعاد السابقة وأضيف له المادة المعجلة (الكوبلت) بعد خلطه جيدا.

ثانياً: المحاليل وطريقة الغمر للعينات:-

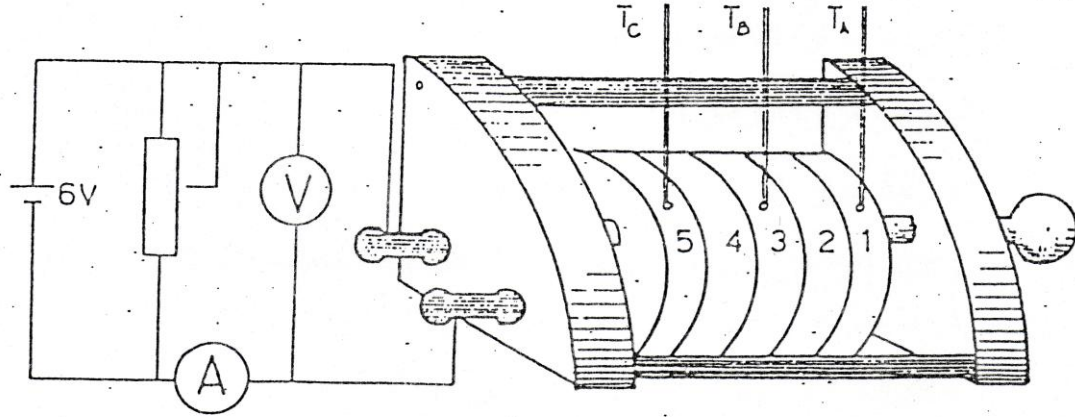
بعد تحضير محاليل الغمر (قاعدة هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) وحامض النتريك (HNO₃) بعياري (0.5N)). وضعت في أوعية نظيفة غمرت فيها جميع العينات القياسية للمواد المحضرة سابقاً. كما غمرت عينات مماثلة لها في الماء الاعتيادي (H₂O). بعد الغمر يجب التأكد من غلق الاوعية بأحكام للحد من ظاهرة تبخر الماء والمحلول القاعدي والحامضي ، وتركت بعد الغمر بدرجة حرارة الغرفة وبعد مرور فترات زمنية (1,2,3,4,5) Week، تم اخراجها لكل فترة زمنية وبعدها أجريت الاختبارات عليها لدراسة تأثير المحاليل على قيمة معامل التوصيل الحراري.

البولي استر غير المشبع (ml)	السمك (mm)
١٠	٢
١٢	٣
١٤	٤
١٦	٥
١٨	٦
٢٢	٨

جدول رقم (١)

ثالثاً: إجراء القياسات العملية:-

تم استخدام جهاز ليز (Lees) والموضح في الشكل (١) لقياس معامل التوصيل الحراري (k) إذ يتكون الجهاز من ثلاث أقراص نحاسية (A,B,C) ومسخن كهربائي متصل بدائرة كهربائية موضحة في الشكل (١) نصف قطر كل قرص من الأقراص النحاسية يساوي (2.05cm). أما ترتيب الأقراص النحاسية وقرص البوليمر في الجهاز فكما يأتي:
القرص النحاسي A، قرص النحاسي B، المسخن الكهربائي ثم القرص النحاسي C. ولقياس درجة حرارة الأقراص النحاسية تُثبت محرار في كل قرص شكل (١) وربطت الدائرة الكهربائية بجهاز ليز لتزويد الأقراص بالطاقة الحرارية عبر المسخن الكهربائي وبعد ثبوت درجات الحرارة في الأقراص النحاسية الثلاثة قيست درجة الحرارة لكل قرص بواسطة المحرار المثبت به.



شكل (1) جهاز ليز لقياس معامل التوصيل الحراري للبوليمر
1- القرص 2- A البوليمر 3- القرص 4- B المسخن الكهربائي 5- القرص C

وتعتمد طريقة حساب معامل التوصيل الحراري للبوليمر باستخدام جهاز ليز أعلاه والذي يعتمد أساساً على كمية الحرارة التي يفقدها الجسم الساخن والتي تتناسب طردياً مع المساحة السطحية للجسم والفرق بينه وبين درجة حرارة المحيط، وهذا ينطبق مع الأقراص النحاسية الثلاثة ومع مادة البوليمر المستخدمة . كذلك افتراض أن درجة حرارة البوليمر هي معدل درجة حرارة القرصين (A,B).

اذن الحرارة الكلية الناتجة من المسخن الكهربائي في (٤) بالشكل (1) هي (H) هي:-

$$H = ea_A T_A + ea_M (T_A + T_B) / 2 + ea_B T_B + ea_C T_C \quad \dots\dots\dots (1)$$

حيث أن:-

a_M : تمثل المساحة السطحية للبوليمر (m^2)

a_A : المساحة السطحية للقرص A (m^2)

a_B : المساحة السطحية للقرص B (m^2)

a_C : المساحة السطحية للقرص C (m^2)

أما درجات الحرارة في الأقراص النحاسية (A,B,C) عند ثبوتها هي:-

T_A : درجة حرارة القرص A (درجة مئوية)

T_B : درجة حرارة القرص B (درجة مئوية)

T_C : درجة حرارة القرص C (درجة مئوية)

وكذلك (e) تمثل الطاقة المنبعثة (Joule) لكل وحدة مساحة سطحية (m^2). ثانياً درجة مئوية.

ان كمية الحرارة المجهزة بالتسخين الكهربائي طبقاً لقانون جول

$$H = VI \quad \dots\dots\dots (2)$$

حيث أن V: تمثل فرق الجهد (11 volt)

I : التيار المار بالدائرة الكهربائية (1Amp.)

ومن المعادلتين (1) و(2) نستنتج أن

$$e = VI[a_A T_A + a_M (T_A + T_B)/2 + a_B T_B + a_C T_C]^{-1} \quad \dots\dots\dots (3)$$

وكمية الحرارة المارة خلال مادة البوليمر تمثل بالمعادلة الآتية:-

$$h_M = K\pi r^2 (T_B - T_A) / d \quad \dots\dots\dots (4)$$

حيث r و d يمثلان نصف قطر وسمك البوليمر .

ولكن جزء من الحرارة تصل القرص A عبر قرص البوليمر .فالحرارة المارة بقرص البوليمر هي

معدل الحرارة الداخلة إلى البوليمر من القرص B والحرارة الخارجة من البوليمر إلى القرص (A)

$$h_{BM} = ea_M (T_A + T_B) / 2 + ea_A T_A \quad \dots\dots\dots (5)$$

وكمية الحرارة تصل القرص A عبر البوليمر تساوي

$$h_{MA} = ea_A T_A \quad \dots\dots\dots (6)$$

ومن المعادلتين (5) و(6) نستنتج أن:-

$$h_M = e/2 [a_M (T_A + T_B) / 2 + 2a_A T_A] \quad \dots\dots\dots (7)$$

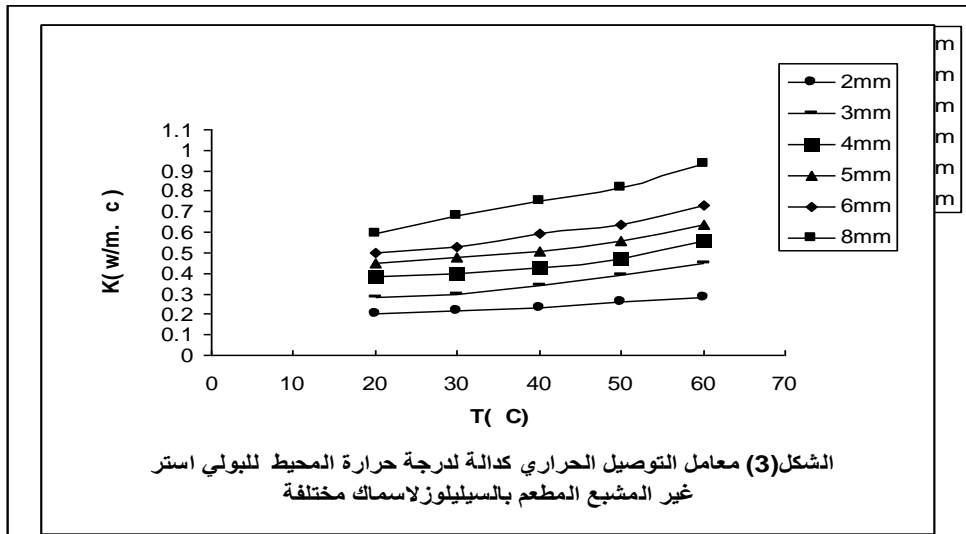
وبالتعويض عن قيمة المعادلة (4) نستنتج أن معامل التوصيل الحراري (k) يساوي

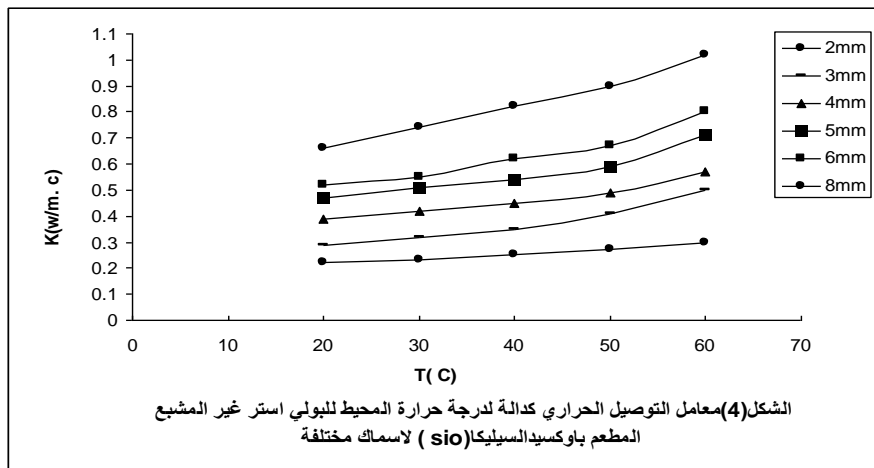
$$k = ed / 2\pi r^2 (T_B - T_A) [a_M (T_A + T_B) / 2 + 2a_A T_A] \quad \dots\dots\dots (8)$$

في هذا البحث استخدمت معادلة رقم (8) لحساب معامل التوصيل الحراري لمادة البوليمر. [٨]

النتائج والمناقشة:

تبين الأشكال (2, 3, 4) العلاقة بين معامل التوصيل الحراري (k) كدالة لدرجة حرارة المحيط للبولي استر غير المشبع النقي والمطعم بالسليولوز واوكسيد السيليكا (SiO₂) وبأسماك مختلفة (2,3,4,5,6,8,mm) وتم ملاحظة أن معامل التوصيل الحراري يزداد بزيادة درجة الحرارة المحيط (الهواء) وكذلك بزيادة السمك.

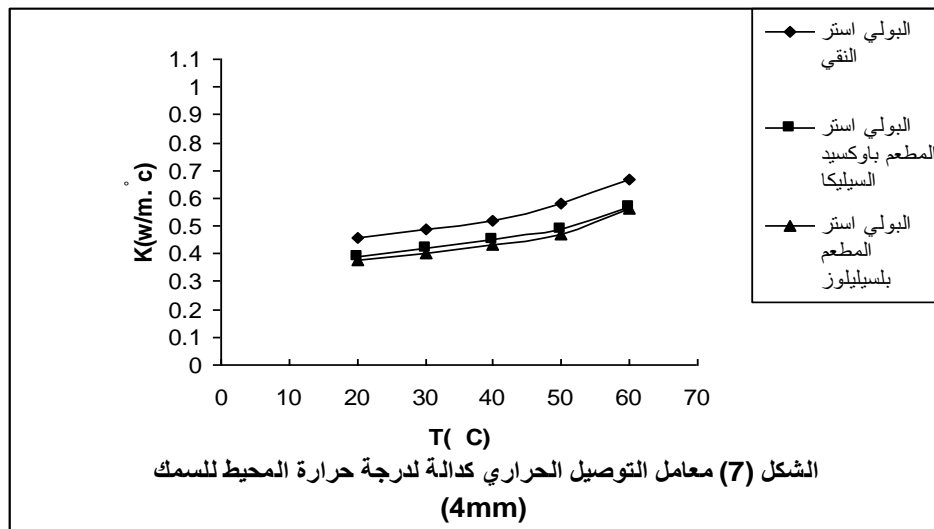
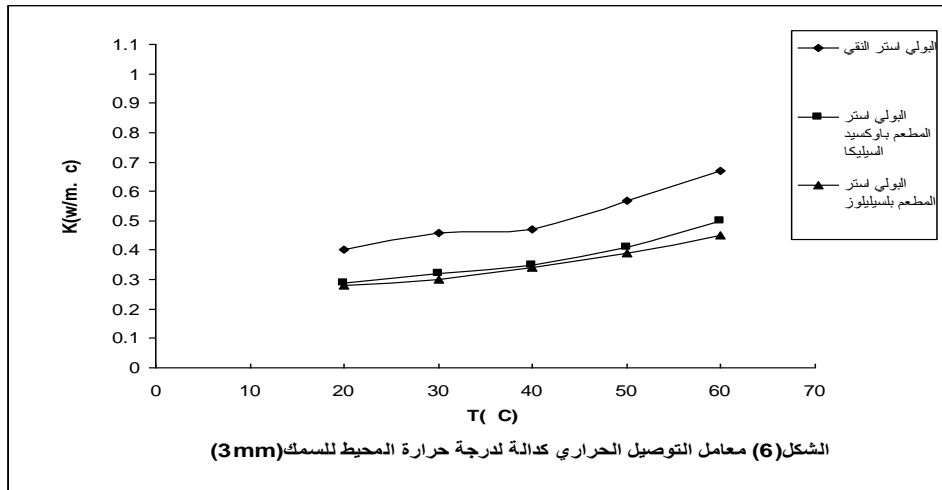
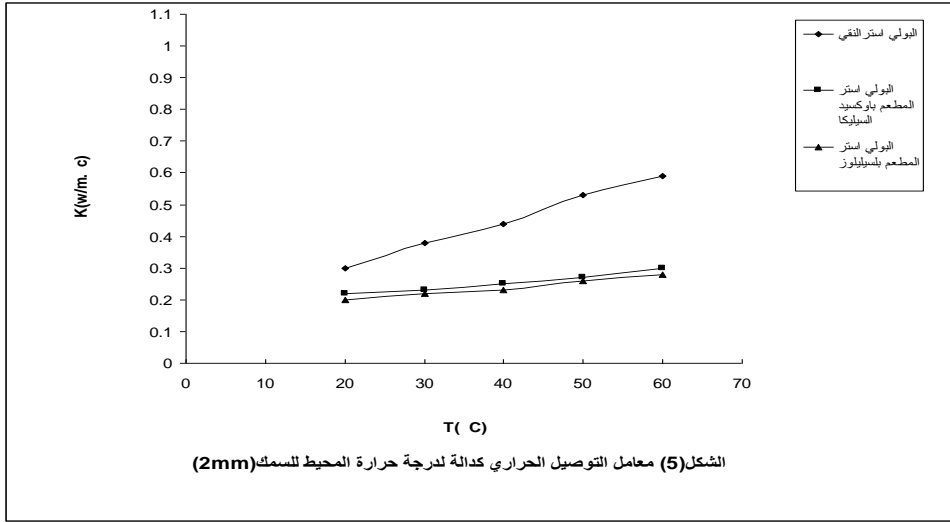


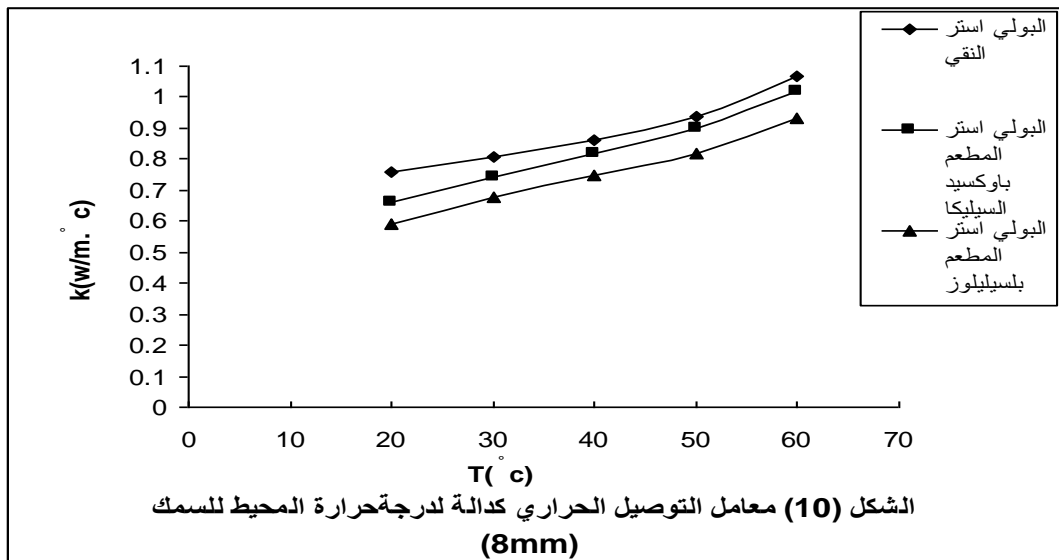
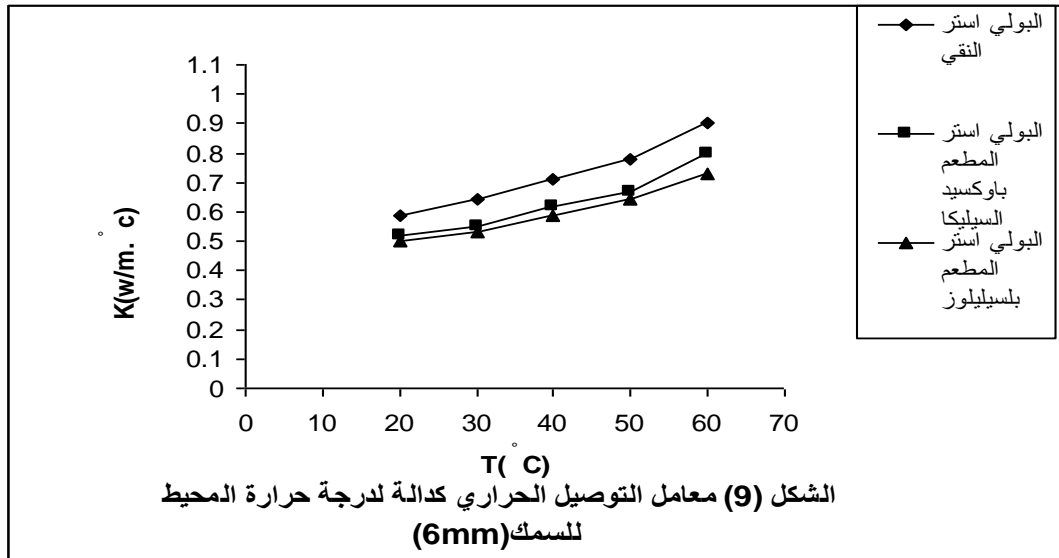
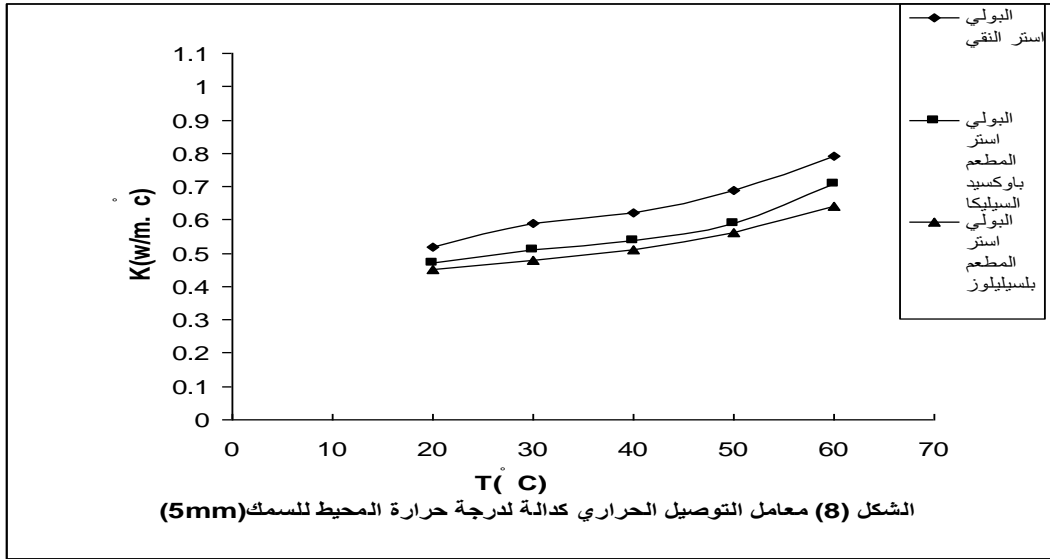


ان هذه الزيادة يمكن تفسيرها استنادا إلى النظرية الحركية للجزيئات التي تشير إلى أن جزيئات المادة دائمية الحركة ، تزداد هذه الحركة اذا ارتفعت درجة الحرارة . واعتمادا على هذا التحليل يمكن القول ان حقيقة أن التوصيلية الحرارية تعتمد على درجة الحرارة فضلا على طبيعة المادة وتركيبها الكيميائي [9].

الأشكال (5,6,7,8,9,10) تبين العلاقة بين معامل التوصيل الحراري (K) ودرجة حرارة المحيط للبولي ا ستر النقي والمطعم بالسيليلوز واوكسيد السيليكا (SiO₂) عند الأسماك (2,3,4,5,6,8mm) على التعاقب . وعند مقارنة نتائج البولي استر النقي والمطعم فقد تبين النتائج أن معامل التوصيل الحراري للبولي استر النقي أعلى من البولي استر غير المشبع المطعم بأوكسيد السيليكا (SiO₂) والبولي استر المطعم بالسيليلوز أقل . أن إضافة مادة السيليكا (SiO₂) إلى البولي استر أدى إلى تقليل الفراغات بين السلاسل البوليمرية فازداد الترابط التشابكي مما جعل عملية انتقال الحرارة من طرف إلى آخر عملية صعبة وادى إلى تقليل معامل التوصيل الحراري [10]. اما بالنسبة إلى إضافة السيليلوز إلى البولي استر غير المشبع

فان السيليلوز يعتبر مادة بوليمرية ثنائية أي أنه أصبح لدينا مادتين بوليميريتين مما أدى إلى زيادة العزل الحراري أي قلت معامل التوصيل الحراري [١١].



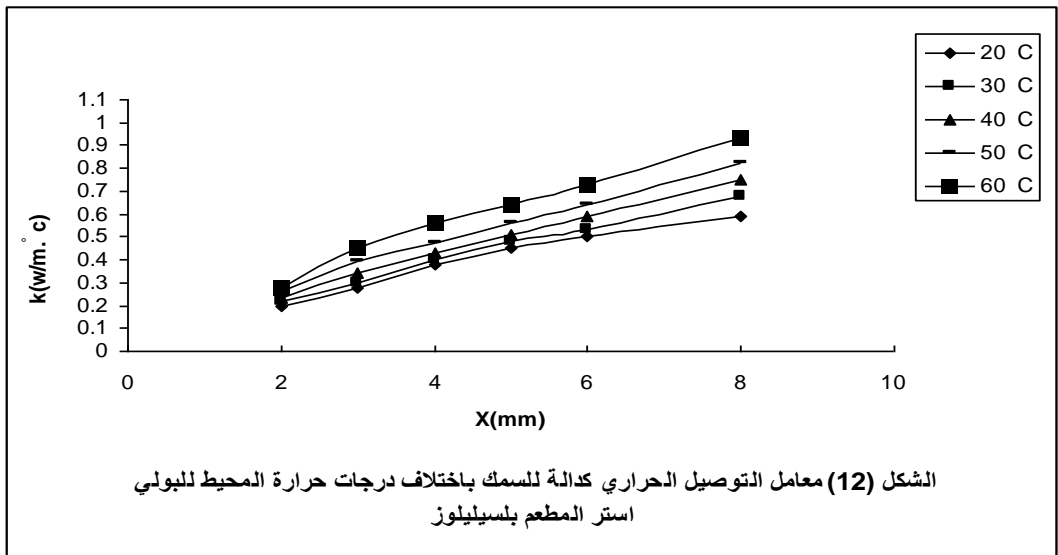
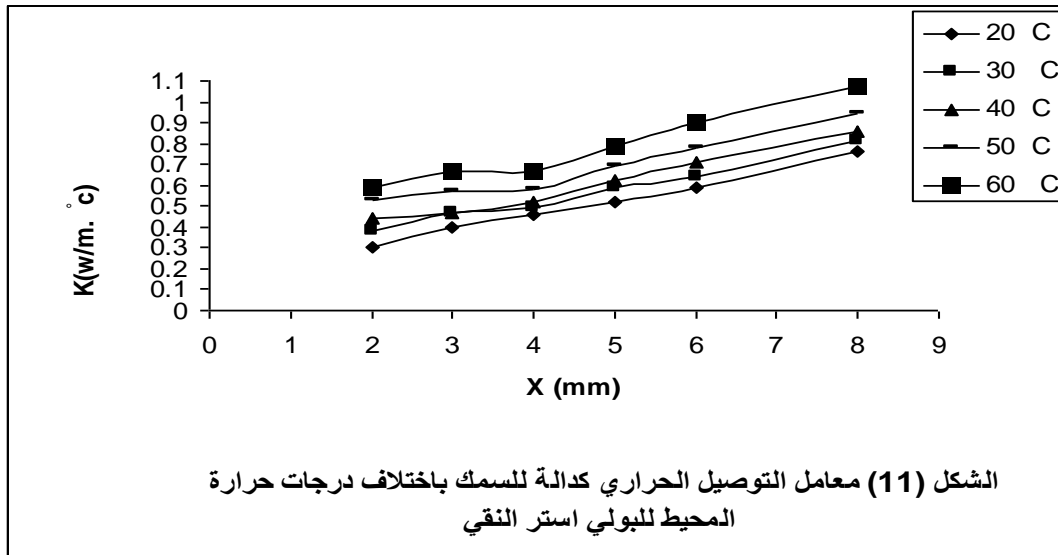


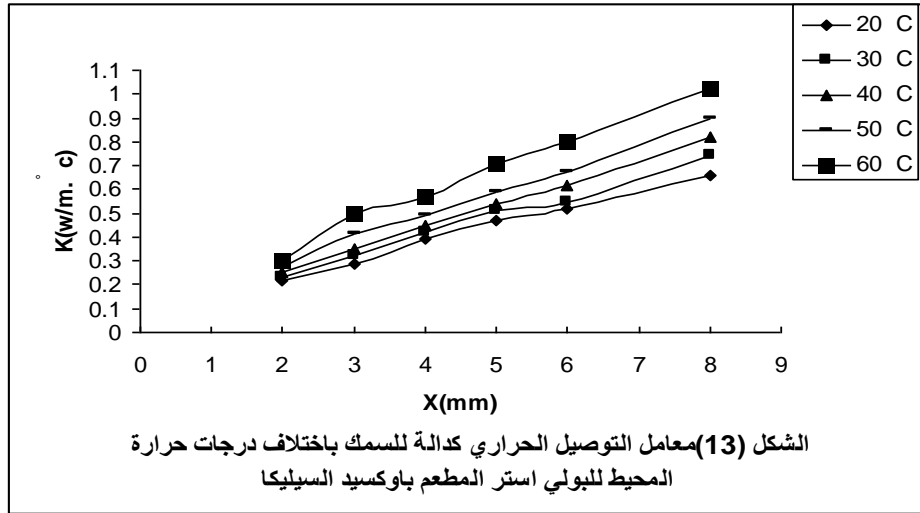
تبين الأشكال (11,12,13) العلاقة بين معامل التوصيل الحراري (k) كدالة للسك عند درجات حرارية مختلفة للمحيط وقد تبين أن معامل التوصيل الحراري يزداد مع زيادة السمك لكافة درجات الحرارة وهذا ما يتفق مع الدراسات النظرية فمن المعروف إن احتمالية حصول تصادم فونون - فونون تعتمد على الكثافة الفونونية واستنادا إلى علاقة ديبي:

$$\lambda \sim C_V \rho v_L \dots\dots\dots (9)$$

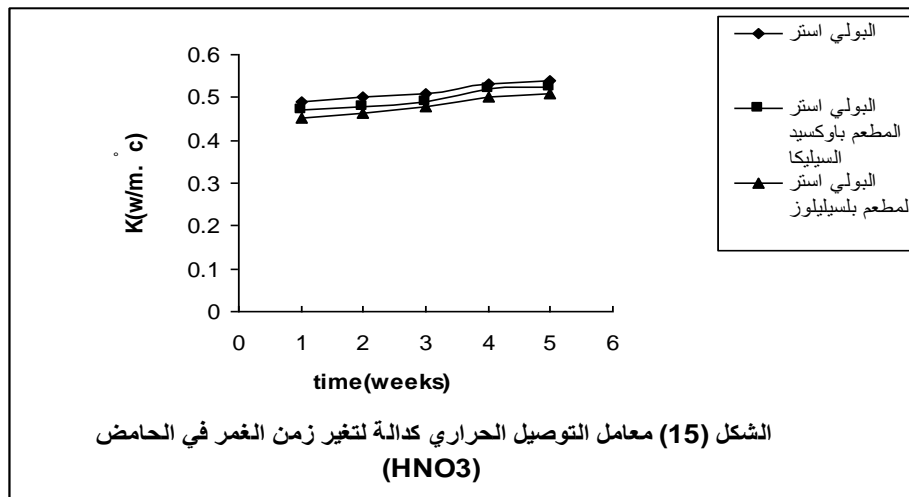
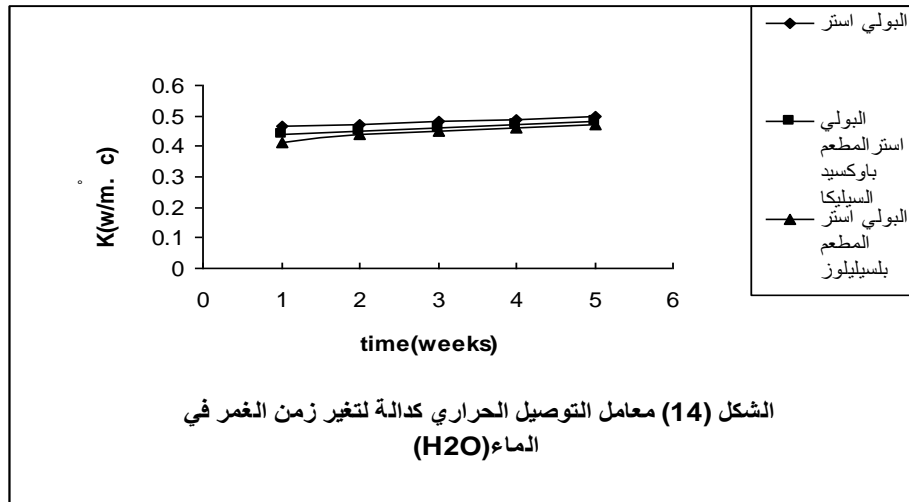
اذ أن العلاقة طردية بين التوصيل الحراري والكثافة الفونونية ρ [12].

ومن أجل التعرف على تغير التوصيلية الحرارية في أكثر من بيئة وعند أزمنة غمر مختلفة (1,2,3,4,5) Week تم استخدام الماء (H_2O) والقاعدة ($NaOH$) والحامض (HNO_3) بمعيارية (0.5N) وأجريت القياسات عند درجة حرارة محيط ($20^\circ C$) وسمك (4mm).

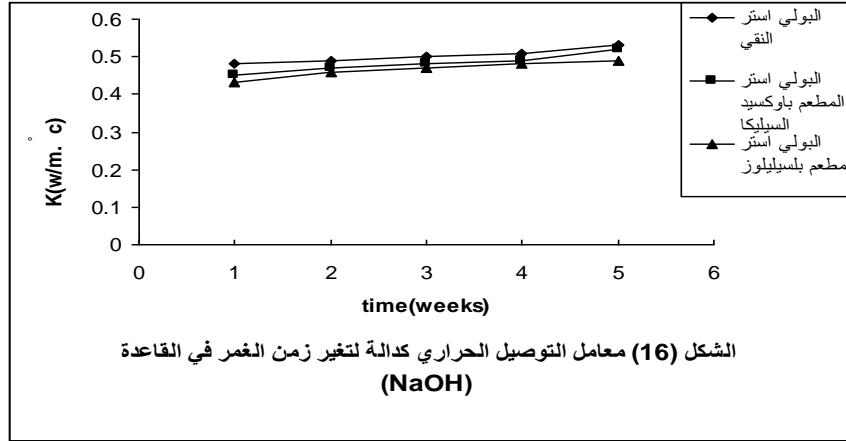




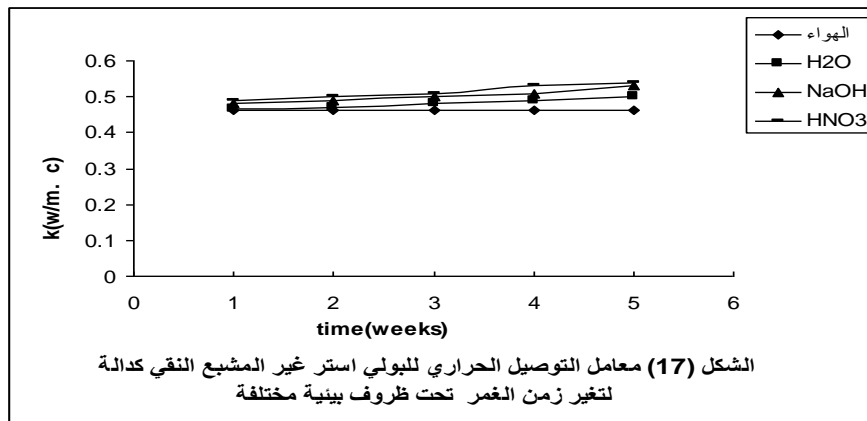
ويبين الشكل (14) أن غمر المواد في المحيطات المائية ظاهرة تساهم في تحفيز الرطوبة لخاصية اللدونة أو تؤدي إلى تحطم ميكروميكانيكي (micromechanical) مثل التحطم الداخلي وتصدع المادة الأساس [١٣].



أما الشكل (15) فيبين العلاقة بين معامل التوصيل الحراري وزمن غمر العينات في الحامض حيث تبين أن الحامض له تأثير على العينات المستخدمة أي يؤدي إلى تحطيم أكبر وبالتالي إلى زيادة معامل التوصيل الحراري لكافة العينات بمرور الزمن. أما الشكل (16) فيبين العلاقة بين معامل التوصيل الحراري وزمن الغمر للعينات في القاعدة حيث أظهرت النتائج إن القاعدة لها تأثير أقل من الحامض على العينات نتيجة لفعاليتها الأقل [١٤].



تبين الأشكال (17,18,19) أن قيم معامل التوصيل الحراري (k) قد ارتفعت عن قيمها قبل الغمر ولجميع المحاليل المستعملة بمرور الزمن ، أن السبب في ذلك يعزى إلى دخول المحاليل الكيميائية عن طريق منطقة السطح البيئي وال شقوق المتصلة داخل المادة والمناطق الضعيفة الترابط يعمل على تقليل قوة الربط الجزئي للمادة الأساس [١٦]. ويعمل على ارتخاء الأواصر نتيجة الزيادة في اللدونة التي أحدثتها هذه المحاليل الكيميائية للمادة الأساس البوليمرية التي يكون انتقال الحرارة فيها بواسطة الحركة الدورانية والاهتزازية للسلاسل الجزئية [١٥] ونتيجة لارتخاء الأواصر تزداد قابلية السلاسل الجزئية على الحركة مما يزيد من قابلية التوصيل الحراري. وقد أظهرت النتائج أن البولوي استر الغير مشبع النقي هو أكثر تفكك عند تعرضه للماء والحامض والقاعدة بمرور الزمن [١٦].



الاستنتاجات:

- (١) يزداد معامل التوصيل الحراري (K) مع زيادة درجة حرارة المحيط (الهواء).
- (٢) يزداد معامل التوصيل الحراري (K) مع زيادة سمك البوليمر.
- (٣) يعتبر البولي استر غير المشبع النقي أكثر توصيلية من البولي استر غير المشبع المطعم باوكسيد السيليكا (SiO₂) والسيليلوز.
- (٤) يزداد معامل التوصيل الحراري (k) مع زيادة مدة الغمر في المحاليل الحامضية (HNO₃) والقاعدية (NaOH) والماء (H₂O).

Reference:

المصادر:

- 1) w. callister "Material science and Engineering An introduction Third Edition, John Wiley & sons Ins, (1994).
- 2) J. pand and D. Sharma, "facture Toughness of short Glass fiber and Glass particulate Hybrid composites" fiber science and Technology VOL.21, NO.4,(307-317), (1984).
- (٣) ضياء، بلقيس محمد "تسليح ودراسة خواص راتنجي الايبوكسي والبولي استر غير المشبع" رسالة دكتوراه، قسم العلوم التطبيقية، الجامعة التكنولوجية، (1996).
- 4) Krevelen. o. w. "properties of polymers" Elsevier scientific publ company.1976, oxford.
- (٥) حميد، اوام محمد، "دراسة تأثير التدعيم بالألياف على بعض الخصائص الفيزيائية لمادة متراكمة"، رسالة ماجستير، قسم العلوم التطبيقية، الجامعة التكنولوجية، (٢٠٠٠).
- (٦) عباس، رولا عبد الخضر، "دراسة الخصائص الحرارية والميكانيكية لمادة النوفولاك ومتراكباتها"، رسالة ماجستير، العلوم التطبيقية الجامعة التكنولوجية، (2001).
- (٧) سلمان، هناء حسين، "حساب مقاومة الصدمة ودراسة الخواص الحرارية لمتراكبات الايبوكسي المدعمة بالصوف الزجاجي والصوف الصخري"، رسالة ماجستير، كلية العلوم، جامعة بغداد، (٢٠٠٣).
- (٨) سليمان، ناهل بشير، الفلاح، شيماء نوري، "تأثير أشعة - كما على معامل التوصيل الحراري للبولي مثيل ميثا اكريليت وباستخدام نظام التسخين مثل التشيع"، مجلة التربية والعلم، العدد ١٢، كلية الطب، جامعة الموصل، (١٩٩١).

- 9) E. pior Kawaka and A. galeski, "thermal conductivity of polymer" International polymer science and Technology" VOL.21, NO.10, p.102 (1985).
- ١٠) عبد ال ادم، د. كوركيس، ود.حسن كاشف "تكنولوجيا وكيمياء البول يمرات" كلية العلوم ، جامعة البصرة (1983).
- ١١) محمد، د.أكرم عزيز "كيمياء اللدائن " دار الكتب للطباعة والنشر ، جامعة الموصل (1993).
- ١٢) عبد ال ادم، كوركيس، و ذنون عبد العزيز "كيمياء الجزئيات الكبيرة المحدث " جامعة بغداد (1989).
- 13) G. papanicoloau and R. Mercogligno, " the effect of water and Temperature on the flexural properties of particulate composite plastics and Rubber processing and Application VOL.6, NO.3, P(229..234), (1986).
- ١٤) ذنون، حسنيه هادي "دراسة الخصائص الفيزيائية والحرارية لمركبات النوفولاك الهجينة " رسالة دكتوراه - قسم العلوم التطبيقية - الجامعة التكنولوجية (2006).
- 15) J. comyn "polymer permeability Elsevier Applied science publishers LTD. London (1985).
- ١٦) العزاوي، هناء علي مجيد "دراسة السلوك الميكانيكي والحراري لمركبات من الصوف الصخري واسود الكربون" رسالة ماجستير، قسم العلوم التطبيقية في الجامعة التكنولوجية (2005).