تأثير درجة حرارة التحميص على التوصيلية الحرارية للمواد (بولي ستايرين- بولي فاينيل الكحول- كاؤولين)

د.عبد الكريم جواد البيرماني إحسان ضياء جواد شيماء هادي خضير

جامعة بابل-كلية الطب جامعة بابل-كلية التربية جامعة بابل-كلية التربية

Department of physics, College of Education for Pure Science, University of Babylon, Iraq
E-mail: ehssan@itnet.uobabylon.edu.iq

الخلاصة :

يتضمن موضوع البحث دراسة تأثير درجة حرارة التحميص على بعض الخواص الحرارية (التوصيلية الحرارية والمقاومية الحرارية). لبعض المواد البوليميرية باستخدام المواد الأولية كاؤولين دويخلة والبولي ستايرين والبولي فاينيل الكحول وأجريت المعاملة الحرارية بدرجات حرارية مختلفة (250°C، 200°C، 150°C، 100°C، 50°C) لمدة (4hr) لتمثل العينات المعاملة حرارياً وبعد ذلك تم تحضير خلطتان بنسب وظروف تجفيف ثابتة مع بقاء نسبة الحجم الحبيبي للكاؤولين ثابتة في جميع المجموعات وكذلك البولي فاينيل الكحول وفق لمضافات البولي ستايرين.

تم قياس التوصيلية الحرارية باستخدام طريقة قرص لي ومن خلال هذه الخاصية تم نظرياً حساب المقاومية الحرارية.وأظهرت النتائج أن تحميص الكاؤولين عند درجة حرارة 250°C تعطي أفضل الخواص. حيث أن تأثير درجة حرارة التحميص على المادة المتراكبة(بولي ستايرين- بولي فاينيل الكحول- كاؤولين) أدى إلى زيادة التوصيلية الحرارية.

The effect of calcinations temperature on some thermal properties of (PS-PVA-Kaolin) composites

Abstract:

In this research the effect of calcinations temperature on some thermal properties and thermal Resistivity were studies Samples of composite materials were presented by using raw materials kaolin Duekhla, polystyrene, polyvinyl Alcohol). The samples to stated at different temperatures (50°C, 100°C, 200°C, 250°C)for(4hr) represent the samples that have been treated by heat. Then two mixtures were prepared at different conditions with the same average particle size of kaolin and different quantities of PVA and PS .The thermal conductivity had been measured by Lea's mothed and from this property we calculate thermal Resistivity.

The results showed that toasting kaolin at 250°C gives the best values on thermal properties mentioned .The effect of polymer-kaolin composite reveals an increase in thermal conductivity.

1. مقدمة: Introductions

تتكون المواد المتراكبة من مادتين أو أكثر يوجد اختلاف فيزيائي أو كيميائي بينهما ضمن توزيع أو ترتيب محدد. عملية المزج هذه بين المواد وعلى اختلاف ميكانيكياتها إلى الحصول على مواد جديدة ذات خواص متميزة تختلف عن خواص مكوناتها الأولى (1984, Schwartz). وتصنف المواد المتراكبة حسب طبيعة مكوناتها إلى:

A. مواد متراكبة ذات اساس بوليميري.

B. مواد متراكبة ذات اساس سيراميكي.

C. مواد متراكبة ذات اساس معدني.

والبحث الحالي ضمن الصنف الاول حيث تعتبر البوليمرات من افضل مواد الأساس بفضل خفة وزنها وقلة كلفتها وسهولة تصنيعها .(1987,Rosen) .وتصنف البوليمرات بدورها إلى:

أ. البوليمرات المطاوعة للحرارة :- يتضمن هذا الصنف البوليمرات التي تتغير صفاتها بتأثير الحرارة فهي بتأثير الحرارة تتحول إلى منصهرات (آل آدم , 1983). وعندما تقترب درجة حرارتها من درجة الانتقال الزجاجية (Tg) تصبح مرنة ثم تزداد مرونتها عند تحولها إلى منصهرات لزجة وعند خفض درجة حرارة المنصهر تسترجع حالتها الصلبة القوية ومن أمثلة هذه البوليمرات البولي ستايرين(PS) وبولي كلوريد الفاينيل(PVC) والبولي اثلين (poly ethylene) (1948,P. C. Carman).

ب. البوليمرات المتصلبة حرارياً :- تعاني هذه البوليمرات تغيرات كيميائية عند تسخينها فتتشابك سلاسلها البوليمرية وتصبح هذه البوليمرات بعد المعاملة الحرارية غير ذائبة وغير قابلة للانصهار ورديئة التوصيل للحرارة والكهربائية(آل آدم , 1983) ومن الأمثلة على هذه البوليمرات راتنجات الفينول فورمالديهايد وبعض البولي استرات المتشابكة(1948,P. C. Carman) .أثبتت الدراسات المنجزة من قبل (1977, chawarz) بان الأطيان المعاملة لسطوحها ذات فائدة كمواد مالئة لبوليمرات بولي أثيلين وبولي كلوريد الفاينيل (Polyethylene Polyvinyl chloride) ولعدد من المواد اللدائنية الحرارية (Thermoplastic) .

كما أجرى(Helmer, 1996). تعديلاً للكاؤلينات باستخدام حامض هلاوليك وتيتانيت تييترا ايزوبريل حيث نحصل على اطيان التيتانيوم المرتبطه عضويا والمالئات الفعالة للنايلون كالبولي اميدات كما أن المالئات الفعالة أظهرت فعاليه كبيرة كمالئات في المطاط .

وقد لاحظ (1988, Sanche & Apadilla) تغير الموصليه الحراريه لماده البولي اثلين المحشى بانواع مختلفه من الرمال والمحضر بطريقه القولبة بالكبس وقد ازدادت الموصليه الحراريه بزيادة نسبة الرمال حيث أن الدقائق تمس احدهما الاخرى لتكون حلقات سلاسل جديده وذات موصليه عاليه .

2. التوصيلية الحرارية :

تعد ظاهرة من ظواهر الانتقال الحراري الذي يتم فيه انتقال الطاقة من موقع الى آخر بسبب تهيج الذرات او جزيئات المادة نتيجة لتغير في درجة حرارة الوسط(الداهري ,2001).ألا أن ميكانيكية التوصيل الحرارية في المواد الصلبة تختلف عنها في السائلة وعنها في الغازات كذلك تختلف في المواد الموصلة للحرارة عنها في المواد العازلة(Huward, 1973). فالحرارة هي الطاقة المنتقلة نتيجة لوجود فرق في درجات الحرارة كما ان التوصيل الحراري يخضع لقوانين النشاط الذري والنشاط الجزيئي حيث ينظر إلى التوصيل الحراري بأنه انتقال الطاقة من الجزيئات الاكثر نشاطاً لمادة ما نتيجة للتفاعل التبادلي بين جزيئاتها ففي الجسم الموصل للحرارة تكون الحرارة المنتقلة بواسطة الالكترونات الطليقة (فونونات) ضمن حيز الشبكة للمادة إما في الجسم الصلب غير الموصل تنتقل الحرارة بفعل الفونونات ضمن حيز الشبكة فقط(In cropera&Dewitt, 1990) . ان التوصيلة الحرارية تعرف من معامل التوصيل الحراري للمادة والذي يحتسب من قانون(Fourier)(Cengel, 1998) و كما يلي:

$$K = qX \Big/ \left(\frac{dT}{dX} \times A \right) \quad \text{.....(1)}$$

حيث : K معامل التوصيل الحراري, qXدفق الحراري باتجاه X. (تم حسابها عملياً)

dT/dX: الانحدار الحراري باتجاه X., A المساحة المعرضة للتدفق الحراري.

تعرف المادة ذات معامل التوصيل الحراري العالي بالموصل الحراري اما تلك التي لها قيمة قليلة للموصلية الحرارية فتعرف باسم العازل الحراري كما ان قيمة التوصيلية الحرارية تعتمد على درجة الحرارة ومساحة المقطع للنموذج وطول النموذج ولذا فان العناصر الحجمية من المواد الصلبة قد تختلف في التوصيلية الحرارية وعلى هذاالأساس يمكن اعتبار (K) ثابتة عملياً خلال المادة أذا كان فرق درجات الحرارة بين اجزاء المادة صفراً (Cengel, 1998) .أن المادة الصلبة المعدنية مكونة من الكترونات حرة وأواصر ذرية في ترتيب منتظم يدعى بالشبكة الحيزية (Lattice space) لذلك فان انتقال الحرارة ينتج من أنتقال الالكترونات الحرة و الفونونات أما المواد غير المعدنية فيعتمد معامل التوصيل الحراري فيها مبدئياً على حركة الشبكة الحيزية التي تعتمد على تردد

التفاعلات المتبادلة بين ذرات الشبكة ونتيجة لازدياد هذا التردد مع درجة الحرارة فان قيمة التوصيلية الحرارية تزداد مع زيادة درجة الحرارة(الداهري ,2001).

3. المقاومية الحرارية :

وهي مقلوب التوصيلية الحرارية و يمكن أن تنشأ من عدة أسباب (C. Kittel, 1968) :

أولا : استطارة الالكترونات ويشمل ذلك استطارة الالكترونات بوساطة انماط الاهتزاز المختلفة للشبكية وكذلك استطارة الالكترونات بوساطة الشوائب وعيوب البلورة.

ثانياً: استطارة الفونونات وليشمل ذلك العمليات الانقلابية (تشتت عشوائي) وكذلك عمليات التشتت الهندسي التي تتضمن استطارة الفونونات بوساطة حدود وشوائب وعيوب البلورة.

المواد وطرائق العمل:

أ. تهيئة المواد الأولية وتشمل:

- كاؤولين دويخلة :وهي سيليكات الألمنيوم المائية ورمزه الكيميائي ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$)ويمتاز بنعومة الحبيبات وشكله ألصفائحي الذي يساعد حركة بعضها فوق بعض وهو ذات لون ابيض وله درجة انصهار تساوي(1770C°) في حالته النقية وتنخفض إلى درجة انصهار (1545C°) في حالة وجود شوائب ((عبد العباس, 2002) و (Plancon,2000) ويستخدم في صناعة الأصباغ والورق وفي صناعة الإطارات كمادة مالئة(شيماء,2005) و(Walls,2000))استخدم مسحوق الكاؤولين من مقلع عراقي بحجم حبيبي اقل من (50μm).

- البولي فاينيل الكحول(PVA) :يعد من البوليمرات الخطية غير المشحونة التي تذوب في الماء وتزداد سرعة ذوبانها عند درجة حرارة(90°C) (عباس، 2004) وبذلك يستخدم عاملاً مثخناً لعدة أنظمة استحلابية وعالقة وكذلك يستعمل لإنتاج الأفلام وصفائح التغليف عندما يراد أن تكون هذه الصفائح ذائبة في الماء. وكذلك بوليمر غير ذائب في الماء وذلك بعد أن يعامل ببعض المواد الكيميائية والتركيب الكيميائي له (الربيعي ,2005)& ((عباس,2004)

(-CH_2-:

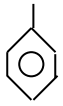
CH)n

O-O-CH3

O

– **البولي ستايرين (PS)** : وهو من البوليمرات الزجاجية المهمة صناعياً ويعد من البلاستيكات المطاوعة للحرارة تبلغ درجة انتقاله الزجاجية(100°C)هو يقاوم فعل الكثير من المواد الكيميائية كالحوامض والقواعد((بلمير، 1971) و (البريادي,1990)) ويذوب في العديد من المذيبات وله الكثير من الاستخدامات البلاستيكية كصناعة الأغراض المنزلية وصناعة البلاستيك المسامي الصلد والتركيب الكيميائي له (إل ادم,1989)

$(CH_2\text{-}CH)_n$:



– **البنزين :** استخدم البنزين (C_6H_6) المجهزة من شركة(Fluka AG, CH-9470 Buchs Human Carcinoger Benzen for HpLc) كمذيب لبوليمر البولي ستايرين.

ب. تحضير النماذج :

مرت عملية تحضير النماذج بعدة مراحل كما يأتي:

– تم استخدام الكاؤولين دويخلة العراقي كمادة أولية مالئة بحجم حبيبي اقل من (50µm) مطحون باستعمال طاحونة الكرات (Ball Milling) ذات الكرات الالومينا النقية نوع (CROSCHOPP) ألمانية الصنع واستمرت عملية الطحن لمدة (7hr) للحصول على درجة النعومة المطلوبة.

– غسل الكاؤولين بحامض (HCl) وذلك للتخلص من اوكسيد الحديد الحر وكل الاكاسيد والمعادن التي تذوب في هذا الحامض وزيادة تركيز المعادن الرئيسية الموجودة وثم يرشح ويغسل بالماء المقطر للتخلص من الشوائب ولمعادلة المكون.

– أجريت عملية النخل وذلك لإجراء التصنيف الحجمي لها وقد استخدمت مناخل ألمانية الصنع نوع (Cro-Prazisossieb) بحجم قطر فتحته اقل من(50µm) مع هزاز ألماني نوع(Retsch) وجمعت مادة الكاؤولين بدرجة حرارة 50, 100, 150, 200, 250)°C) لمدة (.4hr).

– تمت عملية خلط المواد الأولية وفق نسب خلط ثابتة كما موضحة:–

الخلطة ألأولى :– كاؤولين(15 غم)و بولي فاينيل الكحول (0.5 غم) و بولي ستايرين (30 غم) و بنزين (15 غم) بحجم حبيبي اقل من (50 µm)

الخلطة الثانية :– كاؤولين(15 غم)و بولي فاينيل الكحول (1 غم) و بولي ستايرين (50 غم) و بنزين (25 غم) بحجم حبيبي اقل من (50 µ) .

وتم تحميص نماذج مختلفة من هاتين الخلطتين في الدرجات الحرارية الآتية (50 , 100 , 150 , 200 , 250 م°) باستعمال طريقة الخلط ألانزلاقي وقد وزنت النسب المخلوطة باستعمال ميزان حساس (Mettler) ذو قدرة تحسس (10^{-4}) ومعدل تحميل (200gm).

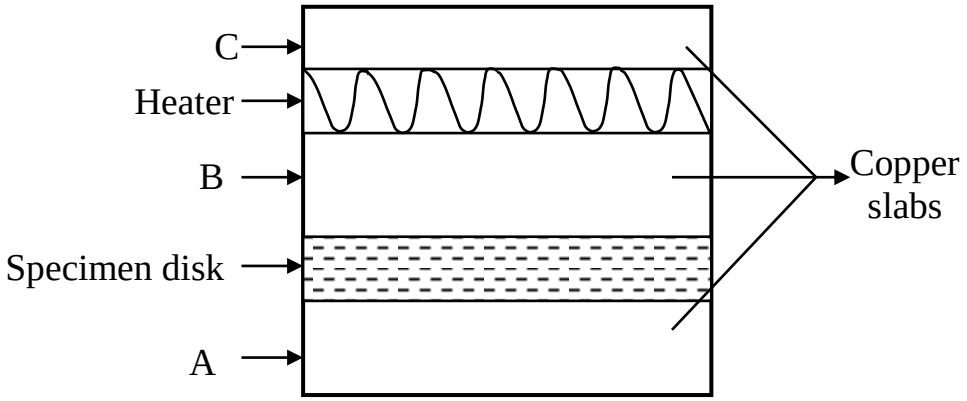
– حضر محلول(PVA) بإضافة البوليمر إلى الماء مع التحريك المستمر بدرجة(80°C)ثم تضاف إليه الخلطات المحضرة سابقاً (والتي تمثل الكاؤولين المحمص والمغسول بالحامض والمنخول) وخلال عملية الخلط يضاف حامض (HCl) للتحكم بحامضية المزيج ثم يتم تجفيفه.

– تحضر البولي ستايرين بقيم محددة بعد إذابته في البنزين حيث تم التحضر بمزج البولي ستايرين مع المذيب عند درجة حرارة 90°C باستعمال خلاط ميكانيكي (Magnetic stirrer).

– تضاف النسبة المطلوبة من الكاؤولين المحفز إلى البولي ستايرين (polystyrene) المذاب عند الدرجة الحرارية المطلوبة ثم توضع المادة النهائية في طبق خزفي (pettry dish) ثم يجري الفحص الحراري .

ج. اختبار التوصيلية الحرارية :

بعد تهيئة العينات وتجهيزها للفحص تم إجراء اختبار التوصيلية الحرارية باستخدام طريقة قرص لي(Lee's method)من أنتاج (griffen & George) بالشكل (1)هو مخطط لجهاز قرص لي حيث يعتمد مبدأ عمله على تسليط قدرة كهربائية تعمل على تسخين العينة الموجودة داخل الجهاز لحين الوصول إلى حالة الاستقرار بعدها تقوم المزدوجات الحرارية الموزعة على جانبي العينة بقياس درجات الحرارة ومن معرفة درجات الحرارة على جانبي العينة ومعرفة المسافة بين محرار وآخر بالإضافة إلى معلومية سمك العينة (4mm) ممكن رسم منحني بين درجة الحرارة والمسافة وبواسطته نجد قيمة الميل الذي يمثل مقدار التدرج الحراري ($\Delta T/\Delta X$) وبتعويضه في معادلة رقم (1) نحصل قيمة التوصيلية الحرارية (K).



الشكل (1): المخطط النظري لقرص لي.

4-النتائج والمناقشة :

تم حساب التوصيلية الحرارية للنماذج المعرفة في ظروف تحضيرها وان القيم الداخلة في الحسابات متأتية من القياسات المحققة من استخدام قرص لي(Lee's disk) وباعتماد العلاقات الموضحة في الأساس النظري.إن النتائج المقاسة والمعرفة لبعض الخواص الحرارية قد تم اختيار مديات مختلفة من درجة حرارة التحميص للكاؤولين العراقي وبنسب وزنية معرفة في جدول وظروف التحميص °C(250-50) قد مكنت من تزايد التوصيلية الحرارية عند درجة حرارة التحميص (250°C) بالنسبة للخلطة الاولى والثانية . ولكون المادة المستخدمة هي كاؤولين دويخلة وان الحجم الحبيبي للمادة نفسها ونسبة الإضافة ثابتة يمكن ان يعزى ذلك الى طبيعة مادة الطين بعد المعاملة الحرارية حيث يمكن ان تحدث تكتلات (Aggregate) ضمن مدى الحجم الحبيبي بسبب المعاملة الحرارية والتي تساعد الى تحقق ايصالية حرارية(فهد ، 1977). وهذه النتيجة تؤكد الجانب النظري الذي يوضح ان البوليمرات المطاوعة نتيجة لتعرضها للحرارة تتحول الى منصهرات وعندما تقترب درجة حراراتها من درجة الانتقال الزجاجية (Tg) تصبح مرنة وتزداد مرونتها حيث تحول الى منصهرات لزجة ونتيجة لزيادة مرونتها تزداد قيمة التوصيل الحراري لهذا المتراكب(البريادي,1990).

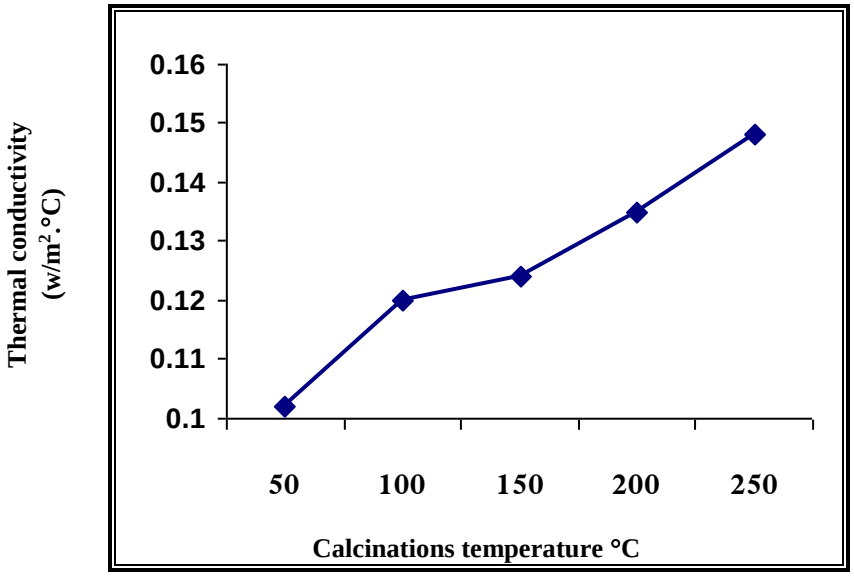
يمكن اجمال التصرف بان الكاؤولين لمختلف الظروف المستخدمة حافظت على بعض الخواص الحرارية ضمن المدى القياسي للتوصيلية الحرارية البوليمر (البولي ستايرين) التي هي بحدود ($0.14 \ w/m^2. \ °C$) (الربيعي,2005).

إذ أن خواص المادة أو مسحوق الكاؤولين يتغير بصورة كبيرة بدرجة حرارة او ما يسمى بالمعاملة الحرارية إذ يعمل على زيادة الكثافة وتقليل المساحة السطحية وبالتالي تؤثر على المسامية(الداهري,2001).

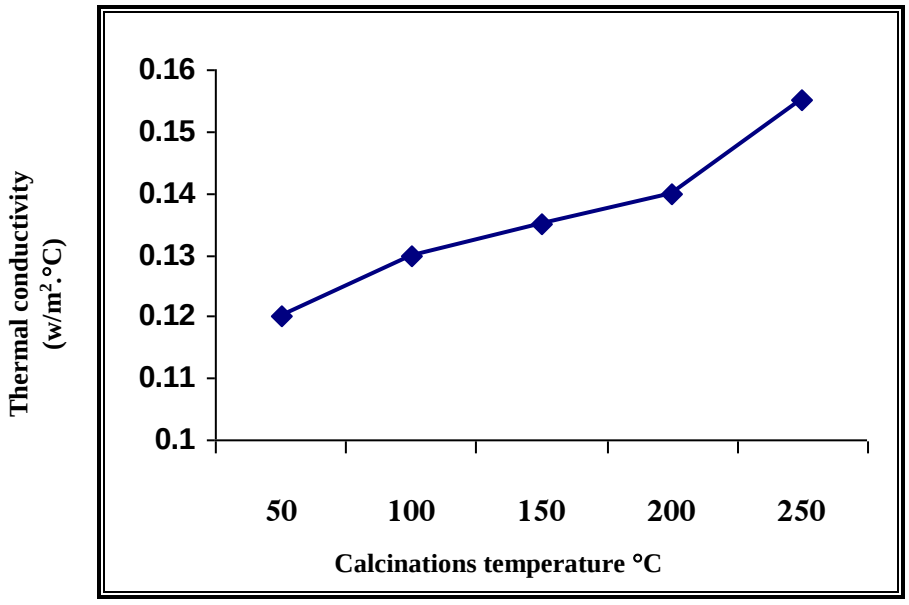
5-الاستنتاجات :

1. في هذه الدراسة تبين إن أفضل توصيلية حرارية قد تحققت عند استخدام كاؤولين دويخلة العراقي معدل الحجم الحبيبي اقل من (50μm) ومحمص بدرجة حرارة (250°C) في حين انخفاض قيمة المقاومية الحرارية عند استخدام كاؤولين دويخلة العراقي معدل الحجم الحبيبي اقل من 50μm ومحمص بدرجة حرارة 250°C لمتراكب بوليمر –كاؤولين بالنسبة للخلطة الاولى والثانية . وبذلك يمكن استخدامها في أبدان بعض أنواع من السخانات الحرارية والأفران والحاويات ذات التوصيل الحراري.

2. من خلال هذا البحث فان هذه البوليمرات تضمر تغيراً مستمراً في خواصها الحرارية مع زيادة درجة حرارة التحميص لذلك فان التعرف على السلوك الحراري لهذه المواد لكي يحدد أدوارا مناسبة في المجالات العلمية والاستفادة منها في التطبيقات الصناعية المختلفة .



الشكل (2): تغير التوصيلية الحرارية مع تغير درجة حرارة التحميص(الخلطة الاولى).



الشكل (3): تغير التوصيلية الحرارية مع تغير درجة حرارة التحميص(الخلطة الثانية).

المصادر باللغة الانكليزية :

Bostwich , R and Carey R.H., (1950) "Industrial and Engineering Chemistry", Vol. 42:848-849,.

Bonndy, R. H. And Boyer, R. F. , 1952 "Styrene its Polymers Copolymers and Derivatives", Rein hold, New York.

Cook , L.E. , (1966) "Rubber and Plastics" Vol. 42:SS 284-288.

C. Kittel, 1986 "Introduction to Solid State Physics", 6th edn, John Wiely & Sons.

Cengel, Y. A. , 1998 "Heat Transfer, A practical Approach", P.161, Mc Graw-Hill.

Future, W.F.,1964 "The Canadian Journal of Chemical Engineering", P:77- 81.

Huward, R. N. , 1973 "The Physics of Glassy Polymers", Applied science Pub, London.

In cropera, F. P. & Dewitt, D. P. , 1990 "Introduction to Heat Transfer",chapter 1, 2nd edition, John Wiley & Sons.

J. A. Brydson ,1982 "Plastic Materials" 4th edition Butter Worth scientific, London.

Kingery, W. D. 1976 "Introduction to Ceramics", John Wiley., New York.

Murray, H.H., 1963 "Clays and Clay Minerals", Vol. 10:291-298.

P. C. Carman, 1948 "Chemical Constitution and Properties of Engineering Materials", Edward Arnold foc, London.

Poletukha, and Solomko , V.P., 2000 “Grafting of Polystyrene on Kaolin
Plancon, A. And Drits, V. 1966 “Clay and Clay Mineral”, Vol.48, No.1, P.57, .
Modified by organic peroxides”, P: 1031-1033.
Rosen, B. W. &Dow, N. F. , 1987 “Overview of Composite Materials Analysis
Design” from Engineering Materials handbook, Vol.1, Edits,ASM
international , P.175.
Schwartz, M. M.,1984 “Composite Materials Handbook”, P.2, McGraw-Hill,
U.S. .Patent 3,417, 439.
Walls, D. S. , 2000 “Kaolin Department of Mines and Energy” Mineral
Information Leaflet No.10.
Helmer,B.M.,Proscolt, P.I. & Sennett P. ,1979 “The Society of the Platics In
dustry , Inc. section 8-G:1-4.
Sanche Z & Apadilla ,1988 “Journal of Composite Material “ 22 ,30.
U.S Patent 4,017,452.

المصادر باللغة العربية :

آل آدم، كوركيس، كاشف الغطاء، حسين علي،1983"تكنولوجيا وكيمياء البوليمرات"جامعة البصرة/كلية العلوم.

آل ادم، كوركيس والبيريادي ذنون محمد،1989 "كيمياء الجزيئات كبيرة"،جامعةالموصل/ كليةالعلوم.

بلمير، أ. فريد ، ترجمة عليوي،1971 "أساسيات علم البوليمر"، جامعة الموصل/كلية العلوم،.

الداهري، شوكت إسماعيل،2001 " دراسة التوصيلية الحرارية لمكبوسات (البورسلينيايت–كاؤولين)"، رسالة ماجستير، الجامعة التكنولوجية.

الربيعي، شيماء هادي،2005"دراسة التوصيلية الحرارية وإجهاد الشد لمتراكب بوليمر – كاؤولين" جامعة الكوفة

عباس، فدوى حمادي، 2004"دراسة تأثير الحامضية وظروف التشكيل على بعض الخواص الكهربائية للجسم البور سليني من مواد محلية، رسالة ماجستير –جامعة بابل/ كلية العلوم.

فهد ، علي حسين، 1977"الكيمياء العضوية"، جامعة بغداد/ كلية العلوم.

عبد العباس ,شروق صباح ,2002"دراسة الخواص الفيزيائية للعازل الكهربائي السيراميكي ذي الجهد العالي" رسالة ماجستير ,جامعه بابل –كلية العلوم .,

البيريادي ,ذنون محمد عزيز,1990"الكيمياء العضوية للدائن وتشخيصها ", جامعه بغداد –كليه العلوم .