IBN AL- HAITHAM J. FOR PURE & APPL. SCI. VOL.23 (3) 2010

A Studied Some of the Thermal and Electrical Properties for Particulat Polymer Composites

E. M. Hadi
Applied Science , Department of Material Science , University of Technology

Abstract

This researchs the preparation of particulate polymer composites from Alkyd resin and Iraqi Burn Kaolin which were added as (20%,30%,40%,50%)and comparing with the polymer.

It studied Thermal conductivity and Dielectric strength for both of the Alkyd resin and the Composite Material.

The result showed an increase in Dielectric strength after adding the Iraqi Burn Kaolin , also the Thermal conductivity was increased by adding the Iraqi Burn Kaolin .

دراسة بعض الخواص الحرارية والكهربائية لمتراكب بوليمري دقائقي

إيناس محي هادي

علم المواد ، قسم العلوم التطبيقية ، الجامعة التكنولوجية

الخلاصة

تضمن البحث تحضير متراكب بوليمري دقائقي من راتنج الالكايد مضاف له دقائق الكاؤلين العراقي المحروق وبنسب وزنية مختلفة (20%,30%,40%,50%) ومقارنتها مع البوليمر بدون اضافة.
درست التوصيلية الحرارية ومتانة العزل الكهربائي لراتنج الالكايد وللمادة المتراكبة ، وقد اظهرت النتائج حصول زيادة في متانة العزل الكهربائي بعد اضافة الدقائق السيراميكية ، كما وتزداد الالتوصيلية الحرارية باضافة الدقائق السيراميكية ايضا .

المقدمة

تلعب المواد المتراكبة حاليا دورا مهما في الصناعات الانتاجية المختلفة والدراسات البحثية ، بشكل عام وبالاخص المواد المتراكبة البوليمرية فهي تغطي مدى واسع ومتنوع من المنتجات فمن الادوات المنزلية البسيطة الى صناعة الطلاءات وصناعة اللواصق وصناعة العوازل الكهربائية والحرارية ، الالياف البصرية ،التطبيقات الطبية ، الانابيب المختلفة ، مواد البناء وغيرها من التطبيقات التي لايمكن حصرها .
ولتحضير المواد المتراكبة البوليمرية تضاف مواد مختلفة ومتنوعة اعتمادا" على التطبيق النهائي للمتراكب البوليمري تقسم بشكل عام الى :-

1. مواد التقوية والتدعيم وتشمل المواد التي تمتلك نسبة اسبيكت (aspect ratio) عالية ($\alpha >> 1$) وتحسب من العلاقة التالية :-

$$\alpha = L / R \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (1)$$

حيث أن :
L: طول الالياف .
R : قطر الالياف .

وتتمثل بالاشرطة والالياف المستمرة والقصيرة ، تضاف الى البوليمرات لتحسين الخواص الميكانيكية فهي تعمل على زيادة متانة ومقاومة المتراكب البوليمري النهائي [1] [2] .

2. مواد مختلفة تمتلك نسبة اسبيكت واطئة ($\alpha << 1$) وتحسب من العلاقة التالية :-

$$\alpha = R / T \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (2)$$

حيث ان :
R : القطر .
T : السمك .

وتشمل على (القشور ، الألياف القصيرة ، الدقائق ، الكرات الصغيرة ، المالئات) تعمل هذه المواد على تحسين الخواص الحرارية أو الكهربائية ، او تحسن من مقاومة الظروف الجوية او مقاومة المواد الكيماوية والمحاليل المختلفة ، تحسن الخواص بشكل متجانس ضمن المتراكب البوليمري ككل ، وقد تستخدم أحيانا للتدعيم ولتقوية المادة المتراكبة [1] .

في هذا العمل حضرت مادة متراكبة بوليمرية دقائقية من راتنج الالكايد (Alkyd Resin) وهو راتنج متصلب حراريا ، يشتق من راتنجات البولي استر غير المشبع سمي بالالكايد اشتقاقا من كلمتي الكحول (Alcohol) والحامض (Acide) [3] .
اختير راتنج الالكايد تحديدا" لما يمتاز به من ثبات حراري جيد واحتفاظه بخواصه المختلفة عند درجات حرارة عالية تصل الى (C° 204) وخصوصا" الخواص الكهربائية لذا دخل حديثا في مجال العزل الكهربائي العالي وتحت ظروف خاصة [4] .
درست بحوث سابقة تطبيقات اخرى لراتنج الالكايد اذ حضرت مادة متراكبة دقائقية للالكايد مع اوكسيد الخارصين (ZnO) لتحضير طلاء بوليمري ذي ثبات حراري جيد ، درس الثبات الحراري للطلاء عن طريق اجهزة التحليلات الحرارية (DSC) و(DTA) [5] .
ودرست بحوث اخرى طلاءات بوليمرية مختلفة بضمنها الالكايد موضحة تأثير اضافة الدقائق السيراميكية على ثباتها الحراري عن طريق اجراء التحليلات الحرارية (DSC) و (DGA) كما درست دور الدقائق السيراميكية في تحسين مقاومة الطلاء للظروف الجوية بشكل عام [6] .
وتعاملت بحوث سابقة اخرى مع المادة المتراكبة الدقائقية من وجهة نظر ثابتة ، اذ درست تأثير شكل الدقائق المضافة على خواص المادة المتراكبة النهائية ، فقد اعتمد نوعين من الدقائق ، دقائق اسطوانية الشكل ودقائق مسطحة الشكل ودرست الخواص الحرارية للمتراكبات الناتجة [7] .
واهتمت بحوث اخرى بدراسة السطوح البينية ، كما اضيفت مواد رابطة لتحسين الربط ضمن مناطق السطوح البينية [8] .
درست بحوث اخرى الخواص الميكانيكية لمتراكبات بوليمرية مدعمة بدقائق سيراميكية حضرت المواد المتراكبة من اضافة الدقائق الزجاجية او فوسفات الكالسيوم او اوكسيد الالمنيوم استخدمت المتراكبات المحضرة في التطبيقات الطبية مثل صناعة بدائل العظام ومعالجة الكسور في العظام [9] [10] .
ودرست بحوث اخرى نتائج اختبار ثلاثي النقطة واختبار روكويل لمتراكبات بوليمرية دقائقية مدعمة بدقائق سيراميكية لبيان دور الدقائق في زيادة مقاومة المادة المتراكبة استخدمت المتراكبات في صناعة الاسنان والحشوات الجذرية لها [11] [12].

الجزء النظري

- **المادة المتراكبة الدقائقية** Particulate Composites

تكون مواد التقوية في هذا النوع عبارة عن دقائق صغيرة الحجم تعمل على تقوية المادة الاساس عن طريق اعاقة حركة الشقوق ، وتضاف الدقائق بكسور حجمية مختلفة قد تصل الى (0.9) في المواد المركبة عالية الاضافة ، وتكون المادة المركبة الدقائقية متجانسة الخواص [14,13] .

- **العوازل** Dielectrics

تمتلك الكثير من المواد مثل السيراميك والبوليمرات الكترونات تكافؤ مرتبطة بشدة مع نوى ذراتها ، لذلك وبعدم وجود الالكترونات الحرة فهي تمتلك توصيلية ضعيفة جدا" ووفقا" لنظرية حزم الطاقة تكون فجوة الطاقة كبيرة بين حزمتي التكافؤ والتوصيل وتكون حزمة التكافؤ مملوءة تماما" بالالكترونات عند درجة الصفر المطلق وكما هو موضح في الشكل (1) [15] .
إن فرق الطاقة بين حزمتي المادة العازلة (التكافؤ والتوصيل) يكون بحدود (10eV) فأكثر ، حتى عندما يتم تسليط مجال كهربائي فان الالكترونات لاتتحرك بعدد كافي باتجاه واحد وانما باتجاهات عشوائية لذا فهي مواد عازلة كهربائيا" [15] .

- **الانهيار في العوازل الكهربائية الصلبة** Breakdown in Solids Dielectrics

يعرف انهيار العازل على انه فقدان العازل لخاصية العزل الكهربائي وتحوله الى موصل ، ويسمى اقصى مجال كهربائي مسلط على العازل والذي عنده يحصل الانهيار بفولتية الانهيار (Breakdown Volteg) [16] .
اما متانة العزل الكهربائي (Dielectric strength) فتقاس بدلالة المجال الكهربائي (E) وهو المجال الذي عنده ينهار او يفشل العازل ويحسب من العلاقة التالية [15] .

$$E = U / h \qquad \ldots\ldots\ldots \qquad (3)$$

حيث ان :
U : اقصى فولتية مسلطة على العازل .
h : سمك المادة العازلة .

وتقاس متانة العزل الكهربائي بوحدات (kV/cm) او (kV/ mm) [17] .

وهناك عدة ميكانيكيات تفسر الانهيار في العوازل الصلبة ، تتغير هذه الميكانيكيات مع زمن تسليط الفولتية وكما هو موضح في الشكل (2) [16] .

وفيما يلي توضيح مبسط لميكانيكيات الانهيار

1. الانهيار الذاتي (النقي) Intrinsic Breakdown

تحت تأثير الفولتية المسلطة قد تتمكن مجموعة الكترونات من اكتساب طاقة كافية والانتقال من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل ، وباهمال بقية المؤثرات يبقى تأثير الفولتية المسلطة ودرجة الحرارة المتولدة في العازل ، يحصل هذا الانهيار خلال ازمان قصيرة بحدود sec (10^{-8})[16] .

2. الانهيار الكهروميكانيكي Electromechanical Breakdown

اثناء تسليط الفولتية على العازل فأن الاقطاب المتصلة بسطح العينة سوف تسلط قوة ضاغطة على العينة بواسطة جاذبية كولوم المتبادلة للاقطاب ، واذا كان هذا كافيا لاحداث تشوهات في المجالات تحت قيمة الانهيار النقية فأن متانة العزل الكهربائي سوف تقل [16] .

3. انهيار السيال Streamer Breakdown

تحت ظروف خاصة جدا" ومسيطر عليها ، تتمثل بمجالات مسلطة منتظمة واقطاب مغمورة كليا" في العينة يمكن أن يحصل الانهيار بعد مرور هيار احادي (ava-lanche single) إذ أن الالكترون الواصل الى حزمة التوصيل للعازل عند المهبط سوف ينحرف نحو المصعد تحت تأثير الطاقة المكتسبة في المجال ويحصل الأنهيار متى مايتجاوز الهيار حجم حرج معين [16] .

4. الانهيار الكهروحراري ElectroThermal Breakdown

عند تسليط مجال كهربائي على عازل صلب في درجة حرارة الغرفة فأن تيار توصيلي سيولد حرارة في العازل ، تزداد بشكل متسارع ، ستتولد الحرارة في كل نقطة من نقاط العازل ويتم التخلص منها أنيا" ، اما اذا لم يتمكن العازل من ان يتخلص من الحرارة المتولدة ويبعثها كليا" فأن حالة من عدم الأستقرار الحراري سوف تتولد وينهار العازل بسبب عدم امكانية تحقيق قانون حفظ الطاقة [16] .

5. انهيار التآكل Erosion Breakdown

تقريبا" كل منظومات العزل الصلبة تحوي فجوات وفراغات مملوءة بوسط مختلف عن العازل (سائل أو غاز) وهي دائما" ذات شدة انهيار اقل من العازل ، وذات ثابت عزل اقل منه بالتأكيد ، لذا فأن الانهيار يحصل في الفجوات والفراغات اولا" ثم ينهار العازل [16] .

- **التوصيلية الحرارية Thermal Conductivity**

تنتقل الطاقة الحرارية بواسطة الفونانات والتي تمثل تكميم لطاقة اهتزاز الجزيئات في المادة ، ويحدث انتقال الحرارة او التوصيلية الحرارية كلما اختلفت درجة حرارة المادة من موقع الى اخر ، وباتجاه نقصان الحرارة دائما" .
وتحسب كثافة تيار الطاقة المنتقلة عبر وحدة المادة العمودية على اتجاه انتشار الطاقة في وحدة الزمن من العلاقة التالية [18] :

$$J_E = - K \, d\tau / dx \quad \ldots\ldots\ldots (4)$$

حيث ان :

$d\tau / dx$: تغير درجة الحرارة لوحدة طول المادة .
k : معامل مميز للمادة ويدعى التوصيلية الحرارية ، اشارته سالبة لانه يحصل باتجاه نقصان الحرارة ووحداته ($w/m^2.k^\circ$) .

الجزء العملي

- المواد : استخدم راتنج الالكايد كمادة اساس لتحضير المادة المتراكبة البوليمرية ، وهو بشكل سائل قابل للمعالجة من الحالة السائلة الى الصلبة عن طريق اضافة محلول مصلد (Hardener) وبوجود المادة المحفزة والتي تعمل كعامل مساعد (Catalyst) اضيف مركب بيروكسيد مثيل اثيل كيتون كمادة مصلدة وبنسبة (2g) مادة مصلدة لكل (100 g) راتنج الالكايد .

اضيف الى الراتنج خام الكاؤلين العراقي المأخوذ من منطقة دويخلة في المنطقة الغربية وبالنسب الوزنية الموضحة في الجدول رقم (1) :
تم توفير الكاؤلين بشكل مسحوق ناعم لايتجاوز mμ (150) ، بعد ذلك حرق المسحوق بدرجة حرارة $^\circ C$ (1000) لتوفير الكاؤلين بطور المولايت ، اذ انه يمتلك خواص جيدة نسبة" الى الكاؤلين الاعتيادي .
أضيف الكاؤلين إلى راتنج الالكايد لتحضير المادة المتراكبة وبالنسب الوزنية الموضحة في الجدول رقم (2) .
حضرت النماذج يدويا" بطريقة الصب البارد وبأستخدام قالب خشبي ذي سطوح معقولة ، وذي جوانب متحركة لتسهيل رفع المصبوبة بعد ان تتصلب ، صب الراتنج لوحده وثم خلطات المادة المتراكبة المختلفة النسب ، تركت المصبوبات لمدة (24) ساعة في القالب لتتصلب تماما" ، ثم عوملت المصبوبات حراريا" عند درجة حرارة $^\circ C$ (120) ولمدة (4) ساعات لاكمال عملية التصلب ، ثم قطعت النماذج لتناسب الاختبارات وتم تنعيم سطوحها .

- **الأختبارات**

1.قياس متانة العزل الكهربائي :

اجري اختبار متانة العزل الكهربائي لنماذج الالكايد ونماذج المادة المتراكبة ،
حضرت النماذج بشكل مثالي ذات سمك قليل وخالية قدر الامكان من المسامات والشقوق ، تثبت النماذج بين اقطاب الجهاز المدببة والمغمورة في الزيت ، ثم سلطت الفولتية على سطحي النموذج الى ان يحدث الانهيار في العازل ويمر تيار خلال النموذج ، تسجل أقصى فولتية وهي فولتية الانهيار .

2.قياس التوصيلية الحرارية :

لقياس التوصيلية الحرارية (K) للمواد العازلة حراريا" تستخدم طريقة قرص لي (Lee's disk) وكما هو موضح في الشكل (3) [19] .
حيث ان نموذج المادة العازلة (S) يوضح بين لوحي النحاس الموصل A,B ، مع وجود ملف التسخين والذي يمثل المصعد الحراري ، تسجل درجات الحرارة T_A, T_B, T_C وتحسب التوصيلية الحرارية للنموذج (S) من خلال معرفة كمية الحرارة المادة خلال القرص (S) [19].

$$I V = \pi r^2 e(T_C-T_A) + 2\pi re[d_A T_A + d_S 1/2(T_A+T_B) + d_B T_B + d_S T_C] \ldots(5)$$

حيث ان :
I V : الطاقة الحرارية المارة عبر ملف التسخين ، بعد الاتزان الحراري .
e : كمية الحرارة عبر وحدة مساحة النموذج .
d : سمك القرص .
r : نصف قطر القرص .

اما التوصيلية الحرارية (K) فتحسب من العلاقة التالية :

$$K \frac{(T_B-T_A)}{d_S} = e\left[T_A + \frac{2}{r}\left(d_A + \frac{1}{2} d_S\right) T_A + \frac{1}{r} d_S T_B\right] \quad \ldots\ldots(6)$$

النتائج والمناقشة

ان نتائج اختبار التوصيلية الحرارية موضحة في الشكل (4) والذي يبين التغير الذي حصل في التوصيلية الحرارية (K) مع نسبة الكاؤلين العراقي المحروق المضافة ، ومن الشكل يتضح ان العلاقة بينهما طردية .

ان الية انتقال الحرارة في المواد العازلة حراريا" تحصل عن طريق اهتزاز ذرات المادة وتحول هذا الاهتزاز الى موجات مرنة مكممة بالفونون ، وانتقال الموجات من الطرف الساخن الى الطرف الاقل سخونة .
هذه الالية تحصل في المواد السيراميكية بشكل جيد لكونها ذات بنية بلورية ثلاثية الابعاد منتظمة ومستمرة لذا فهي تسهل انتقال الحرارة بالفونون ، على عكس الحال في المواد البوليمرية اذ انها تمتلك عادة" بنى عشوائية ترتبط فيها السلاسل مع بعضها بشكل مستعرض وغير نظامي إضافة إلى وجود مايدعى بالحجم الحر ضمن البنية البوليمرية،لذا فان إضافة الدقائق السيراميكية إلى الراتنج سيعمل على زيادة التوصيلية الحرارية،مع الأخذ بنظر الأعتبار وجود السطوح البينية بيناً طوري المتراكب البوليمري.
اما نتائج اختيار متانة العزل الكهربائي وفولتية الأنهيار فهي موضحة في الجدول رقم (3) .
يمتلك الراتنج عزل كهربائي جيد ويزداد هذا العزل بأضافة الدقائق السيراميكية،وذلك لكون المواد السيراميكية ذات عزل كهربائي عالي مقارنة مع المواد البوليمرية.
تزداد متانة العزل لحد نسبة اضافة (40%) بعدها تنخفض متانة العزل للمتراكب البوليمري بسبب وجود السطوح البينية وبنسبة عالية في المتراكب اذ انها تنهار تحت تسليط الفولتية على النموذج اولا" وذلك لكونها تمتلك متانة عزل قليلة نسبة الى المادة المتراكبة ، ثم ينتقل الأنهيار العزلي ليشمل النموذج ككل .

الأستنتاجات

1. تبين من خلال النتائج التي تم التوصل لها ان افضل نسبة اضافة هي (40%) كاؤلين عراقي محروق إلى 60% راتنج الألكايد .
2. ان المادة المتراكبة العازلة المحضرة تمتلك توصيلية حرارية جيدة ، مما يعزز عدم انهيارها حراريا" بسبب قدرتها على توزيع الحرارة المتركزة ضمن مساحة صغيرة . وبأضافة الدقائق يتم تحسين التوصيلية الحرارية للراتنج .
3. تمتلك المادة المتراكبة المحضرة خواص متجانسة اذ ان اختبار متانة العزل الكهربائي أجري لعدة نقاط ضمن النموذج وكانت النتائج متقاربة" .

المصادر

1. Xanthos, M.(2005) "Functional fillers for plastics " , WILEY – Vch Verlag Gmbh and CokGaa,new york .
2. Varin, R.A.and Runtopld ,A.(2004), "Mechanical properties and fracture of an amorphous Metallic Ribbon / Thermoplastic Matrix Composite with Low Volume fraction of rein forcement " J. polymer Composites , 12 , Issue.6 ,411-416.
3. Lanson, H.J.(1985) " Encyclopedia of polymer Science and Engineering " , 1 , John wiley and sons , new York .
4 - خليفة .س، عمران .ج (1991)،" البلاستيك تصميم وانتاج " ودار دمشق للطباعة والنشر والتوزيع ،دمشق.
5. Dhoke, S. K.; Bhandari, R. and Khanna, A. S.(2009) " Effect of Nano – ZnO addition on the Silicon Modified alkyd – based waterborne coatings on its Mechanical and heat – resistance properties " , J. progress in organic coatings , 64 , Issue . 1, 39-46.
6- Varun, G.(2006) "Thermal spraying of polymer-Ceramic Composite Coatings with multiple size Scales of reinforcements", I DEA;Drexel E_repository and Archives .
7- Tekce, H.S.; kumlutas,D. and Tavman,I.H.(2007),"Effect of particle shape on Thermal conductivity of copper reinforced polymer composites",J.Reinforced Plastics and composites, 26(1):113 - 121.

8. Mukherjee,D.; Mahata,R.; Venkatesh,S.A.; Ganesh,V.; Anandharaj, T.; Mathiyarasu, J. and palaniswamy, N.(2000),"Studies on the particulation and percolation in Ultra Fine Ceramic reinforced barrier Layers",29,Issue.2,93-99.
9- Pereira,M.M.;Orifice,R.L.;Mansur,H.S.;Lopes,M.T.;Demarco, R.M. and Vasconcelos, A.C.(2003)" Perpartion and biocompatibility of poly(methyl Methacrylate) reinforced with bioactive particles",Materials Research,6(3):110 - 119.
10- Sookim,S.; Park,M.S.; Gwak,S.; Choi,C.Y.and Sookim, B.(2006) "Accelerated Bonelkie Apatite Growth on porous polymer/ceramic Composite Scaffolds in Vitro",Tissue Engineering , 12(10):2997 - 3006.
11- Greenberg, A.R.and kamel, I.(1995), "polymerceramic Composite for tooth-root implant", J. Bio medical Materials Research , 10,Issue5,777 - 788.

12- Bilyau, B.; Brostow, W.; Chudej, L.; Estevez, M.; Hagg Lobland, H.E.; Rodriguez, J.R. and Vargas, S.(2007)" Scratch resistance of different Silica Filled resins for obturation Materials",Materials Reseach Innovations,11(4): 181 – 184.
13- Holliday, L.(1966),"Composite Material", Elsevier publishing, London.
14- Broutman, L.J. and krock, R.H.(1967)"wisely, London.

15-النعيمي .ع ، الجوادي. أ.م ، علي .ق.م،(1999)،"الفيزياء التطبيقية الحديثة "، الجامعة التكنولوجية.

16- كفل.أ، عبدالله. م،(1982)،"هندسة الضغط العالي"، مديرية دار الكتب للطباعة والنشر، جامعةالموصل.
17- Mehta,V.K.(2004)," Principles of electrical engineering and electronics " ,S.chand and Comp. LTD.Ramnagar,newdelhi,India.
18- زيمانسكي .م.و، ريتمان. ر.ه، ترجمة رضوان .م.س و عبدالفتاح. ع،"الحرارة والديناميكية الحرارية "ودار مكجروهيل للنشر ،مصر.
19- Grimsehl. E.(1944), "A Text Book of physics", 11, Blackie and sons, London.

جدول :(1) النسب الوزنية لخام الكاؤلين العراقي

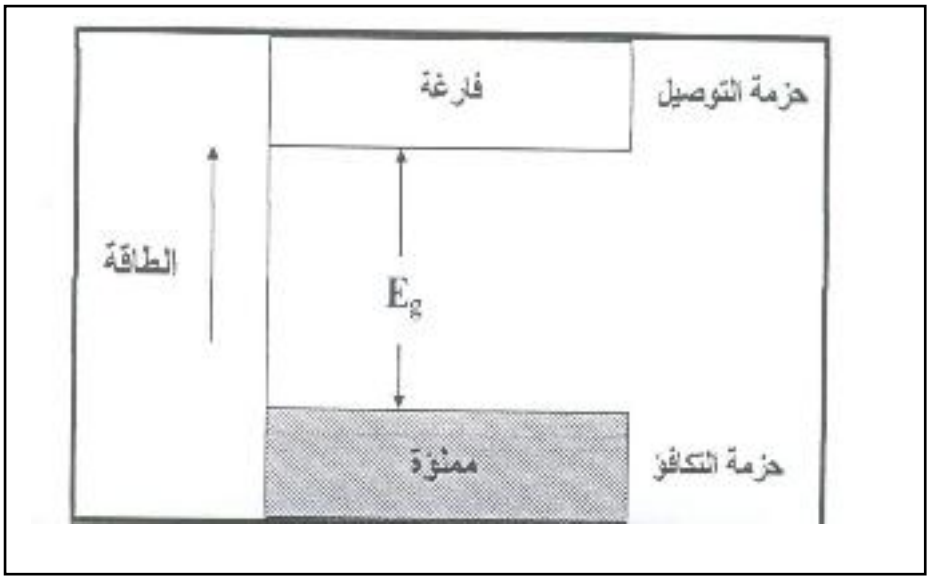
L.O.I	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O_3	K_20
12.42	47.34	36.37	0.63	2.2	2.02	2.08	0.31	0.53

جدول: (2) الخلطات المستعملة في البحث

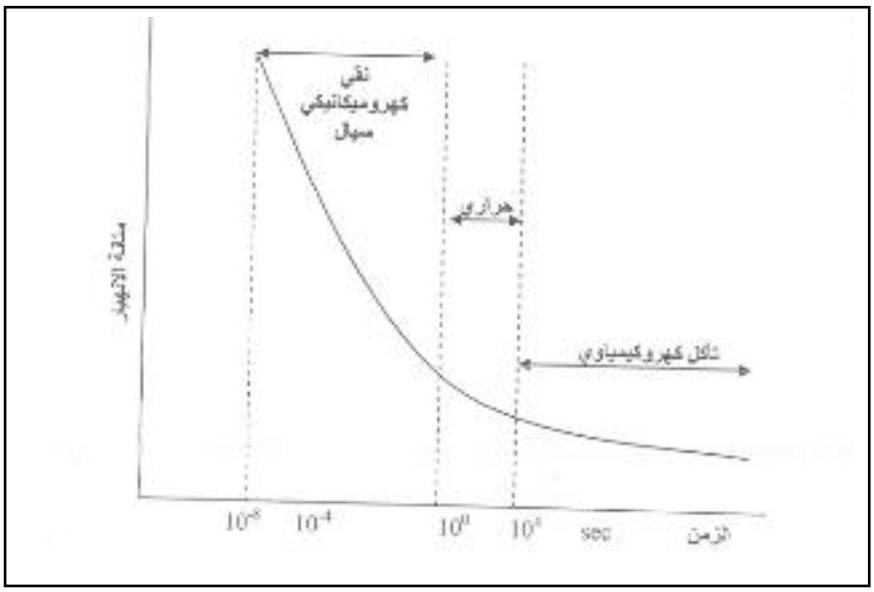
النسب الوزنية		
الكاؤلين المحروق	البوليمر	ت
0%	100%	1
20%	80%	2
30%	70%	3
40%	60%	4
50%	50%	5

جدول: (3) نتائج اختبار متانة العزل الكهربائي

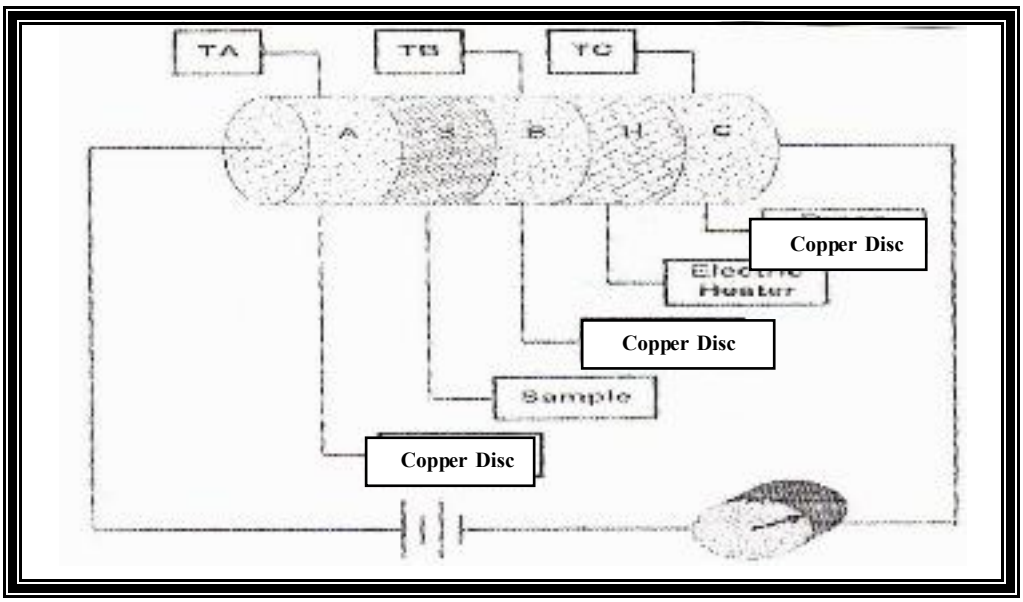
رقم النموذج	فولتية الانهيار (KV)	سمك النموذج(mm)	متانة العزل الكهربائي (KV/mm)
1	35.6	5	7.12
2	40	5	8
3	62.1	7	8.87
4	52.5	5	10.5
5	45.5	5	9.1



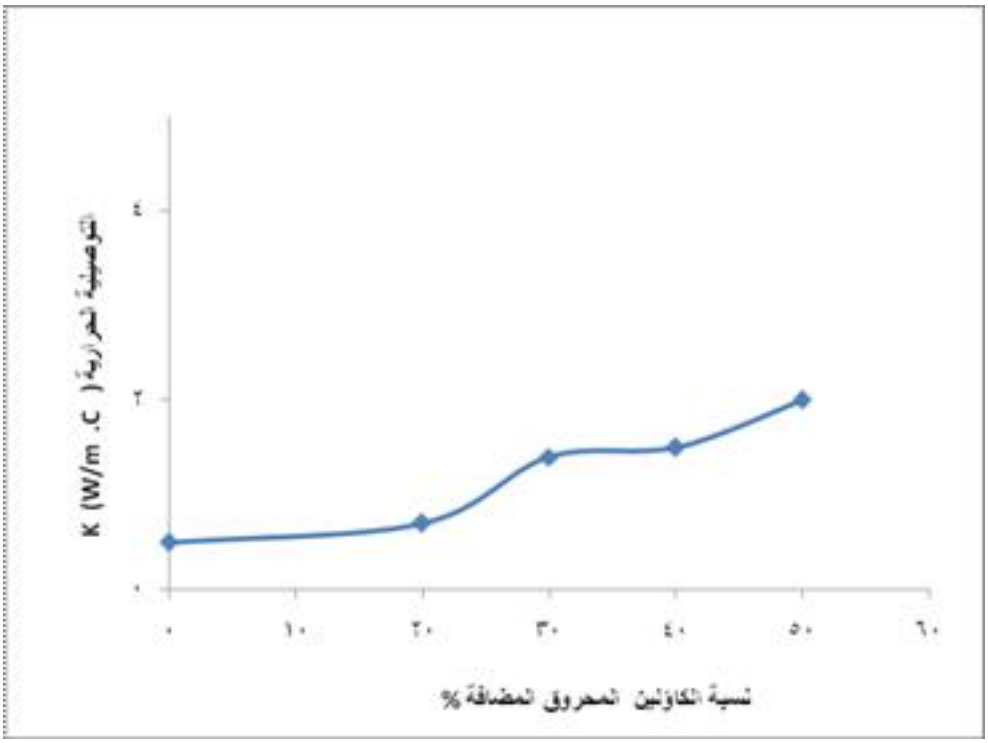
شكل (1): حزم الطاقة لمادة عازلة في درجة حرارة الصفر [15]



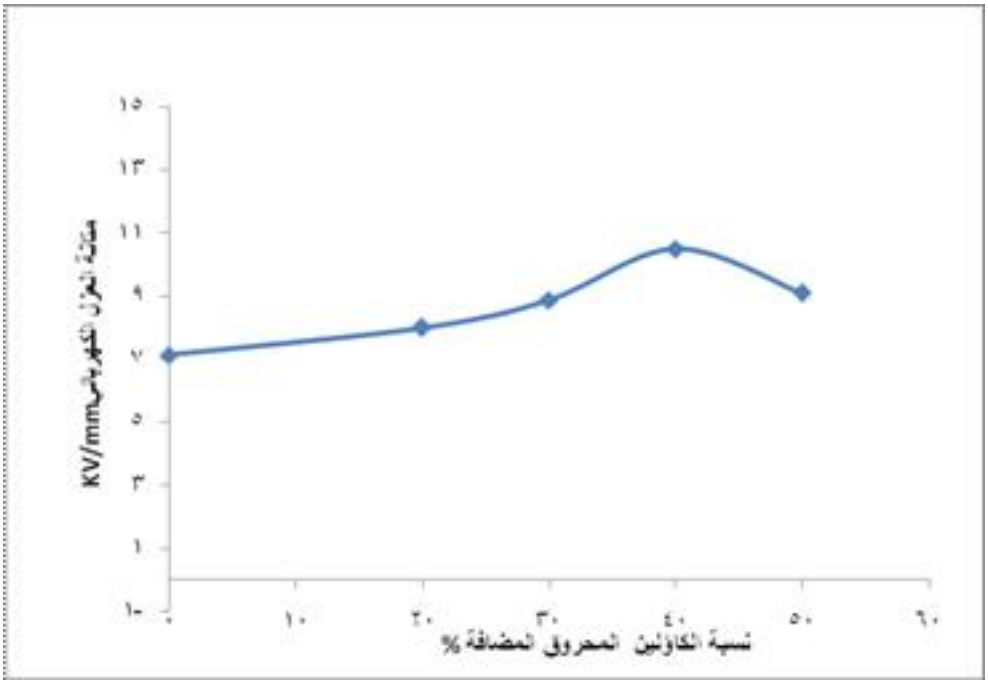
شكل (2): تغير الانهيار مع زمن الاجهاد (تسليط الفولتية) [16]



شكل (3): يوضح مخطط جهاز قياس التوصيلية الحرارية (قرص لي) [19]



شكل (4): تغير التوصيلية الحرارية مع نسبة الكاؤلين المحروق المضافة



شكل (5): تغير متانة العزل الكهربائي مع نسبة الكاؤلين المحروق المضافة