مجلة جامعة بابل / العلوم / المجلد 14/ العدد 4 : 2007

دراسة الخواص الحرارية لبولي إستر كدالة لدرجات الحرارة

حامد إبراهيم عبود **افراح محمد عبد الامير**

كلية العلوم – جامعة بابل

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة الخواص الحرارية لعينات من بولي إستر إذ اشتملت على دراسة سلوك التوصيل الحراري كدالة لدرجات الحرارة العالية، وحساب قيم الحرارة النوعية والانتشار الحراري. تم استخدام عينات من البوليمر ذات مواصفات متطابقة وعلى شكل اقراص دائرية قطر الواحدة (1.6 cm) وسمكها (0.13 cm) وكتلتها (0.3612 gm). وأن القياسات أجريت بمدى من درجات الحرارة ^{o}K(403 – 308).

يقاس التوصيل الحراري بصورة مباشرة من قياس معدل التدفق الحراري عبر العينة (Q) وفرق درجات الحرارة على طرفي العينة.

توضح النتائج التي تم الحصول عليها ان هذا البوليمر ذو توصيل حراري واطئ. حيث تتفق النتائج مع قيم التوصيلية الحرارية للبوليمرات غير المتبلورة، اذ يزداد التوصيل الحراري له بارتفاع درجات الحرارة لحين الوصول الى درجة الانتقال الزجاجي وقيمتها حوالي (357) التي يقل عندها التوصيل الحراري.

كما تبين النتائج ان الحرارة النوعية للبوليمر واطئة مقارنة مع البوليمرات غير المتبلورة الاخرى، الا ان قيم الحرارة النوعية تتزايد زيادة طفيفة بارتفاع درجات الحرارة وهذا يتفق مع التجارب العملية للبوليمرات غير المتبلورة. كما ان الانتشار الحراري لهذا البوليمر يتناقص بارتفاع درجات الحرارة.

Abstract

This work was carried out to study the thermal conductivity (λ), specific heat (c) and thermal diffusivity (α) of polyester in variation with temperature, at temperature range of (308-403)^{o}K.

The specimens of polymer used were of a disc shape with a diameter of (1.6 cm), thickness of (0.13 cm) and mass (0 – 3612 gm).

The hot disc steady state method was employed to measure the thermal conductivity from measure the rate of the heat flow (Q) through the specimen and the difference of the temperatures (△T) between the ends of the specimen.

From the results, the polyester has a low thermal conductivity and was increasing slightly with increasing temperature. Reaching a broad maximum at the glass transition temperature of a bout (370 ^{o}K) and then decreasing with increasing the temperature. In addition, the specific heat of the polymer was increasing with the increasing of temperature.

المقدمة

تُصنف البوليمرات إلى صنفين أساسيين، فهي أما أن تكون طبيعية تنتج من منتجات نباتية أو حيوانية وهي غالية الثمن كالحرير الطبيعي والنشا والبروتينات، أو أن تكون بوليمرات صناعية كالمطاط الإسفنجي واللدائن التي يتم الحصول عليها من تفاعلات كيميائية تعرف بالبلمرة Polymerization وهي عملية تفاعل يتم خلالها ربط وحدات المونومير Monomer مع بعضها لتكوين البوليمر والمونومير هو صيغة ما قبل التفاعل وهو وحدة كيميائية تتكرر عدة مرات لتكوين البوليمر وتدعى بالوحدة المتكررة Repeating Unit للبوليمر (كوركيس، 1989).

تُعتبر الخواص الحرارية للبوليمرات Polymers من الخواص الفيزياوية المهمة التي تعتمد عليها كثير من الاستخدامات الصناعية للبوليمرات. كما تُعد درجة الحرارة واحدة من اهم العوامل التي تؤثر على الخواص الحرارية للبوليمرات اضافة الى تأثيرات الوزن الجزيئي والضغط وهيئة تركيب البوليمر وغيرها (Turi, 1981).

ان التوصيلية الحرارية (λ) للبوليمرات غير المتبلورة Amorphous Polymers تزداد بزيادة درجة الحرارة ثم تبدأ بالانخفاض عند الوصول الى درجة الانتقال الزجاجي Transition glass (Tg) (Majdi, 1987). واستناداً الى

علاقة ديباي Debye relation shipe في التوصيل الحراري ($\lambda \sim c_v \rho VL$) حيث أن الكثافة ρ تتغير مع درجة الحرارة في البوليمر (Majdi, 1987; Agari, 1990). ففي درجات الحرارة العالية تتغلب عملية تصادم الفونون مع فونون أخر وهذه العملية هي التي تحدد قيمة معدل المسار الحر (L)، وحيث ان احتمالية تصادم فونون – فونون تعتمد على الكثافة الفونونية وبما ان الكثافة الفونونية تتناسب طردياً مع درجات الحرارة العالية، لذلك فأن التوصيلة الحرارية لتلك البوليمرات تزداد مع أرتفاع درجات الحرارة (Tye, 1985).

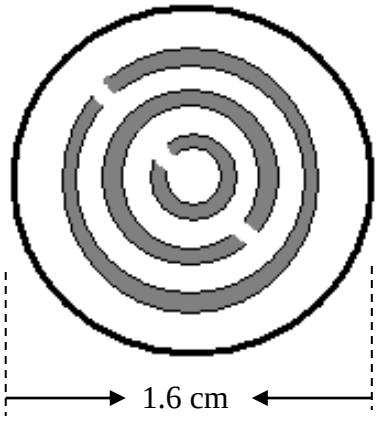
طريقة العمل

لقد تم في هذا البحث التركيز على قياس الخصائص الحرارية لعينات من بولي استر. العينات المستخدمة كانت بسمك (0.13 cm) وبقطر (1.6 cm) والتي تم الحصول عليها من بوليمرات جاهزة يتم صهرها وصبها باستعمال قطعة من التفلون وبمواصفات تلائم طبيعة الدراسة من حيث الشكل والكتلة، وقد أجريت التجربة في مختبرات قسم الفيزياء/ كلية العلوم– جامعة البصرة.

وتم دراسة سلوك التوصيل الحراري للعينات بتغير درجة الحرارة وضمن مدى درجات الحرارة ما بين (308-403 ^oK).تم تصنيع جهاز قياس التوصيلية الحرارية محلياً من قبل (حامد، 1992) والذي يتكون من جزئين رئيسين:

1– السخان

وهو عبارة عن قرص دائري مصنوع من مادة النحاس لتميزه بانتظام وسرعة توزيع الحرارة فيه. يبلغ سمك السخان (0.3 cm) وقطره (1.6 cm) أي بنفس قطر العينات المراد اجراء الدراسة عليها لامكانية توزيع الحرارة على مساحة العينة بالتساوي، وحُفرت في القرص اربعة اخاديد وعلى وجه واحد فقط. يمرر عبر هذه الاخاديد سلك من الكونستنتان ذو مقاومة عالية، وقد تم عزل السلك كهربائياً عند الاستعمال وذلك بطلائه بطبقة من الورنيش. يُغطى الوجه المحفور من القرص بصفيحة رقيقة من النحاس سمكها (0.08 cm) بعد تثبيت السلك فيه. والشكل رقم (1) يوضح تخطيطاً مبسطاً لشكل السخان.



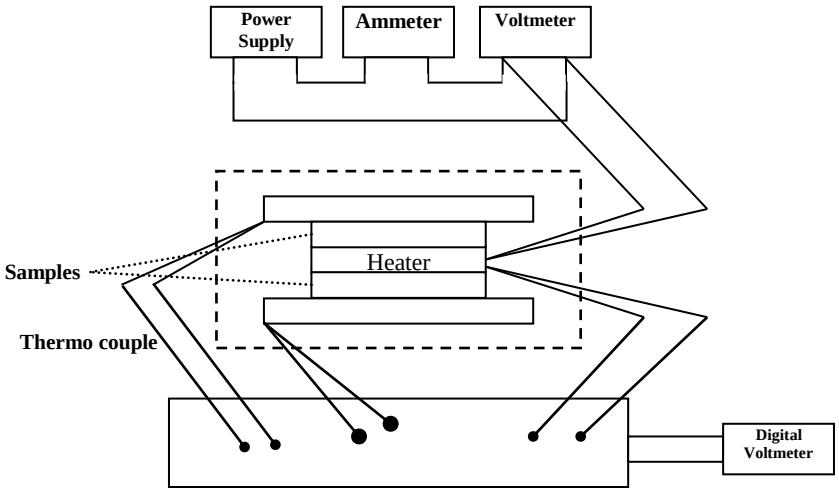
شكل رقم (1) رسم تخطيطي لشكل السخان

2– صفيحتا الضغط

وهما عبارة عن قرصين من النحاس، سمك الواحدة منها (0.5 cm) وقطرها (10 cm) تحتوي كل منهما على أربعة ثقوب يمرر من خلالها لوالب عديمة الرأس (studs) لغرض ربط الصفيحتين مع بعضهما. تستخدم الصفيحتين لتثبيت العينة المراد استخدامها وقياس التوصيل الحراري لها.

يتم تثبيت مزدوجات حرارية على كل من السخان وصفيحتي الضغط بطريقة اللحام. والمزدوجات الحرارية عبارة عن أسلاك نحاس وكونستنتان ذو قياس (38 SWG).

تم أخذ عينتين من العينات المحضرة وتثبيتها على وجهي السخان بوساطة صفيحتي الضغط وبعد ذلك يوضع الجهاز داخل فرن حراري يتم بوساطته السيطرة على درجة الحرارة. ثم يتم تهيئة الملتقيات الباردة للمزدوجات الحرارية وإكمال ربط الدائرة الكهربائية بوجود فولتميتر رقمي، كما في الشكل رقم (2) الذي نلاحظ فيه وجود مجهز قدرة ذي تيار مستمر بوساطته يتم تجهيز السخان بالحرارة، ثم تثبت درجة حرارة العينة عند الدرجة الحرارية (308 ^{o}K) بوساطة زر الفرن الحراري المدرج وبمساعدة محرار حراري لحين الوصول الى حالة الاستقرار للجهاز، أي عند ثبات قراءة الفولتميتر الرقمي الذي يسجل قراءة المزدوج الحراري الذي يتحسس بدرجة حرارة العينة، ثم تسجيل قراءة المزدوجات الحرارية التي تتحسس بدرجة حرارة الصفيحتين العليا والسفلى.



الشكل رقم (2) الدائرة الكهربائية.

الحسابات

بعد ان يتم ربط الدائرة الكهربائية، تحسب كمية الحرارة المتدفقة عبر العينة (Q) باستخدام العلاقة (Bueche and Hecht, 1997)

$$Q = I V \qquad (1)$$

حيث (I) تمثل التيار المار عبر السخان بوحدات الامبير بواسطة الاميتر المربوط على التوالي مع السخان، (V) الفولتية عبر السخان بوحدات الفولت.

ويحسب التوصيل الحراري (λ) باستخدام العلاقة التالية:

$$\lambda = Q L / A \triangle T \qquad (2)$$

حيث أن L يمثل سمك العينة، A مساحة المقطع العرضي للعينة، $\triangle T$ الفرق في درجات الحرارة على طرفي العينة. وبلغت قيمة Q = 0.41571 Watt حيث كانت قيمة التيار I = 0.298 Amp اما الفولتية فتعادل V = 1.395 Volt.

وبما اننا قد استخدمنا عينتين متشابهتين في الخواص والابعاد، لذلك فان معدل التدفق الحراري عبر العينة يساوي (Q/2) وتصبح المعادلة رقم (2) بالصيغة التالية:

$$\lambda = Q L / 2 A \triangle T \qquad (3)$$

باستخدام العلاقة رقم (3) يمكن حساب التوصيل الحراري λ للعينات في مدى درجات الحرارة ^{o}K(308-403) حيث تقاس λ بوحدات ($W/cm.\ ^{o}K$).

لغرض حساب الحرارة النوعية للبوليمر، يتم تثبيت درجة حرارة الفرن على الدرجة الحرارية ($308^{o}K$) ويمرر تيار عبر السخان بقيمة معينة بواسطة الاميتر المربوط على التوالي مع السخان، وكذلك الفولتية عبر السخان. وتحسب كمية الحرارة المتدفقة عبر العينة (Q) من العلاقة رقم (1). تبقى درجة حرارة الفرن ثابتة عند ($308^{o}K$) بينما يتم تغيير درجة الحرارة المتدفقة عبر العينة بتغيير قيم كل من التيار والفولتية وتعاد العملية مرات عدة ولقراءات مختلفة للتيار والفولتية. ويتم حساب الحرارة النوعية (C) من العلاقة التالية (Bueche and Hecht, 1997; S'erway and Beichner, 2002):

$$\frac{\Delta Q}{\Delta T} = 2mC$$

حيث $\frac{\Delta Q}{\Delta T}$ تمثل الميل من رسم العلاقة بين $\Delta T, \Delta Q$.

m تمثل كتلة العينة الواحدة ومقدارها (0.3612 gm).

ويُعاد العمل السابق نفسه بالنسبة للدرجة الحرارية ($313^{o}K$) حيث تُثبت هذه الدرجة الحرارية على الفرن الحراري ويتم تغيير كمية الحرارة المتدفقة عبر العينة وبنفس القيم السابقة التي تم تسجيلها للتيار والفولتية عند الدرجة ($308^{o}K$). وهكذا بالنسبة للدرجات الحرارية الأخرى وصولاً إلى الدرجة الحرارية ($403^{o}K$).

بعد الحصول على قيم معامل التوصيل الحراري (λ) والحرارة النوعية (C) يتم الحصول على قيم الأنتشار الحراري (α) بوحدات (cm^2/Sec) من العلاقة (S'erway and Beichner, 2002; James, 1976):

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho C} \qquad (4)$$

حيث ρ هي الكثافة الكتلية للعينة، وتساوي نسبة كتلة العينة m إلى حجمها V، حيث يحسب الحجم V من العلاقة التالية:

$$V = \pi R^2 L$$

علماً ان L هو سمك العينة ويساوي (0.13 cm)، أما R فهو نصف قطر العينة ويساوي (0.8 cm). عليه فأن حجم هذه العينة يساوي ($0.2612\ cm^3$). فإذا كانت كتلة هذه العينة هو (m = 0.3612 gm)، فأن الكثافة الكتلية تصبح ($\rho = 1.382\ gm/cm^3$).

النتائج والمناقشة

جدول رقم (1) يبين قيم التوصيل الحراري لعينات من بولي استر كدالة لدرجة الحرارة في مدى درجات الحرارة ^{o}K (308-403). حيث نلاحظ ان التوصيل الحراري ($\lambda = 3.124*10^{-3}\ W/cm.\ ^{o}K$) عند الدرجة الحرارية ($308\ ^{o}K$). وتزداد قيمها فتصبح ($\lambda = 3.358*10^{-3}\ W/cm.\ ^{o}K$) عند الدرجة الحرارية $313^{o}K$) (وتستمر بالزيادة حتى تصبح قيمتها ($\lambda = 3.950*10^{-3}\ W/cm.\ ^{o}K$) عند الدرجة الحرارية ($353\ ^{o}K$). وبعدها تتناقص قيمتها لتصبح ($\lambda = 3.629*10^{-3}\ W/cm.\ ^{o}K$) عند ($363\ ^{o}K$) لتزداد بعدها وهذا واضح من ملاحظة الشكل رقم (3) الذي يبين العلاقة بين التوصيل الحراري وارتفاع درجات الحرارة لعينات من بولي إستر حيث ان قيم التوصيل الحراري للبوليمر تزداد بارتفاع درجات الحرارة حتى يصل الى درجة حرارة معينة هي درجة

الانتقال الزجاجي (T_g) التي يبدأ بعدها التوصيل الحراري بالتناقص مع ارتفاع درجات الحرارة. كما نلاحظ ان قيم التوصيل الحراري للبوليمر واطئة.

الجدول رقم (2) يبين قيم التيار والفولتية المستعملة لحساب التغير في كمية الحرارة المتدفقة عبر العينة $\triangle Q$. حيث يتم حساب $\frac{\Delta Q}{\Delta T}$ من رسم العلاقة بين $\triangle Q$ و$\triangle T$ من الجدول رقم (3) والمقابلة لكل درجة حرارية وكما هو واضح في الشكل (4) نلاحظ ان العلاقة بين $\triangle Q$ و$\triangle T$ هي علاقة خطية إذ يتزايد الفرق في درجات الحرارة بزيادة قيم كمية الحرارة المجهزة الى السخان.

الجدول رقم (4) يبين قيم الحرارة النوعية والانتشار الحراري كدالة لدرجات الحرارة إذ تتذبذب قيم الحرارة النوعية بشكل طفيف وعموماً تزداد قيم الحرارة النوعية بشكل خطي تقريباً مع ارتفاع درجات الحرارة الى ان تصل الى درجة الانتقال الزجاجي بعدها تبدأ الحرارة النوعية بالارتفاع بصورة مفاجئة، ثم تنخفض قيمها قليلاً حيث ان التذبذب الحاصل في منحني الحرارة النوعية يعود إلى مدى تحسس المزدوجات الحرارية المستخدمة. والشكل رقم (5) يوضح العلاقة بين الحرارة النوعية ودرجات الحرارة ضمن المدى ^oK (308-403).

اما الشكل رقم (6) فهو لتوضيح العلاقة بين الانتشار الحراري ودرجات الحرارة حيث نلاحظ اختلاف سلوك الانتشار الحراري مع درجات الحرارة، فمن الشكل يظهر عند زيادة قيمة الحرارة النوعية (C) سيرافقه نقص في قيمة الانتشار الحراري (α). عموماً فأن النتائج التي تم الحصول عليها تتفق مع التجارب التي اجريت على البوليمرات غير المتبلورة، والذي يمكن ملاحظته بشكل واضح في المصادر (Krevele, 1976; Eierman, 1965).

جدول رقم (1) يتضمن قيم التوصيل الحراري (λ) المقابلة الى درجات الحرارة (T).

T (^oK)	T_H (^oK)	$T_{u,L}$ (^oK)	$\triangle T$ (^oK)	$\lambda * 10^{-3}$ W/cm. ^oK
308	311.4	307.1	4.3	3.124
313	314.8	310.8	4.0	3.358
323	325.2	321.3	3.9	3.443
333	334.9	331.3	3.6	3.730
343	345.9	342.4	3.5	3.837
353	350.1	346.7	3.4	3.950
363	361.0	357.3	3.7	3.629
373	378.7	375.1	3.6	3.443
383	394.7	391.3	3.4	3.443
393	415.8	412.4	3.4	3.629
403	440.0	436.4	3.6	3.730

جدول رقم (2) يبين قيم التيار والفولتية المستعملة لحساب كمية الحرارة المتدفقة عبر العينة Q.

I (Amp.)	V (Volt)	Q (Watt)
0	0	0
1.265	0.392	0.495
1.335	0.417	0.556
1.395	0.442	0.616

1.465	0.467	0.684
1.435	0.492	0.706
1.495	0.517	0.772
1.565	0.542	0.848
1.635	0.567	0.927
1.695	0.592	1.003
1.765	0.617	1.089

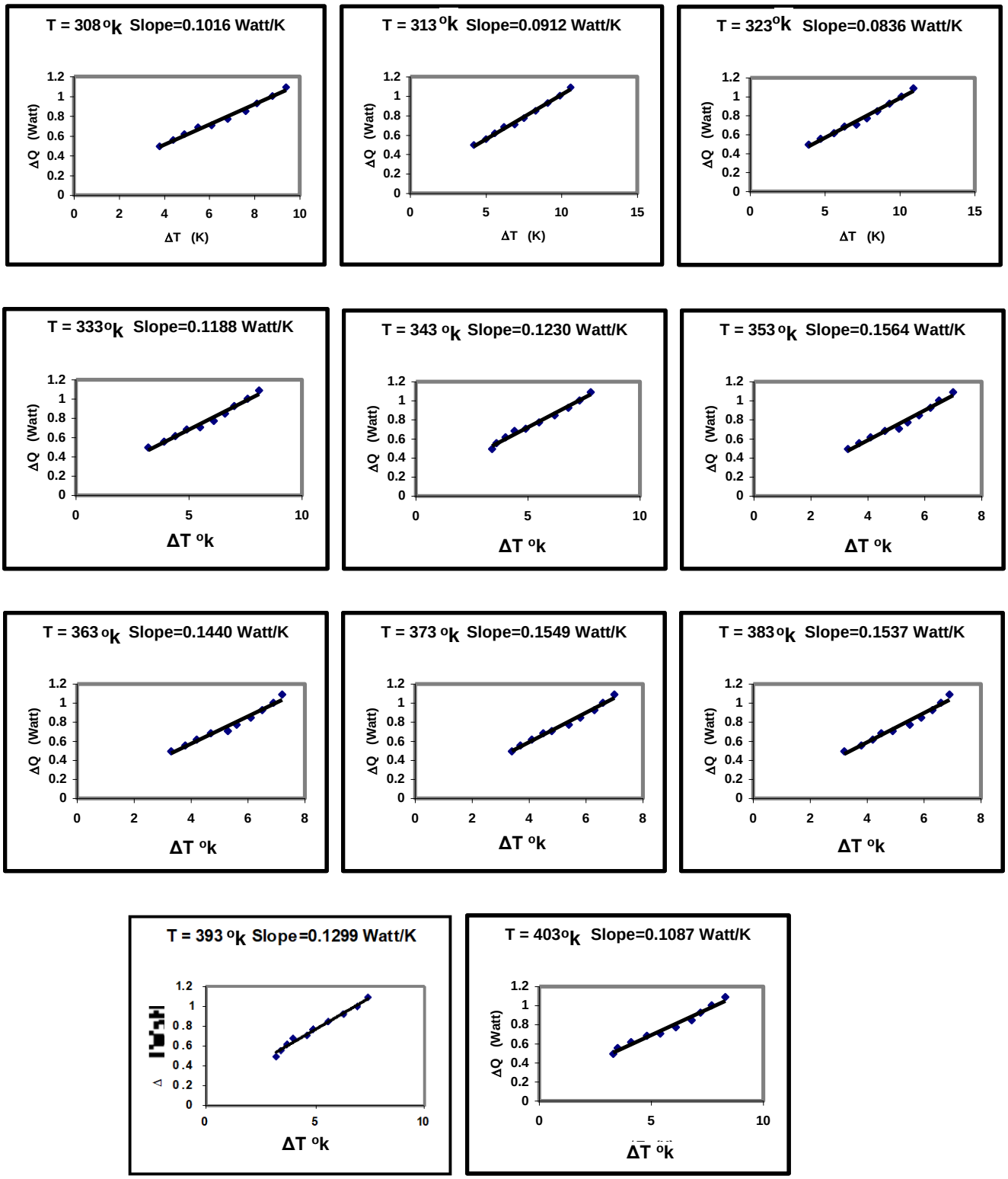
جدول رقم (3) يبين فرق درجات الحرارة $\triangle T$ وكمية الحرارة $\triangle Q$ والمقابلة لكل درجة حرارية ضمن المدى – 308) 403) ^oK

T (^oK) / ΔQ Watt	308	313	323	333	343	353	363	373	383	393	403
	ΔT ^ok	ΔT ^ok	ΔT ^ok	ΔT ^ok	ΔT ^ok	ΔT ^ok	ΔT ^ok	ΔT ^ok	ΔT ^ok	ΔT ^ok	ΔT ^ok
0.495	3.8	4.2	3.9	3.2	3.4	3.3	3.3	3.4	3.2	3.2	3.3
0.556	4.4	5.0	4.7	3.9	3.6	3.7	3.8	3.7	3.8	3.4	3.5
0.616	4.9	5.6	5.6	4.4	4.0	4.1	4.2	4.1	4.2	3.7	4.1
0.684	5.5	6.2	6.3	4.9	4.4	4.6	4.7	4.5	4.5	4.0	4.8
0.706	6.1	6.9	7.1	5.5	4.9	5.1	5.3	4.8	4.9	4.6	5.4
0.772	6.8	7.5	7.8	6.1	5.5	5.4	5.6	5.4	5.5	4.9	6.1
0.848	7.6	8.3	8.5	6.6	6.2	5.8	6.1	5.8	5.9	5.6	6.8
0.927	8.1	9.1	9.3	7.0	6.8	6.2	6.5	6.3	6.3	6.3	7.2
1.003	8.8	9.9	10.1	7.6	7.3	6.5	6.9	6.6	6.6	6.9	7.7
1.089	9.4	10.6	10.9	8.1	7.8	7.0	7.2	7.0	6.9	7.4	8.3

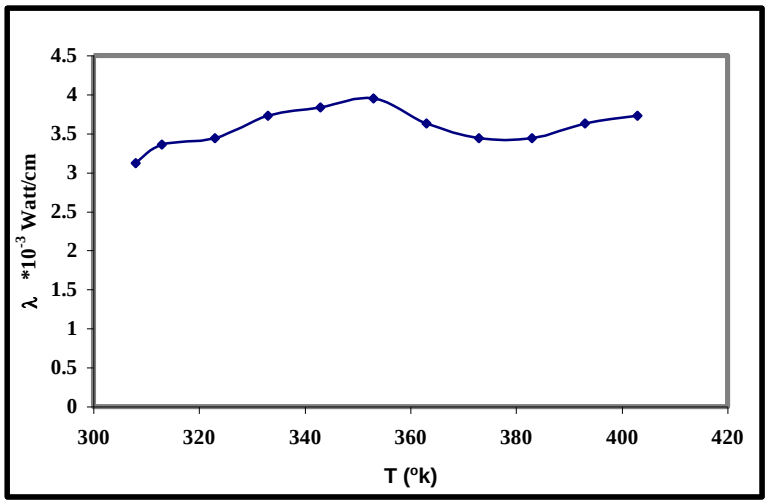
جدول رقم (4) يبين قيم التوصيل الحراري والحرارة النوعية والانتشار الحراري

كدالة لدرجات الحرارة ضمن المدى ^oK (403 – 308)

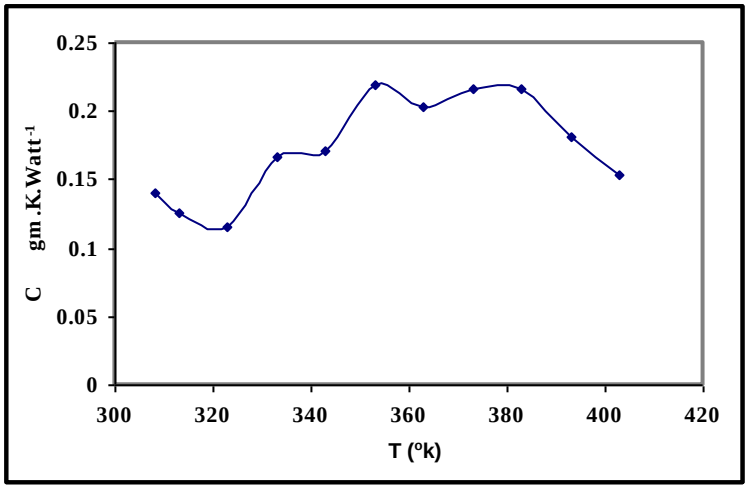
T ^oK	λ $*10^{-3}$ Watt/cm. ^oK	c gm.K.Watt^{-1}	α $*10^{-3}$ cm^2/Sec
308	3.124	0.141	16.031
313	3.358	0.126	19.284
323	3.443	0.116	21.476
333	3.730	0.167	16.161
343	3.837	0.171	16.236
353	3.950	0.220	12.991
363	3.629	0.203	12.935
373	3.443	0.216	11.533
383	3.443	0.217	11.533
393	3.629	0.182	14.428
403	3.730	0.153	15.937



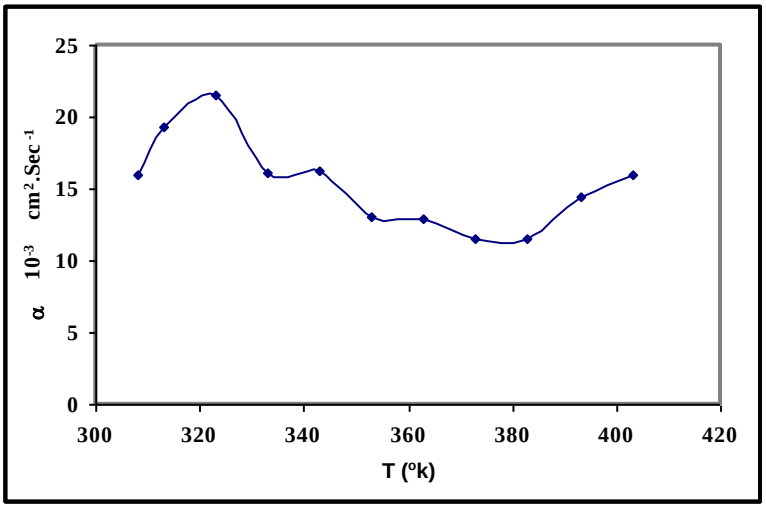
شكل رقم (4) العلاقة بين كمية الحرارة ΔQ والفرق في درجات الحرارة ΔT كدالة الى درجات الحرارة ضمن المدى ^{o}K (308 – 403).



شكل رقم (3) يبين تغيير التوصيل الحراري مع درجات الحرارة.



شكل رقم (5) يبين تغير قيم الحرارة النوعية مع درجات الحرارة.



شكل رقم (6) يبين تغيير الأنتشار الحراري مع درجات الحرارة.

المصادر

حامد إبراهيم عبود، "دراسة الخصائص الحرارية لبوليمر حامض الاكريلك وتأثير الأشعة النيوترونية عليه"، رسالة ماجستير، جامعة البصرة – كلية العلوم، 1992.

كوركيس عبدال آدم وذنون عبد الكريم، "كيمياء الجزيئات الكبيرة المحدّث"، 1989– بغداد.

Agari. Y, Ueda. A, Tanaka. M, J. Appl. Polym. Sci., 40, 929, 1990.

Bueche. J and Hecht. E, "Schaum's outline college physics", 9th Edition, McGraw-Hill companies Inc, 1997.

Eierman. K, "Kollid", Z. 201, 3, 1965

James. S. Walker, "Physics", USA, 2002.

Krevelen. D.W., "Properties of polymers", Elsevier scientific publ company, Oxford, 1976.

Majdi. K.S., "The temperature variation of the thermal conductivity of cabian polymers", Ph.D. Thesis, University college of Swansea, 1987.

S'erway and Beichner, "Physics for scientists and engineers", 5th Edition, USA, 2002.

Turi, E.A., "Thermal characterization of polymeric materials", 1981, New York.

Tye, R.P, "Thermal conductivity", Academic press, London, Vol.1, 1985.