

تأثير إضافة ثالث أكسيد أنتيمون على معامل التوصيل الحراري لراتنج البولي أستر غير المشبع المقوى بألياف الزجاج

صالح حلبوص خضير

المعهد التقني - بابل

الخلاصة

تهدف هذه الدراسة إلى البحث في تأثير إضافة ثالث أكسيد أنتيمون (Sb_2O_3) والذي يعتبر مادة معيقة للهب على معامل التوصيل الحراري لراتنج البولي أستر غير المشبع المقوى بألياف الزجاج أحادية الإتجاه (0°) نوع (S-Glass) ذات كثافة سطحية ($550g/cm^2$). لقد تم إضافة ثالث أكسيد أنتيمون بنسب مختلفة (10%, 20%) إلى المادة المركبة النهائية وقياس مدى تأثير الموصلية الحرارية لهذه المادة عن طريق إستخدام معادلة فوريير لحساب التغير في قيمة معامل التوصيل الحراري (k) للمادة المركبة قبل وبعد إضافة المادة المعيقة للهب ، ومن خلال النتائج التي تم الحصول عليها من إختبار الموصلية الحرارية وجد أنها تحسنت قيمتها من ($0.37W/m.\circ c$) إلى ($0.46W/m.\circ c$) بعد إضافة ثالث أكسيد أنتيمون إليها بنسبة (20%) وكما موضح في المخططات البيانية .

الكلمات الدالة : ثالث أكسيد أنتيمون ، معامل التوصيل الحراري ، مادة مركبة .

Abstract .

This study aimed to investigate the effect of antimony trioxide (Sb_2O_3) addition which considered as a flame retardant material on thermal conducting coefficient of unsaturated polyester resin reinforced by S-type glass fibers (0°) with surface density ($550g/cm^2$). The effect of different percents of antimony trioxide (10%, 20%) on thermal conductivity was investigated by using Fourier equation to calculate the thermal conductivity coefficient (k) for this composite material before and after addition of flame retardant material , where the thermal conductivity value improved from ($0.37 W/m.\circ c$) to ($0.46 W/m.\circ c$) after added trioxide at (20%) as illustrated in diagrams .

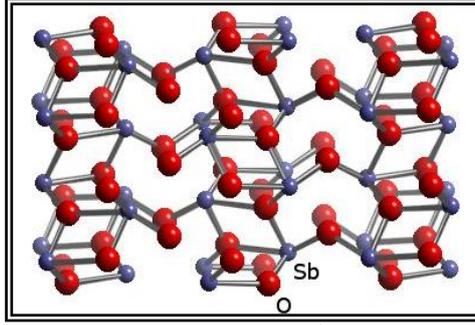
Keywords: Antimony Trioxide, Thermal Conducting Coefficient , Composite Material .

المقدمة (Introduction)

ينتمي ثالث أكسيد أنتيمون (Sb_2O_3) إلى مجموعة معيقات اللهب اللاعضوية ، ويكون ذا لون أبيض أو عديم اللون اعتماداً على تركيبه الداخلي ، حيث يكون التركيب المكعب (Cubic) عديم اللون، بينما يكون التركيب المعيني (Orthorhombic) ذا لون أبيض [EFRA,2002] . يكون ثالث أكسيد أنتيمون المكعب مستقرًا تحت درجة حرارة ($570^\circ C$) ، في حين إن ثالث أكسيد أنتيمون المعيني يكون مستقرًا فوق درجة حرارة ($570^\circ C$) [ATSDR,1992]. الجدول رقم (1) يبين بعض خواص ثالث أكسيد أنتيمون (Sb_2O_3)، والشكل رقم (1) يبين التركيب البلوري لهذا الأوكسيد .

الجدول رقم (1) : بعض خواص ثالث أكسيد أنتيمون (Sb_2O_3)

Property	Melting Point($^\circ C$)	Boiling Point($^\circ C$)	Density(g/cm^3)
Value	656	1425	5.2



الشكل رقم (1) : التركيب البلوري لثالث أوكسيد الأنثيمون (Sb₂O₃) [Chemserve,2000]

الموصلية الحرارية (Thermal Conductivity) .

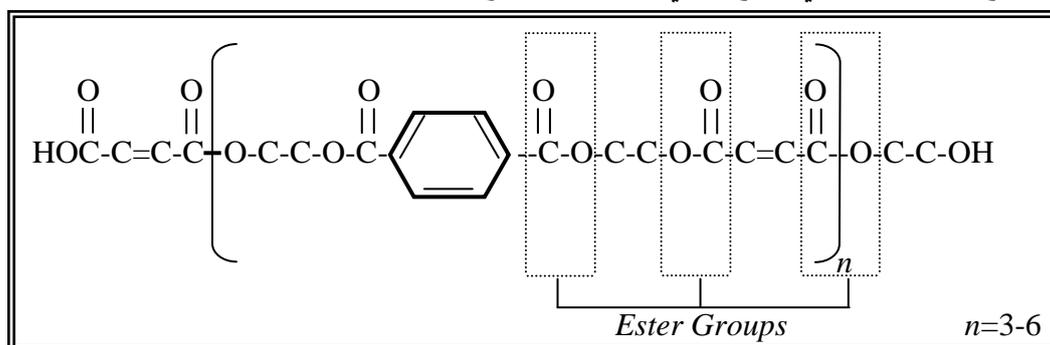
عند وجود فرق حراري بين سطحين سوف تنتقل الحرارة من السطح ذو درجة الحرارة الأعلى إلى السطح ذو درجة الحرارة الواطئة ، وتُعرف هذه الظاهرة بالمُوصلية الحرارية . يمكن تعريف المُوصلية الحرارية على إنها إنتقال الطاقة من موقع إلى آخر بسبب تهيج الجزيئات مصحوباً بتغير في درجة الحرارة . تختلف آلية التوصيل الحراري باختلاف حالات المادة (صلبة ، سائلة ، غازية) والذي من خلاله تصنف المادة على إنها عازلة أم موصلة للحرارة [Halem,1999]. تعتمد الموصلية الحرارية في المواد المترابكة على توجيه الألياف حيث تبدي المواد المترابكة موصلية قوية بالإتجاه الطولي للألياف (In-Plane) وموصلية أضعف بإتجاه السُمك. بشكل عام تزداد الموصلية الحرارية للراتنجات بعد التقوية بالألياف وهذه الزيادة متوقعة نظراً لقابلية الألياف للتوصيل الحراري مقارنة بالمادة الأساس (الراتنج) [Vincenzini 2006].

قام الباحث [Ali,2003] بدراسة الخواص الحرارية لثالث أوكسيد الأنثيمون (Sb₂O₃) والتي شملت كل من الموصلية الحرارية والسعة الحرارية. لقد تم إضافة ثالث أوكسيد الأنثيمون بشكل حشوة إلى مادة مترابكة مكونة من راتنج البولي أستر غير المشبع المقوى بألياف الزجاج المقطعة نوع (E) حيث تحسنت قيمة الموصلية الحرارية بعد إضافة الأوكسيد الثلاثي إليها. أما الباحثان [Mushtaq, Saad 2008] فقد قاما بطلاء سطح مادة مترابكة معدنية ذات أساس AMC_S بثالث أوكسيد الأنثيمون وحساب الموصلية الحرارية للمادة الناتجة . كذلك قام الباحث [Ali,2010] بدراسة تأثير إضافة مادة معيقة للهب وهي رابع أوكسيد الأنثيمون على الموصلية الحرارية لمادة مترابكة مكونة من راتنج الإلردايت المقوى بألياف الزجاج بشكل ظفائر محاكة ثنائية الإتجاه (90°-0°) نوع (E) حيث تحسنت قيمة الموصلية الحرارية بعد إضافة الأوكسيد . إن التطبيقات الصناعية للمواد التي تستخدم فيها المواد المعيقة للهب هي في الدوائر الإلكترونية وألواح المواد المركبة وغيرها من التطبيقات .

راتنج البولي أستر غير المشبع (Unsaturated Polyester Resin) .

ينتمي راتنج البولي أستر غير المشبع إلى مجموعة الراتنجات المتصلدة بالحرارة يستخدم في تحضير راتنجات البولي أستر ومن ضمنها غير المشبع أحماض غير مشبعة ثنائية القاعدة تتفاعل هذه الأحماض مع كحوليات ثنائية الهيدروجين ثم يُدَوَّب هذا الخليط في مونومير فعال مثل الستايرين [Michel,2007]. تستخدم راتنجات البولي أستر بشكل عام في المجالات التي ترتفع فيها درجة الحرارة إلى مدى كبير نسبياً ، كذلك يستخدم البولي أستر في التطبيقات التي تتطلب جودة عالية في السطح حيث يعمل البولي أستر على منع تكون الإنكماش التفاضلي الذي يسبب عدم إنتظام السطح في المواد المترابكة [efunda,2001]. يضاف البولي أستر إلى الألياف الزجاجية لصناعة هياكل القوالب ومكونات أجسام الطائرات والسيارات وغيرها من الصناعات.

يعاني تركيب البولي أستر تفككاً تلقائياً عند درجة حرارة تقارب (300°C) حتى بعدم وجود الأوكسجين، وتعتمد درجة حرارة التحلل ونوع الشظايا الناتجة على تركيب البولي أستر المستخدم [Sangeeta,2002]. الشكل رقم (2) يوضح التركيب الكيميائي لراتنج البولي أستر غير المشبع.



الشكل رقم(2): التركيب الكيميائي لراتنج البولي أستر غير المشبع [Michel, 2007]

المواد المركبة (Composite Materials) .

تتكون المادة المركبة من جمع مادتين مختلفتي الخواص الميكانيكية والفيزيائية والغرض من هذا الجمع هو إستنباط خواص جديدة لم تكن متوفرة في المواد الأصلية. يوجد في الطبيعة الكثير من الأمثلة على المواد المركبة ومنها ألياف السليلوز مع مادة الخشب . أما في الصناعة فإن تقوية الراتنجات بالألياف الصناعية هي الأكثر إنتشاراً [Mallick,2007]. و لتصنيع مادة مركبة يجب توفر مادتين هما :

1- المادة الأساس (Matrix Material)

تكون مواد الأساس أما مواد معدنية أو قد تكون مواد سيراميكية أو تكون المادة الأساس مواد بوليميرية وهي الأكثر إستعمالاً وإنتشاراً لما تتميز به من خواص ميكانيكية وحرارية جيدة ، ومن الأمثلة على المواد البوليميرية راتنج البولي أستر والفينول والإيبوكسي وغيرها [Liyong,2002].

2- مادة التقوية (Reinforcing Material)

هناك عدة طرق للتدعيم منها التدعيم بالدقائق ، كذلك يتم التدعيم بالنتشت، أما أكثر أساليب التدعيم شيوعاً فهو التدعيم بالألياف نظراً لما يتميز به من قوة كبيرة مقارنة بالمواد الراتنجية ، ومن الأمثلة على الألياف هي ألياف الزجاج ، الكربون ن وألياف كيفلار [Liyong,2002]. تمتلك الألياف الزجاجية الكثير من الخواص الفيزيائية والكيميائية الجيدة ومنها إمتلاكها لدرجة إنصهار عالية ومقاومة كيميائية جيدة . هنالك أنواع عدة من الألياف الزجاجية حيث تكون بشكل ظفائر محاكاة (Woven Roving) أو بشكل ألياف مقطعة (Chopped Strand) أو بشكل نسيج زجاجي (Glass Fabric) . أو على شكل خيوط وأشرطة [Freedonia,2007].

الجانب العملي (Experimental Part) .

1- المواد المستخدمة في البحث .

تم في هذا البحث إستخدام المواد التالية :

1- راتنج البولي أستر غير المشبع .

تم في هذا البحث إستخدام راتنج البولي أستر غير المشبع (Palatel A420) . هذا الراتنج متوفر في السوق المحلية بكثرة إضافة إلى رخص ثمنه وهو مجهز من قبل شركة (BASF Aktiengesellschaft) .

2- ألياف الزجاج (Glass Fibers) .

تم إستخدام حصيرة من ألياف الزجاج المقطعة ذات كثافة (550 g/cm^2) نوع S- . ألياف الزجاج مجهزة من قبل شركة (K and C Moulding Ltd).

3- ثالث أوكسيد الأنتيمون (Antimony Trioxide) .

أستخدم ثالث أوكسيد الأنتيمون (Sb_2O_3) وبحجم حُببيي مقداره (10μ) وبنقاوة (99.5%) وهو مجهز من قبل شركة (BDH Chemical Ltd Pool England) .

2- تحضير المادة المركبة .

تم إستخدام الطريقة الوزنية في حساب كمية كل من الألياف والراتنج المستخدمة في تصنيع المادة المترابطة والتي تتكون من (40%) نسبة وزنية من راتنج البولي أستر غير المشبع و(60%) نسبة وزنية من ألياف الزجاج المقطعة. نماذج الموصلية الحرارة عبارة عن أقراص دائرية بقطر (25 mm) وسمك (3 mm) يضاف ثالث أوكسيد الأنتيمون إلى المادة المترابطة بنسب مختلفة (10%, 20%) ، ويتم كبسها في قالب وتترك لتتصلب . بعدها يتم إستخراج المادة المترابطة وتوضع في فرن درجة حرارته (75°C) لمدة ساعتين لإكمال التصلب .

3- تحضير عينات إختبار الموصلية الحرارية .

تكون هذه العينات بقطر (25mm) وسمك (3mm) وهي تحضر كآلاتي : يتم وضع كمية من راتنج البولي أستر غير المشبع المخلوطة بالمادة المصلدة وثالث أوكسيد الأنتيمون على سطح القالب الداخلي ثم توضع عليها طبقة من ألياف الزجاج أحادية الإتجاه (0) وتكرر هذه العملية لحين الوصول إلى السمك المطلوب بعدها تكبس هذه الطبقات وتترك في القالب لتتصلب بشكل نهائي .

4- قياس الموصلية الحرارية .

إستخدم قانون فوريير (Fourier Law) لحساب معامل الموصلية الحرارية (k) وينص هذا القانون على [Incropera, 1996] :

$$Q = -k \times A \times \left(\frac{\Delta T}{\Delta X} \right)$$

حيث :

Q = كمية الحرارة المارة بوحدة الزمن وتقاس بوحدة (W)

k = معامل الموصلية الحرارية ويقاس بوحدة ($\text{W/m}^\circ\text{C}$)

A = مساحة مقطع إنسياب الحرارة وتقاس بوحدة (m^2)

$\left(\frac{\Delta T}{\Delta X} \right)$ = التدرج الحراري نسبة للمسافة ويقاس بوحدة ($^\circ\text{C/m}$)

الشكل رقم(3) يوضح جهاز قياس الموصلية الحرارية والمصنع من قبل شركة (Hilton Ltd).



الشكل رقم (3) : جهاز قياس الموصلية الحرارية

النتائج والمناقشة (Results and Discussion) .

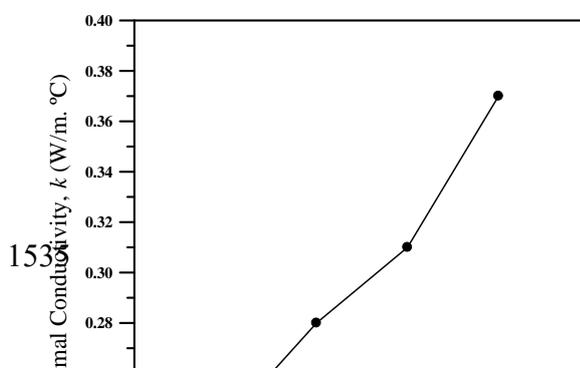
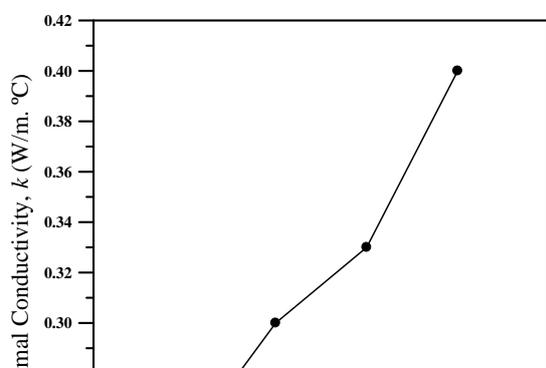
من خلال النتائج التي حصلنا عليها والمبينة في المخططات التي تمثل علاقة الموصلية الحرارية بدرجة الحرارة نلاحظ في جميع هذه المخططات زيادة الموصلية الحرارية للمادة المركبة المكونة راتنج البولي أستر غير المشبع المقوى بألياف الزجاج أحادية الإتجاه (0) والمضاف إليها ثالث أكسيد الأنتيمون بزيادة درجة الحرارة المسلطة ويعود السبب في ذلك إلى كون ثالث أكسيد الأنتيمون من المواد المعيقة للهب التي تستخدم في التطبيقات التي تتعرض لدرجات الحرارة العالية وليس من المواد العازلة .

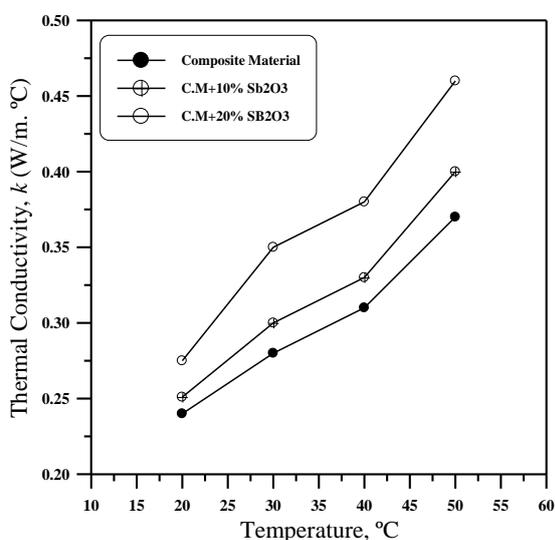
الشكل رقم (4) والذي يمثل العلاقة بين معامل الموصلية الحرارية (k) ودرجة حرارة الإختبار للمادة المركبة المكونة من راتنج البولي أستر غير المشبع المقوى بألياف الزجاج أحادية الإتجاه (0) نلاحظ بأن الموصلية الحرارية لهذه المادة المركبة تبدأ بالإرتفاع مع زيادة درجة الحرارة المسلطة من قبل جهاز الموصلية الحرارية وبشكل بطيء وتدرجي ويرجع السبب في ذلك إلى إن ألياف الزجاج تعمل على زيادة التوصيل الحراري للمادة المركبة بسبب قابلية الألياف على التوصيل الحراري مقارنة مع المادة الأساس .

الشكل رقم (5) يمثل الموصلية الحرارية للمادة المركبة مضافاً إليها (10%) من ثالث أكسيد الأنتيمون حيث تبدأ الموصلية الحرارية للمادة بالزيادة بإضافة ثالث أكسيد الأنتيمون إلى المادة المركبة والذي يعتبر من المواد المعيقة للهب ويرجع السبب في هذا السلوك إلى كون ثالث أكسيد الأنتيمون من المواد المعيقة للهب والعازلة في درجات الحرارة العالية ولكنه في درجات الحرارة الواطئة يعمل على توصيل الحرارة مثل سلوك أغلب العوازل الحرارية في هذه الدرجات الواطئة ، إضافة إلى وجود ألياف التقوية التي تعمل سوية مع أكسيد الأنتيمون الرباعي على رفع قيمة معامل التوصيل الحراري للمادة المركبة [Eun-Sung,2008].

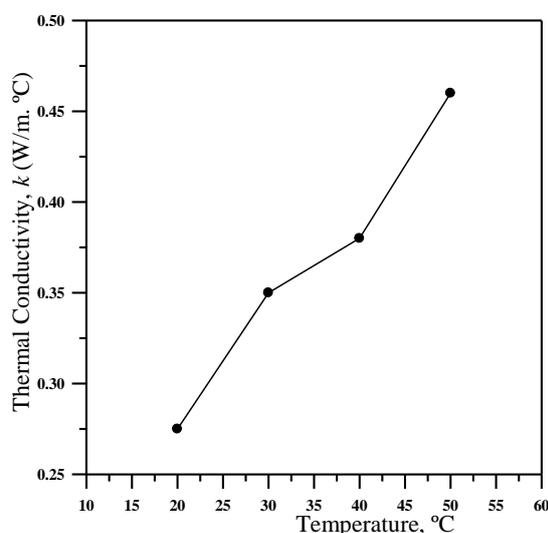
ويزيادة نسبة ثالث أكسيد الأنتيمون المضافة إلى (20%) يزداد التوصيل الحراري مع إرتفاع درجة الحرارة ولنفس السبب السابق حيث تزداد نسبة ذرات ثالث أكسيد الأنتيمون المهتزة والتي تعمل على نقل الحرارة بشكل أكبر داخل المادة المركبة إلى جانب ألياف الزجاج وهذا واضح في **الشكل رقم (6)** [Bogomolov,2003].

الشكل رقم (7) يمثل مقارنة بين الحالات الثلاثة .





الشكل رقم (7) : مقارنة بين الحالات الثلاثة



الشكل رقم (6) : المادة المركبة + 20% Sb₂O₃

. (Conclusions) الإستنتاجات

- 1- إرتفاع قيمة معامل التوصيل الحراري للمادة المركبة بإضافة ثالث أكسيد الأنتيمون إليها .
- 2- تزداد الموصلية الحرارية بزيادة نسبة الأوكسيد المضافة .

. (References) المصادر

- Ali Ibrahim Moslem,2003 “ *Study Using of Antimony Trioxide Material as a Flame Retardant Material* ”, MSC Thesis , Engineering College , Babylon University , Iraq.
- Ali I.Al-Mosawi ,2010“*The Effect of Antimony Tetroxide Addition on Thermal Conductivity of Araldite Resin Reinforced by Biaxial Glass Fibers*”, *Al-Taqani Journal* , Vol 23 , No 2 .
- Bogomolov V. and Kartenko N. , 2003 “*Thermal Conductivity of the Opal- Epoxy Resin Nanocomposite* ” *Physics of the Solid State* , Vol 45,No 5,PP.957-960.
- Chemserve Company Limited,2000 “ *Antimony Trioxide* ”. (www.chemserve.com).
- Eun-Sung Lee, Sang-Mock Lee, Daniel J.Shanefield, W.Roger Cannon, 2008 “*Enhanced Thermal Conductivity of Polymer Matrix Composite Via High Solid*

- Loading of Aluminum Nitride in Epoxy Resin*” *Journal of the American Ceramic Society* ,Vol 91 ,No 4, PP1169-1174.
- Freedonia , 2007 “*Glass Fibers*”, US Industry Forecasts to 2011 and 2016.
- Horacek ,Heinrich and pieh ,Stefan ,2000 “ *The Importance of Intumescent Systems for Fire protection of plastic Materials* ”, *polymer International* ,49.
- Incropera ,F.P. and DeWitt ,D.P. , (1996) “*Introduction to Heat Transfer*”,3rd Edition, John Wiley & Sons.
- Jürgen H. Troitzsch , 1998 “ *overview of Flame Retardants* ” , *Chimica Oggi/chemistry Today* , Volume 16, January/February.
- Liyong Tong , Adrian P.Mouritz , Michael K.Bannister , 2002 “ *3D Fiber Reinforced Polymer Composites* ”, Elsevier Science Ltd , First Edition.
- Mallick P.K. , 2007 “*Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design*”, 3rd Edition , CRC Press .
- Michel Biron , 2007 “ *Thermoplastics and Thermoplastic Composites* ” , First Edition , Elsevier.
- Mushtaq T. Al-Bdiry , Saad H. Al-Shafaie ,2008“ *Improvement of Temperature Resistance of Al-Mg/Al₂O₃ Composite by Coating with Antimony Trioxide Film* ” ,*Al-Qadisiya Journal for Engineering Science*, Vol 1 , No 2 .
- Vincenzini ,P and Singh ,M “*Advanced Inorganic Fibrous Composites V* ” , TransTech Publications, 2006 .