تأثير إضافة ثالث أُوكسيد الأنتيمون على الخواص الحرارية للمواد المتراكبة المتقدمة

علي إبراهيم الموسوي
المعهد التقني – بابل

الخلاصة

يهدف هذا البحث إلى دراسة تأثير إضافة معيق لّهب لاعضوي متمثل بثالث أُوكسيد الأنتيمون (Sb_2O_3) على الموصلية الحرارية لمادة متراكبة متقدمة مكونة من راتنج البولي أستر غير المشبع المقوى بألياف الزجاج المقطعة نوع (S) ذات كثافة سطحية ($550g\backslash cm^2$) . تم إضافة ثالث أُوكسيد الأنتيمون بنسب مختلفة إلى المادة المتراكبة النهائية (10%,20% ,30%,40%) وقياس مدى التغير في الموصلية الحرارية للمادة المتراكبة عن طريق إستخدام معادلة فورير لحساب التغير في قيمة معامل التوصيل الحراري (*k*) للمادة الناتجة قبل وبعد إضافة معيق اللّهب اللاعضوي ، ومن خلال النتائج التي تم الحصول عليها من إختبار الموصلية الحرارية وجد إنها تحسنت قيمتها من (1.116W/m.°c) إلى (1.22W/m.°c) بعد إضافة ثالث أُوكسيد الأنتيمون إليها بنسبة (40%) .

الكلمات الدالة : معيق لّهب لاعضوي ، مادة متراكبة ، الموصلية الحرارية .

Abstract

This research aims to study the effect of inorganic flame retardant addition namely antimony trioxide (Sb_2O_3) on thermal conductivity of advanced composite material consist of unsaturated polyester resin reinforced by S–type chopped glass fibers with density ($550g/cm^2$) . different percents of antimony trioxide (10%, 20%,30%,40%) added to composite material and affect on thermal conductivity 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 (1.116W/m.°c) to(1.22W/m.°c) after added trioxide at (40%) .

Keywords: Inorganic Flame Retardant , Composite Material , Thermal Conductivity .

المقدمة (Introduction) .

تتكون المادة المتراكبة (Composite Material) من جمع مادتين مختلفتي الخواص الميكانيكية والفيزيائية والغرض من هذا الجمع هو إستنباط خواص جديدة لم تكن متوفرة في المواد الأصلية. تعتبر تقوية الراتنجات بالألياف الصناعية هي الأكثر إنتشاراً [Ali,2003]. و لتصنيع مادة متراكبة يجب توفر مادتين هما:

1- مواد الأساس(Matrix Material) : وتكون أما مواد معدنية أو سيراميكية أو مواد راتنجية وهي الأكثر إستعمالاً وإنتشاراً لِما تتميز به من خواص ميكانيكية وحرارية جيدة. ومن الأمثلة على المواد الراتنجية هو راتنج الفينول ، الإيبوكسي ، وراتنج البولي أستر [Mallick ,2007].

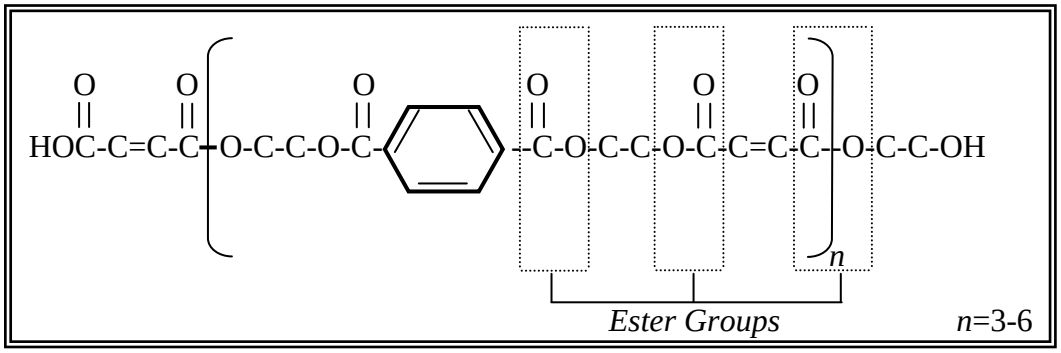
2- مادة التقوية (Reinforcement Material): هناك عدة طرق للتقوية منها التقوية بالدقائق ، التقوية بالتشتت ، والتقوية بالألياف وكمثال على أنواع الألياف المستخدمة هي ألياف الكاربون وألياف كيفلار و ألياف الزجاج [US Industry,2007].

قام الباحث [Ali,2003] بدراسة الخواص الحرارية لثالث أُوكسيد الأنتيمون (Sb_2O_3) والتي شملت كل من الموصلية الحرارية والسعة الحرارية .لقد تم إضافة ثالث أُوكسيد الأنتيمون بشكل حشوة إلى مادة متراكبة مكونة

من راتنج البولي أستر غير المشبع المقوى بألياف الزجاج المقطعة نوع (*E*) حيث تحسنت قيمة الموصلية الحرارية بعد إضافة الأُوكسيد الثلاثي إليها.أما الباحثان [Mushtaq ,Saad 2008] فقد قاما بطلاء سطح مادة متراكبة معدنية ذات أساس AMC_S بثالث أُوكسيد الأنتيمون وحساب الموصلية الحرارية للمادة الناتجة . كذلك قام الباحث [Ali,2010] بدراسة تأثير إضافة مادة معيقة للّهب وهي رابع أُوكسيد الأنتيمون على الموصلية الحرارية لمادة متراكبة مكونة من راتنج الإرلدايت المقوى بألياف الزجاج بشكل ظفائر محاكة ثنائية الإتجاه -90^o) (0^o نوع (*E*) حيث تحسنت قيمة الموصلية الحرارية بعد إضافة الأُوكسيد . إن التطبيقات الصناعية للمواد التي تستخدم فيها المواد المعيقة للّهب 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 مثل ثم يُذَوَبْ 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 المتراكبة [***e***funda,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^oC) حتى بعدم وجود الأوكسجين .وتعتمد درجة حرارة التحلل ونوع الشظايا الناتجة على تركيب البولي أستر المستخدم [Sangeeta,2002]. الشكل رقم (1) يوضح التركيب الكيميائي لراتنج البولي أستر غير المشبع.



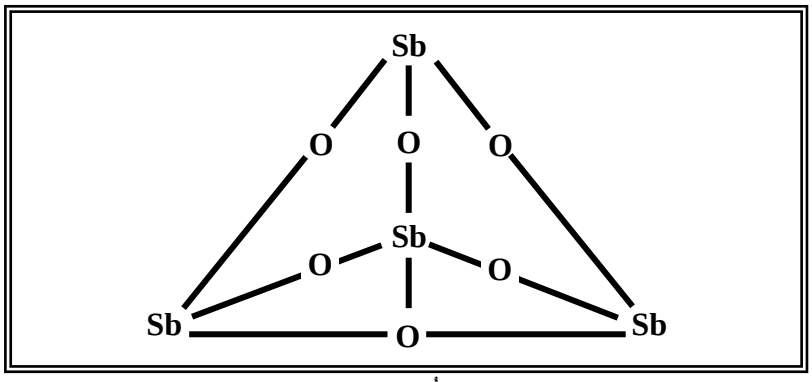
الشكل رقم(1): التركيب الكيميائي لراتنج البولي أستر غير المشبع[Ali,2003]

ثالث أُوكسيد الأنتيمون (Antimony Trioxide) .

ينتمي ثالث أُوكسيد الأنتيمون (Sb_2O_3) إلى مجموعة معيقات اللّهب اللاعضوية ، ويكون ذا لون أبيض أو عديم اللون إعتماداً على تركيبه الداخلي ، حيث يكون التركيب المكعب (Cubic) عديم اللون، بينما يكون التركيب المعيني (Orthorhombic) ذا لون أبيض [EFRA,2002] . يكون ثالث أُوكسيد الأنتيمون المكعب مستقراً تحت درجة حرارة (570^oC) ، في حين إن ثالث أُوكسيد الأنتيمون المعيني يكون مستقراً فوق درجة حرارة (570^oC) [ATSDR,1992]. الجدول رقم (1) يبين بعض خواص ثالث أُوكسيد الأنتيمون (Sb_2O_3)، والشكل رقم(2) يبين التركيب الكيميائي لهذا الأُوكسيد .

الجدول رقم (1) : بعض خواص ثالث أُوكسيد الأنتيمون (Sb_2O_3) [Ali,2003]

Property	Melting Point(ºC)	Boiling Point(ºC)	Density(g/cm^3)
Value	656	1425	5.2



الشكل رقم(2) : التركيب الكيميائي لثالث أُوكسيد الأنتيمون (Sb_2O_3) [ATSDR,1992]

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 بالمُوصِلية الحرارية . يمكن تعريف المُوصِلية الحرارية على إنها إنتقال الطاقة من موقع إلى آخر بسبب تهيج الجزيئات مصحوباً بتغير في درجة الحرارة . تختلف آلية التوصيل الحراري بإختلاف حالات المادة (صلبة ، سائلة ، غازية) والذي من خلاله تصنف المادة على إنها عازلة أم موصلة للحرارة [Halem,1999]. تعتمد الموصلية الحرارية في المواد المتراكبة على توجيه الألياف حيث تبدي المواد المتراكبة موصلية قوية بالإتجاه الطولي للألياف (In-Plane) وموصِلية أضعف بإتجاه السُمكْ. بشكل عام تزداد الموصلية الحرارية للراتنجات بعد التقوية بالألياف وهذه الزيادة متوقعة نظراً لقابلية الألياف للتوصيل الحراري مقارنة بالمادة الأساس (الراتنج) [Kahtan , Ali,2004].

الجزء العملي (Experimental Work) .

يتضمن الجزء العملي أنواع المواد الأولية وكيفية تحضيرها إضافة إلى إختبار الموصلية الحرارية الذي تم إجراءه على المادة المتراكبة .

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 قِبل شركة (BASF Aktiengesellschaft) .

2- ألياف الزجاج (Glass Fibers) .

تم إستخدام حصيرة من ألياف الزجاج المقطعة ذات كثافة ($550\ g/cm^2$) نوع -S . يتميز هذا النوع من الألياف بخواصه الحرارية والميكانيكية الممتازة والتي كانت السبب في إختياره في هذا البحث . ألياف الزجاج مجهزة من قِبل شركة (K and C Moulding Ltd).

3- ثالث أُوكسيد الأنتيمون (Antimony Trioxide) .

أُستخدم ثالث أُوكسيد الأنتيمون (Sb_2O_3) وبحجم حُبَيبي مقداره (10µ) وبنقاوة (99.5%) وهو مجهز من قبل شركة (BDH Chemical Ltd Pool England) .

2- تحضير نماذج إختبار الموصلية الحرارية .

تم إستخدام الطريقة الوزنية في حساب كمية كل من الألياف والراتنج المستخدمة في تصنيع المادة المتراكبة 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 أُوكسيد الأنتيمون إلى المادة المتراكبة بنسب مختلفة (10% ,20% ,30%,40%) ، ويتم كبسها في قالب وتترك لتتصلب . بعدها يتم إستخراج المادة المتراكبة وتوضع في فرن درجة حرارته (75ºC) لإكمال التصلب .

3- إختبار الموصلية الحرارية (Thermal Conductivity Test) .

تم إستخدام معادلة فوريير (Fourier Law) لحساب معامل التوصيل الحراري (k) وينص هذا القانون على[Incropera,1996] :

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

الشكل رقم (3) يوضح جهاز قياس المُوصِلية الحرارية (Heat Conduction Unit) والمصنع من قبل شركة (P.A.Hilton Ltd England).

الشكل رقم (3) : جهاز قياس الموصلية الحرارية

النتائج والمناقشة (Results and Discussion) .

الشكل رقم (4) يمثل المُوصِلية الحرارية لراتنج البولي أستر غير المشبع المقوى بألياف الزجاج المقطعة قبل إضافة ثالث أُوكسيد الأنتيمون إليه ، حيث تبدأ المُوصِلية الحرارية للمادة المتراكبة بالإرتفاع مع زيادة درجة الحرارة حيث تعمل ألياف الزجاج على زيادة التوصيل الحراري لراتنج البولي أستر غير المشبع . إن هذه الزيادة في التوصيل الحراري ترجع إلى قابلية الألياف للتوصيل الحراري مقارنة مع المادة الأساس [Sangeeta,2002].

الشكل رقم (5) يمثل الموصلية الحرارية لراتنج البولي أستر غير المشبع المقوى بألياف الزجاج المقطعة مضافاً إليها (10%) من ثالث أُوكسيد الأنتيمون حيث تبدأ الموصلية الحرارية للمادة بالزيادة بإضافة ثالث أُوكسيد الأنتيمون إلى المادة المتراكبة والذي يعتبر من المواد المعيقة للّهب ويرجع السبب في هذا السلوك إلى كون ثالث أُوكسيد الأنتيمون من المواد المعيقة للّهب 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 ثالث أُوكسيد الأنتيمون على رفع قيمة معامل التوصيل الحراري للمادة المتراكبة [Kahtan , Ali,2004].

الشكل رقم (6) يمثل الموصلية الحرارية لراتنج البولي أستر غير المشبع المقوى بألياف الزجاج المقطعة مضافاً إليها (20%) من ثالث أُوكسيد الأنتيمون ، حيث يزداد التوصيل الحراري مع إرتفاع درجة الحرارة ولنفس السبب السابق حيث تزداد نسبة ذرات ثالث أُوكسيد الأنتيمون المهتزة والتي تعمل على نقل الحرارة بشكل أكبر داخل المادة المتراكبة إلى جانب ألياف الزجاج [Eun-Sung,2008].

وبزيادة نسبة ثالث أُوكسيد الأنتيمون المضافة إلى المادة المتراكبة إلى(30%) و(40%) تزداد قيمة معامل التوصيل الحراري (k) بشكل كبير ، ويعود السبب في ذلك إلى إن الحرارة التي تمر داخل المادة المتراكبة تصطدم بحبيبات ثالث أُوكسيد الأنتيمون التي تبدأ بإمتصاص الحرارة وهذا الإمتصاص يؤدي إلى خفض مرور الحرارة خلال المادة مما يقلل من الموصلية الحرارية ولكن بعد فترة من الزمن وبإرتفاع درجة الحرارة تبدأ هذه الحبيبات بالإهتزاز نتيجة لإرتفاع درجة حرارتها ، هذا الإهتزاز يسبب إندفاع الحرارة خلال المادة المتراكبة مما يؤدي إلى إرتفاع موصليتها الحرارة. إمتصاص حبيبات ثالث أُوكسيد الأنتيمون للحرارة يزداد بزيادة نسبتها داخل المادة المتراكبة وهذا يؤدي إلى تقليل الموصلية الحرارية ولكن عند إرتفاع درجة حرارتها تصبح موصل جيد للحرارة [Kahtan , Ali,2004] كما في **الأشكال (7)** و **(8)** على التوالي. **الشكل رقم (9)** يوضح مقارنة بين الحالات الخمسة قبل وبع إضافة ثالث أُوكسيد الأنتيمون .

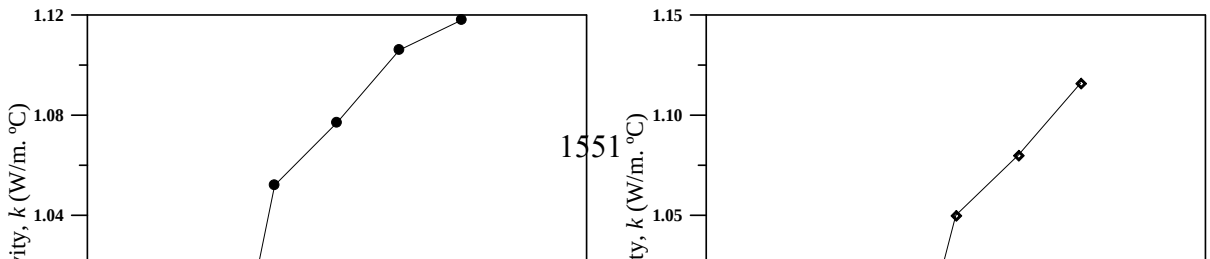
الإستنتاجات (Conclusions) .

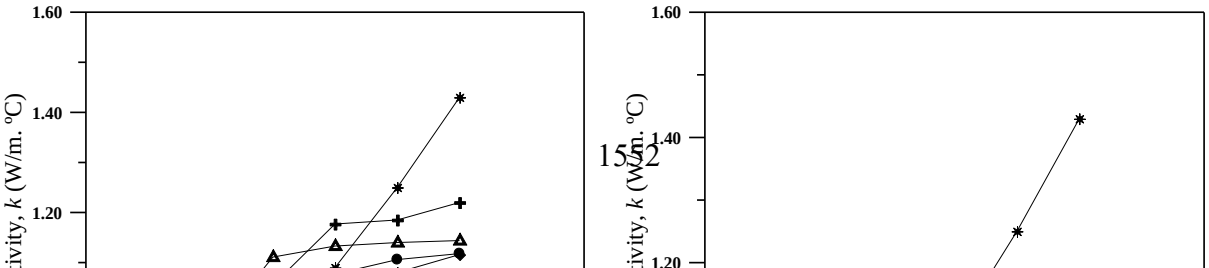
من خلال النتائج التي تم الحصول عليها يمكن الخروج بعدد من الإستنتاجات وهي :

1- زيادة الموصلية الحرارية للمادة المتراكبة بإرتفاع درجة الحرارة بسبب قابلية ألياف الزجاج للتوصيل الحراري والتي هي أفضل من الموصلية الحرارية لراتنج البولي أستر غير المشبع .

2- إرتفاع قيمة التوصيل الحراري للمادة المتراكبة من (1.116W/m.°c) إلى (1.22W/m.°c) بإضافة ثالث أُوكسيد الأنتيمون إليها عند نسبة (40%) من الأُوكسيد .

3- إمكانية إستعمال ثالث أُوكسيد الأنتيمون كمادة موصلة في درجات الحرارة الواطئة .




1.60
1.40
1.20
ivity, k (W/m. °C)
1.60
1.40
ivity, k (W/m. °C)

المصادر **(References)** .

Agency for Toxic Substances and Disease Registry U.S.Public Health Service (ATSDR) ,1992 "*Toxicological Profile for Antimony and Compounds* ",September.

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 .

efunda Engineering Fundamentals,2001 "*Polymer Material Properties*".

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.

European Flame Retardants Association(EFRA) , 2002 " *Flame Retardant Fact Sheet, Antimony Trioxide*".

Halem, Ali Hoby ,1999 " *Improvement Properties of Reinforced Plastic Materials* ", MSC Thesis , Engineering College , Babylon University , Iraq.

Incropera ,F.P. and DeWitt ,D.P. , (1996) "*Introduction to Heat Transfer*",3rd Edition, John Wiley &Sons.

Kahtan K.Al-Khazraji , Ali I.Al-Mosawi, 2004 "*Study of Thermal Behavior for Composite Material Consisted from Unsaturated Polyester Resin Reinforced by Palms and Glass Fibers*" , *Journal of Babylon University* , Engineering Sciences , Vol 9 , No 5 , pp.867 – 876.

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/Al_2O_3 Composite by Coating with Antimony Trioxide Film* " ,*Al-Qadisiya Journal for Engineering Science*, Vol 1 , No 2 .

P.K. Mallick , 2007 "*Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, an Design*" , 3rd Edition , CRC Press.

Sangeeta Nangia , 2002 "*Behavior of Polyester Resin Composite (Mechanical Properties) at Elevated Temperature*", TIFAC.

US Industry Forecasts to 2011 and 2016, 2007 "*Glass Fibers*", Freedonia Publishing .