# دراسة بعض الخصائص الحرارية لمادة النوفولاك ومتراكباتها

بلقيس محمد ضياء*, حسن شاكر مجدي و رولا عبد الخضر عباس

تاريخ الاستلام :2006/7/5

تاريخ القبول :2008/5/8

**الخلاصة:**

أجريت هذه الدراسة باستخدام ( راتنج الفينول – فورمالديهايد) نوع (نوفولاك) المطور كمادة أساس للمادة المتراكبة ، بينما استعملت ألياف الزجاج نوع(E-glass) بشكل ألياف قصيرة علاوة على ألياف الاسبست نوع (Chrysolite) كمواد مقوية. وبعد تحضير عينات المواد المتراكبة من كل نوع من الألياف المذكورة أعلاه وبكسر وزني للألياف قدره (60%)، تم تحضير مادة متراكبة هجينه (Hybrid) وبنفس الكسر الوزني السابق وإن هذه العينات بمختلف أنواعها حضرت بنسبتين مختلفتين من الهيكسامثيلين تترأأمين والمتمثلة بنسبة (10%) وزناً من هذه المادة المصلدة مرة و(14%) وزناً مرة أخرى .بعدها أجريت دراسة بعض الخصائص الحرارية لجميع المتراكبات المحضرة وقورنت النتائج المستحصلة منها مع تلك للراتنج بمفرده ولوحظ تأثير التدعيم بالألياف مع إضافة عوامل تحسين النوعية على خواص الراتنج قيد الدراسة.

أن الخصائص الحرارية التي تمت دراستها قد شملت الاختبارات التالية :( درجة حرارة التشويه (HDT)(Heat distortion temperature) ،التحلل الحراري الوزني (gravimetric analysis (TGA)(Thermal، مقاومة التعرية (Erosion) باستخدام الشعلة الاوكسي- استيلينية والموصلية الحرارية). وبصورة عامة أظهرت النتائج العملية إن تدعيم راتنج النوفولاك بالألياف مع إضافة عوامل تحسين النوعية قد أدى إلى تحسن كبير في معظم خواصه الحرارية. كما لوحظ التأثير الإيجابي لزيادة نسبة الهيكسامثيلين تترأأمين في تحسين جميع خواص الراتنج ومتراكباته الحرارية.

أما نتائج عملية التهجين فقد أظهرت حالة جديدة تجمع بين حالات التدعيم الأخرى وبينت إمكانية جمع الخواص وتوحيدها في مادة واحدة بشكل متوازن.

## A Study Into Some Thermal Properties of Novolak and its Composites

**Abstract:**

The research involves using phenol-formaldehyde (novolak) resin as a matrix for making composite material, while glass fiber type (E) and asbestos fiber type chrysolite were used as reinforcing materials. The specimens of composite materials were prepared from each type of all the fibers mentioned above with weight fraction of (60%) of their weight. After that the hybrid composite material was made by the addition of different types of these fibers in the same weight fraction, these specimens were made in different ratios of hexamethylenetetramine content including (10%) and (14%). Then the study on some thermal properties was carried out on all composites which were prepared and the results were compared with those of novolak resin alone. The effect of reinforcement with fibers on the properties of resin was studied, too. Thermal properties were studied including heat distortion temperature (HDT), thermal gravimetric analysis (TGA), erosion resistance by use of oxyacetylene burner and thermal conductivity. In general, the results have shown that after the reinforcement with different fibers and types of improvement factors improve the thermal properties. The positive effect of increasing the hexamethylenetetramine is to increase most properties of resin and its composites have shown a new case, which combines between the other reinforcement cases i.e. the possibility of combining properties in one material in a balanced form.

*قسم العلوم التطبيقية/الجامعة التكنلوجيا

https://doi.org/10.30684/ etj.26.11.14
University of Technology-Iraq, Baghdad, Iraq/2412-0758

**المقدمة:**

أن المعادن وكل السبائك تمتاز بأنها قوية ومتينة إلا أنها تفتقر إلى خفة الوزن بينما تعد البوليمرات بأنها مواد خفيفة الوزن إلا أنها تفتقر إلى القوة والمتانة [2] لذلك كان ابتكار المواد البوليمرية المتراكبة بمثابة الخطوات الأولى من أجل البلوغ إلى الخواص المثالية المرغوب فيها في أغلب الصناعات [1] [2].

لهذا السبب عكف العديد من العلماء والباحثين على تحضير هذا النوع من المواد, ففي عام ( 1986) نشر الباحثان (Lausevic) و(Marinkovic) [3] بحثهما الذي تضمن دراسة كيمياء عملية الكربنة ( Carbonization) لنماذج من راتنج الفينول – فورماليهايد نوع ريزول على شكل مسحوق(Powder) وأخرى على شكل صفائح (Platelets) بسمك (1mm)، حيث لاحظا أن الانبعاثات الناتجة من عملية الكربنة (Carbonization) تولد اختلاف بين الأنواع السابقة الذكر وأن هذا الاختلاف ينشأ من التفاعلات الثانوية للماء مع التركيب البوليمري المحيط (structure surrounding Polymeric)، الذي ينتج عنه غازات($H_2$ , $CO_2$) والملاحظ في النماذج (Bulk). بالإضافة إلى ذلك فقد توصل الباحثان إلى أن أقل مقاومة ومعامل الانحناء (Bending strength) تم ملاحظته للنماذج (Bulk) عند درجة حرارة ( 500 $^{o}$C) والذي قد يكون مرتبطاً مع افتراض حدوث التفاعل الثانوي للماء مع التركيب البوليمري المحيط ليعطي الهيدروجين وثاني أوكسيد الكربون وأن أقصى مقدار لانبعاث الغازات ($CO_2$, $H_2$) هو إشارة إلى أقصى انحدار في الخواص الميكانيكية.

وفي سنة ( 1999 ) أجريت دراسة محلية من قبل (Adam) و (Hanoush) [4] تضمنت تحضير سبائك بوليمرية جديدة مشتقة من راتنجات الفينول فورماليهايد (النوفولاك) – وراتنجات الأيبوكسي المشتقة من البس( فينول – A) حيث تم تحضير سلسلة من هذه السبائك وذلك من خلال تحضير نسب النوفولاك المضافة (30–5 %)، ودرست خصائص التقسية لهذه السبائك باستخدام مصلد (تراي أثلين تترأأمين TETA) وبالاعتماد على تقنية المسح الحراري التفاضلي ( DSC ) تم تسجيل درجة حرارة التقسية وسرعة التقسية وطاقة التقسية. وكذلك تم دراسة الثبات الحراري لهذه السبائك بعد اكتمال تصلبها باستخدام تقنية التحليل الحراري الوزني ( TGA) وتم تسجيل المنحنيات الخاصة بالتحليل واستنبط منها بعض دوال الثبات الحراري مثل درجة حرارة التفكك، طاقة التنشيط لعملية التفكك. ومن خلال نتائج التحليل تم ملاحظة بأن زيادة نسبة النوفولاك في السبيكة يقلل من درجة حرارة البلمرة العظمى لراتنجات الأيبوكسي، إضافة إلى زيادة الثبات الحراري للراتنجات تامة التصلب، وكذلك زيادة نسبة التفحم الأمر الذي يؤدي الى إمكانية استخدام مثل هذه السبائك في صناعات متعددة.

وفي سنة (2000) أجريت دراسة محلية من قبل (Hanoush) وجماعته[5] تضمنت تحضير بوليمرات شبكية التداخل مابين (HTPDMS) وراتنجات كل من: الايبوكسي التجاري, البولي أستر غير المشبع والمعروف تجاريا باسم (Palatal) والفينول- فورماليهايد نوع (ريزول).

وفي سنة (2001) منح (Adams) وجماعته[6] براءة اختراع عراقية عن اختراعه الذي تضمن أنتاج ألواح بوادق منصهر الحديد التي تمتاز بمقاومتها لدراجة حرارة عالية تزيد عن (1600$^{o}$C) باستخدام مواد منتجة محلياً بالكامل متضمنة مادة السليكا بمواصفاتها خاصة ومواد رابطة بوليمرية من مادة النوفولاك (Novolak) ذات الثبات الحراري المتميز, وعلى نحو سبيكة بوليمرية مع إيجاد الظروف المثالية لتصنيع هذه الألواح بالمواصفات المطلوبة.

**الهدف من الدراسة الحالية :-**

تهدف هذه الدراسة إلى تحسين الخصائص الحرارية لراتنج الفينول – فورماليهايد نوع نوفولاك المطور بتدعيمه بنوعين من الألياف وهما ألياف الزجاج نوع (E) بهيئة ألياف قصيرة وألياف الاسبست بهيئة ألياف غير مستمرة أشبه بالشعيرات المتقطعة مع إضافة عوامل تحسين النوعية والمتمثلة بـ(أوكسيد مغنيسيوم ,حامض الاوليك Olic, بولي خلات الفاينيل, سترات الرصاص, صبغة الانيلين) ومقارنة النتائج مع الراتنج بمفرده. إضافة إلى ذلك تهدف هذه الدراسة للتعرف على دور إلية التهجين على الخصائص الحرارية لمتراكب هجيني مؤلف من الأنواع السابقة الذكر من التدعيم للتواصل إلى أفضل النتائج.

**<u>الجانب العملي:</u>**

**<u>المواد المستعملة:-</u>**

**أ.**المادة الأساس (Matrix Material):

المادة الأساس المستعملة في هذه دراسة هي راتنج الفينول – فورماليهايد نوع (نوفولاك) المتوفر لدى شركة ذات الصواري (وجديراً بالذكر

*قسم العلوم التطبيقية/الجامعة التكنلوجيا

أن هذه الشركة تعمل على استيراد المواد الأساسية الداخلة في تحضير هذا النوع من البوليمرات والتي تتجلى بخاط الفورمالديهايد المستورد من إيران وهو عبارة عن محلول مائي بتركيز (37%) مع الفينول المستورد من جنوب أفريقيا بوجود عامل مساعد حامضي كحامض الفوسفوريك ويسخن إلى الغليان تحت تكثيف تصعيدي (Flux) إلى أن يصل إلى الدرجة المطلوبة ثم يعادل مزيج التفاعل, ويزال الماء بالتقطير (في مرحلة الأخيرة تحت التفريغ) إلى درجة حرارية تقدر بـ (160ºC). أن النوفولاك هو عبارة عن كتل صخرية يتم طحنها وخلطها مع المادة المصادة الهيكسامثلين تترأمين (HMTA) بنسبتين هما (10%) وزناً مرة و(14%) وزناً مرة أخرى.

وأن هذه النسبة المئوية من (HMTA) التي تم أضافتها إلى مسحوق النوفولاك والتي تقدر بـ (10%) وزناً مرة و(14%) وزناً مرة أخرى تم اختيارها استناد إلى المصدر [7] الذي يشير فيه إلى حقيقة أن (HMTA) يضاف إلى راتنج النوفولاك بنسبة وزنيه تتراوح (8-15%).

**ب.**مواد التدعيم (Reinforcing Materials):

استعملت ثلاث أنواع من مواد التدعيم لتقوية راتنج النوفولاك وهي:-

1. ألياف زجاجية نوع (E) بهيئة ألياف قصيرة متقطعة بأطوال معينة تتراوح بين (6-8mm) وذات قطر يقدر (10 -14µm).
2. ألياف الاسبست نوع (Chrysolite) بهيئة ألياف غير مستمرة أشبه بالشعيرات المتقاطعة ( Discontinuous Fibers - Whiskers).
3. مخلوط ليفي (HMTA) المتكون من ألياف (الزجاج + اسبست) السابقة الذكر.

أن المواد المتراكبة المشكلة لاتحوي فقط الراتنجات ومايتبعها من مواد التسليح بل أنها تحوي على مواد معينة أخرى ذات طبيعة خاصة لتحسين صفاتها الاستخدامية أو أن من أجل تسهيل عملية تصنيعها.

واستناداً إلى ذلك تم استخدام عوامل تحسين النوعية المتمثلة بالمواد التالية:-

1. أوكسيد المغنيسوم وهو من المواد التي تستخدم كمعجلات للترابط التشابكي تعمل على زيادة سرعة تفاعلات الترابط التشابكي وبالتالي تقليل زمن التقسية, وأن نسبة هذه المواد المضافة هي بحدود (1%)[8], [9].
2. حامض الاوليك (Olic) وهو من الحوامض الشحمية التي تستعمل كمواد مزلقة داخل كتلة اللدائن الفينولية المطورة تقوم بدور تحرير السلعة المصنعة من حفر القوالب لتأمين عدم التصاقها وأن نسبة هذه المواد هي بحدود (1-3%).
3. سترات الرصاص وهي مواد مشتتة تعمل على انتشار معجلات الترابط التشابكي(أوكسيد المغنيسوم) في المحلول الراتنجي وتمنع ترسبه, وأن نسبة هذه المواد المضافة هي بحدود (0.7%).
4. بولي خلات الفاينيل وهو من المواد التي تعمل على جعل اللدائن الفينولية المطورة تمتاز بالمرونة مع القساوة وأن نسبة هذه المواد المضافة هي بحدود (50%).
5. صبغة الانيليين (Aniline) وهي من المواد الملونة العضوية التي تضاف إلى الراتنج لإكساب المنتج النهائي جمالاً ورونقاً ولمعاناً [11], [12], [10].

بصورة عامة أن تلوين المواد الراتنج بالصبغات يجب إلا يفقدها خصائصها المميزة من كهربائية أو إلية مثلاً, لذلك ينصح باستخدام الصبغات العضوية لأنها رديئة التوصيل للحرارة والكهرباء علاوة على أنها مواد ذات مقاومة حرارية وكيميائية ممتازة [13], [14]. وعادة تبلغ نسبة هذه العوامل المضافة بحدود (0.01-5%) [10].

وجدير بالذكر تم في هذه الدراسة الحالية تحضير المتراكبات الفينولية المقواة بالألياف القصيرة بمختلف أنواعها بنسبة وزنية تقدر (60%) وذلك بالاعتماد على المعادلة التالية [15]:-

$$\psi = \frac{W_f}{W_c} \times 100\% \quad \ldots..(1)$$

وأن ($W_C$) تعطى من المعادلة التالية:-

$$W_c = W_f + W_m \quad \ldots\ldots..(2)$$

حيث أن ( $W_c$ ,$W_m$,$W_f$ ) كتلة الألياف والمادة الأساس والمادة المتراكبة على التوالي .

ومن الجدير بالذكر استخدم الباحث (Henderson) وجماعته كسراً وزنياً يقدر بـ (60.5%) في تحضير مادة متراكبة فينولية مطورة مدعمة بألياف الزجاج القصير ومسحوق بودرة (talc)[16], وعليه فأن هذه النسبة الوزنية التي تم انتخابها في هذه الدراسة والتي تقدر بـ (60%) من اجل تحسين مواصفات الراتنج (الفينولي) كمواد تقشيرية (materials

*قسم العلوم التطبيقية/الجامعة التكنلوجيا

Ablative) لم تتجاوز الحد المعين الـذي يجعـل سلوك المتراكب خاضعاً لخواص الأليـاف وهـذا يحدث فقط عندما تتجاوز النسبة المئوية للأليـاف المقدر (80%)[17].

أما بالنسبة للمخلوط الليفي من ألياف (الزجـاج + أسبست) فقد اسـتعملت بكسـر وزنـي للأليـاف الزجاجية مساوي للكسر الوزني للألياف الاسبست ليكون الكسر الوزني للألياف هو(60%).

**- (تحضير النماذج):**

**أ.** تقنيـة تحضـير المتراكبـات ( Preparation Technique)

تم تحضير عينـة المتراكبـات باسـتخدام تقنيـة التشريب (Impregnation method) والتي تعد من أهم طرائق القولبة الفينولية وعليه تـم إتبـاع الخطوات التالية:-

1. يحضر مزيج الراتنج الفينـول- فورمالديهايـد المطور(Modified Phenol-Formaldehyde) وذلك بإذابـة خلـيط (Novolak- HMTA) ذو نسبة (10%) وزناً من المادة المصلدة (HMTA) في كحول الايثانول باستعمال خـلاط ذو سـرعة عالية بعدها يتم أضافه عوامل تحسين النوعيـة و بشكل تدريجي مع مراعاة استمرار الخلط.

2. تغمر الألياف في المزيج الراتنجـي الفينـولي المطور مع التحريك ومراقبة تشبع كافة الألـياف بالراتنج. يتم إعادة الخطوة (1) و(2) مـع خلـيط (Novolak -HMTA) ذو نسبة (14%) وزنـا من المادة المصلدة (HMTA).

3. بعد التأكد من الغمر الجيـد وتشـبع الألـياف بالمزيج الراتنجي تبداء مرحلة التجفيف بواسـطة الهواء الساخن لدرجة حرارة تتـراوح ( $70^{0}$C – 80), حيث تترك المادة في جو الفرن عند هـذه الدرجة الحرارية لمدة ثلاث ساعات وبـذلك يـتم التخلص من كحول الايثانول المستخدم في المزيج عندئذ تصبح المادة المحضرة جاهزة للقولبة, ومن ثم كبس النمـاذج المسـتخدمة فـي الاختبـارات باستخدام المكبس نصف الآلية المصنعة من قبـل شركة ( Batten Feld / Berge).

وجدير بالذكر أن هذه النماذج المحضرة تم إعدادها حسب المواصفات القياسية (ASTM) وكمايلي:-

1. عينات الاختبـار درجـة التشـوه الحـراري (HDT) أعدت الإبعاد التاليـة: طـول العينـة = (110mm), سمك العينة = (9.8mm), عـرض العينة = (3mm), لكي تلائم جهاز (HDT).

2. عينات الاختبار التحلل الحراري (TGA) وفيه أستخدم نموذج من كل عينة بوزن قـدره ( – 15 30mg) يتم وضعه في جهاز التحلـل الحـراري وبمعدل تسخين ($50^{o}$C/2mm) وبوجـود غـاز النيتروجين.

3. عينات اختبار التقشر (Ablation) تم إعدادها على شكل أقراص دائريـة بقطـر (60.12mm) وسمك (6mm) لكـي تلائـم اختبـار التقشـير (Ablation).

4. عينات اختبار الموصلية الحرارية تم إعـدادها على شكل أقراص دائرية بقطر (40mm) وسمك (6mm) لكي تلائم اختبار قـرص لـي ( Lee's Disc).

**ب.** الأجهزة المستخدمة (Instruments)

1. جهاز قياس درجة الحرارة التشـويه المصـنع مـن قبـل شركة (Ceast).

2. جهاز قياس التحلل الحراري ألوزني (TGA) نـوع (Dupont thermoblance) المتوفـر لـدى جامعـة البصرة. ومن خلال هذا الجهـاز يتم الحصول على رسـوم بيانية توضح الفقـدان بالوزن مع ارتفاع درجة الحرارة.

3. جهاز اختبـار التعريـة (Erosion) لفحـص درجة العازلية الحرارية العراقي المنشأ المتوفـر لـدى شركة القادسية العامـة والمصـمم وفـق المواصفات التي وضـعتها الجمعيـة الأمريكيـة للاختبارات (ASTMD -E285-80) حيث يـتم تحديد هذه المواصفة باستخدام الشعلة الاوكسـي – استيلينية.

4. جهاز قياس الموصلية الحرارية المصنع مـن قبل شركة (Griffen and George) علماً قد تم قياس الموصلية الحرارية عند درجـات حـرارة مختلفة شملت ($65\pm2^{o}$C, 40, 20) وهي تمثـل درجات حرارة التخزين وفيها تعاني المـادة مـن تقلبات واسعة لدرجات الحرارة حسـب الطبيعـة الجغرافية للمنطقة. وعليه تم السيطرة على درجات الحرارة بوضع جهاز قـرص لـي داخـل فـرن حراري (Hereaus Electronic). وكما هو مبين بالشكل (1).

**النتائج والمناقشة:**

**1 .اختبار درجة حرارة التشويه**

**(Heat distortion Temperature HDT)**

تـم الشـروع بدراسـة الاسـتقرارية الحراريـة (thermal Stability) لكل النمـاذج المحضـرة والخاضعة لجميع شروط هذا الفحص بغية تحديـد الدرجة الحرارية التـي يحـدث عنـدها التشـوه

*قسم العلوم التطبيقية/الجامعة التكنلوجيا

الاعتباطي( Arbitrary deformation) وبالاعتماد على هذا الاختبار تم التوصل إلى الشكل (2) الذي يستعرض قيم درجة حرارة التشويه (HDT) لجميع النماذج المهيئة, وعليه فأنه قيم (HDT) تزداد لجميع النماذج مع زيادة نسبة المادة المصلدة (HMTA) وأن هذا الواقع يدفعنا إلى أن نعرف أن مطاوعة الانزلاق تعتمد على درجة التشابك الترابطي فمع زيادة نسبة (HMTA) تزداد الأواصر الجانبية المتقاطعة التي تعد من العوامل المحددة لحركة السلاسل الموضعية [18] ولذا نجد أن النماذج ذات نسبة (14%) وزناً من (HMTA) تقاوم أكثر انزلاق السلاسل مقارنة مع النماذج ذات نسبة (% 10) وزناً من (HMTA).

أن إضافة الألياف للمادة الأساس كان من شأنه تحسين استقرأريتها الحرارية وفقاً لقيم (HDT). وبشكل عام لوحظ أن المادة الراتنجية المدعمة بأليياف الأسبستوس (chrysolite asbestos) ذات استقرارية حرارية عالية مقارنة مع المادة المتراكبة المدعمة بألياف الزجاج ويعود السبب في ذلك إلى خواص ألياف الاسبستوس التي تمتاز بتحملها الحراري. وعليه يبدو دور ألياف الأسبستوس أكثر بروزاً عند أضافتها إلى المتراكبات المقواة بألياف الزجاج لأن وجودها يعمل على تقليل التمدد الحراري للمادة المتراكبة كما هو مذكور أعلاه وهكذا نجد أن هذا التأثير ينعكس بشكل واضح على الاستقرارية الحرارية للمادة المتراكبة الهجينة, أن التغيرات الطورية(Phase Change) والمحتوى الرطوبي (Moisture Content) والتقسية (Curing) وغيرها تعد من العوامل المؤثرة في سلوك التمدد الحراري للمادة المتراكبة [19].

**2 .لختبار التحال الحراري الوزني (Thermo gravimetric Analysis (TGA)**

تمر البوليمرات بتغيرات عدة عند تسخينها محررة غازات وسوائل مع تغير في أشكالها وألوانها وأوزانها الجزيئية، وتسمى قابلية البوليمر لمقاومة هذه التغيرات عند الدرجات الحرارية المرتفعة بالثبات الحراري (Thermal Stability) [10]، حيث أن غالباً ما يلجأ إلى استعمال تقنية قياس الفقدان في الوزن كدالة لدرجة الحرارة والتي يطلق عليها (TGA) لاختبار حركة التفاعلات والنواتج في مراحل عملية التفكك الحراري وعليه تم الشروع بأجراء هذا الاختبار على جميع النماذج المهيئة لهذا الغرض وتسجيل التغير في الوزن مع ارتفاع درجة الحرارة وبذلك تم الاستحصال على الأشكال (3) و (4).

ومن الجدير بالذكر أن الكتلة المتبقية (residue% Weight) تمثل[20]:

$$\text{Fraction Mass Remaining} = \frac{M}{M_o} \quad \dots (3)$$

حيث إن:

(M): الكتلة المتبقية مقاسه (mg) عند درجة حرارة ($T^oC$).

($M_o$): الكتلة الأصلية مقاسه (mg) قبل أجراء الفحص عليها. والواقع أننا يمكن معرفة حركية التفاعل ونواتج عملية التفكك (Pyrolysis) وذلك بالاعتماد على الأشكال السابقة الذكر التي يبرز فيها ثلاثة مراحل تبعاً لدرجة حرارة التسخين وكما يلي:

**آ. <u>المرحلة الأولى:</u>**

وهي تمثل مرحلة التسخين الأولي والتي تمتد إلى ($300^oC$)، حيث أن هذه المعلومات التي يتم استنباطها من الأشكال السابقة الذكر توضح أن هذه المرحلة تتميز بتحرر كمية من المركبات الغازية (Gaseous components) قليلة نسبياً وعليه فأن الفقدان في الوزن للنماذج قيد الدراسة في هذه المرحلة يكون قليل جداً [8].

**ب. <u>المرحلة الثانية :</u>**

أن هذه المرحلة من التسخين تمتد من ($300^oC$ إلى $600^oC$ ) فمن الواضح أن في هذه المرحلة تكون نواتج التسخين بشكل رئيسي متكونة من بخار الماء وأول أوكسيد الكربون والفينول وفي هذه المرحلة يحدث التفكك الحراري بنقصان ملحوظ في الكثافة دون تأثير الانكماش (Shrinkage) [8]. ومن الجدير بالذكر أن هذه التفاعلات التي تشمل كسر السلسلة في المادة الراتنجية تحدث بآلية الانحلال

*قسم العلوم التطبيقية/الجامعة التكنلوجيا

العشوائي [8], [10]المصحوبة بنفس الوقت بتكون مجـاميع الكيتـون (Ketone) والكاربوكسـيل (Carboxyl) التي يمكن ملاحظتهـا فـي طيـف الأشعة تحت الحمراء [19].

**جـ.المرحلة الثالثة :**

أن هذه المرحلة تبدأ من (600 $^{o}$C) وصعوداً حيث يلاحظ في هذه المرحلة الانكماش مع نقصان كبير في المقاومة الكهربائية وتتحرر من هذه المرحلـة كل من:

(Phenol, $H_2O$,$CH_4$, $CO_2$ and benzen)

.وبصورة عامة أن ميكانيكية الانحلال الحراري – الكيميـ ـ ـائي (Chemical Degradation – Thermo)، قد تم بحثها بصورة جيدة من قبـل ( Conley ) و (Cauthero) اللـذان أوضـحا أن هناك عمليـة انحـلال (Thermo-Oxidaitive) تحدث تحت ظروف أوكسيدية بصرف النظر عـن عملية الانحلال الحـراري ( Pyrolysis ) وقـد يعزى ذلك إلى حقيقة احتواء الراتنجات الفينوليـة على نسب عاليـة مـن الأوكسـجين [8]. ويعـد الاطلاع على نتائج هذا الاختبار كما في الأشـكال (3) و (4) وجد أن الاستقرارية الحرارية قد زادت بعد تقوية المادة الراتنجية (النوفـولاك) بالألـياف وبنسب متفاوتة تبعاً لنوع ألياف المستخدم ونسـبة المادة المصلدة (HMTA) فقد أظهـرت النتـائج المستحصلة من هذا الاختبار أن المادة المتراكبـة المقواة بألياف الاسبستوس وذات نسـبة (14 %) وزناً من (HMTA) تبدي مقاومة حرارية عاليـة مقارنة مع بقية النماذج، فقد تبين من الشكل (3) أن النسبة المئويـة للفقـدان فـي الـوزن (loss% Weight) عند درجة حـرارة (675 $^{o}$C) لهـذا النوع من المواد المتراكبة المحضرة يقدر بـ ( 42.8 %).أما العينات الهجينة فقد جاءت بالمرتبة الثانية من حيث مقاومتها للتفكك الحراري فقـد وجـد أن النسبـة المئويـة للفقـدان فـي الـوزن(loss% Weight) المستنبطة من الشكل (3) عند درجـة حرارة (675$^{o}$C ) لهذا النوع من المواد المتراكبة المحضرة يقدر (45.4%) ويعود ذلك إلى حقيقـة أن استخدام إلية التهجين بنوعين من ألألياف (ألياف الزجاج + ألياف الاسبست ) تؤثر بشكل ايجـابي على مقاومة التفكك الحراري لـراتنج النوفـولاك مقارنة براتنج النوفولاك المقوى بألـياف الزجـاج فقط, وذلك لما تتميز به ألياف الاسبست من مقاومة عالية لدرجة الحرارة وبذلك فأن استعمال مخـاليط من التقوية توفر الفرصة للحصول على خـواص فيزيائية فريدة قد لا تتوفر في المادة المتراكبة عند استعمال نوع واحد بمفرده مـن الألـياف [21]. يتضح مما سبق مدى تفوق الراتنجات الفينوليـة ( النوفولاك ) على بقية أنواع المواد اللادائنية الشائعة الاستعمال كـ (الايبوكسي) التي تكون فيها النسبة المئوية لـ (المحتوى الفحمـي char content ) قليلة جداً كما وأن درجة حرارة التحلل لهذا النوع من الراتنجات تكون واطئة مقارنة مع الراتنجـات الفينولية ( النوفولاك ) [22]، فقـد أوضـح أحـد الباحثين أن راتنج الايبوكسي الخاضـع لفحـص (TGA) يخلف نسبة من الفحم تقـدر بـ (1.9 %) عند درجة حرارة (500 $^{o}$C ) [3] وهذا مؤشر إلى حقيقة إن الفقدان في الوزن لنموذج في الايبوكسي عند درجة (500 $^{o}$C) يقدر بـ (98.1 %) لذا فـأن لقابلية التحمل الحراري وسلوك هذا النـوع مـن المواد المتراكبة المصنعة في راتـنج الفينـول – فورماليهايد نوع (نوفولاك) عند تعرضـها لفعـل الحرارة أهمية كبيرة ناتجة عن اسـتخدامها فـي صناعة الأجزاء الهندسية والعسكرية التي تتعرض فيها إلى ظروف تشغيل وأداء قاسيتين لذلك أجريت الكثير من البحوث والفحوصات لدراسـة تأثيرهـا ونواتجها [20].

**3. اختبار التقشر (Ablation Test)**

يستخدم فحص التعرية ( erosion test ) باستخدام الشعلة ( الأوكسي – استيلينية) بكثرة لتحديد درجة العازلية الحرارية ولدراسة سلوك المـادة عنـدما تتعـرض الـى البيئـ ـة التقشـرية ( Ablative environment)[23]، وبهذا الصدد لنتأمل آليـة التقشر عندما يتم تسليط فـيض حـراري (flux Heat) على سطح المادة الراتنجية الفينولية، فـان تمدد حراري (Thermal expansion) ذو قيمـة صغيرة سوف يحـدث مقتـرن بارتفـاع درجـة الحرارة،وإذا ما سخنت المادة إلى درجة حراريـة تصل إلـى (300 $^{o}$C) فـأن تفـاعلات التفكـك الحراري سوف تبدأ. ومع استمرار تفاعلات التفكك الحراري سوف تتولد الغازات المنحلة التـي يـتم احتجازها داخل التركيـب الفحمـي( structure Char) المتكون والذي يمتاز بالمسامية المنخفضة والنفوذية الواطئة ومع ارتفاع درجات الحـرارة. تستمر عملية التفكك الحراري ومعها تستمر عملية تولد هذه الغازات مما يؤدي إلـى ارتفـاع قيمـة الضغط الداخلي ( Internal pressure) ويسـتمر هذا الارتفاع في الضغط مع زيادة درجة الحـرارة

*قسم العلوم التطبيقية/الجامعة التكنلوجيا

إلى أن يصل إلى أقصى قيمة له عند ذلك سوف يحدث تمدد كيميائي حراري ( expansion Thermo – Chemical) في المادة يعزى له الزيادة في مسامية ونفوذية المادة وبذلك تستطيع الغازات المحتجزة من شق طريقها خلال المادة وفي المادة يصاحب هذا التيار من الغازات المتدفقة قوى قصية (shear force) عالية تسبب أثناء تدفق الغازات إزالة الفحم الكربوني( Char carbonaceous)علاوة على ذلك فأن هذه الغازات المتقدمة باتجاه (Zone carbonaceous ) سوف تعمل على توهين الطاقة الحرارية الواصلة إلى منطقة (Pyrolzed zone) نظراً لانتقال الحرارة بالحمل (Convection). وإذا ما استمرت تفاعلات التحلل الحراري (Pyrolysis reactions) والتمدد (Expansion) سوف تزداد المسامية والنفوذية مؤدية إلى زيادة معدل جريان الغازات وتقليل الضغط الداخلي وعند حدوث ذلك سوف يحصل انكماش مفاجئ وكبير للمادة يعزى إلى حقيقة حدوث الاستعادة المرنة للمادة ( recovery Elastic) [20] [22] [24].

لقد أظهرت الصور الفوتوغرافية باستخدام المجهر الضوئي وكما هو مبين في الشكل (5) انتشار الشروخ بجميع الاتجاهات في منطقة( zone carbonize) لنماذج النوفولاك الغير المدعمة نتيجة لعمليات الإزالة للفحم المتكون بسبب القوى القصية المرافقة لتيار الغازات المتدفقة ويعزى ذلك إلى الطبيعة الهشة (Brittle) للفحم المتكون. أما المواد المتراكبة بمختلف أنواعها تبدو فيها منطقة (Carbonize zone) متماسكة وقوية وبصورة عامة ذات خواص ميكانيكية جيدة ويعزى ذلك إلى وجود الألياف التي تعمل على تحسين نوعية الفحم المتكون وزيادة قوته ومقاومته للتعرية [24] كما مبين في الشكل(6).

فقد بينت نتائج هذه الدراسة الجدول(1) أن أفضل مقاومة تعرية (Erosion resistance) تم الحصول عليها لنماذج راتنج النوفولاك المدعمة بألياف الاسبستوس وتليها نماذج المتراكب الهجيني وذلك لما تتميز به ألياف الاسبستوس من مقاومة عالية لدرجات الحرارة بسبب تركيبها المعدني (Mineral structural) الذي يجعل المادة المتراكبة الحاوية عليها ذات خواص أفضل [25].

كما قد لوحظ أن مقاومة التعرية(resistance Erosion) قد تحسنت مع زيادة نسبة (HMTA) لزيادة كثافة الترابط ألتشابكي ( Cross linked density) [22] الذي يقود إلى زيادة مقاومة القص (Shear resistance) للفحم المتكون.

### 4. اختبار التوصيلية الحرارية (Thermal Conductivity Test)

أن التوصيل الحراري في المواد الصلبة الفلزية يتم بواسطة الفونونات والإلكترونات، حيث أن الإلكترونات الحرة في هذه المواد لها دور رئيسي في التوصيل الحراري بينما تذبذب الجزيئات والذرات له دور ثانوي في نقل الطاقة الحرارية، يفهم من ذلك أن التوصيل الكهربائي العالي لهذه المواد هو السبب في التوصيل الحراري العالي لها. أما التوصيل الحراري في المواد الصلبة العازلة كهربائياً فيكون بواسطة الفونونات التي تعد الناقل الوحيد للطاقة الحرارية. ومن الجدير بالذكر أن الفونونات تلعب دوراً رئيسياً في عملية التوصيل الحراري لجميع أنواع المواد الصلبة عند الدرجات الحرارية العالية [26].

ولكي نستكمل الصورة التي نقلتها لنا المعلومات الواردة أعلاه عن المواد الصلبة ذات العزل الكهربائي، تم حساب قيم التوصيلية الحرارية لجميع النماذج المهيئة لهذا الغرض فوجد أن تدعيم المادة الراتنجية ( النوفولاك ) بالألياف مع إضافة عوامل تحسين النوعية قد أدى إلى زيادة قيم (K) بنسب زيادة متفاوتة من مادة إلى أخرى اعتماداً على نوع التدعيم وقابليته للتوصيل الحراري. كما قد أظهرت النتائج المستحصلة من هذا الاختبار أن المادة المتراكبة المقواة بألياف الاسبستوس ذات التراكيب الليفية المغلقة (fiber structure closed) تبدي توصيلية حرارية عالية مقارنة مع بقية النماذج ويعزى ذلك إلى حقيقة أن استعمال التدعيم بألياف الاسبست الغير المستمرة ذو خواص موحدة في جميع الاتجاهات على اعتبار أن الألياف

*قسم العلوم التطبيقية/الجامعة التكنلوجيا

المستعملة عشوائية الاتجاه إضافة إلى ذلك أنها ذات كثافة تراص عالية تعمل على تراص مكونات المادة المتراكبة وبذلك تعمل على تقليل عدد الفراغات التي ممكن أن تتكون خلال تصنيع المادة المتراكبة وبذلك تقل نسبة الوسط العازل وبالتالي من الممكن أن تتحسن الموصلية الحرارية وهذا يتفق مع ما توصل إليه الباحث (Majed) [27].

أما زيادة نسبة المادة المصلدة (HMTA) فقد كان لها الأثر في زيادة قيم التوصيلية الحرارية لجميع النماذج ويعزى سبب ذلك إلى حقيقة أن التوصيلية الحرارية تزداد مع زيادة كثافة الترابط ألتشابكي التي تؤثر بصورة ملحوظة على درجة الحشو للسلاسل الجزيئية ، إذ أن وجود الفراغات بين السلاسل البوليمرية يقل بزيادة الترابط ألتشابكي مما يؤدي إلى جعل عملية انتقال الطاقة الحرارية من طرف إلى آخر عبر المادة اللادائنية عملية سهلة [28].

كما قد تم أجراء هذا الاختبار لجميع النماذج بدرجات حرارية مختلفة ($20,40, 65 \pm 2$) درجة مئوية فلوحظ من الإشكال (7) و (8) أن التوصيلية الحرارية تزداد مع زيادة درجة الحرارة لجميع النماذج فمع ارتفاع درجة الحرارة إلى ($60\pm2^{o}C$) درجة مئوية استمرت الزيادة في القيم (K) ولجميع النماذج وأن هذه الزيادة يمكن تفسيرها استنادا إلى النظرية الحركية للجزيئات التي تشير إلى إن جزيئات المادة دائمة الحركة وتزداد هذه الحركة إذا ارتفعت درجة الحرارة.واعتماداً على هذا التحليل يمكن أن نتصور حقيقة أن التوصيلية الحرارية تعتمد على درجة الحرارة علاوة على طبيعة المادة وتركيبها الكيميائي فقد تمخضت الدراسة التي قام بها الباحثان (Galeski and Kowska) حول التوصيلية الحرارية عن تصورات مبنية على أساس أن خاصية الربط التقاطعي والتي تمتاز بها البوليمرات المتصلدة بالحرارة سوف تزيد من الموصلية الحرارية، علماً أن زيادة درجة الحرارة سوف يؤدي إلى زيادة حركية الجزيئات في السلسلة البوليمرية [28].

**الاستنتاجات**

من النتائج التي تم الحصول عليها تم التوصل إلى الاستنتاجات التالية:-

**أ.** أن تدعيم الراتنج النوفولاك بالألياف قد حسن بشكل كبير جميع الخواص الحرارية.

**ب.**لوحظ أن معظم السلوكيات والخواص التي تتميز بها المادة الراتنجية بعد التدعيم بالألياف تعتمد على درجة الحرارة التي ينفذ عندها الاختبار ويضاف إلى ذلك تأثير أخر يتمثل بالفحص وطبيعة الهندسية وكمايلي:-

1.أن تدعيم راتنج (النوفولاك) بألياف الزجاج والأسبست يساعد على زيادة درجة حرارة التشوه (HDT) مقارنة بالراتنج بمفردة.

2. لقد أوضحت نتائج اختبار ( TGA ) الدور الإيجابي للتدعيم في زيادة الاستقرارية الحرارية للمادة الراتنجية (النوفولاك) فقد أبدت المادة المتراكبة المدعمة بألياف الاسبست استقرارية حرارية عالية يليها المتراكب الهجيني.

3. أن أعلى مقاومة تعرية (resistance Erosion) تم الحصول عليها لنماذج راتنج النوفولاك المدعمة بألياف الاسبست وتليها نماذج المتراكب الهجيني.

4. تزداد الموصلية الحرارية بزيادة درجة الحرارة.

5. أن زيادة نسبة المادة المصلدة يلعب دوراً ايجابياً في التأثير على الخواص الحرارية المختلفة لراتنج النوفولاك ومتراكباتها.

6. لوحظ بشكل متميز توحيد الخواص الفيزيائية وبصورة متوازنة في مادة واحدة مما يدل على التأثير الايجابي لعملية التهجين.

ج. لقد أظهرت الصور الفوتوغرافية باستخدام المجهر الضوئي انتشار الشروخ بجميع الاتجاهات في منطقة (Carbonize zone) لنموذج النوفولاك غير المدعم أما المواد المتراكبة بمختلف أنواعها تبدو فيها منطقة (Carbonize zone) متماسكة وقوية.

**المصادر**

[1]. M.O.W.Richarson, "Polymer Engineering Composites", Applied Science pub.LTD London ,(1977).

[2]. V.K.Tewary, "Mechanics of Fiber composites", Wiley Eastern Limited, New Delhi ,(1978).

[3]. Z.Lausevic and S.Marinkovic , "Carbon", Vol.24, No.5, PP.(575-580) , (1986).

*قسم العلوم التطبيقية/الجامعة التكنلوجيا

[4]. G.A.Adams and W.S.Hanoush Synthesis of some New Sequenetial IPN'S of Novolak – Epoxy Resins", Iraqi J.Polymer, Vol.3, No.1, pp.(67-72) , (1999).

[5]. W. S. Hanoush, G. A. Adams, H. N. Al Haulo and M. K. Chalahm. Iraq-PS 2813, Feb. 28, (2000).

[6]. G. A. Adams, W. S. Hanoush and M. K. Chalahm. Iraq-PS 1880, Feb. 26, (2001).

[7]. A.Knop and L.Pilato, "Phenolic Resins Chemistry", Springer verlag, Berlin Meldelberg Now York Tokyo, (1985).

[8]. A.Knop and W.Scheib, "Chemistry and Application of Phenolic Resin", Springer-Verlag , Berlin Heidelberg, New York,(1979).

[9]. M. P. Stevens, " Polymer Chemistry An Introduction", Addition – Wesley Publishing Company, Inc., London (1975).

[10]. د.أكرم عزيز محمد ",كيمياء اللدائن،" دار الكتب للطباعة والنشـر جامعـة الموصل (1993).

[11]. د.عادل أحمد جرار, " الكيميـاء فـي الحياة ", دار الكرمل للنشر والتوزيع, عمان – الاردن (1988).

[12]. د.بافلون وأ.بيترينيتيف, "الكيمياء العضـوية ",دار ميـر (Mer) للترجمة والطباعة والنشر موسكو (1979).

[13]. د.محمد زهير الحمصي," موسوعة اللدائن ", مطبعة الهندي, دمشق- سوريا, (1981).

[14]. T. G. Webber, " Coloring of Plastics", John Wiley and Sons, New York, (1979).

[15]. R.Kleinhdz and J.Molinir, "Vetrotex Fiber Work", Vol.22, PP. 13, (1986).

[16]. J. B. Henerson, M. R. Tant, M. P. Dohorty and E. F. O'Brien, "Composites" Vol. 18, No.13, July, PP.(205-214), (1987).

[17]. رولا عبد الخضـر عبـاس,"دراسـة التـأثير الحراري على الخواص الميكانيكية لمتراكـب هجيني", مجلة جامعة النهرين العلوم,المجلد 10 (1) حزيران,ص:(11-23), (2007).

[18]. W.Y. chiang and S. Y.Yang , "Journal of Applied polymer science", Vol .37, PP . (499-512), (1989).

[19]. G.C.. Papanicolaou and C. D papaspyrid, "Composites Science and Technology", Vol 31. No. 4, PP. (261-272) (1988). [20]. J.B.Hederson, M.R.Tant, M.p.Dohety and E.F.Obrien, "Composites", Vol.18, No.3, July, PP.(205-214), (1987).

[21]. D.Hull, "An Introduction to composite Materials", Cambridge University press, 1st Edition, (1981).

[22]. W. E. Driver, "Plastics Chemistry and Technology", Litton Educational Publishing, Inc. Canada, (1979).

[23]. ASTM, "Annual Book of ASTM Standard", Section 15-General Products, chemical, specialties and products, Vol. 15.03, (1985)

[24]. G. Lubin, "Handbook of Fiber Glass and Advaced Plastics Copmsosites", Litton Education Company, Now YORK, (1969).

[25]. M.Grayson, "Encyclopedia of Composite Materials and Components", John Wiley and Sons, New York, (1983).

[26]. م. و. زيمانسكي ور.هـ. ريتمان، ترجمـة د.محسن سالم رضوان ود.عبد الرزاق عبـد الفتاح ، " الحرارة والديناميكيا الحراريـة "، دار مكجروهيل للنشر، مصر، (1982).

[27]. هناء علي مجيد "دراسة السلوك الميكانيكي والحراري لمادة متراكبـة مـن الصـوف الصخري ", رسـالة ماجسـتير, العلـوم التطبيقية, الجامعة التكنولوجية,(2005).

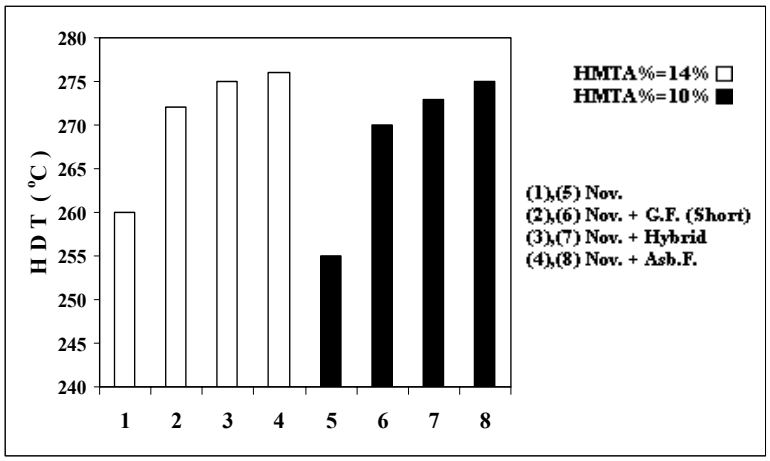
[28]. E.Pior Kowska and A. Galeski," Thermal Conductivity of Polymer", International Polymer Science And

*قسم العلوم التطبيقية/الجامعة التكنلوجيا

Technology", Vol.12, No.10 ,P.102 ,(1985).

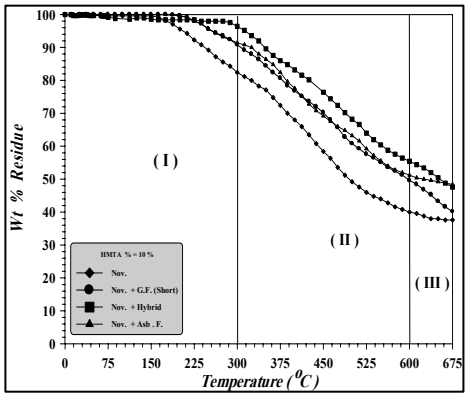
الجدول (1) قيم معدل التعرية لجميع النماذج المدروسة.

| نوع المادة | نسبة HMTA | Erosion rate (mm/sec) |
|---|---|---|
| Novolak | 14 % | 0.1488 |
| Novolak +GF(short) | 14 % | 0.1905 |
| Novolak +Hybrid | 14 % | 0.17 |
| Novolak+asbestos | 14 % | 0.069 |
| Novolak | 10 % | 0.18 |
| Novolak+GF(short) | 10 % | 0.2072 |
| Novolak+Hybrit | 10 % | 0.1744 |
| Novolak+asbestos | 10 % | 0.167 |



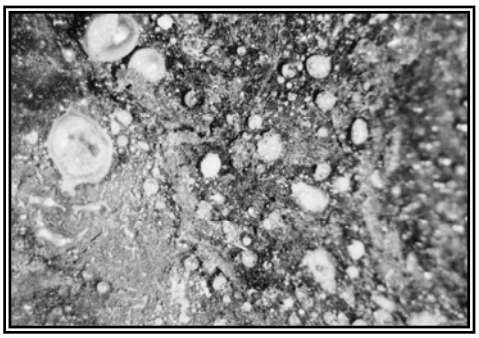

الشكل (2) تغير درجة حرارة التشويه (HDT) لنماذج النوفولاك و متراكباته.

*قسم العلوم التطبيقية/الجامعة التكنلوجيا

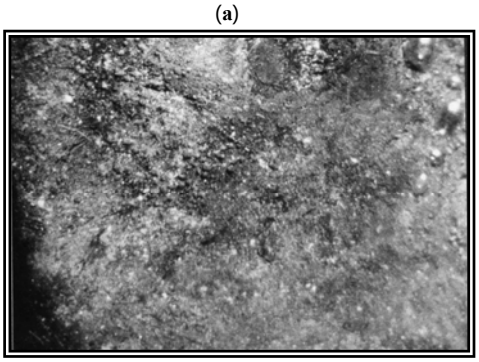



الشكل (4) منحنيات التحلل الحراري الوزني (TGA) لجميع النماذج
(قبل التدعيم بالألياف وبعده) وذات نسبة (% 10) وزنا من(HMTA).
(I) : تمثل مرحلة التفكك الحراري الأولى.

الشكل (5) طبيعة سطح المنطقة المتفحمة لنموذج ( Nov. ) ذو نسبة (14%) وزناً من (HMTA ) بعد تعرضها إلى لهب الشعلة ( الاوكسي – أستلينية ) عند درجة حرارة تقدر (°C 3000 ).

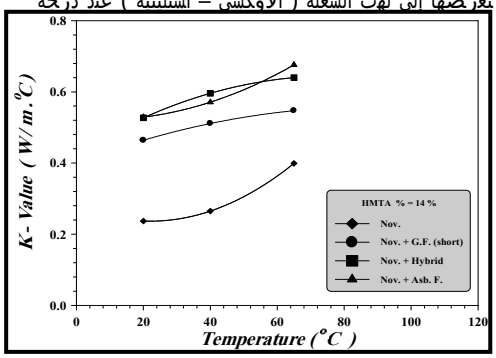


(a)

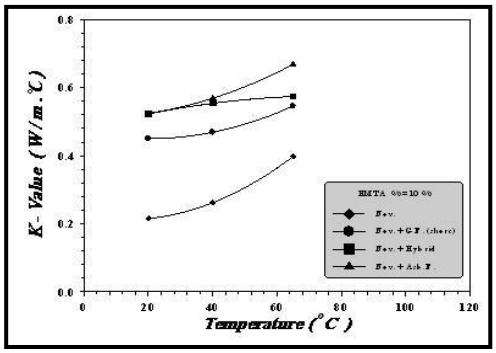


(b)

الشكل (6) طبيعة سطح المنطقة المتفحمة لنموذج ( Nov.+Hybrid ) ذو نسبة (14%) وزناً من(HMTA ) بعد تعرضها إلى لهب الشعلة ( الاوكسي – أستلينية ) عند درجة




الشكل (7) تغير قيم معامل التوصيل الحراري (K) مع درجة الحرارة لجميع النماذج.




الشكل (8) تغير قيم معامل التوصيل الحراري (K) مع درجة الحرارة لجميع النماذج.

*قسم العلوم التطبيقية/الجامعة التكنلوجيا