دراسة تأثير درجة الحرارة في بعض الخواص التركيبية والتوصيلية الحرارية لمسحوق بولي كلوريدالفاينيل النقي (PVC)

م.د. مي عبد الستار محمد نجيب علي سعد صالح

جامعة بغداد/ كلية التربية للعلوم الصرفة –ابن الهيثم/ قسم الفيزياء

الخلاصة:

تم في هذا البحث دراسة الخواص التركيبية والتي تضمنت حيود الاشعة السينية (XRD) ومسعريه الحراري التفاضلي (DSC) والتوصيلية الحرارية (Thermal Conductivity) لمسحوق بوليكلوريد فينيل النقي (Pure PVC) دالة لدرجة الحرارة، وقد استخدمت الدرجات الحرارية °C(٢٥–٤٠–٨٠–١٢٠–١٦٠–٢٠٠–٢٢٠). أظهرت نتائج الاختبار ان درجة التبلور (X_C) حيود الاشعة السينية تقل مع ارتفاع درجات الحرارة، ونتائج اختبار المسعر الحراري التفاضلي (DSC) تبين أن درجة التبلور (X_C) تقل بأرتفاع درجات الحرارة، وأخيرا فأن نتائج اختبار التوصيلية الحرارية تشير الى ان قيمها تقل بأرتفاع درجات الحرارة.

الكلمات المفتاحية:PVC ، المواد المتراكبة، حيود الاشعة السينية (XRD)، المسعر الحراري التفاضلي (DSC)، التوصيلية الحرارية (Thermal Conductivity).

Study the effect of temperature on some structural properties and thermal conductivity of pure polyvinyl chloride (PVC)powder

Dr. May A.S Mohammed Najeeb & Ali Saad Saleh
Dept.of physics/ College of Education For Pure Science (Ibn Al-Haitham)
University of Baghdad

Abstract: In this study, the structural properties X - ray diffraction (XRD) , Differential Scanning Calorimetry (DSC) and thermal conductivity of Pure PVC have been studied. Subjected to different temperature heating cycle. The results showed that the degree of crystallinity (X_C) X-ray diffraction decreased with high temperature. In DSC the enthalpy decrease with the

increase of temperature, and finally, the results of thermal conductivity test showed that the value less with high temperatures.
Keywords: PVC, composite material, X-ray diffraction (XRD), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermal Conductivity.

المقدمة (Introduction):

إن مادة الـ(PVC) هي عبارة عن مادة بيضاء اللون تمتلك خصائص إيجابية للغاية ومن هذه الخصائص ان ترابط الجزيئات فيها يكون بشكل خطي والتي تكون مرنة عند ارتفاع درجات الحرارة وتتصلب عند انخفاضها، حيث يمكن إعادة تليين هذه المواد بالحرارة مرات عديدة، وتسمى بالمواد البلاستيكية المتلينة بالحرارة (Thermoplastics)، ولقد تم تطويرها في البداية في عام ١٨٧٥، إلا أنها دخلت في الاستخدام الآدمي اعتبارًا منذ عام ١٩٣٠ من خلال استخدامها كمادة خام في الإنتاج الصناعي، يتم الحصول على مادة (PVC) من خلال تفاعل ٥٧ % من مادة الكلور و ٤٣% من مادة الاثلين، وبفضل هذه الخاصية فإن مادة (PVC) تمتلك مميزات هامة ومن هذه المميزات هي غير موصل كهربائيا، مقاومة عالية للتآكل، يمتاز بالانتشار المنخفض للرطوبة، يمتلك مرونة جيدة ضمن مدى من درجات الحرارة، مقاوم للماء والقواعد والاحماض والكحول والزيوت والمركبات الهيدروكربونية.[٢،١]

في سنة (٢٠١٢) أجري الباحث (Onyeaju) وآخرون مقارنةبالخصائص الحرارية (التوصيلية الحرارية) للألواح السقفية من مادة الأسبست (asbestos Material) وبولي فينيل كلوريد (PVC)،وأظهرت نتائج البحث أن التوصيلية الحرارية المحددة من بولي فينيل كلوريد والألواح سقف مادة الأسبست تقع ضمن مجموعة من المواد العازلة غير الموصلة للحرارة.[٣]

في عام (٢٠١٥) درست الباحثة وداد وآخرون التوصيلية الحرارية لشركتين تركيتين مختلفتين لإنتاج أبواب (PVC). أظهرت نتائج الاختبار ان شركة الفرات تتغلب على شركة النوفا في جميع الخواص التوصيلية الحرارية.[٤]

في العام (٢٠١٧) حضرت الباحثة بسمة وآخرون مواد متراكبة (PVC/Kaolinite) بطريقة اقحام الانصهار. تم وصف الخصائص التركيبية للمتراكب (PVC/Kaolinite) باستخدام تقنية المسح الحراري التفاضلي (DSC). بينت النتائج بأن درجة حرارة الانتقال الزجاجي(Tg) تميل الى الزحف

وبشكل كبير مع ارتفاع الحرارة بالنسبة الى المتراكب (PVC/Kaolinite) مقارنة مع بولي فينيل كلوريد النقي (Pure PVC). [٥]

يهدف البحث الى معرفة مدى تأثير درجة الحرارة على الخواص التركيبية (XRD،DSC) للبوليمر (PVC) النقي وكذلك دراسة تأثير التوصيلية الحرارية بالمعاملة الحرارية للبوليمر (PVC) النقي.

يمكن تعريف الاشعة السينية بأنها موجات كهرومغناطيسية ذات طول موجي محدد وتقع بين الاشعة فوق البنفسجية واشعه كاما وتتراوح أطوالها الموجية بين (0.1–10 A°) لذلك يفضل استخدامها في معظم تجارب الحيود البلوري. وان حيود الاشعة السينية (XRD) تعتمد على (الطول الموجي للأشعة المستخدمة والتركيب البلوري) أي ان الطول الموجي يجب ان يكون مساويا او مقاربا لثابت الشبيكة [٦].

تعتبر مسعرية المسح التفاضلي (DSC) من التقنيات التي تستخدم لقياس تدفق الحرارة داخل أو خارج المادة بوصفها دالة للزمن أو درجة الحرارة، حيث يمكن تحديد درجةالتبلورية للبوليمر بواسطة جهاز (DSC) وذلك عن طريق قياس الحرارة المرتبطة بانصهار البوليمر، هذه الحرارة تسجل كنسبة مئوية لدرجة التبلورية من نسبة حرارة انصهار العينة البوليميرية ذات نقاوة% ١٠٠من نفس المادة او النسب الأكثر شيوعا من البوليمرات معروفة التبلورية للحصول على النسب [٧].

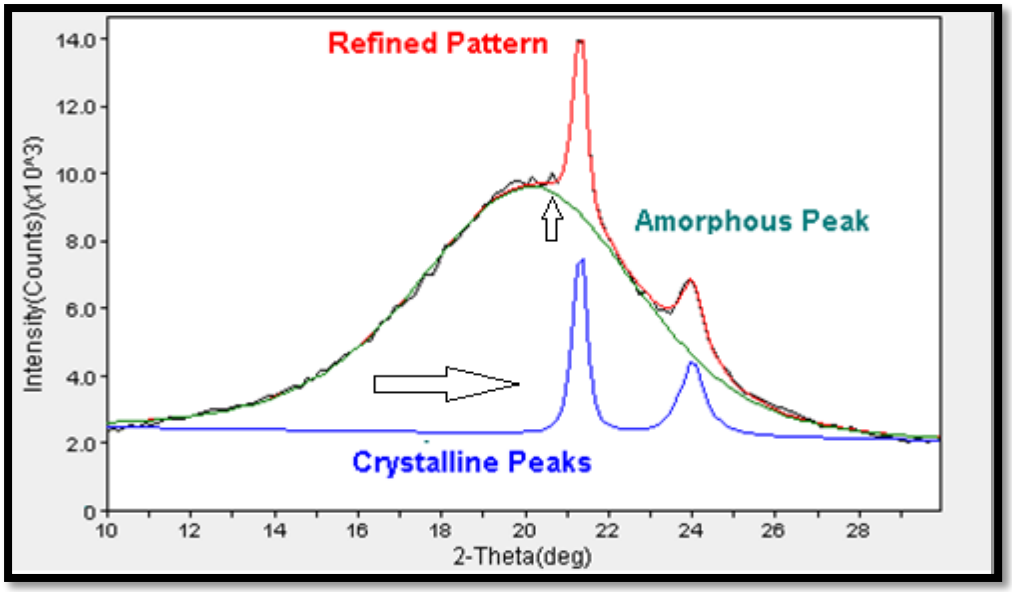
يمكن تعريف التوصيلية الحرارية بأنها كمية الحرارة المنتقلة خلال ثانية واحدة مقسومة على انحدار درجة الحرارة ووحداتها هي ($W.m^{-1}.k^{-1}$). التوصيلية الحرارية تختلف من مادة الى أخرى، فالمعادن موصله جيدة للحرارة مثال على ذلك النحاس يمتلك توصيلية حرارية بحدود (400 $W.m^{-1}.k^{-1}$)، أما المواد البوليميرية هي مواد رديئة التوصيل للحرارة ولها موصلية بحدود (0.3 $W.m^{-1}.k^{-1}$) او اقل من ذلك [٨].

الجزء العملي (Experimental part):

اخذت عينات من مسحوق بوليكلوريد فينيل النقي وعوملت حراريا في فرن غير مفرغ من الهواء إنكليزي المنشأ ذو عازل حراري تتم السيطرة على درجة حرارته بواسطة منظم الكتروني تتراوح درجات حرارته ما بين °C(1100–25) ويستخدم لعملية التجفيف والتسخين والتلبيد والكلسنة، حيث تم وضعت العينات في بوادق حرارية كلا على حدة لمدة ٤٠ دقيقة داخل الفرن وحسب الدرجات الحرارية المستخدمة في هذا البحث وهي:°C (220–200–160–120–80–40–25).

أجريت عملية مسح حيود الأشعة السينية (XRD) باستخدام جهاز (Shimadzu XRD-6000) مزودة بالإشعاع (CuKa) ذات طول موجي (λ=1.5418 Å)، وزاوية براك (θ) بين °C (5-70).

طريقة الزاوية العريضة (WAXD) في حيود الأشعة السينية هي من الطرق الأكثر شيوعا، والتي غالبا ماتستخدم لتحديدالبنية البلورية للأغشية البوليمرية العضوية وغير العضوية. تشير هذه التقنية على وجه التحديد إلى تحليل قمم براك المنكسرة ضمن زوايا واسعة (٢θ> 1o). حيث ان شدة الأشعة السينية المنتشرة من العينة بأكملها تمثل كامل المساحة الواقعة ضمن نمط الحيود. هناك منطقتان ذوات كثافة كلية، وهما البلورية وغير البلورية (عشوائية). كثافة الشعاع المحاد من المنطقة غير البلورية (Ia) هي المساحة المتبقية تحت المنحنى الواقع فوق الخلفية . اما شدة الشعاع المحاد من المنطقة البلورية (IC) هي المساحة الواقعة تحت القمم الحادة.[٩]



الشكل (1) المناطق البلورية وغير البلورية [٩].

لذا فان درجة التبلور(X_C) يتم حسابها من خلال العلاقة الآتية [٩]:

$$X_C\% = \left(\frac{I_c}{I_c+I_a}\right) \quad \text{.....(1)}$$

$$X_c\% = 1 + \frac{I_c}{I_a} \quad \text{..... (2)}$$

$$X_c\% = \left(1 + \frac{I_a}{I_c}\right)^{-1} * 100\% \ldots\ldots\ldots (3)$$

حيث أن:

Xc= درجة التبلورية، Ic= شدة المنطقة البلورية، Ia= شدة المنطقة غير المتبلورة.

كما أجريت عملية المسح التفاضلي (DSC) باستخدام جهاز (STA PT-1000 Linseis) ذات منشأ الماني، اعطى الباحث دول (Dole) تعبيرا لتحديد درجة التبلور من المادة البوليميرية وحسب العلاقة الاتية[٩]:

$$X_C\% = \frac{\Delta H}{\Delta H^\circ} * 100\% \quad \ldots\ldots\ldots(4)$$

حيث أن:

ΔH: مقدار انثالبي الانصهار لانموذج تحت الدراسة، ΔH°: مقدر أنثالبي الانصهار لنفس المادة لانموذج ذي بلورية تامة.

التوصيلية الحرارية للمواد العازلة تقاس بطريقة قرص لي (Lee Disk) والمصنع من قبل شركة (Griffen and George)، حيث تحضر عينات الاختبار حسب سمك وقطر ثابت لجميع العينات وبأستخدام المعادلة (٦،٥) يمكن حساب التوصيلية الحرارية (k) [١٠].

$$K\left[\frac{T_B - T_A}{ds}\right] = e\left[T_A + \frac{2}{r}\left[d_A + \frac{1}{4}ds\right]T_A + \frac{1}{2r}dsT_B\right] \ldots\ldots\ldots\ldots 5$$

$$IV = \pi r^2 e(T_A + T_C) + 2\pi re\left[d_A T_A + ds\left(\frac{T_A + T_B}{2}\right) + d_B T_B + d_C T_C\right]\ldots\ldots 6$$

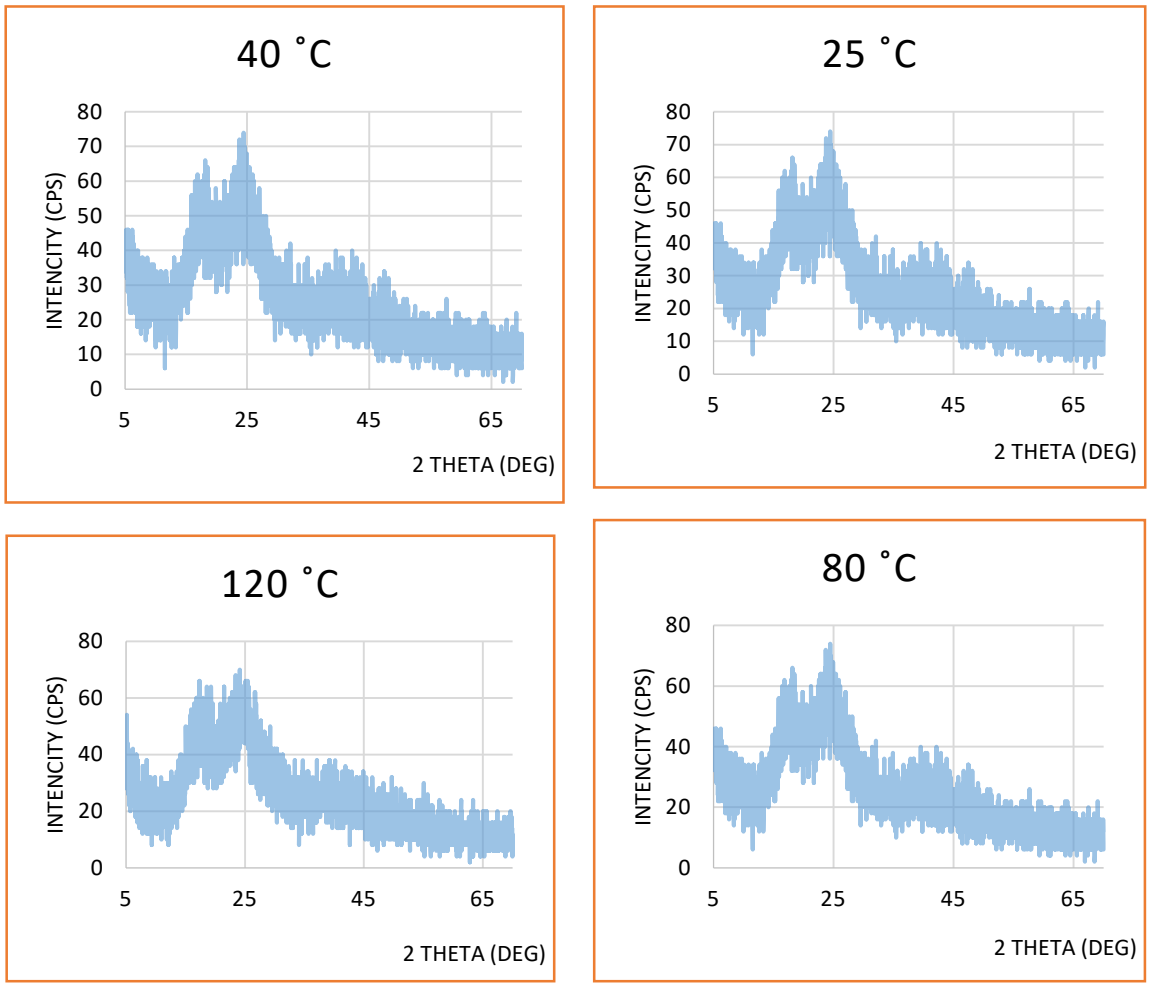
حيث ان:

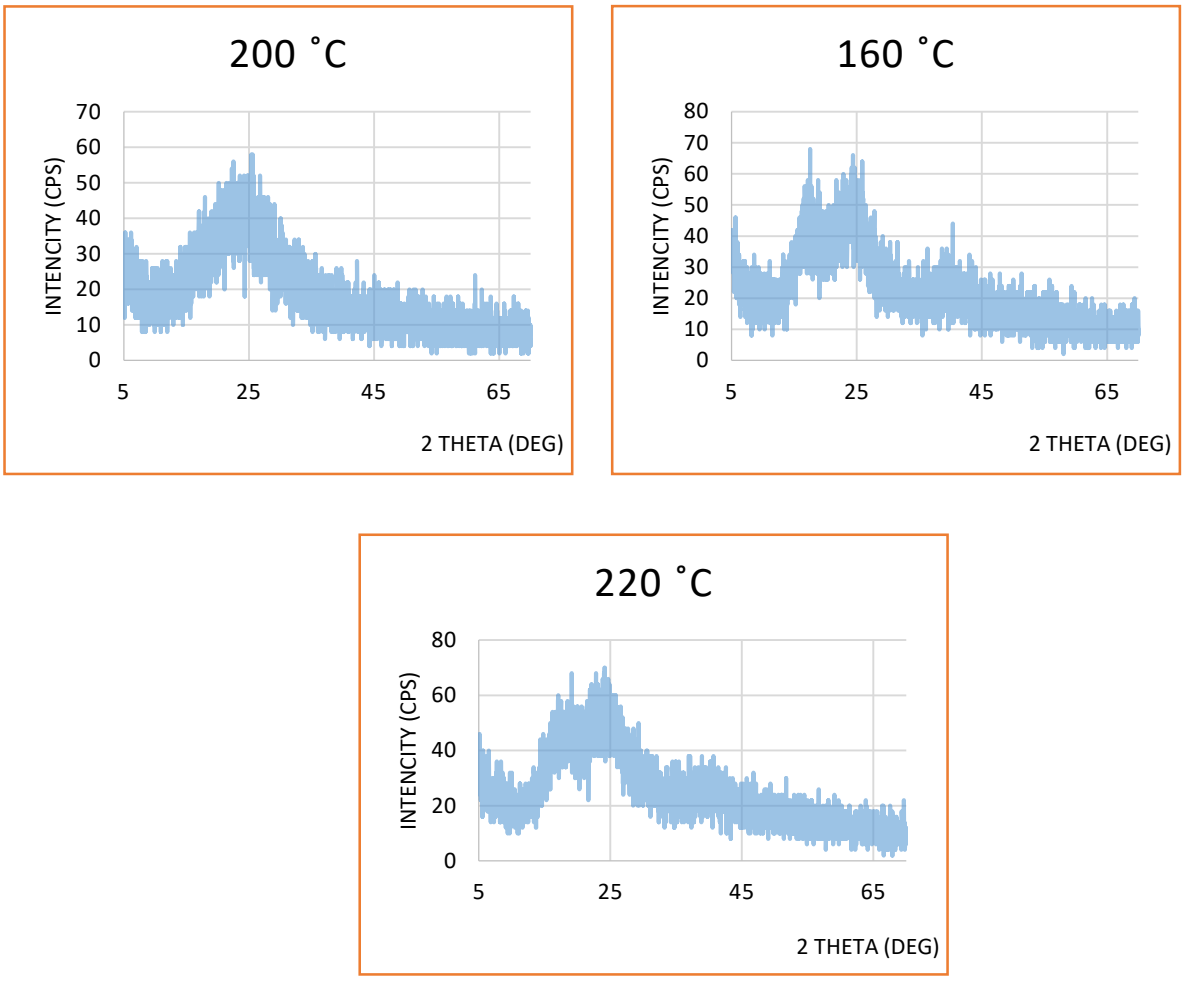
I: التيار المار في الملف المسخن (I=0.37 Amper)، V: فرق الجهد على طرفي ملف المسخن (V=6 Volt)، V: فرق الجهد على طرفي ملف المسخن (V=6 Volt)، V: فرق الجهد على طرفي ملف المسخن (V=6 Volt)، T_A , T_B , T_C: درجة حرارة الأقراص C, B, A على التوالي، ds: سمك القرص (mm).

المناقشة والاستنتاج:

❖ **حيود الاشعة السينية (XRD):**

يوضح الشكل (٢) حيود الاشعة السنية (X-Ray Diffraction) لمسحوق بوليكلوريد فينيل النقي، الواقع ضمن المدى الزاوي °(٧٠-٥) للعينات المعاملة وغير المعاملة حراريا بدرجات حرارية مختلفة بين °C (25-220).





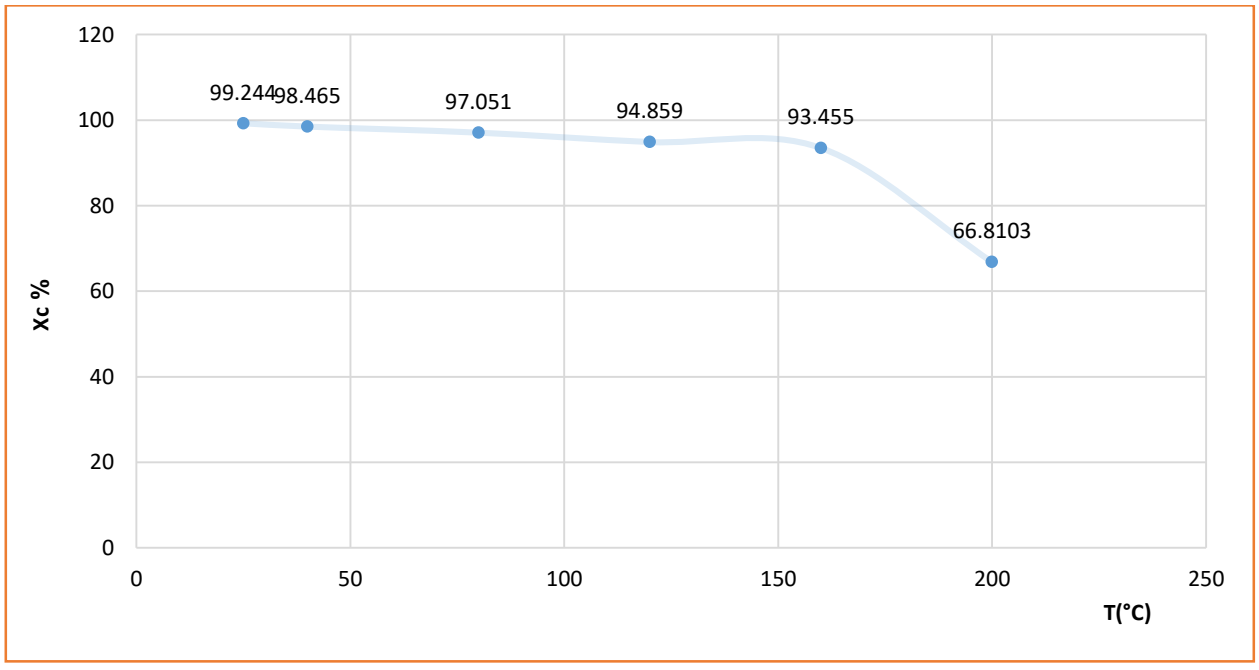
الشكل (٢) حيود الاشعة السينية (XRD) لمسحوق بوليكلوريد فينيل النقي وبدرجات حرارية مختلفة.

تم حساب درجة التبلورية (Degree of crystallinity) من قياسات الشدة لأطياف الحيود عند الدرجات الحرارية المختلفة للبوليمر المتراكب وباستخدام المعادلة (٣) حيث دونت نتائج درجة التبلورية (X_c) في الجدول (1). حيث يلاحظ ان الشدة تتناقص تدريجيا مع ارتفاع درجات الحرارة ويعود السبب في ذلك الى ان الجزيئات المسحوق النقي تكون حرة للانكماش اثناء المعاملة الحرارية وهذا يؤدي الى حرية الجزيئات في الحركة ضمن الشبيكة البلورية [١١].

الجدول (١) درجة التبلور (X_C) تقل بارتفاع درجات الحرارة

T(˚C)	Ia (cps)	Ic (cps)	X_C (%)
25	407	53458	99.244
40	651.2	41786	98.465
80	1374.5	44354	97.051
120	2596	49702	94.859
160	2633.4	37604	93.455
200	215.6	434	66.8103
220	210.6	343	61.9581

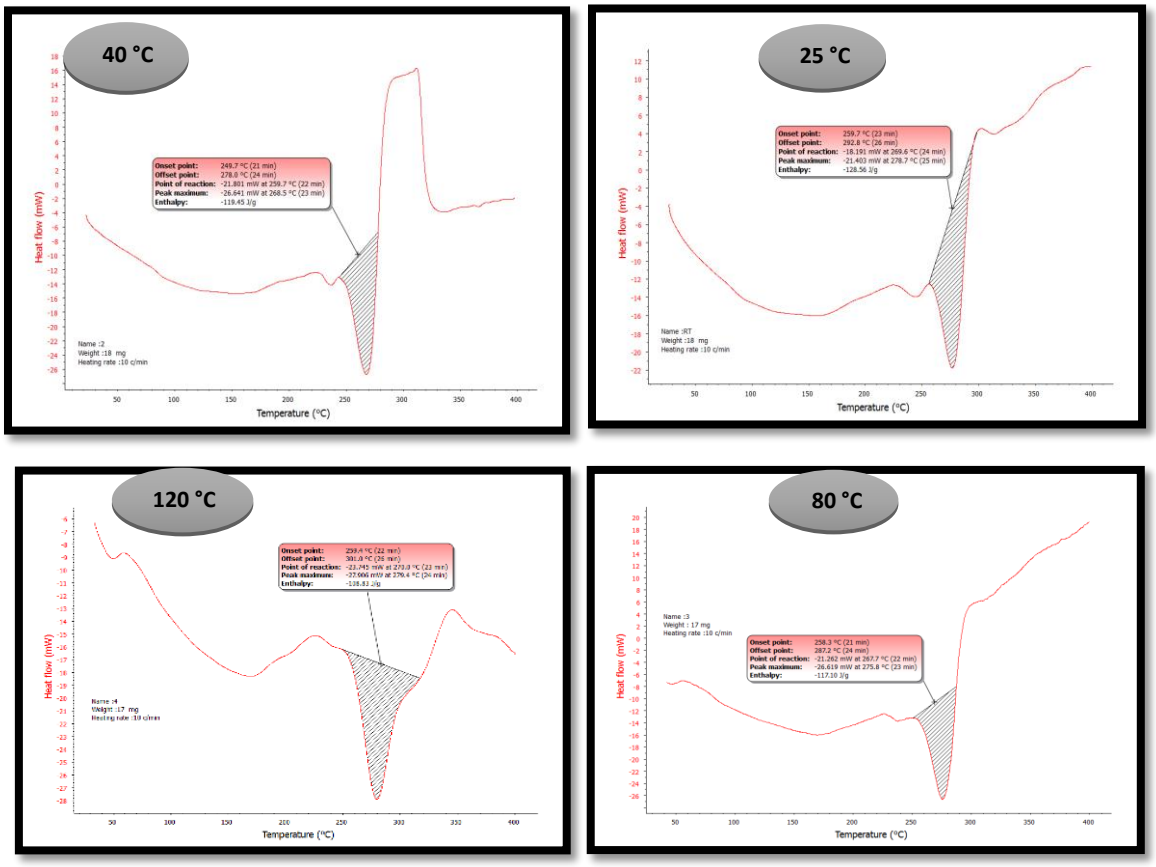
من خلال النتائج التي تم الحصول عليها نجد ان درجة التبلور (X_C) تقل تدريجيا بارتفاع درجات الحرارة كما هو موضح بالشكل (٣).

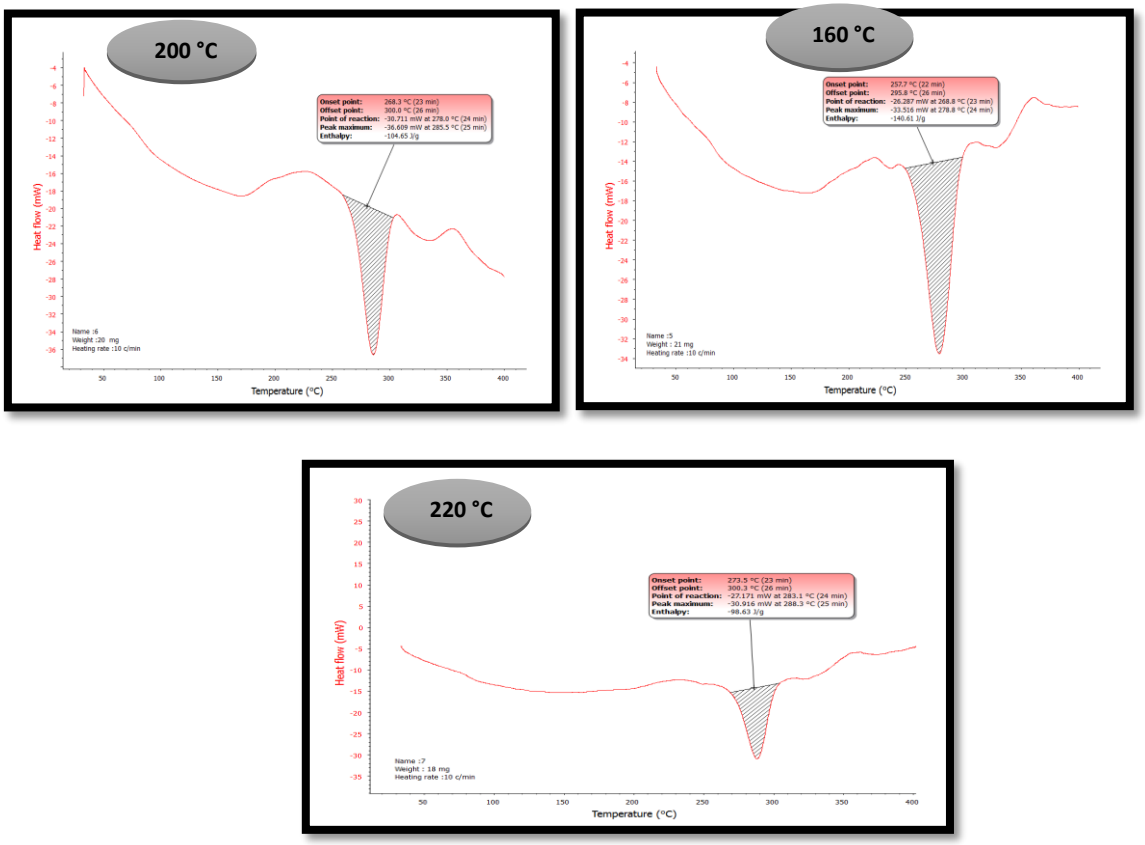


الشكل (3) علاقة درجة التبلور (X_C) مع درجات الحرارة للبوليمر النقي.

❖ **مسعرية المسح التفاضلي (DSC):**

يبين الشكل (٤) منحني المحتوى الحراري (Enthalpy) دالة لدرجة الحرارة لمسحوق بوليكلوريد فينيل النقي (Pure Powder of PVC Polymer) حيث يلاحظ تغير ميل المنحني عند درجة (81 °C) والمتمثلة بدرجة حرارة الانتقال الزجاجي (Tg) وكذلك وجود قمة ماصة للحرارة عند درجة (275 °C) المتمثلة بنقطة انصهار البوليمر النقي [١٢]. تم استخدام المعادلة (٤) لإيجاد درجة التبلورية (X_C) بعد الاخذ بنظر الاعتبار ان معدل التسخين (Heating Rate) هو (10 ˚c/min) وقيمة المحتوى الحراري (Enthalpy) هو (176 J/gm) للمادة البوليميرية ذات نقاوة% ١٠٠كما هو موضح بالجدول (2) [١٣].



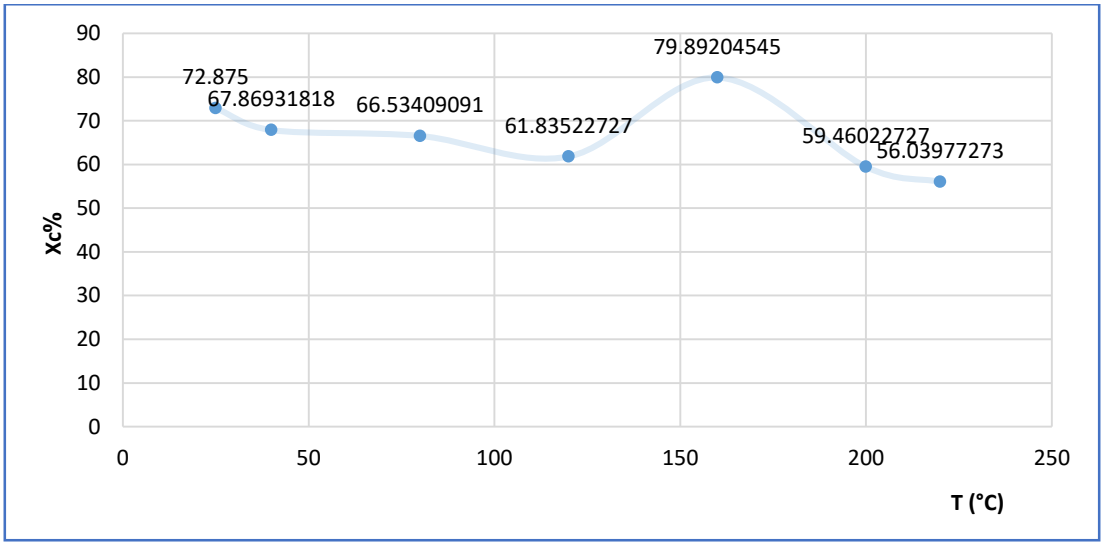


الشكل (٤) المحتوى الحراري (Enthalpy) دالة لدرجة الحرارة للبوليمر النقي (Pure PVC).

جدول (2) درجة التبلور (X_C) من مسعريه المسح التفاضلي للدرجات الحرارية المختلفة.

T (°C)	Δ H(J/g)	Δ H°(J/g)	X_C (%)
25	128.26	176	72.875
40	119.45	176	67.86932
80	117.1	176	66.53409
120	108.83	176	61.83523
160	140.61	176	79.89205
200	104.65	176	59.46023
220	98.63	176	56.03977

من خلال النتائج التي تم الحصول عليها نلاحظ ان درجة التبلور (X_C) تقل بارتفاع درجات الحرارة ويعود السبب الى طريقة او أسلوب تحضير العينات في تقنية (DSC) حيث يتطلب كبس العينات داخل الكفة وتغطيتها وبتماس جيد ذلك لضمان الانتقال الحراري بشكل منتظم، عادة ما تعطي تقنية المسح التفاضلي (DSC) نتائج لتعين درجة التبلورية اقل من بقية التقنيات الأخرى مثل تقنية حيود الاشعاع السيني (XRD) او الكثافة [١١]، كما هو موضح بالشكل (٥).



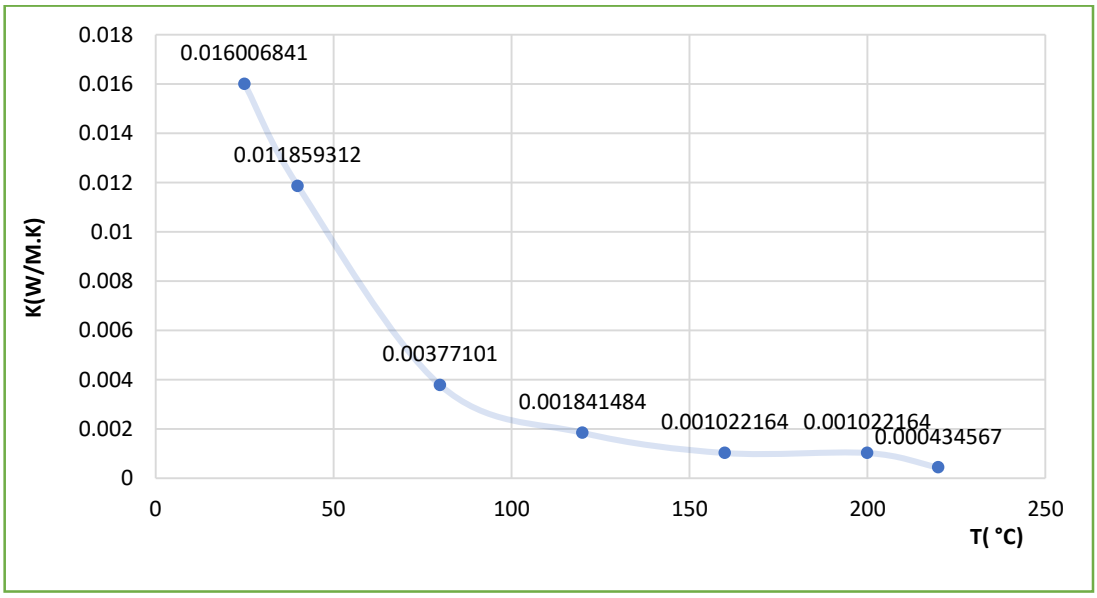
الشكل (٥) درجة التبلور تنخفض بارتفاع درجات الحرارة للمسحوق النقي (Pure PVC).

❖ **التوصيلية الحرارية (Thermal Conductivity):**

تحدث التوصيلية الحرارية في المواد العازلة الصلبة بواسطة الفونونات حيث تعد الناقل الوحيد للطاقة الحرارية فعند الدرجات الحرارية العالية تلعب الفونونات الدور الرئيسي في عملية التوصيلية الحرارية لجميع أنواع المواد الصلبة [١٤]. تم حساب التوصيلية الحرارية (Thermal Conductivity) ولجميع العينات باستخدام المعادلتين (٥)،(٦) ومن خلال النتائج التي تم الحصول عليها والمتمثلة بالجدول (3)، وجد أن التوصيلية الحرارية تقل بأرتفاع درجات الحرارة، ومن خلال الجدول (3) يمكن ملاحظة ان متوسط قيمة التوصيل الحراري لهذه العينات هو اقل من (0.45W/m.K) والتي تعكس مقاومة عالية من تلك المواد لنقل الحرارة، هذا يعني انها ستستخدم كعوازل حرارية، ان الانخفاض في التوصيلية الحرارية يرجع الى انخفاض سرعة الفونون وعدم امتلاكها الالكترونات الحرة كما هو موضح بالشكل (٦) [٤].

جدول (3) قيم التوصيلية الحرارية باختلاف درجات الحرارة.

T(˚C)	k (W/m.K)
25	٠,٠١٦٠٠٦٨٤
40	٠,٠١١٨٥٩٣١
80	٠,٠٠٣٧٧١٠١
120	٠,٠٠١٨٤١٤٨
160	٠,٠٠١٠٢٢١٦
200	٠,٠٠١٠٢٢١٦
220	٠,٠٠٠٤٣٤٥٧



الشكل (٦) انخفاض التوصيلية الحرارية للبوليمر النقي (Pure PVC) بارتفاع درجات الحرارة.

الاستنتاجات (Result):

- ارتفاع درجات الحرارة يؤدي الى تغير في المواقع البلورية للعينات.
- ان الدرجة التبلورية (degree of crystallinity) للمسحوق بوليكلوريد فينل النقي (Pure powder of PVC) الدالة لدرجة الحرارة والتي تم حسابه باستخدام طريقتي حيود الاشعاع السني (XRD) ومسعرية المسح التفاضلي (DSC)، تقل كلما ارتفعت درجات الحرارة.

- استنتج ان رفع درجة الحرارة تؤدي الى انخفاض التوصيلية الحرارية للمسحوق بولي كلوريد فينيل النقي (Pure powder of PVC).

المصادر:

1- Sohaib Sabah Ahmed,(2015), "**Study of the Thermal, Mechanical Properties and Lifetime of PVC Polymer**", M.Sc, University of Baghdad,College of Education For Pure Scince, Ibn- Al-Haitham,

٢- سوزان مسعود موسى،(٢٠٠٥)، " **دراسة الخصائص العزلية والبيزو كهربائية لمتراكبات بوليمر- سيراميك (PVC-PZT)**"، رسالة دكتوراه، جامعة بغداد، كلية التربية ابن الهيثم.

3- Michael Chukwudi Onyeaju1, Evelyn Osarolube1, Ephraim Okechukwu Chukwuocha1, Chinedu Ekuma Ekuma1 and Great Arusuedafe Jacob Omasheye, Materials Sciences and Applications,Vol. 3, No.1 PP: 240-244, (2012).

4- Widad Hamdi J., Mohammed Abdul-Nebi, Sohaib Sabah A., (2015),"**Comparison Study of the Mechanical, Thermal and Thermomechanical Properties of PVC Turkey Doors**", Journal of Basic Education, Vol (21). No (90), p 21-32.

5- Basma A. Abdul majeed and Dhilal amer sabar, **" Effect of Kaolinite on the Mechanical Properties, Thermal Properties, Flammability and Water Absorption Percentage of Poly (Vinyl Chloride) Composite**", Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering, Vol.18 No.2, PP: 27 – 39, (2017).

٦- كرار امين قدوري،(٢٠١٥)، " **تحضير (SnO_2) النانوي ودراسة تأثير التشويب على الخواص التركيبية والبصرية** "، رسالة ماجستير، جامعة بغداد، كلية التربية للعلوم الصرفة – ابن الهيثم.

٧- May A.S Mohammed, Rand B. Lutfi,(٢٠١٥), "**Structural properties between two types of PTFE subjected to heat treatment**", Journal Of College Of Education, No 5, p. 135-146

٨- مزهر علي صاحب، 2012، " **دراسة اختلاف تأثير درجة الحرارة على بعض الخصائص الميكانيكية والحرارية لمتراكب من بولي اثلين عالي الكثافة المدعم بألياف الزجاج"**، مجلة جامعة النهرين، المجلد ١٥، العدد٣: (١١-٢١)

9- Rand Basim Lutfi,"**Study The Effect Of Heat Treatment On The Structural And Mechanical Properties For Poly(Tetrofluoroethylene)**", M.Sc, University Of Baghdad, College Of Education For Pure Scince, Ibn-Al-Haitham,(2015).

١٠-Nahida J. Hammed, Hadeer W. Qasim,(2016), "**Study of weathering effect on the thermal conductivity of polyvinyl chloride before and after silicon carbide addition as packaging materials**", Iraqi Journal of Physics, Vol(14).No(29), p 82-89.

١١- مي عبدالستار محمد نجيب، (2005)، " **البحث في خلية الوحدة ودرجة التبلور بطرائق مختلفة للبوليمر PET وPBT وتأثيرها على منحنيات الاجهاد – الانفعال** "، رسالة دكتوراه، جامعة بغداد، كلية التربية ابن الهيثم.

١٢- Xie, Xiao-Lin, "**Rheological and mechanical properties of $PVC/CaCO_3$ nanocomposites prepared by in situ polymerization.**", (2004), Polymerr, Vol (45). (19).

١٣-T. Hatakeyama et al**. "Handbook of Thermal Analysis",**1999, England.

١٤- بلقيس محمد ضياء، إبراهيم رمضان عاكول، يونس خلف جبر،(٢٠١١)" **دراسة التوصيلية الحرارية لمواد بوليميرية متراكبة"**، مجلة كلية التربية، المجلد ٢٣، العدد ١ :(٢٧٤-٢٨٥).