

تأثير ثالث أوكسيد الأنثيمون على الموصلية الحرارية لمادة بوليميرية مقواة بألياف زجاجية

عبد الناصر صالح هادي
المعهد التقني - بابل
مدرس مساعد

الخلاصة .

يهدف هذا البحث إلى دراسة تأثير إضافة مادة معيقة للهب وهي ثالث أوكسيد الأنثيمون (Sb_2O_3) على الموصلية الحرارية لمادة متراكبة مكونة من راتنج الإيبوكسي كونبسترا (EP-10) المقوى بألياف الزجاج المقطعة نوع (E-Glass) ذات كثافة سطحية $(600g/cm^2)$. لقد تم إضافة ثالث أوكسيد الأنثيمون بنسب مختلفة (10%, 20%, 30%) إلى المادة المتراكبة النهائية وقياس مدى تأثير الموصلية الحرارية لهذه المادة عن طريق استخدام معادلة فورير لحساب التغير في قيمة معامل التوصيل الحراري (k) للمادة المتراكبة قبل وبعد إضافة المادة المعيقة للهب ، ومن خلال النتائج التي تم الحصول عليها تحسنت قيمة الموصلية الحرارية بعد إضافة الأوكسيد الثلاثي إليها حيث تغيرت من $(0.35 W/m.^{\circ}C)$ قبل إضافة ثالث أوكسيد الأنثيمون إلى $(0.4 W/m.^{\circ}C)$ بعد إضافة (30%) من الأوكسيد عند درجة حرارة $(50^{\circ}C)$ وهي أفضل قيمة للأوكسيد المضاف .

الكلمات الدالة : مادة معيقة للهب ، الموصلية الحرارية ، مادة متراكبة .

EFFECT OF ANTIMONY TRIOXIDE THERMAL CONDUCTIVITY FOR POLYMERIC MATERIAL REINFORCED BY GLASS FIBERS

Abulnasser S. Hadi
Tech Inst-Babylon
Assist Lecturer

Abstract .

This research aimed to study the effect of flame retardant material addition namely antimony trioxide (Sb_2O_3) on thermal conductivity of composite material consist of conbextra epoxy (EP-10) resin reinforced by chopped E-type glass fibers with density $(600g/cm^2)$.The effect of different percents of antimony trioxide (10%, 20%,30%) 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 after added trioxide where it change from $(0.35 W/m.^{\circ}C)$ before added antimony trioxide to $(0.4 W/m.^{\circ}C)$ after addition (30%) from oxide at temperature $(50^{\circ}C)$ which the best value from oxide additive .

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

المقدمة (Introduction)

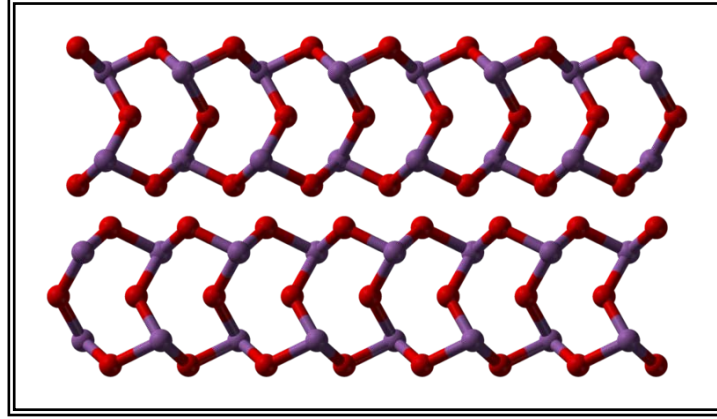
تُعرف المواد المعيقة للهب على إنها مواد كيميائية لها القدرة على تحمل اللهب المباشر حيث تعمل على منع نفاذه داخل المادة وكذلك منع إنتشاره وحتى إخماده بشكل كامل ، وتضاف إلى مواد ليس لها القدرة على مقاومة اللهب لتحسين خواصها الحرارية ، وتضاف المواد المعيقة للهب أثناء أو بعد تصنيع المواد المراد حمايتها من الإحتراق . إن تطور معيقات اللهب سمح بالإستعمال الآمن للمواد التي لها القابلية للإشتعال عن طريق خفض قابليتها للإشتعال وخفض معدل إحتراقها [Ali,2003]. تحتوي معظم معيقات اللهب على عناصر الفسفور والأنتيمون و الكلور و البروم و البورون والنتروجين ، ومن الأمثلة عليها هي أكاسيد الأنتيمون وخاصة ثالث أكسيد الأنتيمون والمواد التي تحتوي على عناصر الكلور و البروم التي تدعى بالمركبات الهالوجينية مركبات كل من الفسفور والبورون والنتروجين [Horacek,2000] .

يمتلك ثالث أكسيد الأنتيمون الصيغة الكيميائية (Sb_2O_3) أو (Sb_4O_6) ويكون ذا لون أبيض أو عديم اللون اعتماداً على تركيبه الداخلي ، حيث يكون التركيب المكعب عديم اللون، بينما يكون التركيب المعيني ذا لون أبيض. يكون ثالث أكسيد الأنتيمون المكعب مستقراً تحت درجة حرارة ($570^{\circ}C$) ، في حين إن ثالث أكسيد الأنتيمون المعيني يكون مستقراً فوق درجة حرارة ($570^{\circ}C$) [Jürgen,1998].

يُستخدم ثالث أكسيد الأنتيمون في كثير من الصناعات وأهم هذه الصناعات هو إستخدامه كمحفز لإعاقة اللهب في اللدائن والأنسجة ، والمطاط ، والألياف ، وإستعماله في المواد اللاصقة ، كذلك يستعمل في الأصباغ ، والدهان ، والمينا ، والمواد المانعة للتسرب ، وكمثبت لللدائن إضافة إلى إستعماله بشكل واسع كعامل ربط دقيق في الزجاج ويستعمل مع الطلاء المحتوي على أكسيد التيتانيوم (TiO_2) وصناعة السيراميك وكثير من الصناعات [Ali,2003]. الجدول رقم (1) يبين بعض خواص ثالث أكسيد الأنتيمون [Chemserve,2000] والشكل رقم (1) يبين التركيب الكيميائي لثالث أكسيد الأنتيمون (Sb_2O_3) .

الجدول رقم (1) : بعض خواص ثالث أكسيد الأنتيمون (Sb_2O_3) [Chemserve,2000]

Property	Melting Point($^{\circ}C$)	Boiling Point($^{\circ}C$)	Density(g/cm^3)
Value	656	1425	5.67



الشكل رقم (1) : التركيب الكيميائي لثالث أكسيد الأنثيمون (Sb_2O_3) [Chemserve,2000]

قام الباحث [Ali,2003] بدراسة الخواص الحرارية لثالث أكسيد الأنثيمون (Sb_2O_3) والتي شملت كل من الموصلية الحرارية والسعة الحرارية. لقد تم إضافة ثالث أكسيد الأنثيمون 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 الأوكسيد الثلاثي إليها. أما الباحثان [Mushtaq ,Saad 2008] فقد قاما بطلاء سطح مادة متراكبة معدنية ذات أساس AMC_s بثالث أكسيد الأنثيمون وحساب الموصلية الحرارية للمادة الناتجة . كذلك قام الباحث [Ali,2010] بدراسة تأثير إضافة مادة معيقة للهب وهي رابع أكسيد الأنثيمون على الموصلية الحرارية لمادة متراكبة مكونة من راتنج الإلردايت المقوى بألياف الزجاج بشكل ظفائر محاكاة ثنائية الإتجاه ($0^\circ - 90^\circ$) 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 .

المواد المتراكبة (Composite Materials)

تتكون المادة المتراكبة من دمج مادتين أو أكثر تختلف في خواصها الميكانيكية والفيزيائية وتشمل الخلائط (Blends) والبلاستيك المقوى (Reinforced Plastic). إن عملية الدمج هذه تؤدي إلى الحصول على مادة جديدة ذات خواص هندسية وفيزيائية تختلف عن خواص المواد الداخلة في تركيبها . يوجد في الطبيعة الكثير من الأمثلة على المواد المتراكبة ومنها ألياف السليلوز مع مادة الخشب. أما في الصناعة فلإن تقوية الراتنجات بالألياف الصناعية هي الأكثر إنتشاراً [Mallick,2007]. و لتصنيع مادة متراكبة يجب توفر مادتين هما :

١ المادة الأساس (Matrix Material)

تكون مواد الأساس أما مواد معدنية أو قد تكون مواد سيراميكية أو تكون المادة الأساس مواد بوليميرية وهي الأكثر إستعمالاً وانتشاراً لما تتميز به من خواص ميكانيكية وحرارية جيدة ، ومن الأمثلة على المواد البوليميرية راتنج البولي أستر والفينول والإيبوكسي وغيرها [Liyong,2002]. ينتمي راتنج الإيبوكسي إلى مجموعة الراتنجات المتصلبة بالحرارة حيث تتميز هذه الراتنجات بعدم إمكانية إعادة تشكيلها بالحرارة بعد تحولها إلى مادة صلبة نتيجة لتكون سلاسل بوليميرية طويلة متشابكة مع بعضها وهو ما يسمى بالربط التشابكي [Michel,2007]. يتميز راتنج الإيبوكسي بالصلادة والمقاومة الكيميائية العاليتين نسبياً إضافة إلى ذلك يمتلك هذا الراتنج قابلية إلتصاق نوعي عالي بسبب التركيب الكيميائي لهذا الراتنج والمتمثل في مجموعة الإيثرات والهيدروكسيل والمجاميع القطبية التي تعطي متانة وإلتصاق عالية وتكسب المادة صلادة وقوة ، لذلك يستعمل في التطبيقات التي تتطلب إداءً وظيفياً عالياً [Mallick,2007].

2- مادة التقوية (Reinforcing Material)

يجب توفر ميزتين أساسيتين في هكذا مواد وهي المقاومة العالية والمط طية المنخفضة حتى تستطيع تقوية المواد الأساس . 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 ، 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 محاكة أو بشكل ألياف مقطعة أو بشكل نسيج زجاجي ، أو على شكل خيوط وأشربة [Freedonia,2007].

الجانب العملي (Experimental Part)

1- المواد المستخدمة في البحث .

تم في هذا البحث إستخدام المواد التالية :

1- ثالث أوكسيد أنتيمون (Antimony Trioxide) .

تم إضافة ثالث أوكسيد أنتيمون كحشوة إلى المادة المتراكبة بنسب وزنية مقدارها (10% , 20% , 30%) . ثالث أوكسيد أنتيمون مجهز من قبل شركة (BDH Chemical Ltd Pool England) وبحجم حُببيي مقداره (10μ) وبنقاوة (99.5%) حيث تم إجراء الفحص الكيميائي عليه في كلية العلوم /جامعة بغداد بواسطة (X-Ray Fluorescent).

2- راتنج الإيبوكسي كونبسترا (EP-10) .

تم استخدام المصلد (Metaphenylene Diamic) الذي يضاف إلى الراتنج بنسبة [3:1] ويحدث التفاعل معهما في درجة حرارة الغرفة . هذا الراتنج مجهز من قبل شركة (BASF Aktiengesellschaft) .

3- ألياف الزجاج (Glass Fibers) .

في هذه البحث تم استخدام حصيرة من ألياف الزجاج المقطعة نوع (E-Glass) كمادة تقوية وبكثافة سطحية (600g/cm^2) . الجدول رقم (2) يوضح مكونات هذا النوع من الألياف . هذه الألياف مجهزة من شركة (Hyfil Ltd .,UK) .

الجدول رقم(2) : مكونات ألياف الزجاج ونسبها المئوية

Compound	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O & K ₂ O	MgO	CaO ₂	TiO ₂	FeO
Content (%)	0.1	52-56	12-16	5-10	0-2	0-5	16-25	0-1.5	0-0.8

2- تحضير المادة المتراكبة .

تتكون المادة المتراكبة المصنعة من (40%) نسبة وزنية من راتنج الإيبوكسي كونبسترا (EP-10) و(60%) نسبة وزنية من ألياف الزجاج المقطعة وهي النسبة القياسية للحصول على أعلى نسبة تبلل (Wettability) بين الألياف والراتنج . تم تهيئة قطع دائرية من الألياف الزجاجية وبقطر (25mm) ، أما راتنج الإيبوكسي كونبسترا (EP-10) فقد تم خلطه بالمادة المصلدة (Metaphenylene Diamic) وهو مادة سائلة تضاف بنسبة (3:1) إلى الراتنج ويخلط جيداً بعدها يُضاف إلى الخليط نسب وزنية مختلفة من ثالث أوكسيد الأنتيمون (10% ، 20% ، 30%) من وزن المادة المتراكبة ، وتخلط هذه المواد جيداً .

3- تحضير عينات اختبار الموصلية الحرارية .

تكون هذه العينات بقطر (25mm) وسمك (3mm) وهي تحضر كالاتي : يتم وضع كمية من راتنج الإيبوكسي كونبسترا (EP-10) المخلوط بالمادة المصلدة وثالث أوكسيد الأنتيمون على سطح القالب الداخلي ثم توضع عليها طبقة من ألياف الزجاج المقطعة وتكرر هذه العملية لحين الوصول إلى السمك المطلوب بعدها نكبس هذه النماذج وتتوك لتتصلب لمدة 24 ساعة ، بعدها يتم إخراجها من القالب وتوضع في فرن درجة حرارته (75°C) لمدة ساعتين لإكمال التصلب بشكل نهائي . تتكون المادة المتراكبة من عشرة طبقات من الألياف وهي موحدة لجميع النماذج .

4- قياس الموصلية الحرارية .

يستخدم قانون فورير (Fourier Law) لحساب معامل الموصلية الحرارية (k) وينص هذا القانون على :

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

حيث :

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

k = معامل الموصلية الحرارية ويقاس بوحدة (W/m.°C)

A = مساحة مقطع إنسياب الحرارة وتقاس بوحدة (m²)

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

الشكل رقم (2) يوضح جهاز قياس الموصلية الحرارية (Heat Conduction Unit) والمصنع من قبل شركة (P.A.Hilton Ltd England).



الشكل رقم (2) : جهاز قياس الموصلية الحرارية

النتائج والمناقشة (Results and Discussion)

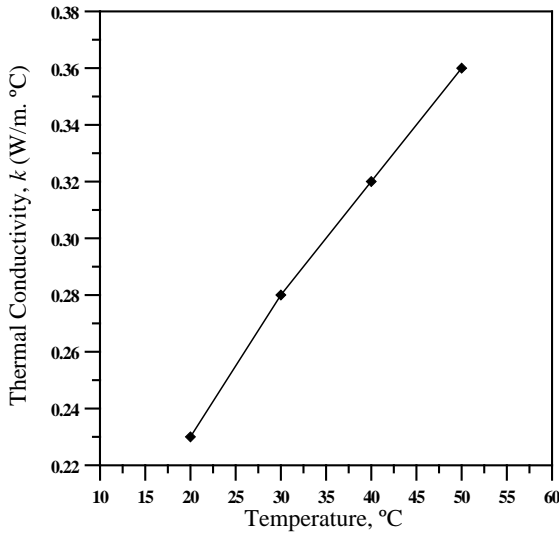
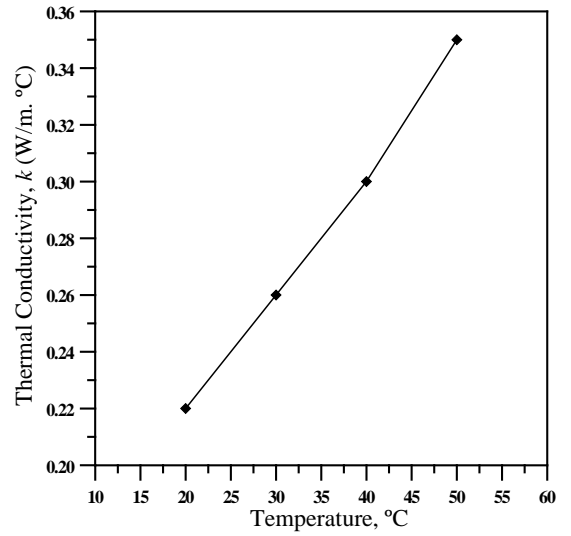
من خلال النتائج التي حصلنا عليها والمبينة في المنحنيات التي تمثل علاقة الموصلية الحرارية بدرجة الحرارة نلاحظ في جميع هذه المخططات زيادة الموصلية الحرارية للمادة المتراكبة المكونة راتنج الإيبوكسي كونبسترا (EP-10) المقوى بألياف الزجاج المقطعة والمضاف إليها ثالث أوكسيد الأنثيمون بزيادة درجة الحرارة المطلقة ويعود السبب في ذلك إلى كون ثالث أوكسيد الأنثيمون من المواد المعيقة للهب التي تستخدم في التطبيقات التي تتعرض لدرجات الحرارة العالية وليس من المواد العازلة [Jürgen,1998].

الشكل رقم (3) والذي يمثل العلاقة بين معامل الموصلية الحرارية (k) ودرجة حرارة الإختبار للمادة المتراكبة المكونة من راتنج الإيبوكسي كونبكسترا (EP-10) المقوى بألياف الزجاج المقطعة نلاحظ بأن الموصلية الحرارية لهذه المادة المتراكبة تبدأ بالارتفاع مع زيادة درجة الحرارة المسلطة من قبل جهاز الموصلية الحرارية وبشكل بطيء وتدرجي ويرجع السبب في ذلك إلى أن ألياف الزجاج تعمل على زيادة التوصيل الحراري للمادة المتراكبة بسبب قابلية الألياف على التوصيل الحراري مقارنة مع المادة الأساس .

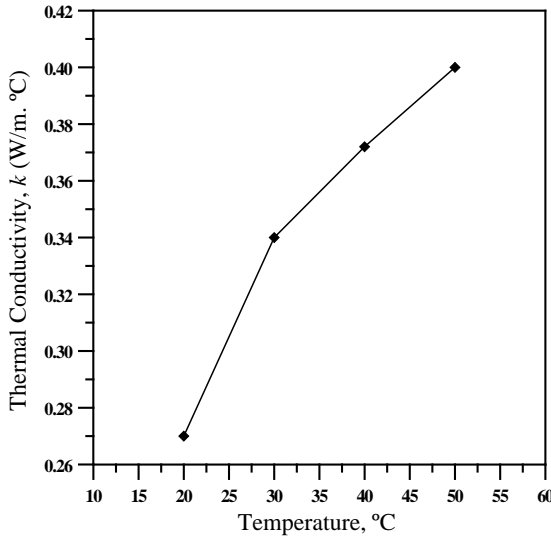
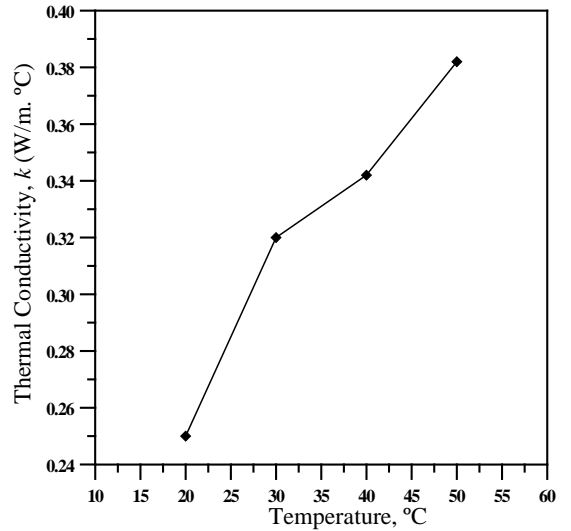
الشكل رقم (4) يمثل الموصلية الحرارية للمادة المتراكبة مضافاً إليها (10%) من ثالث أكسيد الأنتيمون حيث تبدأ الموصلية الحرارية للمادة بالزيادة بإضافة ثالث أكسيد الأنتيمون إلى المادة المتراكبة والذي يعتبر من المواد المعيقة للهب ويرجع السبب في هذا السلوك إلى كون ثالث أكسيد الأنتيمون من المواد المعيقة للهب والعازلة في درجات الحرارة العالية ولكنه في درجات الحرارة الواطئة يعمل على توصيل الحرارة مثل سلوك أغلب العوازل الحرارة في هذه الدرجات الواطئة ، إضافة إلى وجود ألياف التقوية التي تعمل سوية مع ثالث أكسيد الأنتيمون على رفع قيمة معامل التوصيل الحراري للمادة المتراكبة [Eun-Sung,2008].

وبزيادة نسبة ثالث أكسيد الأنتيمون المضافة إلى (20%) يزداد التوصيل الحراري مع ارتفاع درجة الحرارة ولنفس السبب السابق حيث تزداد نسبة ذرات ثالث أكسيد الأنتيمون المهتزة والتي تعمل على نقل الحرارة بشكل أكبر داخل المادة المتراكبة إلى جانب ألياف الزجاج وهذا واضح في **الشكل رقم (5)** [Ali,2003].

إن معدل التوصيل الحراري في راتنج الإيبوكسي كونبكسترا (EP-10) المقوى بألياف الزجاج يزداد وبشكل كبير عند زيادة نسبة الأوكسيد المضافة إلى (30%) وكما في **الشكل رقم (6)** والسبب يرجع إلى كون ثالث أكسيد الأنتيمون هو مادة موصلة في درجات الحرارة المنخفضة على الرغم من كونه مادة عازلة في درجات الحرارة العالية [Bogomolov,2003].

الشكل رقم (4) : المادة المتراكبة + 10 % Sb₂O₃

الشكل رقم (3) : الموصلية الحرارية للمادة المتراكبة

الشكل رقم (6) : المادة المتراكبة + 30 % Sb₂O₃الشكل رقم (5) : المادة المتراكبة + 20 % Sb₂O₃

الإستنتاجات (Conclusions)

- 1- إرتفاع قيمة التوصيل الحراري للمادة المتراكبة بإضافة ثالث أوكسيد الأنتيمون إليها حيث تغيرت من (0.35 W/m.°C) قبل إضافة ثالث أوكسيد الأنتيمون إلى (0.4 W/m.°C) بعد إضافة (30%) من الأوكسيد عند درجة حرارة (50 °C).
- 2- تزداد الموصلية الحرارية بزيادة نسبة الأوكسيد المضافة .

المصادر (References)

- 1- Ali Ibrahim Moslem “ Study Using of Antimony Trioxide Material as a Flame Retardant Material ”, MSC Thesis , Engineering College , Babylon University , Iraq,2003.

- 2- Horacek ,Heinrich and pieh ,Stefan “ The Importance of Intumescent Systems for Fire protection of plastic Materials ”, polymer International ,49,2000.
- 3- Jürgen H. Troitzsch “ overview of Flame Retardants ” , Chimica Oggi/chemistry Today , Volume 16, January/February, 1998.
- 4- Chemserve Company Limited “ Antimony Trioxide ” , 2000. (www.chemserve.com).
- 5- 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 .
- 6- 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 .
- 7- Mallick P.K. “[Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design](#)” , 3rd Edition , CRC Press , 2007.
- 8- Liyong Tong , Adrian P.Mouritz , Michael K.Bannister “ 3D Fiber Reinforced Polymer Composites ”, Elsevier Science Ltd , 1st Edition, 2002.
- 9- Michel Biron “ [Thermoplastics and Thermoplastic Composites](#) ” , 1st Edition , Elsevier, 2007.
- 10- Freedonia “[Glass Fibers](#)”, US Industry Forecasts to 2011 and 2016, 2007.
- 11- Eun-Sung Lee, Sang-Mock Lee, Daniel J.Shanefield, W.Roger Cannon “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, 2008 .
- 12- Bogomolov V. and Kartenko N. “Thermal Conductivity of the Opal- Epoxy Resin Nanocomposite ” Physics of the Solid State , Vol 45,No 5,PP.957-960, 2003.