دراسة التغيير الزمني لثابت العزل للمواد البوليمرية خلال عملية تفاعل جزيئات المادة البوليمرية مع جزيئات المصلب

حازم صالح احمد

قسم الفيزياء / كلية العلوم

جامعة الموصل

الاستلام	القبول
2013 / 02 / 17	2013 / 04 / 14

Abstract

A computer sound card based data acquisition system is built and used to study the small variations in the static dielectric constant of resin-hardener type epoxy during the process of polymerization per to solidification. The system involves self correction of any effects related to spurious fluctuations related to mains voltage changes. Results using several mixing ratios of resin and hardener indicate some structures in the dielectric constant- time relation. Such structures can not be explained by simple exponential behavior associated with direct one step reaction. A simple two steps reaction model is suggested .The model results in better fits of the experimental data**.**

الملخص

تم بناء واستخدام منظومة اكتساب بيانات حاسوبية لدراسة التغيرات الصغيرة التي تحصل على قيمة ثابت العزل الستاتيكي الخلائط اللواصق البوليمرية الصناعية، والمصلب اثناء عملية البلمرة قبل حدوث التصلب النهائي. تتضمن المنظومة نظام التصحيح الذاتي لاي تاثيرات خارجية تتعلق بالتغيرات التي قد تحدث عن تغير فولتية التيار الكهربائي الرئيسي. اظهرت النتائج الخاصة بدراسة عدة نسب خلط مع العامل المصلب وجود تراكيب في علاقة ثابت العزل مع الزمن ولا يمكن تفسير هذا التراكيب على اساس تصرف اسي بسيط كما هو متوقع في حالة كون التفاعل هو ذات مرحلة مباشرة واحدة. تم اقتراح نموذج رياضي يعتمد على افتراض وجود مرحلتين للتفاعل. اظهر هذا النموذج توافق جيد مع النتائج العملية....

المقدمة: Introduction

تعتبر الايبوكسيات جزء من الحياة اليومية في الوقت الحاضر. واستعمالاتها تغطي طيف واسع من التطبيقات العملية بدءا من اللواصق البسيطة والمواد الرغوية and [M.Hunter(1999) [L.Domeier. الى المواد الطائرة الخفية (الشبح)، [A.A.Barbour and S.D.Crutchfield(2002)] [B.Chambers(1997)]. وبالرغم من ان التفاعلات الكيميائية المتضمنة في عملية تكون مادة صلبة من مادتين سائلتين او اكثر (الصمغ، الراتبخ، المقسي hardener) أصبحت هذه التفاعلات مواضيع ذات اهتمام في الكيمياء فان الفيزياويين والمهندسين قد ساهمو في دراسة الخواص الفيزيائية لهذه المواد. ومن وجهة النظر الفيزيائية فقد اصبحت دراسة الخواص الكهربائية للايبوكسيات موضوعا كبير الاهمية. ومن هذه الخواص حضيت اثنتان بالاهتمام الاكثر وهي التوصيلية الكهربائية وثابت العزل [G.Gallone,et.al (2001)]. علاقة هاتين الخاصيتين الفيزيائيتين مع نوع وكمية المواد المضافة، التردد، درجة الحرارة، تغيرات الضغط وتاثيرات التشعيع اصبحت موضوعا للعديد من الدراسات و البحوث التجريبية في السنوات الاخيرة-[S.Corezzi and P.A.Rolla(1999)] [M.paluch(2000)]-[A.M.P.Hussaina and A.Kunar (2006)]

انطلاقا من الامكانية الكامنة لاستخدام تقنيات العزل لمراقبة عملية تبلور الصمغ (الراتبغ) فقد تم جمع كم كبير من المعلومات. ومع هذا فان التفاصيل الدقيقة للالية الفيزيائية الكامنة وراء ظاهرة عملية الترابط التقاطعي لم يتم توضيحها لحد الان.

وقد تم افتراض نوعين من الاليات لوصف عملية الاسترخاء [L.Xiangcheng and D.D.L.Chung(2001)]-[S.Andjeli and J.Mijovi (1998)]. الاولى هي ان بلمرة الايبوكسي تتطور في نظام حركي بسيط حيث تتبع سرعة التفاعل معادلة من النوع الاسي في البداية الا انه مع مضي بعض الوقت تزداد اللزوجة ويدخل التفاعل في النظام السيطرة عليه بالانتشار. الالية الثانية تفترض تكون واحد او اكثر من المركبات الوسطية قبل تكون البوليمر النهائي. ولذا فانه عند اية لحظة زمنية ستكون هنالك ثالثة انواع من الجزيئات الكيميائية من النظام وهي:

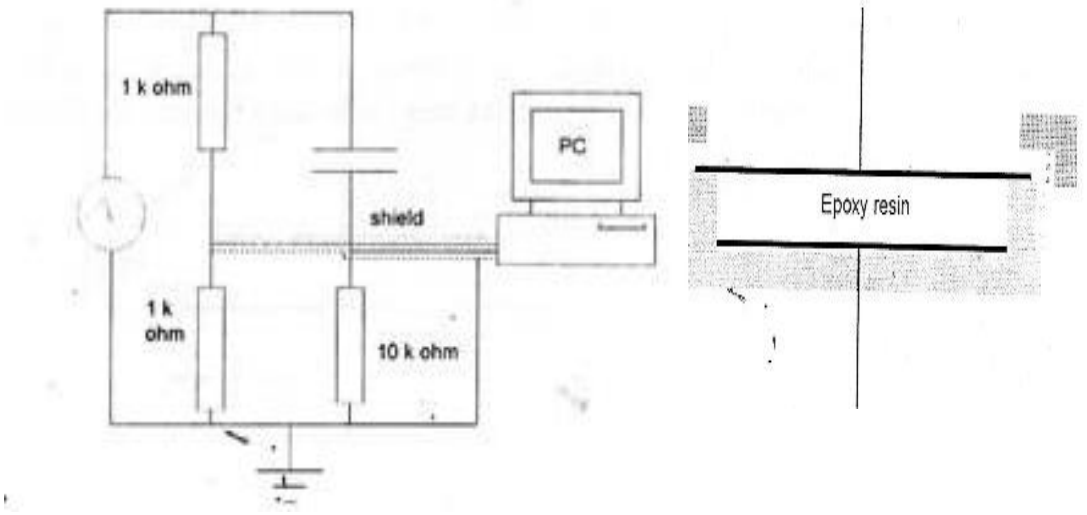
1- الجزيئات التي لم تتفاعل بعد.
2- الجزيئات الوسطية المؤقتة (قصيرة العمر).
3- الجزيئات المتقاطعة المتبلمرة كليا (نواتج نهائية).

ويمكن ان تختلف هذه الانواع الثلاثة من الجزيئات في خواص التبلمر لها. وعلى هذا الاساس فان قيمة ثابت العزل الكلي ستكون معتمدة على الزمن خلال عملية الترابط وترتبط بالتركيز النسبي لكل نوع من الجزيئات الموجودة. هذا الكلام يكون صحيحا بالاخص في الحالات التي تختلف فيها خواص ثنائي القطب لهذه الانواع الثلاثة عن بعضها البعض. في

البحث الحالي تمت دراسة الاعتماد الزمني لثابت العزل الستاتيكي خلال عملية التبلمر تجريبيا. وبالإضافة الى ذلك فانه وكمحاولة لاستنتاج الية البلمرة (التبلمر) تم بناء نموذجين تجريبيين اعتمادا على نوعي العمليات المذكورة انفا وتحت موائمتها (fitted) مع البيانات.

الجانب العملي: (Experimental setup)

يبين الشكل (1) المنظومة التجريبية المستخدمة في الدراسة. يتم تسليط الاشارة الجيبية المتولدة من المذبذب ذو التردد ($3KH_Z$) على متسعة وعاء البوليمر المربوط على التوالي مع مقاومة دقيقة ($10K\Omega$). يتناسب انحدار الفولتية عبر المقاومة مع التيار المار من خلال الدائرة. وهذه الفولتية مسلطة مباشرة على قناة الدخل الاولى لكارت الصوت للحاسوب (الكومبيوتر). وباستخدام لغة Matlab في الحاسوب في كتابة برنامج لاستحصال البيانات. باستخدام كارت الصوت بالماثلاب مبينة في [A.A.Azooz (2006)]. وقد تم اعداد البرنامج بحيث يحصل على (40,000) نقطة بيانات في الثانية الواحدة. وهي عبارة عن قياس مباشر للفولتية عبر المقاومة يتم تحويلها مباشرة الى قيم التيار المناظر بواسطة البرنامج وبالإضافة الى ذلك يقوم البرنامج من هذا العدد الهائل لقيم التيار في حساب متوسط قيمة ثابت العزل في الثانية الواحدة، وقسمته على قيمة ثابت العزل المقاسة مسبقا لوعاء القياس الفارغ ومن ثم رسم نقطة جديدة كل ثانية. وهذا يتيح التعقب الدقيق للتغيرات في ثابت العزل. ولكل تجربة يمكن ان يعمل البرنامج لأكثر من ثلاث ساعات.



شكل (1): مخطط الدائرة الأساسي

إن المشكلة المهمة التي تتطلب المزيد من الاهتمام هي استقرارية الفولتية لمولد الموجة. بالرغم من ان الاستقرارية لمولد الموجة والمعطاة من قبل المصنع هي تقريبا (1%) فإنها لمثل

هذه القياسات، لا تعتبر مناسبة. وان قياسا اضافيا لتحسين دقة القياسات يكون ممكنا من خلال الاستفادة من قناة الستريو الثانية لكارت الصوت للكومبيوترات.

رسمت فولتية العينة من خرج مولد الموجة باستخدام مقسم الفولتية المكون من (R1، R2) وكلتاهما مقاومتان دقيقتان. وقد تمت تغذية فولتية العينة الى القناة الثانية لكارت الصوت وتم ضبط البرنامج لكي يحصل على البيانات من هذه القناة غالبا بالتزامن مع بيانات القناة الاولى. استخدمت بيانات فولتية العينة هذه لمعايرة جميع بيانات قياس ثابت العزل المناظرة. وقد تمت عملية المعايرة ايضا ضمن البرنامج. وتقوم المعايرة بحذف اية تغيرات لخرج مولد الموجة والناتجة عن عدم استقرارمصدر الطاقة (الكهرباء) الرئيسي او غيرها. وقد تم اختبار المنظومة التجريبية باستخدام متسعة بوليمر متصلة كليا مع التغير الزمني لثابت العزل. ولم يتم كشف اية تغيرات تذكر عند التشغيل المستمر للمنظومة لحوالي أربع ساعات.

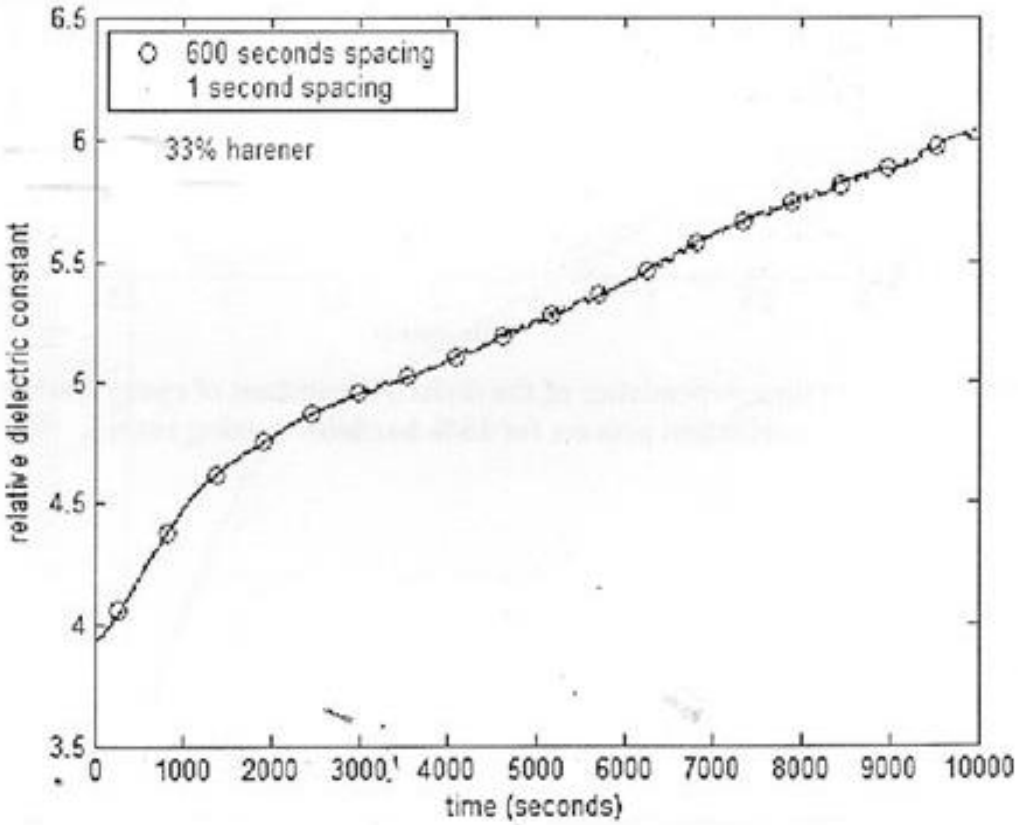
الشكل التخطيطي لمتسعة القياس المستخدمة في هذه التجربة مبين في الشكل (1). وهي تتكون من حاوية رقيقة من التفلون نصف قطرها (10cm) وارتفاعها (4mm)، ويغطي قطب دائري من الفولاذ غير القابل للصدأ القاعدة السفلى للحاوية بشكل محكم. بينما يكون القطب الذي يغطي الحاوية من الاعلى ذو قطر اكبر قليلا. وقد تم وضع هذا الغطاء بشكل محكم باستخدام حلقة وصل خيطية والتي يمكن شدها بالجدران الخارجية للوعاء. يتيح التفلون استخدام الوعاء لمرات عديدة بسب ضعف التصاقه بالايبوكسي. الا انه جرى استبدال الاقطاب الفولاذية بعد كل عملية قياس لان فصلهما عن الايبوكسي المتصلب يمكن ان يسبب بعض التشويه التسطحي.

تم تحضير سبعة نماذج من الايبوكسي (EPON 828) (صمغ resin، ومصلب hardes) بنسب مزج مختلفة. وقد كان محتوى المصلب لهذه العينات (15% ، 20%، 25%، 33% ، 40% ، 50% ، 60%) خلال تحضير كل عينة ثم مزج الصمغ والمصلب باليد لحوالي خمس دقائق، ثم تم سكبها في متسعة القياس. وتم بعد ذلك ابقاء المتسعة مفتوحة (بدون غطاء) لخمس دقائق اخرى في حجرة التفريغ لازالة اي فقاعات هوائية قبل وضع القطب العلوي. ثم جرى توصيل كلا القطبين بمنظومة القياس حيث يبدا الكومبيوتر باستحصال البيانات.

يبين الشكل (2) البيانات النموذجية التي تم الحصول عليها من هذه العملية. تمثل البيانات في هذا الشكل بالنقاط المأخوذة لكل ثانية من الزمن. وتعود هذه البيانات للعينة التي تحتوي على مصلب بنسبة (33 %) وهي نسبة المزج التي يوصي بها مصنع المادة. النقاط الدائرية في هذا الشكل تمثل نفس البيانات بعد اخذ معدلها لفترة من عشرة دقائق. وتبين هاتان المجموعتان من البيانات ان برنامج اخذ المتوسط لا يحدث اية تغيرات في نمط البيانات. ان

البيانات التي تم اخذ معدلها لعشرة دقائق قد وضعت في هذه الاشكال لكي يكون تصور البيانات التجريبية اكثر سهولة.

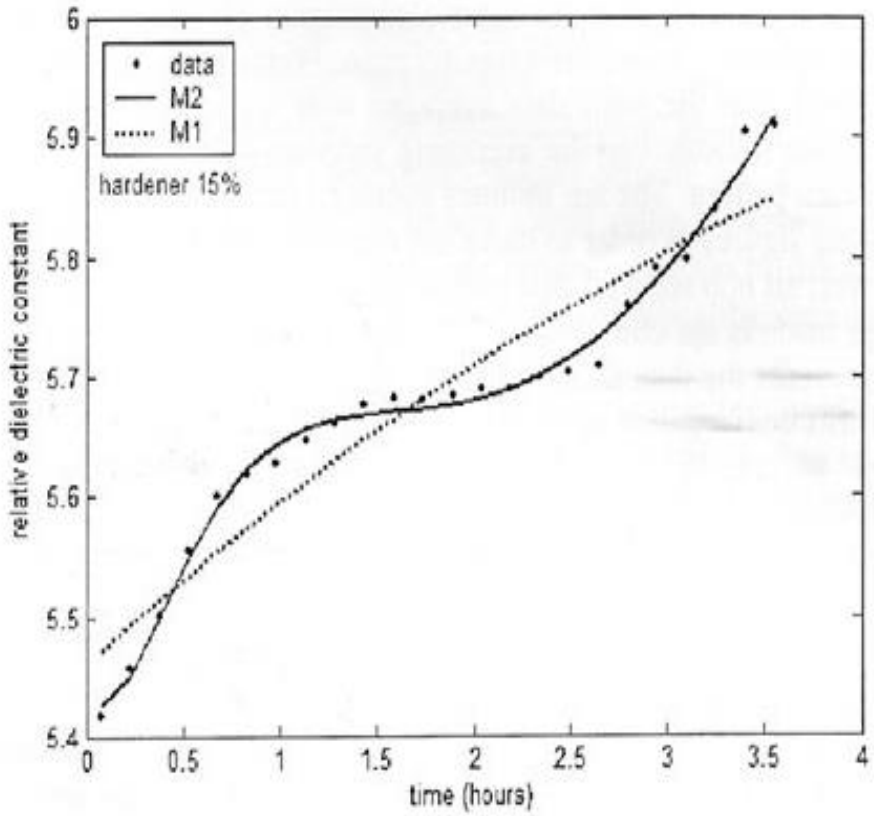
ومع هذا تم استخدام جميع نقاط البيانات في اعداد (موائمة) النموذج (model). التغير الوحيد الذي حدث هو تحويل وحدات الزمن من الثواني الى الساعات. وهذا يجنب برنامج موائمة (fitting) البيانات التعامل مع الاعداد الكبيرة ويجعل تقارب الموائمة اكثر سهولة.



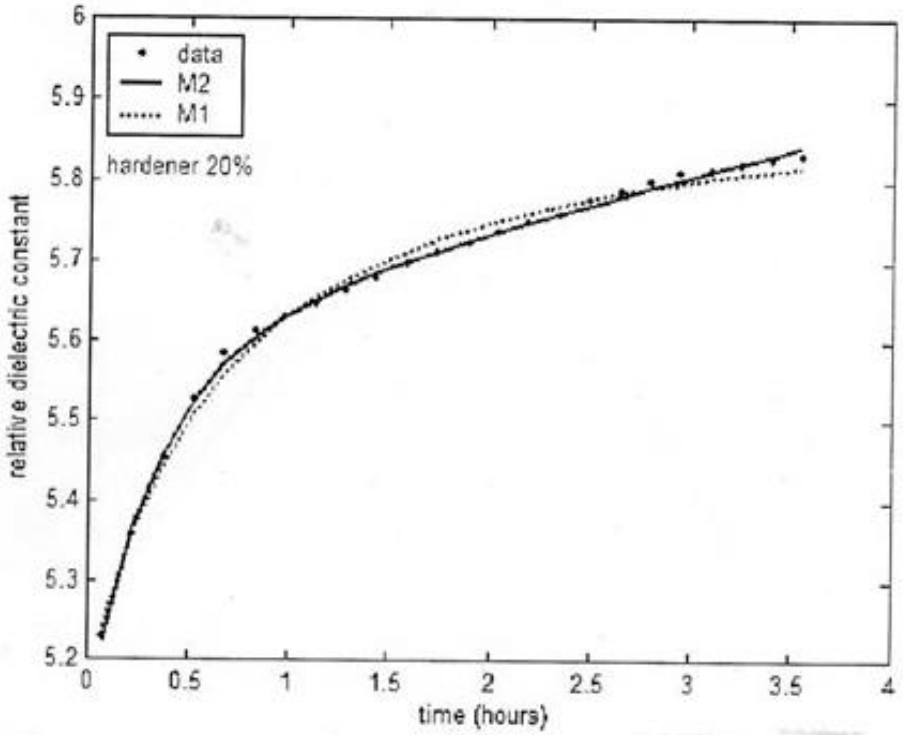
شكل(2): النقاط تمثل العلاقة بين الزمن وثابت العزل لمعلمات حقيقية.مجموعة النقاط متقاربة وتظهر كخط مستمر واحد. الدوائر تمثل نفس المعلمات مأخوذة كل عشر دقائق

النتائج والمناقشة. (Results, Moeling and Discusion)

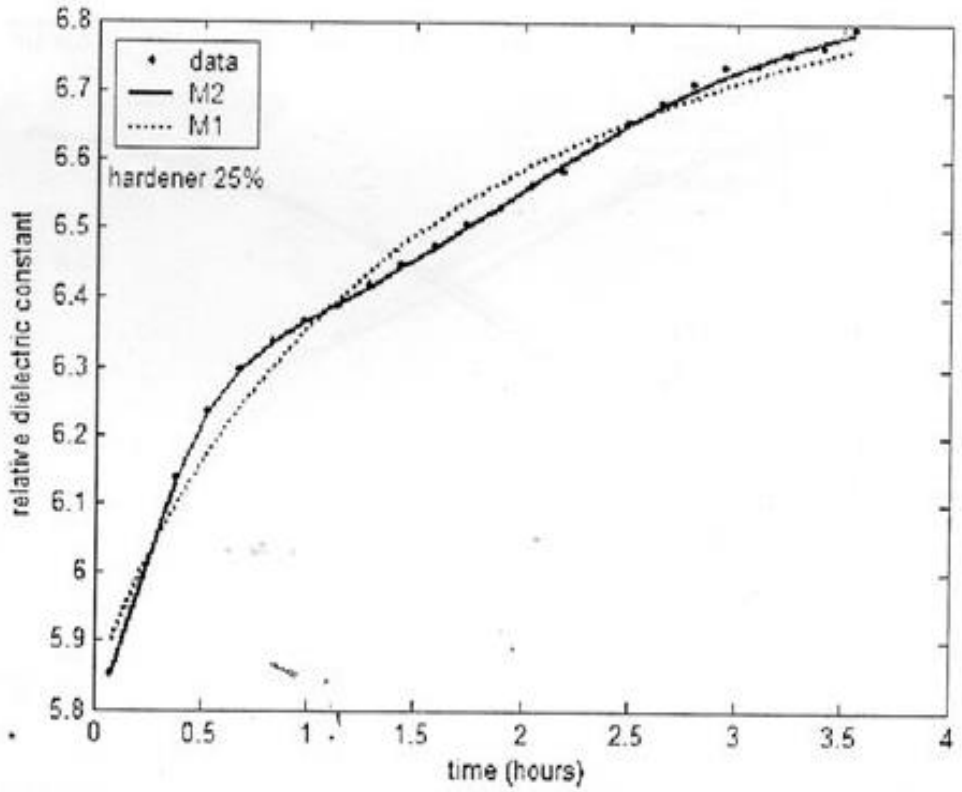
تم تمثيل البيانات للنماذج السبعة المحضرة بنقاط في الاشكال (من 3 الى 9). وهناك نقطتان جديرتان بالاشارة اذا اخذنا السلوك العام لثابت العزل بنظر الاعتبار. الاولى هي سرعة ازدياد ثابت العزل يكون اكبر في بداية عملة التبلمر لحوالي (30 الى 45) دقيقة. هذه السرعة تقل ولكنها تستمر لحوالي ساعة واحدة. يليها مرحلة أخرى وبسرعة اقل تسود في الثلث الاخير من دورة التبلمر.



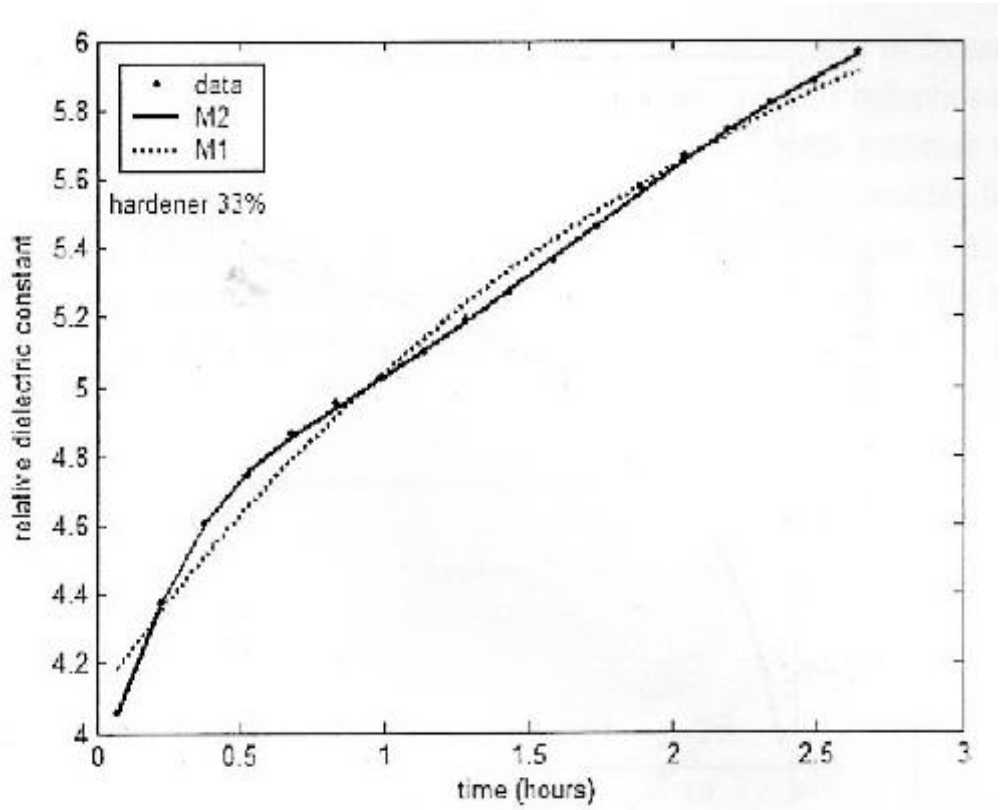
شكل (3): العلاقة بين الزمن وثابت العزل للايبوكسي خلال عملية البلمرة بنسبة خلط مصلب 15%



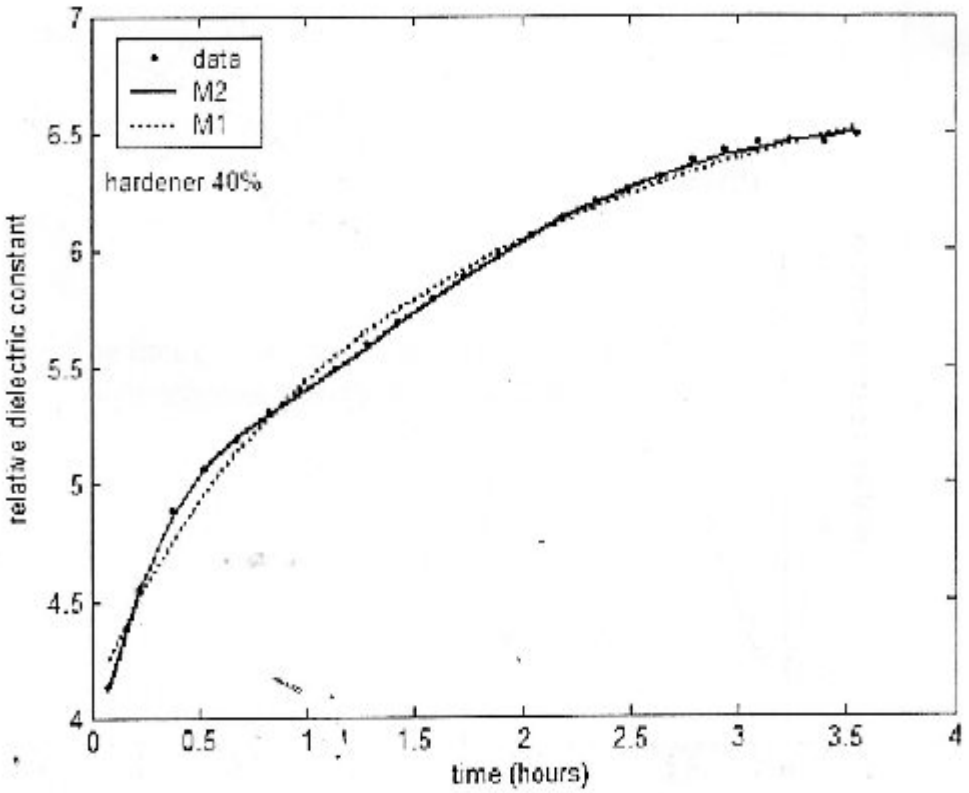
شكل (4): العلاقة بين الزمن وثابت العزل للايبوكسي خلال عملية البلمرة بنسبة خلط مصلب 20%



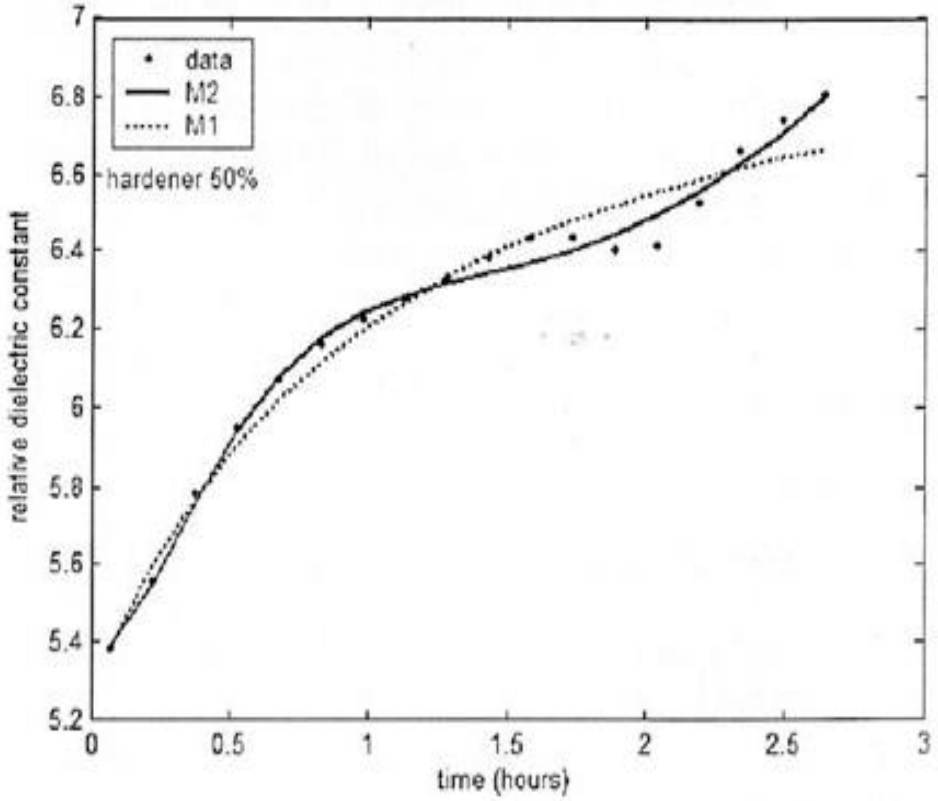
شكل (5): العلاقة بين الزمن وثابت العزل للايبوكسي خلال عملية البلمرة بنسبة خلط مصلب 25%



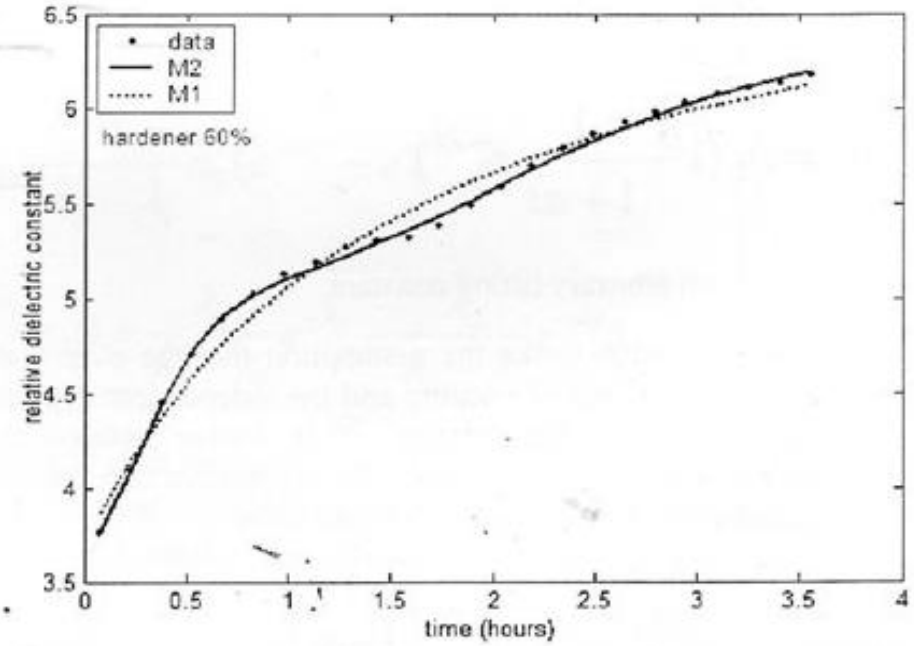
شكل(6): العلاقة بين الزمن وثابت العزل للايبوكسي خلال عملية البلمرة بنسبة خلط مصلب 33%



شكل (7): العلاقة بين الزمن وثابت العزل للايبوكسي خلال عملية البلمرة بنسبة خلط مصلب 40%



شكل (8): العلاقة بين الزمن وثابت العزل للايبوكسي خلال عملية البلمرة بنسبة خلط مصلب 50%



شكل (9): العلاقة بين الزمن وثابت العزل للايبوكسي خلال عملية البلمرة بنسبة خلط مصلب 60%

ولأجل فهم سلوك البوليمر تم وضع نموذجين تجريبيين. يقوم النموذج الاول على افتراض ان التفاعل في البداية يخضع للقوانين الحركية البسيطة التي تتوقع سرعة تفاعل اسية، الا انه مع زيادة لزوجة المزيج فان سرعة التفاعل تتبطا بسبب الحركة المحدودة (المقيدة) للمواد المتفاعلة. اذا افترضنا اننا بدانا بعدد معين من الجزيئات المتفاعلة n_0 فان هذا العدد سوف يقل خلال الزمن (t) طبقا لقانون أسي معين مع ثابت زمن (λ) كما تقترحه حركية التفاعلات الغير معكوسة والتي تشترط بقاء درجة الحرارة ثابتة.

عدد الجزيئات المتفاعلة n_1

$$n_1 = n_0 e^{-\lambda t} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

عدد الجزيئات الناتجة من التفاعل يكون

$$n_2 = n_0 \ (1-e^{-\lambda t}) \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

والان يمكن ان ندخل تأثيرات إعاقة اللزوجة في المعادلة (1) بإضافة عامل معتمد على الزمن والذي يكون دائما اقل من واحد. ويمكن ان نختار هذا العامل عشوائيا بحيث تصبح المعادلات (1) و (2) كالتالي.

$$n_1 = \frac{1}{1+at} \ n_0 e^{-\lambda t} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(3)$$

$$n_2 = n_1 \ (1-\frac{1}{1+at} e^{-\lambda t}) \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(4)$$

حيث ان (a) هو ثابت عشوائي.

والان يمكننا افتراض ان ثابت العزل الكلي (ε) هو حاصل جمع قيمة ثابت العزل للفراغ والمشاركات المستقلة من جميع المواد الموجودة في المزيج. وايضا نفترض ان كل مشاركة مستقلة تتناسب مع التركيز النسبي للمكون المعين. وبالتالي يمكن ان نكتب

$$\varepsilon = [1+(c_1n_1 + c_2n_2) / n0] = [1+c_1 \frac{1}{1+at} e^{-\lambda t} + c_2(1-\frac{1}{1+at} e^{-\lambda t})] \qquad .....(5)$$

وهذه المعادلة هي معادلة تجريبية ذات أربع معلمات (بارامترات) حرة (c_1، c_2، a، λ) جرت موائمة (fitting) البيانات التجريبية مع المعادلة (5). وقد تم استخدام وسيلة الموائمة الغير الخطية في الماثلاب (mat lab) لهذا الغرض. ان مستوى الثقة الافتراضي لبرنامج (X^2) هو اكثر من (95%). ان معادلات الموائمة (fitted) للحالات السبع قد رسمت بشكل خط نقطي (M1). ويمكن الاشارة الى انه رغم ان هذا الموائمات تكون ناجحة في اظهار الشكل العام للبيانات الا انها تبدو ممهدة (smooth) جدا لكي تحسب للتغيرات النمطية المشار اليها مسبقا. ويمكن ان نشاهد هذا من ابتعاد أو (انحراف) الخطوط المنقطة التي تمثل افضل الموائمات عن النتائج التجريبية. لاجل وضع فرضية العملية الوسطية المشار اليها في المقدمة موضع الاختبار، نتقدم الان لبناء نموذج تجريبي مناظر مع هذه الفرضية. لنفترض ان الصمغ (resin) والمصلب (hardener) يتفاعلان تفاعلا غير معكوسا لتكوين المركب الكيميائي الوسطي.

ثابت زمن التفاعل لهذه العملية هو ($\tau_1 = 1/\lambda_1$). هذا المركب الوسطي يتحول بنفسه او يتفاعل مع الصمغ (resin) و المصلب (hardener) لكي يكون الناتج الصلب النهائي وثابت زمن التفاعل يكون ($\tau_2=\lambda/1_2$). وباتباع نفس الاجراءات (العملية) المستخدمه لاستنتاج عدد النويات الإشعاعية في عملية انحلال الام – الابنة النووية [I.Kaplan (1994)] يمكن ان نكتب

$$n_1 = n_0 e^{-\lambda_1 t} \qquad ..... (6)$$

$$n_2 = \frac{\lambda 1}{\lambda 2 - \lambda 1} n_0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \qquad ..... (7)$$

$$n_3 = n_0 (1+ \frac{\lambda 1}{\lambda 2 - \lambda 1} e^{-\lambda_2 t} - \frac{\lambda 2}{\lambda 2 - \lambda 1} e^{-\lambda_1 t}) \qquad ..... (8)$$

حيث إن (t) هو الزمن المقاس من بداية عملية المزج، (n_0، n_1، n_2) هي الكثافات العديدة لازواج الجزيئات المتفاعلة الاصلية، جزيئات المركب الوسطي، وجزيئات المركب النهائي، على الترتيب. والان نستفيد من نفس الافتراض الذي استخدمناه في النموذج السابق وهو ان المساهمة في زيادة ثابت العازل النسبي الى ثابت العازل للهواء لكل من المركبات الثلاثة الموجودة في اية لحظة زمنية تتناسب مع النسب المولية لذلك المركب.

وبهذا يمكن ان نكتب (ε) ثابت العزل

$$\varepsilon = [1+(a_1n_1 + a_2n_2 + a_3n_3) / n_0] \qquad ..... (9)$$

(a_1 , a_2 , a_3) ثوابت تناسب

وبالتعويض عن n_1 ، n_2 ، n_3 في المعادلة (9) نحصل على علاقة تجريبية لسلوك ثابت العازل النسبي خلال عملية التبلمر (البلمرة) المعادلة (10)

$$\varepsilon = [1+ (a_1 e^{-\lambda_1 t} + a_2 \frac{\lambda 1}{\lambda 2 + \lambda 1}(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + a_3(1 + \frac{\lambda 1}{\lambda 2 - \lambda 1} e^{-\lambda_2 t} - \frac{\lambda 2}{\lambda 2 - \lambda 1} e^{-\lambda_1 t})] \qquad ..... (10)$$

تتضمن هذه المعادلة خمسة معلمات (بارامترات) للموائمة (fitting) (a_1، a_2، a_3، λ_2، λ_1). ويرتبط الاثنان الاوليان (a_1,a_2) بسرعتي التفاعلين. وترتبط الثلاثة المتبقية (a_3، λ_2، λ_1)

بالخواص الاستقطابية لأنواع الجزيئات الثلاثة الموجودة. وتستخدم هذه المعادلة لموائمة البيانات. وقد تم رسم النتائج الموائمة بخطوط متصلة (M2) في الاشكال من (3–9). من الواضح ان هذه الموائمات تميل الى وصف البيانات التجريبية بطريقة يمكن ان تكون افضل من بيانات النموذج (model) السابق. وتقريبا تنطبق وتتضمن البيانات المنقطة مع الخطوط الموائمة المتصلة.

الاستنتاجات: Conclusions

ان نموذج المرحلتين لعملية تبلمر (الصمغ–المتصلب) ايبوكسي تعطي وصفا افضل للاعتماد الزمني لثابت العازل الستاتيكي من نموذج اعاقة اللزوجة ذو المرحلة (الخطوة) الواحدة البسيطة. وبالرغم من ان تقنيات التحليل الكيميائي يمكن ان تعطي تفصيلا أكثر للعمليات هذه، إلا أن تحليلات خواص العازل هي اسرع واسهل من وجهة نظر الفيزياء. وتجدر الاشارة هنا الى انه الحساسية العالية للفولتية لكارت الصوت للكومبيوتر الشخصي لم تتم الاستفادة منها في التجارب التي تتطلب استخدام فولتميترات عالية الحساسية.

References:

1) L.Domeier and M. Hunter Epoxy Foam Encapsulant: Processing and dielectric Characterization SANDIA REPORT SAND99-8213, April (1999).
2) B.Chambers Surfaces with adaptive radar reflection coefficients Smart, Mater. Struct. 6521-529 (1997).
3) A.A.Barbour, S.D. Crutchfiel Hot melt radar absorbing material (RAM) United State Patent 6,411,248 June 25, (2002).
4) G. Gallone, S. Capaccioli, G. Levita, P. A. Rolla and S. Corezzi Dielectric analysis of the liner polymerization of an epoxy resin p Polym. Int. 50: 545-551 (2001).
5) S. Corezzi and P. A. Rolla* Influence of temperature and pressure On dielectric relaxation in a supercooled epoxy resin. Phy, Rev. E Vol. 60, No. 4 Oct. (1999).
6) M. Paluch Dielectric and mechanical relaxation in epoxy system With molecules of differing topology J. Phys.: Condens. Matter 12 9511-9524 (2000).
7) A. M. P. Hussaina and A. Kumar Ion irradiation induced electrochemical stability enhancement of conducting polymer electrodes in supercapacitors Eur. Phys. J. Appl. Phys. 36, 105-109 (2006).
8) L. Xiangcheng, D.D.L. Chung Carbon-fiber/polymer-matrix as composite capacitors. Composite Science and Technology 61 885-888 (2001).
9) S. Andjeli and J. Mijovi Dynamics of Carbonyl-Modified-Epoxy/Amine Networks by FTIR and Dielectric Relaxation spectroscopy Macromolecules, 31 (24), 8463- 8473, (1998).
10) A.A. Azooz Analog Data Acquisition. for Obtaining I-V Characteristics Using Sound Cards. IEEE COMPUTING IN SCIENCE & ENGINERING 51-55 July/August (2006). Free from Ling WWW.IVSL orge.
11) I. Kaplan Nuclear Physics Addison-Wesley 2nd Ed. 240-241 (1994).