مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (27) العدد (1) 2005
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Science Series Vol. (27) No (1) 2005

تغير المقاومة النوعية للكاوتشوك (نايريت) المشوب بنسب مختلفة من الغرافيت بتابعية تغير درجة الحرارة

الدكتور حسن علي إسماعيل*

(قبل للنشر في 2005/10/3)

□ الملخّص □

من خلال دراسة المركبات الناتجة من إضافة الغرافيت إلى الكاوتشوك وفق النسب: 1:0.05 ، 1:0.15 ، 1:0.25 ، 1:0.75 تبيّن لنا أن زيادة نسبة الغرافيت تؤدي إلى تغير في المقاومة النوعية من جهة، ومن جهة أخرى فإن تأثير درجة الحرارة على خواص هذه المركبات لا يكون بشكل متماثل وإنما يتبع نسبة الغرافيت المضافة. فمن أجل الكاوتشوك النقي تكون الزيادة في قيمة المقاومة النوعية ليست كبيرة ولا تتعدى القيمة 10 *Ohm.m* عند تناقص درجة الحرارة. أما من أجل النسب الأخرى فان المقاومة النوعية تتغير ضمن مجال (1175 – 10^{11} *Ohm.m*)، بالإضافة إلى كون التغير يأخذ شكلاً متناقصا، اعتباراً من النسبة 1:0.15 وما فوق. كما تم تعيين قيم تغير طاقة التنشيط لهذه المركبات بزيادة نسبة الغرافيت المدخلة إليها، بالإضافة إلى تفسير سلوك المقاومة النوعية للعينات الحاصلة بتغير درجة الحرارة.

أجريت القياسات في جامعة يريفان الحكومية (جمهورية أرمينيا) – 2005 م.

* **مدرس – قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية – سوريا.**

مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (27) العدد (1) 2005
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Science Series Vol. (27) No (1) 2005

Change of the Specific Resistance for A Sample of (Nyrite Rubber) Mixing With Various Ratios of Graphite as A Function of Temperature Degree

Dr. Hasan Ali Ismail*

(Accepted 3/10/2005)

□ ABSTRACT □

A study of the compounds resulting from additional of graphite to rubben in accordance with the following rates: 1:0.05 – 1:0.15 – 1:0.25 – and 1:0.75, shows that if the increase of graphite ratio leads to change of the resistivity. Then, the influence of temperature on the properties of these compounds will not be similar but will follow the ratio of added graphite. As for the pure rubber we shall not encounter a great increase in the value of resistance till the values located within the range 10 $Ohm.m$ when temperature decreases. With regards to the other ratios the resistance will change within the range of (1175 $Ohm.m$) $Ohm.m$ 10^{11} - Maximum. Besides the alteration takes an opposite shape standing from ratio 1:0,15 upwards. Moreover, determination was done for the values of activation energy change of these compounds when increasing the quality of graphite added to them, in addition to explanation of the behavior of resistance available when changing the temperature.

Tests were performed in Yerivan state university (republic of Arminia) in 2005.

* **Lecturer -Department Of Physic – Faculty Of Sciences – Tishreen University –Lattakia – Syria.**

الهدف من البحث:

يهدف هذا البحث إلى دراسة تحمل الكاوتشوك المشاب لتغيرات درجات الحرارة، والاستدلال عنها عن طريق قياس المقاومة النوعية لهذه العينات.

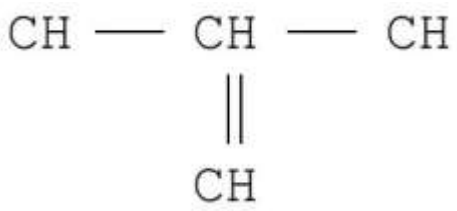
هذا وتتيح لنا هذه الدراسة تصنيع مركبات من النوع بولي كلورا برنا ذات خواص مناسبة، وتتمتع بمقاومة نوعية قليلة التأثر بتغير درجة الحرارة.

أهمية البحث:

تأتي أهمية هذا البحث من معرفة السلوك الحراري لهذه المركبات، لأن هذه المواد تدخل في صناعة العديد من مانعات التسرب وفي جوانات الأنابيب المستخدمة في كافة الآلات الميكانيكية. كما تتيح هذه الدراسة المجال أمام إدخال شوائب أخرى الى الكاوتشوك للحصول على مواد بمواصفات جديدة ذات فعالية عالية.

مقدمة:

إن تركيب الكاوتشوك الخاص الذي هو عبارة عن تكرار منتظم للجذر CH وفق روابط أحادية وثنائية، وخواصه الفيزيائية الاستثنائية تجعله ذا أهمية عالية عند إشابته بمادة ما وذلك لما للاشابة من أهمية كبيرة لتأثيرها الفعّال على تغيير الخواص الفيزيائية للمادة المشابة سواء بالزيادة أو بالنقصان في القيم العددية المعبّرة عن هذه الخاصة بتابعيتها لنسبة الاشابة. وتعود أهمية دراسة الكاوتشوك وإجراء عملية الاشابة عليه إلى الدور الكبير الذي يحتله في معظم الصناعات كمادة أساسية من بين البوليميرات.



الصيغة التركيبية للكاوتشوك (نايريت)

للبوليميرات أنواع متعددة، ومنها البولي كلورا برنا، وهي مركبات ناتجة من إضافة مادة الغرافيت المطحون على عينات من الكاوتشوك (نايريت) وذلك بطريقة مزجهما معاً في محلول البنزول لعدة دقائق. ومن أجل الحصول على بنية متماسكة منها، قمنا بعملية تبخير للخليط المتشكل. بعد ذلك، تم فصل الأغشية الناتجة وغسلها بالماء مرات عدة، فبدت على شكل أغشية مطاطية بلون مسود. وهناك طرق مختلفة أخرى عن ما ذكرناه لعملية تحضير عينات البولي كلورا برنا(مثلا طريقة دلك عينات الكوتشوك بمادة الاشابة) [1,2,3]. كما تم استخدام الجهاز (Terra Ohmmeter $E6-13A$) في قياس المقاومة الكهربائية لمركبات البولي كلورا برنا الناتجة.

في مرحلة سابقة من هذا العمل جرت دراسات للمقاومة النوعية لمركبات البولي كلورا برنا عند إدخال مواد ناقلة كهربائية متنوعة إلى النايريت النقي (الألمنيوم مثلاً) وذلك تبعاً لشكل العينة ولدرجة حرارتها ولعمرها الزمني [4].

اعتمد برنامج (Orgin 6) من أجل التمثيل البياني للقيم التجريبية الحاصلة من هذه الدراسة كطريقة إحصائية متبعة في معالجة النتائج.

النتائج والمناقشة:

لإجراء القياسات اللازمة لهذه الدراسة وضعنا العينات المحضرة سابقاً في حجرة حرارية حيث تم تسخينها بدءاً من درجة حرارة الغرفة وحتى الدرجة $50^{\circ}C$ (الأقل من درجة الانصهار)، بخطوة مقدارها $(4-2)$ درجة مئوية. واستناداً إلى التابعية الحرارية للمقاومة النوعية للبوليميرات رسمنا التابع $Log\rho(1/T)$ من أجل جميع المركبات ذات النسب المختلفة من الغرافيت وهي مبينة في الأشكال التالية:

$(1-1)$، $(1-2)$ ، $(1-3)$ ، $(1-4)$ ، $(1-5)$. وبالمطابقة ما بين الخطوط البيانية السابقة وما بين ما يجب أن تكون عليه من خلال خضوع المقاومة النوعية للعلاقة التالي [5] :

$$\rho = \rho_o e^{\varepsilon/k.T}$$

حيث: ρ_o : المقاومة النوعية عند درجة الصفر المطلق.

k : ثابتة بولتزمان.

ε : هي طاقة التنشيط (الطاقة اللازمة للانتقال من عصابة إلى أخرى).

تم تعيين التغير في قيمة طاقة التنشيط عند زيادة كمية الغرافيت المدخلة إلى عينات الكاوتشوك النقي (النايريت).

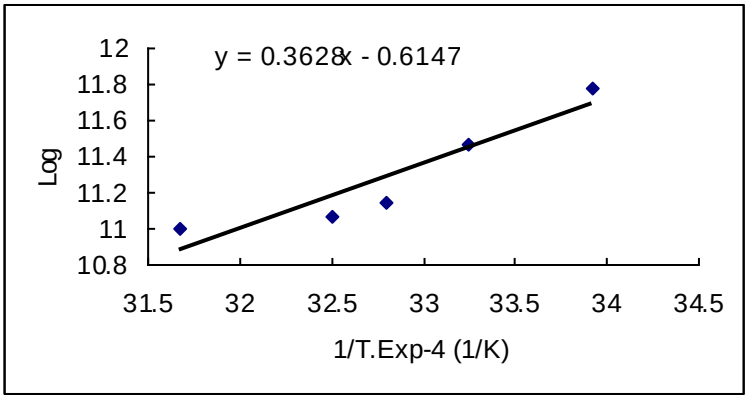
نلاحظ من خلال الخطوط البيانية التي حصلنا عليها، انه بازدياد محتوى الغرافيت في المركب فان المقاومة النوعية تنخفض من القيمة ($10^{11} Ohm.m$) إلى ($1175\ Ohm.m$). وهذا ما يتوافق مع الأشكال $(1-2)$، $(1-3)$، $(1-4)$، $(1-5)$. أما فيما يتعلق بـ النايريت النقي يلاحظ زيادة ليست كبيرة في المقاومة النوعية تصل إلى حوالي $10\ Ohm.m$ وهذا يتوافق مع النتائج المنشورة في المرجع [6]. عند زيادة الغرافيت بمقدار $50mg$ الموافقة للنسبة $1:0.05$ يتناقص ميل الخط البياني. وبزيادة درجة الحرارة نحصل على زيادة ليست كبيرة في قيمة الناقلية الكهربائية. بدءاً من كمية الغرافيت المضافة $150mg$ والموافقة للنسبة $1:0.15$ نلاحظ انه مع ارتفاع درجة الحرارة تتناقص المقاومة النوعية لحدود $1300\ Ohm.m$ وينطبق على الشكلين $(1-1)$، $(1-2)$ فقط. أما بالنسبة لبقية الأشكال $(1-3)$، $(1-4)$، $(1-5)$ فالمقاومة النوعية تتناقص بانخفاض درجة الحرارة.

تم تعيين قيم طاقات التنشيط وذلك من اجل النايريت النقي والمركبات الأخرى. وانسجاماً مع القيم التي حصلنا عليها فإن طاقة التنشيط تتناقص بدءا من $0.896\ eV$ من أجل (النايريت النقي) حتى $0.1024\ eV$ عند النسبة $1:0.75$.

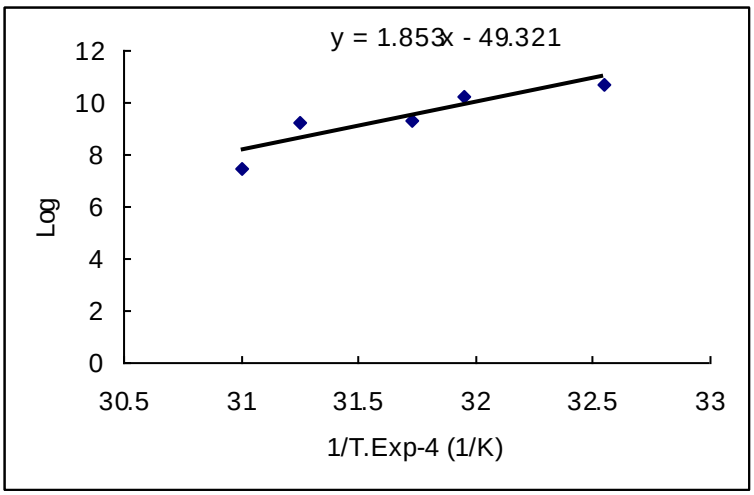
يمكن تفسير سلوك التابعية الحرارية للمقاومة النوعية للمركبات الحاصلة بالشكل التالي: عند ارتفاع درجة حرارة النايريت المشوب تزداد حركية الأجزاء الأمورفية للجزيئات الجهرية مما يمكن الأيونات الحرة للمادة المضافة الغير كبيرة الموجودة في العينة من التحرك بسهولة أكبر.

إن زيادة كمية ضئيلة من الغرافيت (بمقدار 0.05%) لا تغير من سلوك التابعية الحرارية للمقاومة النوعية، بالرغم من أن توغل جسيمات الغرافيت الصغيرة جدا في ما بين جزيئات المجالات الأمورفية يؤدي إلى انخفاض طاقة

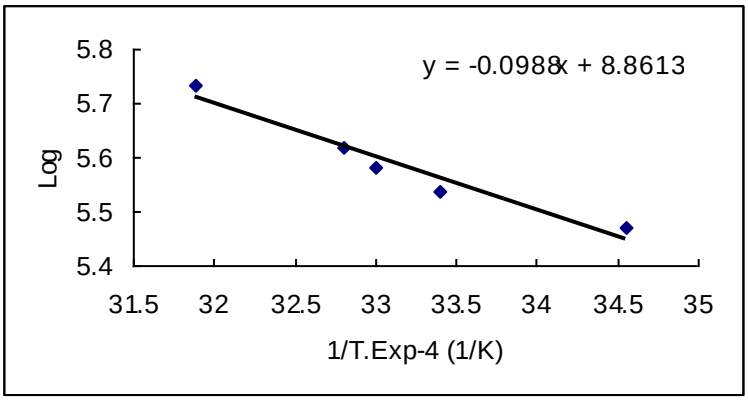
التنشيط بانخفاض درجة الحرارة. (ويبدو هذا التغير في ميل الخط البياني) الشكل (2 – 1). وبمتابعة زيادة كمية الغرافيت تتناقص المقاومة النوعية بانخفاض درجة الحرارة، حيث تغيّر هذه الزيادة من سلوك المقاومة النوعية للمركبات.



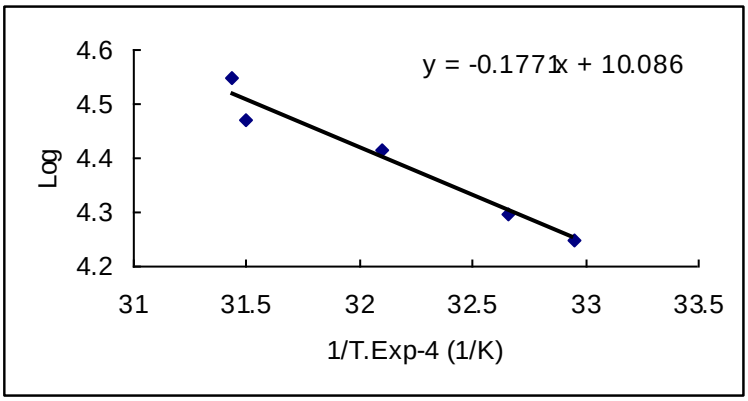
الشكل (1 – 1) العلاقة بين لوغاريتم المقاومة النوعية $Log\rho$ بدرجة الحرارة المطلقة وذلك من أجل الكاوتشوك النقي(نايريت)



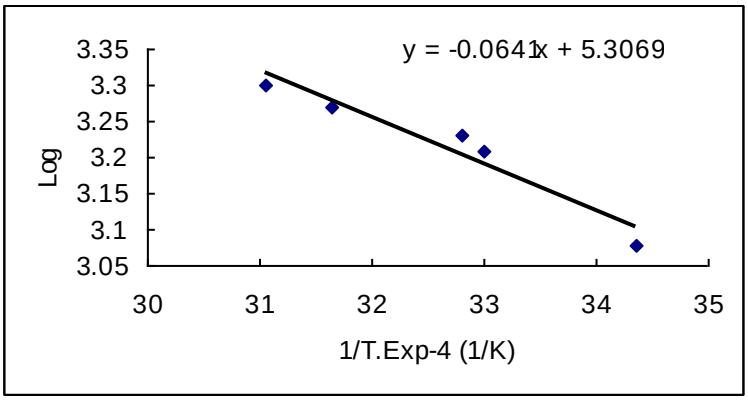
الشكل (2 – 1) العلاقة بين لوغاريتم المقاومة النوعية $Log\rho$ بدرجة الحرارة المطلقة وذلك من أجل نسبة $1:0.05$ للغرافيت في العينة



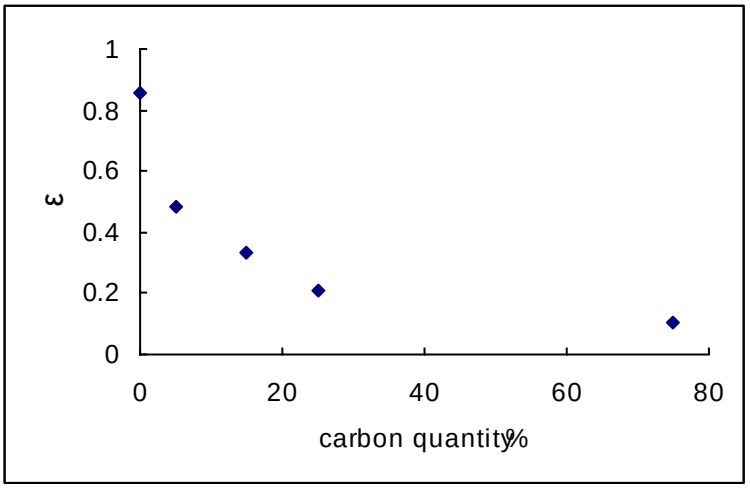
الشكل $(1-3)$ **العلاقة بين لوغاريتم المقاومة النوعية** $Log\rho$ **بدرجة الحرارة المطلقة**
وذلك من أجل النسبة $1:0.15$ **للغرافيت في العينة**



الشكل $(1-4)$ **العلاقة بين لوغاريتم المقاومة النوعية** $Log\rho$ **بدرجة الحرارة المطلقة**
وذلك من أجل النسبة $1:0.25$ **للغرافيت في العينة**



الشكل $(1-5)$ **العلاقة بين لوغاريتم المقاومة النوعية** $Log\rho$ **بدرجة الحرارة المطلقة**
وذلك من أجل النسبة $1:0.75$ **للغرافيت في العينة**



الشكل (2) العلاقة بين طاقة التنشيط (eV) ε و كمية الغرافيت المدخلة إلى العينة.

وهذا يمكن تفسيره بشكل جيد بان الكميات الكبيرة من الجسيمات المجهرية للغرافيت تحجب الجزيئات الجهرية عند تبخير المحلول، بشكل ما، أو تمنع توضعها في الشريحة المتبلورة (عصابة التبلور). وهذا التفسير يتأكد من صور الأشعة السينية للمركبات التي حصلنا عليها، وهذه الأشكال تبين بوضوح ديناميكية تغير البنية فوق الجزيئية لمركبات البولي لورابرنا تبعا لـ تركيز الغرافيت. فبزيادة النسب المختلفة للحشوة تتناقص أبعاد بلورات المركبات الناتجة حتى تصبح أمورفية تماما، وتبلغ أقصاها عند التناسب (1:1).

من أجل المركبات 1:0.15 و 1:0.25 عند درجات الحرارة القريبة من درجة الانصهار نلاحظ انخفاض في قيمة المقاومة النوعية ويمكن تفسير ذلك وفقا لما يلي:

فعند إضافة 15% من الغرافيت الموافقة للنسبة 1:0.15 أو أكثر فأن الجزيئات الجهرية للبولي كلوري برنا التي تحجب من قبل جسيمات الغرافيت تفقد قدرتها شيئاً فشيئاً على التجمع، مما ينجم عنها انخفاض في المقاومة النوعية للعينات عند درجة حرارة الغرفة حتى القيم (10^3 *Ohm.m* – 10^5 *Ohm.m*). إن أي ارتفاع لدرجة الحرارة يؤدي إلى زيادة حركية السلاسل الجزيئية – الجهرية [7]. الأمر الذي يزيد ولو بزيادة طفيفة من قيمة الناقلية الكهربائية للمركب المشوب بالغرافيت هذا ما ينطبق على الشكلين (1–1)، (2–1). أما بالنسبة لباقي الأشكال فانه بارتفاع درجة الحرارة تزداد المقاومة النوعية وبالتالي تتناقص الناقلية الكهربائية.

تعتبر زيادة الناقلية الكهربائية غير الكبيرة للعينات في درجات حرارة قريبة من درجة الانصهار من أجل النسبتين (1:0.25 – 1:0.75) ملفتة للنظر، حيث أن زيادة الناقلية الكهربائية تظهر بوضوح بالإعتماد على بدء دوران البلورات غير الكبيرة الموجودة في المركبات، وعلى نسبة توغل الجسيمات المجهرية ضمن العينات، مؤمنة بذلك ناقليه كهربائية جيدة.

إن مقارنة قيم طاقة التنشيط للمركبات التي حصلنا عليها من اجل نسب الغرافيت المختلفة شكل (2)، تدل على أن أية زيادة لكمية الغرافيت المضافة تشكل تناقص في قيمة طاقة التنشيط ε ويكون ذلك على شكل تابع أسي: $\varepsilon \sim e^{-\alpha}$ حيث α: هي كمية الغرافيت المضافة.

الخلاصة:

إن الفائدة المرجوة من هذه الدراسة تتلخص بإمكانية الحصول على مركبات من البولي خلورابرنا تتمتع بمقاومة نوعية قليلة التأثر بتغير درجات الحرارة عن درجة حرارة الغرفة وذلك بإضافة نسب محددة من الغرافيت إلى عينات من الكاوتشوك النقي وهذا ما سيكون له فائدة قيمة في المجالات الصناعية المختلفة لاستعمالات الكاوتشوك.

وتتلخص نتائج البحث بالبنود التالية:

1 – من أجل الكاوتشوك النقي تكون العلاقة عكسية بين المقاومة النوعية ودرجة الحرارة.

2 – عند إضافة الغرافيت بنسبة $1:0.05$ إلى عينة الكاوتشوك تبقى العلاقة عكسية بين المقاومة النوعية ودرجة الحرارة ولكن بأقل حدة.

3 – تصبح العلاقة طردية بين المقاومة النوعية ودرجة الحرارة ابتداء من النسبة $1:0.15$ وما فوق لتزداد حدة عند ازدياد النسبة.

4 – تتناقص قيمة طاقة التنشيط ε كلما زادت كمية الغرافيت المضافة.

المراجع:

1. A. A. Martorecian, B. H. Argabekian, P. A. Grigorian. “Science Magazine” Yerivan’s university, 2, 60-63, 2003.
2. С. Д. Левина, К. П. Лобанова, и Н. А. Платэ, Докл ..АНСССР,132, с.1140, 1960.
3. С. Д. Левина, К. П. Лобанова, и Н. А. Платэ, Докл ..АНСССР,141 с. 660, 1961.
4. C. K. Subramanian, A. B. Kaiser, P. W. Gilberd, and B. Wessling, J. Polym. Sci., B31, 1425 - 1430 (1993).
5. ”Organic semiconductors”, N. V. Tobcheva, Moscow, 1963.
6. C. K. Subramanian, A. B. Kaiser, P. W. Gilberd, and B. Wessling, Synth. Met. 69. 197-200 (1995).
7. A. A. Tagor, Physic – chemistry Polymers, Moscow, 1978.