

دراسة التوصيل الحراري الشبكي لبعض البوليمرات بدرجات تبلور مختلفة

رسالة مقدمة إلى

كلية التربية - جامعة البصرة

وهي جزء من متطلبات نيل درجة

الماجستير في علوم الفيزياء

من قبل

حيدر احمد حسن

بكالوريوس علوم فيزياء

إشراف

أ.د. عادل حسن عواد

٢٠١١ م

١٤٣٢ هـ



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَقُلْ رَبِّ أَدْخِلْنِي مُدْخَلَ صِدْقٍ وَأَخْرِجْنِي
مُخْرَجَ صِدْقٍ وَاجْعَلْ لِي مِنْ
لَدُنْكَ سُلْطَانًا نَصِيرًا



صدق الله العلي العظيم

(الإسراء، آية ٨٠)

الأهداء

إلى:

والديّ

إخوتي

أخواتي

زوجتي

أبنائي

حيدر

شكر و تقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيدنا محمد وآله الطيبين الطاهرين.

بدايةً أتقدم بشكري وتقديري الكبيرين إلى أستاذي المشرف أ . د. عادل حسن عواد لاقتراحه مشروع البحث ولكل ما قدمه وأبداه من معلومات وملاحظات علمية كانت الميسرة لكل المعوقات التي واجهتني طوال مدة إنجاز البحث.

كما أتقدم بالشكر والتقدير إلى عمادة كلية التربية ورئاسة وأساتذة قسم الفيزياء لما أبدوه من عون لي.
كما لا يفوتني أن أتقدم بالشكر الجزيل إلى السيد محمد كاظم حمد لمساعدته ودعمه المتواصل.

توصية الأستاذ

أقر بأن رسالة الماجستير الموسومة " دراسة التوصيل الحراري الشبكي لبعض البوليمرات بدرجات تبلور مختلفة " التي اعدھا الطالب (حيدر احمد حسن) ، بكوريوس علوم فيزياء، قد جرى تحت اشرافي في قسم الفيزياء / كلية التربية / جامعة البصرة. كجزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء .

التوقيع :

الأستاذ المشرف: د. عادل حسن عواد

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ : ٢٠١١ / ٣ / ١٥

توصية رئيس قسم الفيزياء

أشارة إلى التوصية المقدمة من قبل أ. د. عادل حسن عواد ، أحيل هذه الرسالة إلى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها .

التوقيع :

الاسم : د. عبد الرضا حسين صبر

المرتبة العلمية : أستاذ

التاريخ : ٢٠١١ / ٣ / ١٥

المحتويات

الصفحة

الموضوع

I	الإهداء.....
II	الشكر والتقدير.....
III	فهرس المحتويات.....
V	الرموز العلمية المستخدمة.....
VII	المستخلص.....
	الفصل الأول : مقدمة عامة
1	(1-1) البوليمرات.....
1	(1-1-1) ماذا نقصد بالبوليمر.....
1	(2-1-1) التبلور والبوليمرات المتبلورة.....
3	(2-1) التوصيل الحراري الشبكي.....
4	(3.1) التوصيل الحراري الشبكي للبوليمرات غير المتبلورة.....
6	(1.3.1) الصيغة الرياضية للتوصيل.....
7	(2.3.1) معدلات الاسترخاء.....
9	(4.1) التوصيل الحراري الشبكي للبوليمرات المتبلورة.....
9	(1.4.1) الصيغة الرياضية للتوصيل.....
10	(2.4.1) معدلات الاسترخاء.....
11	(5-1) التوصيل الحراري الشبكي للبوليمرات شبه البلورية.....

12	(6-1) الهدف من الدراسة.....
13	(7-1) تنظيم الاطروحة.....
	الفصل الثاني : التوصيل الحراري للبوليمرات غير المتبلورة
14	(1-2) التوصيل الحراري الشبيكي في البولي كاربونات.....
23	(2.2) التوصيل الحراري في زجاج البوروسيلكات.....
31	(3-2) المناقشة.....
33	(4-2) الاستنتاجات.....
33	(5-2) الدراسة المستقبلية.....
	الفصل الثالث : التوصيل الحراري للبوليمرات المتبلورة
34	(1-3) التوصيل الحراري الشبيكي للبولي أثيلين.....
48	(2-3) التوصيل الحراري الشبيكي لهولي تيرافثالات الأثيلين.....
68	(3-3) المناقشة.....
73	(4-3) الاستنتاجات.....
73	(5-3) الدراسة المستقبلية.....
74	المصادر.....

الرموز العلمية المستخدمة

K	التوصيل الحراري الشبكي
J_U	تدفق الطاقة الحرارية لوحدة المساحة العمودية على اتجاه التدفق
∇T	الانحدار الحراري
C_V	السعة الحرارية بثبوت الحجم
v	معدل سرعة الجسم أو الفونون
l	معدل المسار الحر
T	درجة الحرارة
T_g	درجة حرارة الانتقال الزجاجي
q	المتجه الموجي
ω	التردد الفونوني
K_B	ثابت بولتزمان
$\hbar$	ثابت بلانك مقسوم على 2π
θ_D	درجة حرارة ديباي
τ_c	المجموع الكلي لمعدلات الاسترخاء
x	متغير عديم الوحدات
p	القيمة الكسرية للحيز الخالي
V_0	الحجم الحرج
ω_{pt}	تردد منطقة السهل
A, B	ثوابت
τ_{Es}^{-1}	معدل الاسترخاء لتشتت الفونونات بالحيز الخالي
τ_R^{-1}	معدل الاسترخاء لتشتت رايلي
α	معامل قوة التشتت بالحيز الفارغ
β	معامل قوة تشتت رايلي
ω_1	اعلى تردد للفونونات التي تنتشت بحدود البلورة
ω_D	تردد ديباي
τ_{BE}^{-1}	معدل الاسترخاء لتشتت الفونونات ذات مدى التردد $0 \leq \omega \leq \omega_1$
τ_{EM}^{-1}	معدل الاسترخاء لتشتت الفونونات ذات مدى التردد $\omega_1 \leq \omega \leq \omega_{pt}$
τ_{AP}^{-1}	معدل الاسترخاء لتشتت الفونونات ذات مدى التردد $\omega_{pt} \leq \omega \leq \omega_D$

τ_B^{-1}	معدل الاسترخاء لتشتت الفونونات بحدود البلورة
β'	معدل الاسترخاء لتشتت الفونونات ذات مدى التردد $\omega_{pt} \leq \omega \leq \omega_D$
L	الطول المميز
K_N	التوصيل الحراري الشبكي للتركيب غير البلوري
K_{BE}	اسهام الفونونات ضمن مدى التردد $0 \leq \omega \leq \omega_1$ في التوصيل الحراري الشبكي
K_{EM}	اسهام الفونونات ضمن مدى التردد $\omega_1 \leq \omega \leq \omega_{pt}$ في التوصيل الحراري الشبكي
K_{AP}	اسهام الفونونات ضمن مدى التردد $\omega_{pt} \leq \omega \leq \omega_D$ د في التوصيل الحراري الشبكي
θ_1	درجة الحرارة التي تقابل التردد ω_1
θ_{pt}	درجة الحرارة التي تقابل التردد ω_{pt}
K_c	التوصيل الحراري الشبكي للتركيب البلوري
M	كتلة الذرة الكبيرة
m	كتلة الذرة الصغيرة
a	المسافة بين الذرتين
τ_{Pt}^{-1}	معدل الاسترخاء لتشتت الفونونات بالعيوب النقطية
τ_{Dis}^{-1}	معدل الاسترخاء لتشتت الفونونات بالخلع البلوري
A_{Pt}	معامل قوة التشتت بالعيوب النقطية
A_{Dis}	معامل قوة التشتت بالخلع البلوري

المستخلص

عرضت الدراسة مدى تطبيق أنموذج كاللاوي (Callaway) للتراكيب غير المتبلورة وعلاقات عواد (Awad) للتراكيب المتبلورة في حساب التوصيل الحراري الشبيكي للبوليمرات بدرجات تبلور مختلفة. كما بينت إمكانية إضافة مركبة التوصيل K_{Ap} (إسهام الفونونات بمدى التردد $(\omega_{pt} - \omega_D)$) في حساب التوصيل الحراري للتراكيب غير المتبلورة. فُسمت الدراسة على جزأين:

لؤس الجزء الأول لتحليل التوصيل الحراري الشبيكي للبوليمرات غير المتبلورة، حيث أخضعت عينات من البولي كاربونات وزجاج البوروسيلكات للدراسة في مدى درجات الحرارة $(0.04-60K)$ ، إذ أظهرت النتائج تطابقاً جيداً بين القيم العملية وتلك المحسوبة نظرياً.

تمت دراسة سلوك معدلات استرخاء التشتتات الفونونية كدالة للتردد ω ، إذ توصلت الدراسة إلى وجود سيادة واضحة للتشتت الفونوني بحدود البلورة على بقية التشتتات عند الترددات الواطئة بينما يهيمن التشتت بالحيز الخالي على تشتت رايلي في كل مدى التردد باستثناء بعض العينات التي يحدث فيها العكس عند قيم الترددات القريبة من ω_{pt} .

نظراً للدور المهم الذي يلعبه التشتت بالحيز الخالي فقد تم دراسة التوصيل الحراري الكلي كدالة للقيمة الكسرية p بثبوت درجة الحرارة، إذ توصلت الدراسة إلى أن للتشتت بالحيز الخالي دوراً فعالاً عندما $p > 0.9$.

خُصص الجزء الثاني لدراسة التوصيل الحراري الشبيكي للبوليمرات شبه البلورية، حيث أخذ بالاعتبار الجمع بين التوصيل الحراري للتراكيب البلورية وغير البلورية. وحسباً طبقاً لأنموذج كاللاوي وصيغ عواد على التوالي. لغرض المقارنة مع دراسة حديثة لجراد (Jarad) (استخدم علاقات عواد لكلا التركيبين البلوري وغير البلوري)، استُعين بأربع عينات من البولي أثيلين بدرجات تبلور $(0.914, 0.933, 0.956, 0.971)$. أظهرت المقارنة نسب فروق مئوية عالية تصل إلى 94% بين الدراستين. لدراسة تأثير درجة التبلور على طبيعة منحنيات التوصيلية، استُخدمت سبع عينات من بولي تير افتالات الاثيلين بدرجات تبلور $(0.0, 0.09, 0.17, 0.25, 0.29, 0.39, 0.51)$ في مدى واسع من درجات الحرارة.

أظهرت نتائج هذا الجزء تطابقاً جيداً في منحنى التوصيلية بين القيم النظرية والعملية، وكذلك تغلب الإسهام المئوي للتراكيب غير البلورية K_N على مثيلاتها في التراكيب البلورية K_C في درجات الحرارة المنخفضة بينما يحدث العكس في المرتفعة منها. توصلت الدراسة إلى أن اختلاف الأنموذج الرياضي المستخدم في حساب التوصيل الحراري للتراكيب غير البلورية وكذلك إضافة مركبة

التوصيل K_{AP} ، قد أثر بشكل مباشر في قيم معاملات الاسترخاء فضلاً عن منحنيات التوصيل، وخاصة منحنيات الإسهام المئوي عند القيم العليا من درجة حرارة الدراسة.

تم دراسة سلوك معدلات استرخاء التشتتات الفونونية المختلفة كدالة للتردد ω ، حيث الهيمنة الواضحة للتشتت الفونوني بحدود البلورة عند مدى الترددات الواطئة . وسيطرة للتشتت الفونوني بالخلع البلوري في العينات ذات درجة التبلور العالية من البولي أثيلين عند مدى الترددات العالية، يقابلها في الواطئة هيمنة للتشتت بالعيوب النقطية. في حين يطغى التشتت بالخلع البلوري على بقية التشتتات في عينات بولي تيرافثالالات الاثيلين.

بثبوت درجة الحرارة، وجدت الدراسة أن التوصيل الحراري للجزء غير البلوري يتغير بشكل حاد في البولي أثيلين وبولي تيرافثالالات الاثيلين كلما كانت القيمة الكسرية لل حيز الخالي $p > 0.9$ و $p > 0.1$ على التوالي، وتغيراً بطيئاً لأقل من ذلك، وكذلك انخفاض في قيمة التوصيل الحراري للجزء البلوري K_C عند زيادة قوة التشتت بالخلع البلوري.

تناولت الدراسة اثر درجة التبلور على طبيعة منحنى التوصيلية، إذ لوحظ وجود نقطة انقلاب في منحنيات لكل مجموعة، كما إن قيمة التوصيل الحراري للتركييب غير البلورية K_N تقل بزيادة درجة التبلور وثبوت درجة الحرارة والعكس صحيح لما هو عليه في التراكيب البلورية K_C . بينت الدراسة إن التصرف المعكوس لكل من K_C و K_N مع درجة التبلور هو المسبب في ظهور نقطة الانقلاب.



الفصل الأول

مقدمة عامة



(1-1) البوليمرات

(1-1-1) ماذا نقصد بالبوليمر

البوليمر (Polymer) كلمة لاتينية تعني متعدد الأجزاء، متكونة من مقاطعين «بولي» Poly وتعني «متعدد» و«مير» وتعني «الجزء»، تتألف المواد البوليمرية من جزيئات صغيرة تدعى بالمونومير (Monomer) «أحادي الجزيء» مرتبطة بأواصر كيميائية . وتدعى عملية ارتباط هذه الجزيئات بعملية البلمرة (Polymerization) [1] .

تتكون سلسلة البوليمر من وحدات تركيبية (Structural Units) تدعى أحياناً بالوحدات المتكررة (Repeating Units)، وتكون مكافئة لجزيئة المونومير أو تنقصها ذرة أو مجموعة من الذرات. فالجزيئة أو السلسلة البوليمرية (Polymer Chain) تنتج عن ارتباط كيميائي بين عدد كبير من المونوميرات مكونة السلاسل البوليمرية الطويلة، كما يمكن أن تكون الجزيئة الناتجة متفرعة ويدعى عندئذ بالبوليمر المتفرع (Branched Polymer). يشار عادة إلى عدد الوحدات المتكررة بالمصطلح درجة البلمرة (Degree of Polymerization) ولما كانت جزيئات البوليمر الواحد غير متساوية جميعاً في درجات البلمرة لذلك يعبر عنها بمعدل درجة البلمرة [2].

(2-1-1) التبلور والبوليمرات المتبلورة

عند درجات الحرارة الواطئة، تكون المواد البوليمرية في حالة من الصلابة الشديدة، وعند ارتفاع درجة الحرارة يحصل البوليمر على طاقة كافية لجعل السلاسل البوليمرية تتحرك بحرية والتصرف كسائل لزج . البوليمرات ممكن أن تكون كلياً غير متبلورة (Amorphous) أو بلورية كلياً (Crystalline) أو شبه بلورية (Semi-crystalline) [3].

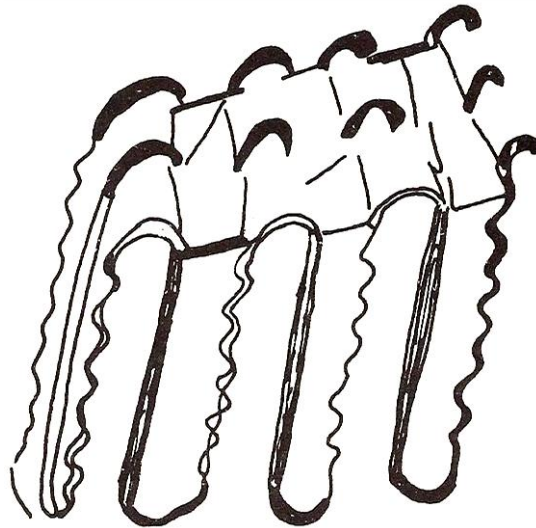
يختلف مفهوم التبلور في البوليمرات عنه في الجزيئات العضوية أو اللاعضوية، حيث تنتظم فيها عدد من الجزيئات أو الذرات مكثفة تراكمية بلورية ذات أشكال هندسية ثابتة ومنتظمة، غير أن ذلك لا يحصل في البوليمرات إذ تترتب أجزاء السلاسل فيها مكونة تراكيب منتظمة تدعى بالمناطق البلورية (Crystalline Regions) الشكل (1.1) [2]، وعليه فالبوليمر المتبلور (Crystalline Polymer) هو الذي يحتوي على نسبة عالية من التراكيب البلورية، حيث يطلق على النسبة المئوية للمناطق المتبلورة بدرجة التبلور (Degree of Crystallinity). أن درجة التبلور تعتمد على عدة عوامل منها نوع المادة البوليمرية وسرعة تبريد منصهر البوليمر [4].

لنلاحظ في بعض أنواع البوليمرات أن السلسلة البوليمرية تشترك في تكوين أكثر من تركيب بلوري، كما وجد في بوليمرات أخرى أن الأجزاء البلورية تتكون نتيجة الطيات (Folds) التي تحصل

للسلاسل البوليمرية فقد تنطوي السلسلة البوليمرية على نفسها لعدة مرات لتكوين التراكيب البلورية الشكل (2.1) [2].



الشكل (1.1): الاجزاء البلورية المنغمرة بين المناطق غير المتبلورة



الشكل (2.1): البلورة المنفردة الناتجة عن الانطواءات المنتظمة للسلسلة البوليمرية

(2-1) التوصيل الحراري الشبكي

يُعتبر التوصيل الحراري أحد الخواص المهمة لجميع المواد . ولقد ساعدت التطبيقات التقنية المتعددة على فهم آلية التوصيل الحراري في المواد الصلبة، والتي ازدادت مع النمو التكنولوجي حيث امتدت لتشمل جميع مديات درجات الحرارة الواطئة والعالية على حد سواء . أصبحت العمليات المهمة بالتوصيل الحراري أكثر فهماً خلال الستين سنة الماضية وتوفر خدمة في توجيه اختي ار المواد ذات خواص توصيلية مرغوبة . ففي بعض التطبيقات نحتاج إلى مواد ذات توصيل حراري ضعيف، بينما نحتاج إلى مواد ذات توصيلية عالية في تطبيقات أخرى [5]. تلعب المواد البوليمرية دوراً فعالاً في صناعة الأجهزة الالكترونية وخاصة الكاشفات ذات درجات الحرارة المنخفضة (Cryogenic detectors) إذ لابد من تحديد درجة الحرارة الفعالة لعمل الكاشف، وهذا يستدعي معرفة كاملة بالخواص الحرارية كالتوصيل الحراري والحرارة النوعية والحرارة المؤثرة على طبيعة الاستقرار الميكانيكي للجهاز [6].

تنتقل الحرارة في المواد الصلبة بعدة آليات، وهنا ك الكثير من العمليات التي تحد من تأثير كل آلية. في المواد العازلة، نجد التوصيل الحراري يتم بصورة رئيسة بواسطة الفونونات. أما في المعادن فان الجزء الأكبر من التوصيل الحراري ناتج عن الالكترونات. وفي كثير من المواد الصلبة، كما في السبائك وأشباه الموصلات، تكون إسهامات كلا الآليتين متقاربة في التوصيل الحراري. يُعرف التوصيل الحراري الشبكي K على انه النسبة بين معدل تدفق الحرارة على طول النموذج والانحدار في درجة الحرارة.

$$K = -J_U / \nabla T \quad (1.1)$$

حيث J_U : يمثل معدل تدفق الطاقة الحرارية لوحدة المساحة العمودية على اتجاه التدفق

∇T : الانحدار الحراري

من النظرية الحركية للغازات نجد أن :

$$K = \frac{1}{3} C_V v l \quad (1.2)$$

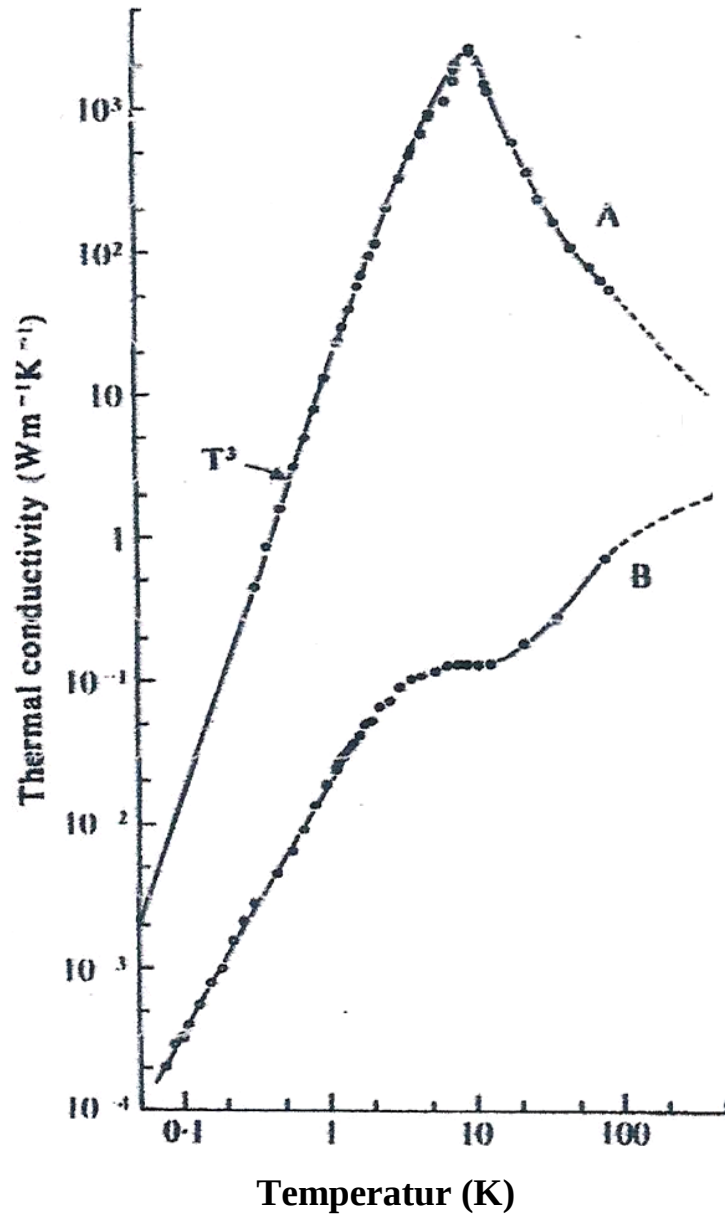
حيث أن C_V تمثل السعة الحرارية بثبوت الحجم و v معدل سرعة الجسيم و l معدل المسار الحر (mean-free path) [5]. تعتبر نظرية زمن الاسترخاء (Relaxation time theory) احد النظريات التي تعالج آلية التوصيل الحراري الشبكي في المواد الصلبة، حيث يعبر عن عمليات التشتت المسببة للمقاومة الحرارية بدلالة زمن الاسترخاء أو بدلالة معدل المسار الحر، واللذين يعتمدان على كل من درجة الحرارة والتردد. تفترض هذه النظرية استقلالية كاملة لعمليات التشتت بعضها عن البعض.

(3.1) التوصيل الحراري الشبكي للبوليمرات غير المتبلورة

يظهر التوصيل الحراري في المواد الصلبة غير المتبلورة اعتماداً متشابهاً على درجة الحرارة، حيث يتناسب معامل التوصيل الحراري مع $T^{1.9 \pm 0.1}$ عندما $T < 3K$ [7]. باستخدام المعادلة التحليلية $K = \gamma T^n$ تمكن باروكسي وجماعته Barucci et. al. [8] من حساب التوصيل الحراري لعينات من البوليمر Upilex ($n = 1.15$) و Kapton ($n = 1.0$) ضمن مدى درجات الحرارة (0.1-9.0K) و (0.2-5.0K) على التوالي، ومن خلال نفس العلاقة، وُجد تطابق ج يد لعينات البوليمر ($n = 0.5678$) Kapton HN [9] و Polypropylene ($n = 1.28$) [10] في درجات حرارة (0.2-5.0K) و (0.1-4.0K) على التوالي. لاحظ وودكرافت وجماعته Woodcraft et al. [11] أن التوصيل الحراري لبوليمر البولي فينيلين Polyphenylene والمعروف تجارياً بـ (Tecamax) يتناسب مع $T^{1.9}$ عند $T < 0.3K$. تحت درجة حرارة الغرفة، معامل التوصيل الحراري لهذه المواد يتناقص مع نقصان درجة الحرارة، ويصبح غير معتمد على درجة الحرارة بالقرب من 10K، هذه المنطقة تسمى بمنطقة السهل (Plateau region)، والشكل (3.1) يوضح منحنى التوصيلية لمادة بلورية (A) ولمادة غير بلورية (B) [5] كما وجدوا منطقتين للسهل ضمن منحنى التوصيلية لبوليمر (Tecamax) مما يعني صغر المركبة البلورية فيه (9%). لا بد من الإشارة إلى اختفاء منطقة السهل من على منحنى التوصيلية للبوليمرات شبه البلورية [12].

أستطاع الباحث باروكسي وجماعته Barucci et. al. [13] حساب التوصيل الحراري للـ Torlon ضمن مدى درجات حرارة (4.2-300K)، حيث توصلوا إلى تطابق جيد مع النتائج العملية بنسبة خطأ لا تتجاوز 5%. عند درجات الحرارة الواطئة تعتمد الخواص الحرارية للمواد البوليمرية على تراكيبها غير البلورية أكثر من اعتمادها على البلورية منها و بعلاقة خطية مع درجة الحرارة بدلا من T^3 (قانون ديبي)، في حين تتناسب مع T^2 عندما $T < 1K$ [14].

بين كليمنز Klemens [15] في دراسته للتوصيل الحراري في المواد الصلبة غير المتبلورة عند درجات الحرارة الواطئة ألا تفاعل بين الفونونات الطولية (Longitudinal phonons) والمستعرضة (Transverse phonons) في هكذا مدى من درجات الحرارة الواطئة، وان استطارة كلا النوعين من الفونونات ناتج عن ألالانتظام في تركيب المادة الصلبة. وعليه فان معدل المسار الحر يتناسب مع مربع قيمة المتجه الموجي (q^2). باستخدام هذه النظرية، وجد بيرمن Berman [16] أن هناك تطابقاً جيداً مع القيم المختبرية لزجاج السيليكا (Vitreous silica) عند ما $T < 1.2K$. كما وجد ريس Reese [17] أن نتائج هذه النظرية تتسجم مع القيم العملية للبوليمرات غير المتبلورة (البولي مثيل polymethyl methacrylate والبولي ستايرين polystyrene) لغاية درجة الحرارة 1.2K.



الشكل (3.1): التوصيل الحراري الشبكي كدالة لدرجة الحرارة

(A) لمادة بلورية

(B) لمادة غير بلورية

(1.3.1) الصيغة الرياضية للتوصيل

يعتبر الباحث كالاوي Callaway [18] أول من توصل إلى أنموذج رياضي لحساب التوصيل الحراري الشبيكي، إذ افترض أن عمليات التشتت الفونوني يمكن أن تمثل بدلالة زمن الاسترخاء باستخدام دالة التوزيع المزاحة (Displaced Distribution Function) وعلاقة التفريق لديباي (Debye Dispersion Relation) والتي تعطى بالعلاقة التالية:

$$q = \omega/v \quad (1.3)$$

حيث: q المتجه الموجي

ω التردد الفونوني

نجحت هذه العلاقة عند الترددات الواطئة فقط بحيث تتساوى سرعة الطور مع سرعة المجموعة . وعليه أصبحت صيغة كالاوي على الشكل التالي :

$$K = C \int_0^{\theta_D/T} \tau_c F(x) dx \quad (1.4)$$

$$C = \left(\frac{K_B}{2\pi^2 v} \right) \left(\frac{K_B T}{\hbar} \right)^3, \quad F(x) = x^4 e^x (e^x - 1)^{-2}, \quad x = \hbar \omega / K_B T \quad \text{حيث أن:}$$

K_B : ثابت بولتزمان

$\hbar$: ثابت بلانك مقسوم على 2π

θ_D : درجة حرارة ديبي

τ_c : المجموع الكلي لم عدلات استرخاء الفونونات

استخدم كالاوي Callaway [18] أنموذجه لحساب التوصيل الحراري الشبيكي للجرمانيوم

Ge في مدى درجات حرارة (2-100k) درجة مطلقة، إذ استطاع تفسير القيم العملية في درجات

الحرارة الواطئة ($T < 10K$) في حين أخفق في تفسير منحنى التوصيلية عند درجات الحرارة العالية .

لاقت هذه النظرية نجاحاً في تفسير منحنى التوصيلية عند درجات الحرارة الواطئة بسبب اعتمادها على

علاقة التفريق لديباي (1.3) والتي تصلح للترددات الواطئة فقط [5]. على الرغم من فشل أنموذج

كالاوي في تفسير النتائج العملية عند درجات الحرارة العالية، ألا إن كثيراً من الباحثين مازالوا يستخدمون

هذا الأنموذج في دراسة التوصيل الحراري الشبيكي للمواد المختلفة [19-22] ومن ضمنها البوليمرات

[23,24]. الجدير بالذكر أن الكثير من الدراسات [25, 26] أعطت الدليل الواضح على الدور المهم

لعلاقات التفريق في عملية وضع صيغة حسابية للتوصيل الحراري الشبيكي.

استخدم موراي وجماعته [23] Murray et. al. أنموذج كاللاوي في دراسة التوصيل الحراري الشبكي لمونومير الداى اسيتيلين إذ وجدوه قادراً على تفسير النتائج العملية التي قيست من قبلهم . كما لاحظ وجود تقارب كبير مع النتائج العملية لبوليمر الداى اسيتيلين عند درجات الحرارة $T > 8K$. لا بد من الإشارة إلى أن أنموذج كاللاوي كان قد استُخدم بشكل واسع لمعالجة منحنى التوصيلية للبوليمرات شبه البلورية وغير البلورية على حد سواء [12,27-31]، بسبب عدم وجود صيغة تعالج مركبة التوصيل الحراري للترائب غير البلورية.

(2.3.1) معدلات الاسترخاء

فرض والتن Walton [7] أن جزءاً من حجم التركيب غير البلوري فراغ، موزع بصورة عشوائية داخل هذا التركيب، مما يؤدي إلى اختلاف في كثافة المادة غير البلورية (أنموذج تموج الكثافة Density Fluctuation Model) مسبباً تشتت الفونونات وبالتالي الإعاقه الحرارية. لقد توصل الباحث إلى أن معدل المسار الحر (l) يعطى بالعلاقة التالية:

$$l^{-1}(q) = \frac{1}{4} \frac{p}{1-p} q + Aq^4 V_0 \quad \text{for } qV_0^{1/3} \leq 1, \omega < \omega_{pt} \quad (1.5)$$

$$l^{-1}(q) = BV_0^{-1/3} \quad \text{for } qV_0^{1/3} > 1, \omega > \omega_{pt} \quad (1.6)$$

حيث ان:

p : القيمة الكسرية للحيز الخالي Empty space fraction .

V_0 : الحجم الحرج Critical volume

A و B : ثوابت.

ω_{pt} : تردد منطقة السهل.

يمثل الحد الأول من المعادلة (1.5) التشتت الفونوني بالحيز الخالي، أما الحد الثاني فيعود إلى تشتت رايلي (Rayleigh Scattering) [16] ، وتمثل العلاقات التالية معدل استرخاء كل منهما على التوالي:

$$\tau_{ES}^{-1} = \alpha x T \quad (1.7)$$

$$\tau_R^{-1} = \beta x^4 T^4 \quad (1.8)$$

حيث أن α و β ثوابت تعطى بالعلاقات التالية [7]:

$$\alpha = \frac{1}{4} \left(\frac{p}{1-p} \right) \frac{K_B}{\hbar} \quad (1.9)$$

$$\beta = \frac{AV_0}{v^3} \left(\frac{K_B}{\hbar} \right) \quad (1.10)$$

وجد تجريبياً أن أعلى تردد يمكن للفونونات التذبذب به في المواد غير البلورية هو بحدود

($\omega_1 = 4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$) والذي يقابل درجة الحرارة ($\theta_1 = 0.4\text{K}$) ولذلك نجد الإسهام

الرئيس في المقاومة الحرارية ناتج عن التشتت بالحدود البلورية [32].

قسم دوبي [33] Dubey طيف الفونون إلى ثلاث مناطق . المنطقة الأولى هي طيف الفونونات

ذات مدى التردد ($0 - \omega_1$) والتي تتشتت بحدود البلورة وبالحيز الخالي . ومنطقة ثانية تمثل طيف

الفونونات بمدى تردد ($\omega_1 - \omega_{pt}$) والتي تتشتت بالحيز الخالي فقط . أما المنطقة الثالثة فلا نجد فيها

تشتتاً بحدود البلورة ولا بالحيز الخالي وهي تعود للفونونات ذات مدى التردد ($\omega_{pt} - \omega_D$) (ω_D تردد

ديبائي). طبقاً للباحث دوبي [33] Dubey ووالتن [7] Walton يمكن صياغة مجموع معدلات استرخاء

التشتتات الفونونية للتركيب غير البلوري كما يلي:

$$\tau_{BE}^{-1} = \tau_B^{-1} + \alpha x T + \beta x^4 T^4 \quad \text{for} \quad 0 < \omega < \omega_1 \quad (1.11)$$

$$\tau_{EM}^{-1} = \alpha x T + \beta x^4 T^4 \quad \text{for} \quad \omega_1 < \omega < \omega_{pt} \quad (1.12)$$

$$\tau_{AP}^{-1} = \beta' \quad \text{for} \quad \omega_{pt} < \omega < \omega_D \quad (1.13)$$

حيث أن τ_B^{-1} معدل الاسترخاء لتشتت الفونونات بحدود البلورة ويعطى بالعلاقة التالية [34]:

$$\tau_B^{-1} = v/L \quad (1.14)$$

L : الطول المميز (Characteristic length)

أما الثابت β' فيعطى بالعلاقة التالية [7]:

$$\beta' = B v V_o^{-1/3} \quad (1.15)$$

وباستخدام أنموذج كالاوي (البند السابق) يمكن التعبير عن معامل التوصيل الحراري للبوليمرات

غير المتبلورة بالصيغة التالية :

$$K_N = K_{BE} + K_{EM} + K_{AP} \quad (1.16)$$

حيث إن:

$$K_{BE} = C \int_0^{\theta_1/T} \tau_{BE} F(X) dx \quad \text{for} \quad 0 < \omega < \omega_1 \quad (1.17)$$

$$K_{EM} = C \int_{\theta_1/T}^{\theta_{pt}/T} \tau_{EM} F(X) dx \quad \text{for} \quad \omega_1 < \omega < \omega_{pt} \quad (1.18)$$

$$K_{AP} = C \int_{\theta_{pt}/T}^{\theta_D/T} \tau_{AP} F(X) dx \quad \text{for} \quad \omega_{pt} < \omega < \omega_D \quad (1.19)$$

$$\theta_1 = \left(\frac{\hbar \omega_1}{K_B} \right), \quad \theta_{pt} = \left(\frac{\hbar \omega_{pt}}{K_B} \right), \quad \theta_D = \left(\frac{\hbar \omega_D}{K_B} \right)$$

استخدم حسن Hasen [27] أنموذج تموج الكثافة في دراسة التوصيل الحراري الشبيكي للبوليمرات غير المتبلورة البولي ستايرين (Polystyrene) وبولي خلات الفاينيل (Poly vinyl acetate) وبولي مثيل ميتا اكريلات (Poly methy methacrylate) في مدى درجات الحرارة من 0.1K إلى 4K، حيث حصل على تطابق جيد مع القيم العملية للنماذج الثلاثة. كما شملت الدراسة حساب تغير كل من K_{EM} و K_{BE} مع درجة الحرارة وكذلك نسبة الاسهام المئوية لكل منهما في التوصيل الحراري الكلي.

باستخدام نفس الأنموذج، استطاع عواد Awad تحليل التوصيل الحراري الشبيكي لعينة من زجاج البوروسيلكات (Borosilicate) (Sample G1) ضمن المدى الحراري (0.04-2K) [31] و كذلك عينتين من البولي كاربونات (Polycarbonate) (Sample P1 and P2) ضمن نفس مدى درجات الحرارة [35]. شملت الدراستان حساب تغير كل من K_{EM} و K_{BE} مع درجة الحرارة وكذلك نسبة الإسهام المئوية لكل منهما في التوصيل الحراري الكلي.

(4.1) التوصيل الحراري الشبيكي للبوليمرات المتبلورة

(1.4.1) الصيغة الرياضية للتوصيل

تمكن الباحث عواد Awad [36] من تجاوز التقريبات التي استخدمها كالأوي [18] وتوصل إلى الصيغة التالية في حساب التوصيل الحراري الشبيكي للتراكيب البلورية في المواد الثنائية الذرة:

$$K_c = C_1 \theta_i^2 \int_0^{\theta_i/T} \tau_c \frac{\sqrt{J_0(1-J_0)} (\sin^{-1} \sqrt{J_0})^2}{(1-2J/M_0)} x e^x (e^x - 1)^{-2} dx \quad (1.20)$$

حيث ان:

$$C_1 = \frac{MK_B^3}{6\pi^2 a \hbar^2 (M+m)}$$

$$\theta_i = \hbar \omega_i / K_B$$

$$M_0 = (M + m) / Mm$$

$$J = \frac{T^2 x^2}{M \theta_i^2}$$

$$J_0 = J(M + m)(1 - J/M_0)$$

m, M : كتلة الذرة الكبيرة والذرة الصغيرة على التوالي

a : المسافة بين الذرتين

ω_i : أعلى تردد للفونون

طبق عواد أنموذجه لحساب التوصيل الحراري الشبيكي لعنصر Ge ومركب GaAs ضمن مدى درجات الحرارة (2-300K) [36]، كما استخدمها محمد Mohammed [37] في حساب التوصيل الحراري للسيلكون Si في مدى درجات الحرارة (1.7-1350K)، واستخدمها مهدي Mahdi [38] في تحليل التوصيل الحراري للعناصر والمركبات المشوبة n-type Ge في مدى درجات الحرارة (1.3-4.4K) و p-type HgTe في مدى درجات الحرارة (1.7-300K) و p-type InSb في مدى درجات الحرارة (2-100K)، واستخدمها حبش Habesh [39] لحساب التوصيل الحراري للهليوم الصلب He^4 في مدى درجات الحرارة (0.25-4K)، واستخدمها لفقة Lifta [40] في حساب التوصيل الحراري للمركبات LiF بتركيز مختلف من النظائر Isotopes في مدى درجات حرارة (1.2-100K) و HD الصلب في مدى درجة حرارة (0.2-3K) و Mg_2Sn في مدى درجات حرارة (3-1000K).

(2.4.1) معدلات الاسترخاء

تتشنت الفونونات في المواد البلورية بعدة عمليات، ويختلف تأثير كل عملية من مادة إلى أخرى، ويختلف باختلاف درجات الحرارة للمادة نفسها، كما أن هذه العمليات تحدث بصورة مستقلة بعضها عن البعض الآخر. ضمن مدى درجة حرارة الدراسة، تنشنت الفونونات بحدود البلورة وبمعدل استرخاء τ_B^{-1} مُعطى في العلاقة (1.14)، وتنشنت بالعيوب النقطية τ_{Pt}^{-1} [41] والخلع البلوري τ_{Dis}^{-1} [42]، بمعدلات الاسترخاء التالية:

$$\tau_{Pt}^{-1} = A_{Pt} \omega^4 \quad (1.21)$$

A_{Pt} : معامل قوة التشنت بالعيوب النقطية

$$\tau_{Dis}^{-1} = A_{Dis} \omega \quad (1.22)$$

A_{Dis} : معامل قوة التشنت بالخلع البلوري.

وبذلك يكون معدل الاسترخاء الكلي للتشنتات الفونونية في المواد البلورية كالاتي:

$$\tau_C^{-1} = \tau_B^{-1} + \tau_{Dis}^{-1} + \tau_{Pt}^{-1} \quad (1.23)$$

(5-1) التوصيل الحراري الشبيكي للبوليمرات شبه البلورية

دُرس التوصيل الحراري الشبيكي للبوليمرات شبه البلورية على الصعيدين العملي [43-45] والنظري [12, 30, 46, 47]، حيث وُجد إنه يعتمد على درجة الحرارة بدرجة تتراوح بين T و T^3 عند درجات الحرارة ($T < 20K$)، ويُظهر اعتماداً كبيراً على درجة التبلور.

افترض جوي Choy [30] أن البوليمرات شبه البلورية تتألف من شرائح ذات تر اكيب بلورية بأبعاد $1\mu m$ وسمك $100\text{\AA}$ مغمورة في تركيب غير بلوري ، المسافة بين هذه الشرائح تتراوح بين $100\text{\AA}$ و $300\text{\AA}$. اقترح جوي وجود مقاومة حرارية في الحدود الفاصلة بين التراكيب البلورية وغير البلورية، هذا المقاومة الحدودية تُهمل في درجات الحرارة العالية (حوالي 30K) حيث الطول الموجي للفونونات المهيمنة اصغر بكثير من كل من سمك الشرائح البلورية والمسافة بين هذه الشرائح بحيث تقل المقاومة كلما ارتفعت درجة الحرارة . وهذا يفسر العلاقة العكسية بين التوصيل الحراري ودرجة التبلور عند درجات الحرارة الواطئة، في حين نجد العكس عند درجات الحرارة العالية . ونتيجة لذلك وجد صالح ودوبي [46] أن الفونونات التي تتغلب على هذه المقاومة والانتشار في التركيب البلوري هي تلك الفونونات ذات التردد ($\omega \geq \omega_{pt}$).

أشار نايستن و جماعته Nysten et. al. [43] في دراسته للبوليمر شبه البلوري البولي أثيلين إلى وجود فرق مميز بين قيم التوصيل الحراري المحسوبة عمودياً على السلاسل البوليمرية $K_{\perp}$ وتلك المحسوبة بشكل موازي لها $K_{\parallel}$ ، بحيث وجدها أكبر في الحالة الثانية عنها في الأولى.

باعتبار أن البوليمر شبه المتبلور يحتوي على تراكيب متبلورة وتراكيب غير متبلورة، وباستخدام نموذج كالآوي Callaway [18]، عبر كل من صالح Saleh [28] وصالح ودوبي Saleh and Dubey [46] وحسن Hasen [27] وعواد وشرجي Awad and Shargi [29] عن التوصيل الحراري الشبيكي الكلي K كحاصل جمع التوصيل الحراري الشبيكي الناتج عن كل من التركيب البلوري K_C والتركيب غير البلوري K_N :

$$K = K_C + K_N \quad (1.24)$$

استخدمت الطريقة أعلاه لحساب التوصيل الحراري الشبيكي للبولي أثيلين (Polyethylen) والنايلون (Nylon) (0.1-5K) والتفلون (Teflon) (0.2-5K) [28]، إذ ينتج التوصيل الحراري الشبيكي الكلي عن إسهام التراكيب غير البلورية عند درجات الحرارة الواطئة، كما وجد تأثير واضح للقيمة الكسرية p على التوصيل الحراري للبوليمرات عند مدى درجات الحرارة $T < 2K$. تمت دراسة التوصيل الحراري الشبيكي لبولي اوكسي مثيلين (Polyoxymethylene) وبولي تيرافثالات الاثيلين (Poly ethylene terephthalate) في مدى درجات الحرارة (1-20K) [27]، وذلك بحساب

إسهام كل من K_N و K_C في التوصيل الحراري الكلي. لدراسة التوصيل الحراري الشبكي لأربع عينات من البولي أنيلين بدرجات تبلور مختلفة ومدى درجات الحرارة (0.4-20K)، تم حساب الإسهام المئوي لـ K_{BE} و K_{EM} و K_N و K_C في التوصيل الحراري الكلي، حيث توصلت الدراسة إلى تطابق جيد مع القيم التجريبية واعتماد كبير للتوصيل الحراري على درجة التبلور، مع ملاحظة وجود نقطة الانقلاب (cross-over point) عند درجة حرارة 2k [29]. ولنفس عينات البولي أنيلين، أشار عواد وشرجي Awad and Shargi [48] إلى الأثر الواضح للتشتت الفونوني بالحيز الخالي على التوصيل الحراري الشبكي ولقيم مختلفة من درجات التبلور.

حديثاً قام جراد Jarad [49] بدراسة التوصيل الحراري الشبكي لأربعة مجاميع من البولي أنيلين، بدرجات تبلور وحرارة مختلفة، مستخدماً صيغ عواد [36] لكل من التراكيب البلورية وغير البلورية على حد سواء. وجد جراد أن التوصيل الحراري الشبكي في البولي أنيلين يعود إلى التركيب غير البلوري K_N عند درجات الحرارة الواطئة، بينما ينتج عن التركيب البلوري K_C عند درجات الحرارة العالية. شملت الدراسة أيضاً بيان تأثير درجة التبلور، وتفسير نقطة الانقلاب في منحنيات التوصيل.

(6-1) الهدف من الدراسة

تعتبر الدراسة الحالية تحليلاً نظرياً للتوصيل الحراري الشبكي في البوليمرات غير المتبلورة والبوليمرات شبه البلورية، باستخدام الخطوات التالية :

١. بيان مدى فعالية نموذج تموج الكثافة في تفسير منحنيات التوصيل الحراري الشبكي للبوليمرات غير المتبلورة البولي كاربونات (Polycarbonate) وزجاج البوروسيلكات (Borosilicate) في مدى درجات الحرارة (0.04-60K). خاصة عند إضافة مركبة التوصيل الحراري الشبكي K_{Ap} العائد للفونونات بمدى التردد $(\omega_{pt} - \omega_D)$.
٢. تحليل منحنيات التوصيل الحراري الشبكي في البوليمرات شبه البلورية، باستخدام صيغ كالوي المتضمنة نموذج تموج الكثافة لواتن [7] للجزء غير المتبلور من البوليمرات، وصيغة عواد [36] للجزء المتبلور. وضعت المواد البوليمرية البولي أنيلين وبولي تيرافثالات لاثيلين كعينات للدراسة بدرجات تبلور مختلفة.
٣. على ضوء التحليل السابق للبوليمرات شبه البلورية، سعت الدراسة لبيان مدى تأثير درجة التبلور على طبيعة تغير منحنى التوصيلية مع درجة الحرارة، وكذلك الحال للتركيبين البلوري K_C وغير البلوري K_N .
٤. توضيح دور عوامل التشتت الفونوني في التوصيل الحراري الكلي للبوليمرات موضع الدراسة.

(7-1) تنظيم الأطروحة

على ضوء ما وضع من أهداف، فقد قسمت الدراسة إلى ثلاثة فصول:

تضمن الفصل الأول (مقدمة عامة) سبعة بنود، اشتمل البند الأول على مقدمة عامة عن البوليمرات من حيث التركيب والخواص. كما أعطى البند الثاني فكرة عن التوصيل الحراري الشبكي. أما البند الثالث فقد تم فيه دراسة التوصيل الحراري الشبكي للبوليمرات غير المتبلورة والصيغة الرياضية المستخدمة، حيث استعنا بكل من نموذج كالاوي لصيغ التوصيلية وأنموذج تموج الكثافة لوالتن لدراسة معدلات الاسترخاء للتشتتات الفونونية. اشتمل البند الرابع على دراسة التوصيل الحراري الشبكي في البوليمرات المتبلورة من خلال عرض للصيغة التي تقدم بها عواد، كذلك اشتمل البند على استعراض سريع لمعدلات الاسترخاء للتشتتات الفونونية للمواد البلورية. أما البند الخامس فتناول التوصيل الحراري الشبكي للبوليمرات شبه البلورية والذي يُحسب كحاصل جمع للتوصيل الحراري الناجم عن التركيبين البلوري وغير البلوري. اشتمل البند السادس على بيان الأهداف المتوخاة من الدراسة، أما تنظيم الرسالة فقد استعرض في البند الأخير.

تطرق الفصل الثاني (التوصيل الحراري للبوليمرات غير المتبلورة) إلى نتائج التوصيل الحراري الشبكي للبوليمرات غير المتبلورة، حيث استخدمنا البولي كاربونات وزجاج البوروسيلكات كعينات للدراسة في مدى درجات الحرارة (0.04-60K). قسم الفصل إلى ثلاثة بنود: خصص أولها لنتائج التوصيل الحراري الشبكي عينات البولي كاربونات. بينما تناول الثاني نفس الدراسة على عينات زجاج البوروسيلكات. أما مناقشة النتائج والاستنتاجات التي توصلت إليها الدراسة فقد استعرضت في البندين الثالث والرابع على التوالي. تضمن البند الخامس استعراض للدراسة المستقبلية في مجال التوصيل الحراري الشبكي للبوليمرات غير المتبلور.

بين الفصل الثالث (التوصيل الحراري للبوليمرات شبه المتبلورة) حساب التوصيل الحراري الشبكي للبوليمرات شبه المتبلورة. قسم الفصل إلى ثلاثة بنود: خصص أولها لنتائج التوصيل الحراري الشبكي لعينات من البولي اثيل بين بدرجات تبلور مختلفة وتأثير قوى التشتت الفونوني على التوصيل الحراري الشبكي. بينما تناول الثاني الدراسة نفسها على عينات البولي تيرافثالالات الاثيلين. عرض كل من البند الثالث والرابع مناقشة نتائج العينات المستخدمة والاستنتاجات على التوالي. أخيراً بين البند الخامس الدراسة المستقبلية في التوصيل الحراري الشبكي للبوليمرات شبه المتبلورة.



الفصل الثاني

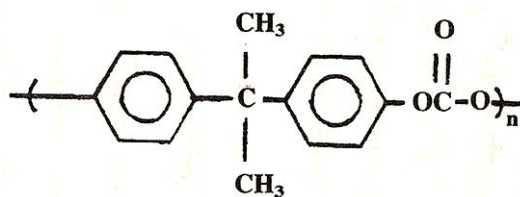
التوصيل الحراري الشبكي
للبوليمرات غير المتبلورة



لدراسة منحنيات التوصيلية في البوليمرات غير البلورية ، تم استخدام النتائج العمالية للتوصيل الحراري الشبكي لعينات من زجاج البوروسيلكات والبولي كاربونات مختلفة من حيث حجم وكثافة الاحيز الخالية والمقدمة من قبل زاتلن واندرسن [50] Zaitlin and Anderson . باستخدام العلاقات (1.11-13,16-19)، نُظِمت قوى التشتت (Scattering strengths) لنحصل على عملية تطابق (Fitting) بين القيم العملية والنظرية. استخدمت الدراسة قيم الثوابت $(\theta_1 = 0.4K)$ و $(\theta_{pt} = 10K)$ لكلا المادتين [51,35]، و $(\theta_D = 300K)$ و $(v = 3.74 \times 10^5 \text{ cm/s})$ لزجاج البوروسيلكات [51] و $(\theta_D = 120K)$ و $(v = 1.4 \times 10^5 \text{ cm/s})$ للبولي كاربونات [35].

(1-2) التوصيل الحراري الشبكي في البولي كاربونات

ان الصيغة الكيميائية لهذا البوليمر هي [2]:

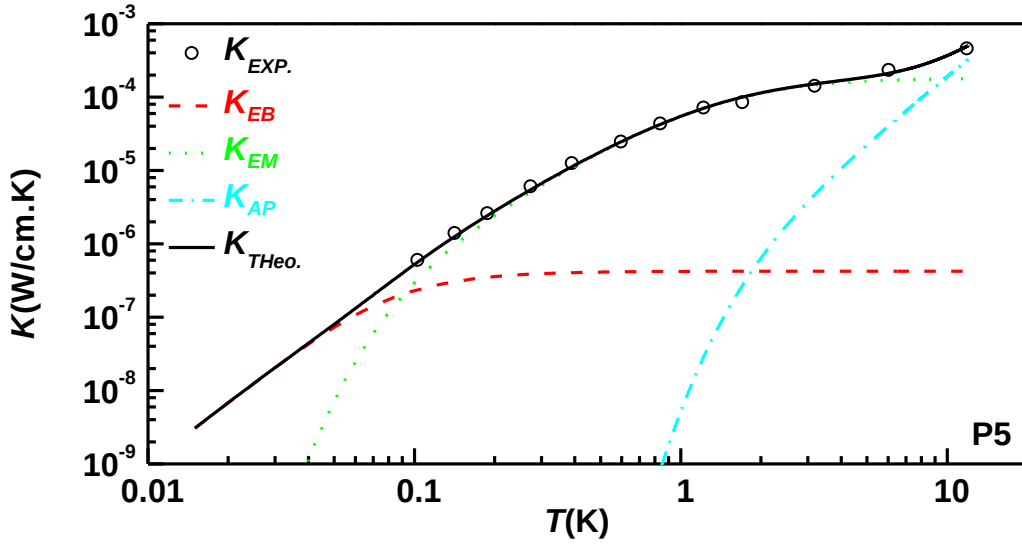
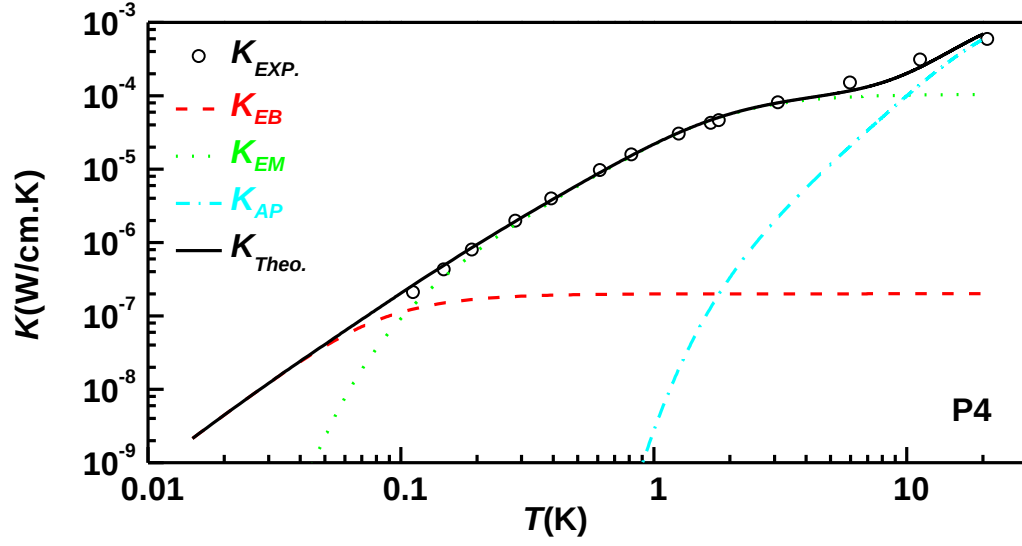
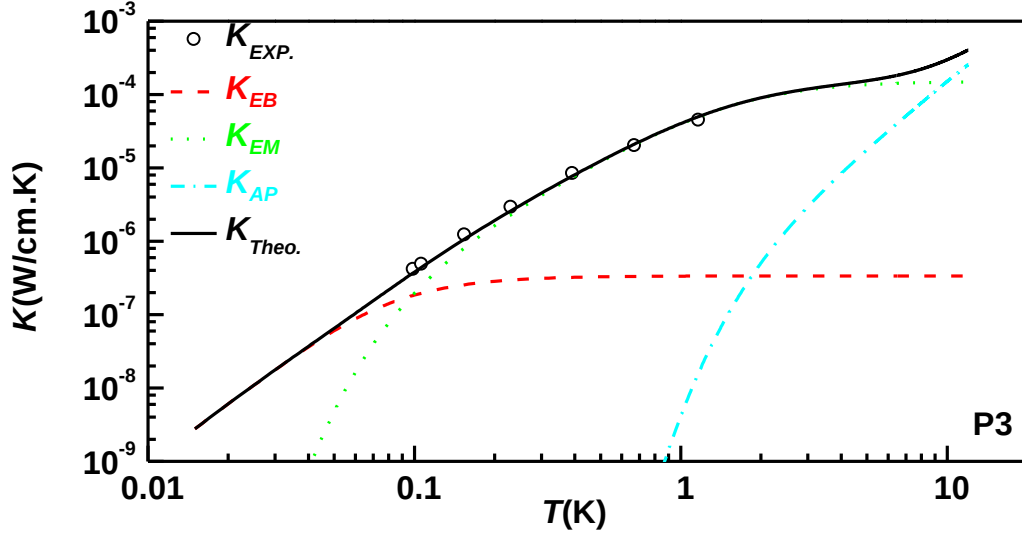


يبين الجدول (1.2) قيم قوى التشتت المستخدمة لحساب التوصيل الحراري الشبكي لثلاث عينات من البولي كاربونات (P3 و P4 و P5) ، في مدى درجات الحرارة (0.1-20K)، والنشج مبينة في الشكل (1.2). يوضح الشكل أيضا إسهام طيف الفونون K_{BE} و K_{EM} و K_{AP} . كما تم حساب الإسهام المئوي لكل من K_{BE} و K_{EM} و K_{AP} في التوصيلية الكلية، والنتائج موضحة في الشكل (2.2).

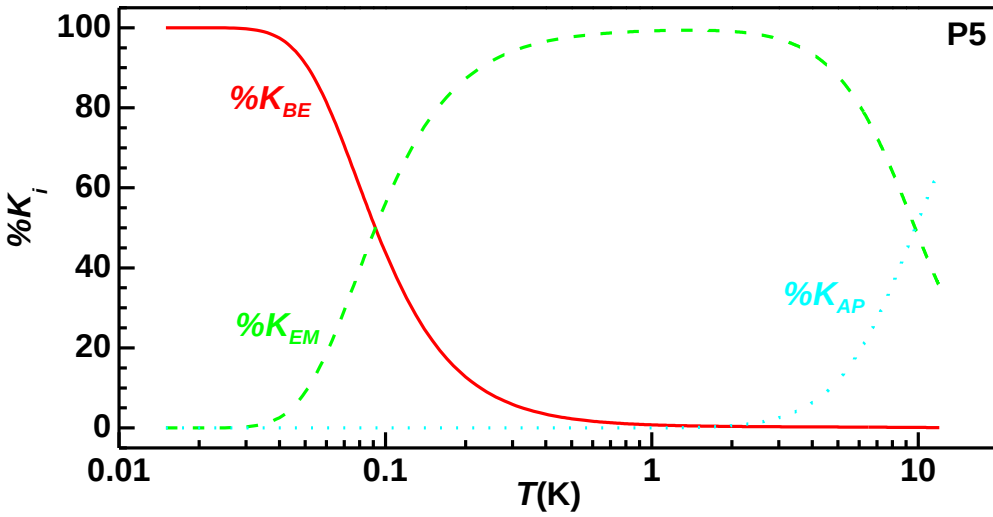
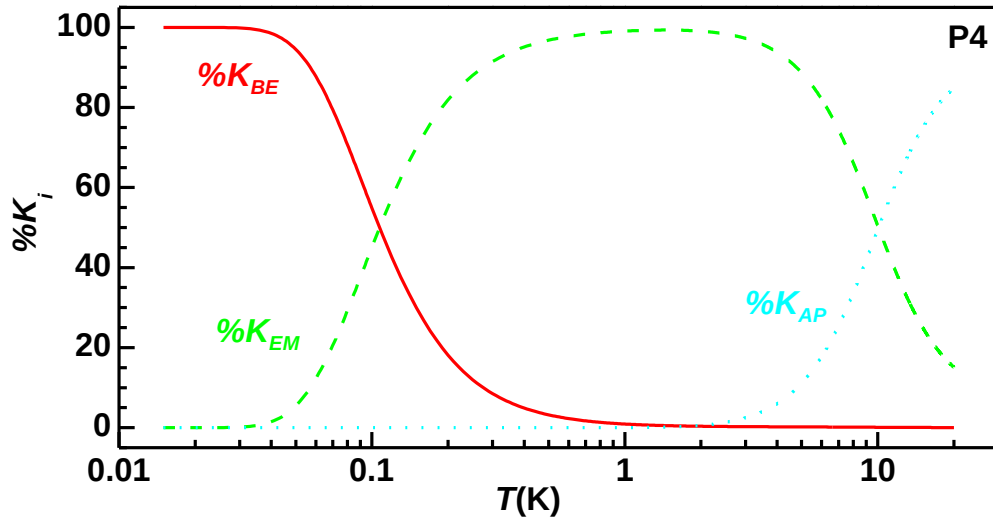
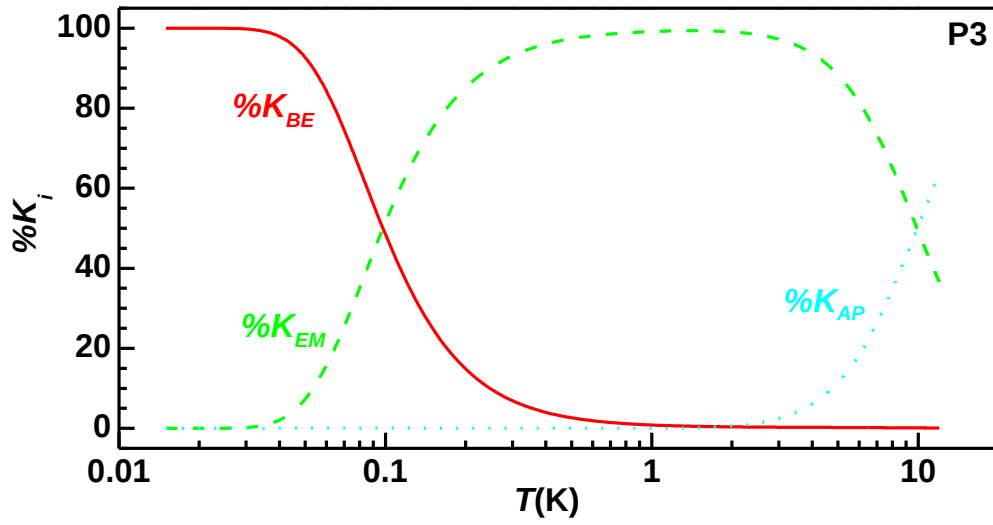
باستخدام قيم مختلفة من عامل الضرب F ، دُرس تأثير قوى التشتت الفونوني بالحدود البلورية وبالحيز الخالي وتشتت رايلي على التوصيل الحراري الشبكي، والنتائج مرسومة في منحنيات الأشكال (3.2 - 5) على التوالي. في العينات المستخدمة دُرس العلاقة بين معدلات التشتت والتردد ω (الشكل (6.2)). يبين الشكل (7.2) تغير التوصيل الحراري الشبكي للعينات الثلاث مع القيمة الكسرية للحيز الخالي عند درجة حرارة مختلفة.

الجدول (1.2): قيم قوى التششت في عينات البولي كاربونات.

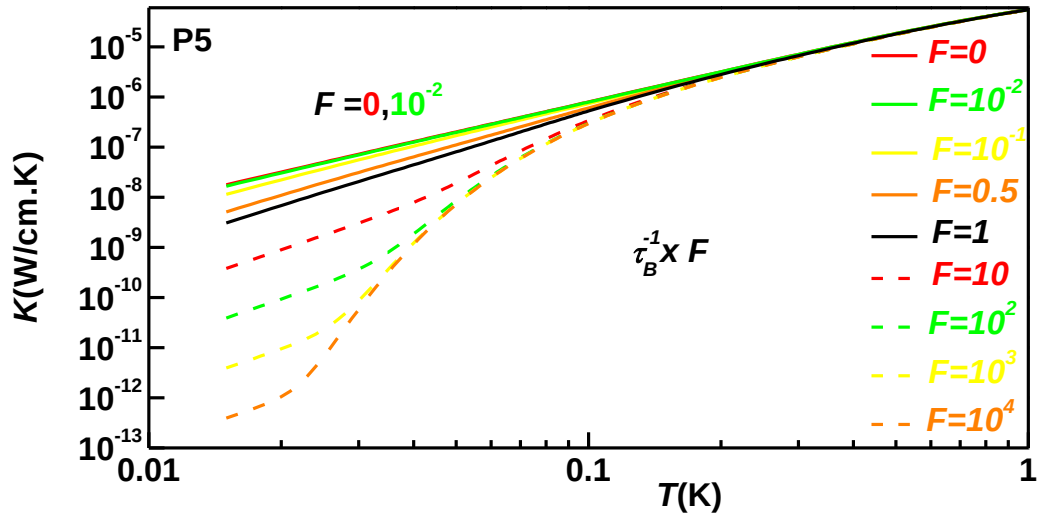
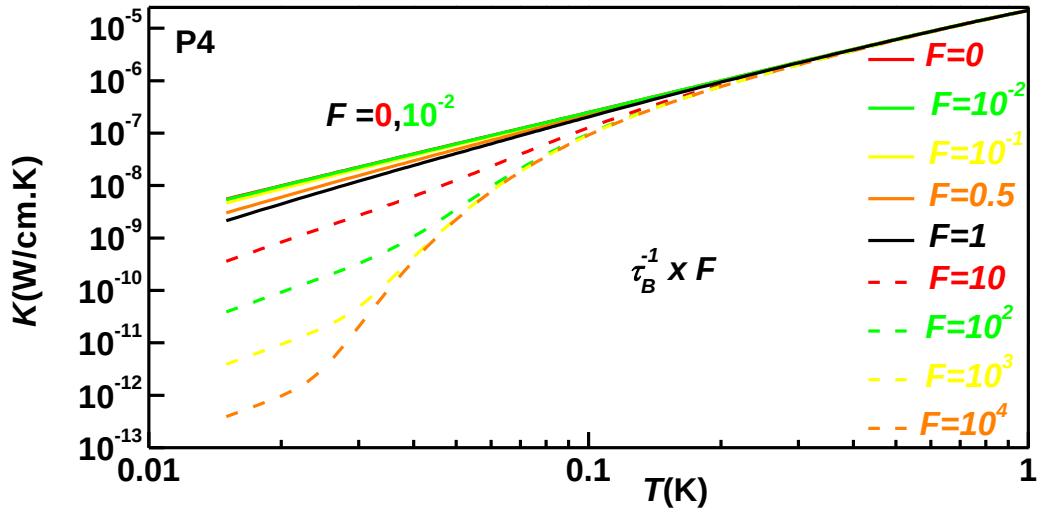
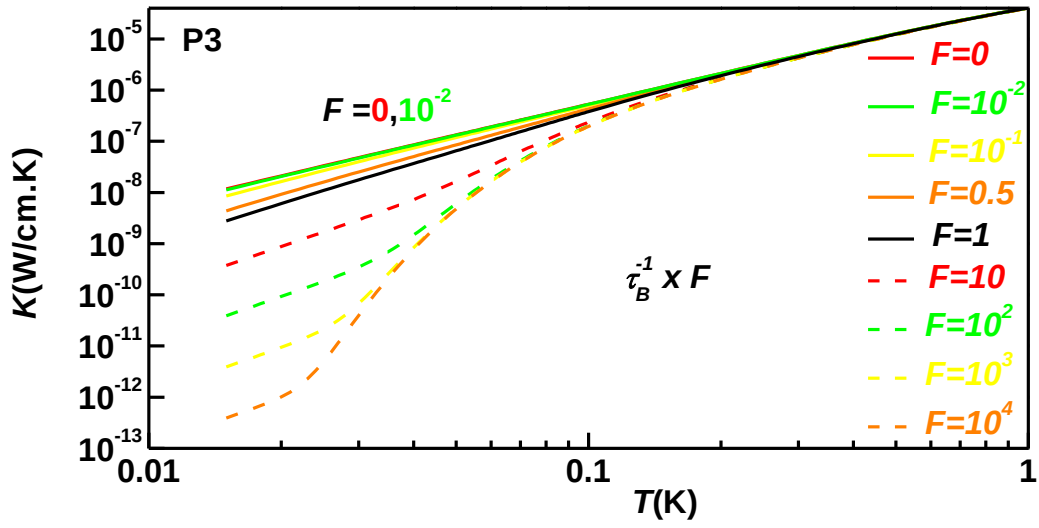
العامل	العينة P3	العينة P4	العينة P5
$\tau_B^{-1} (10^8 \text{ s}^{-1})$	2.5	2.5	2.5
$\alpha (10^9 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1})$	1.5	3.2	1
$\beta (10^6 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4})$	9	6.6	9.8
$\beta' (10^{12} \text{ s}^{-1})$	1.9	2.9	1.5



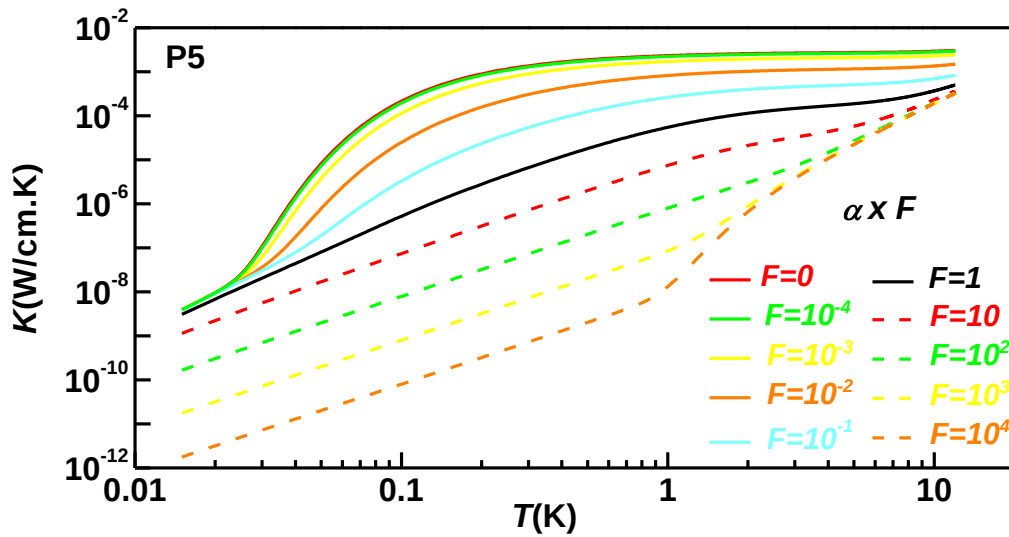
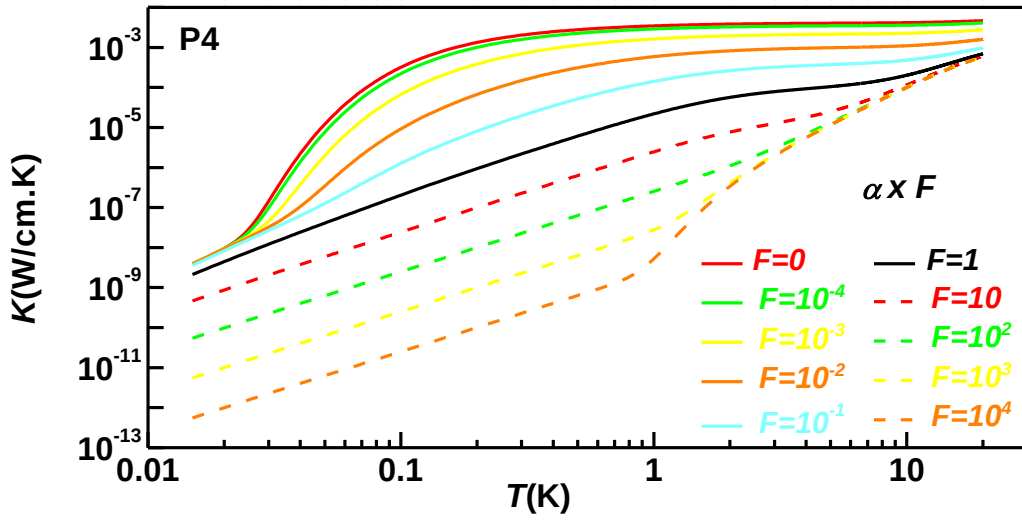
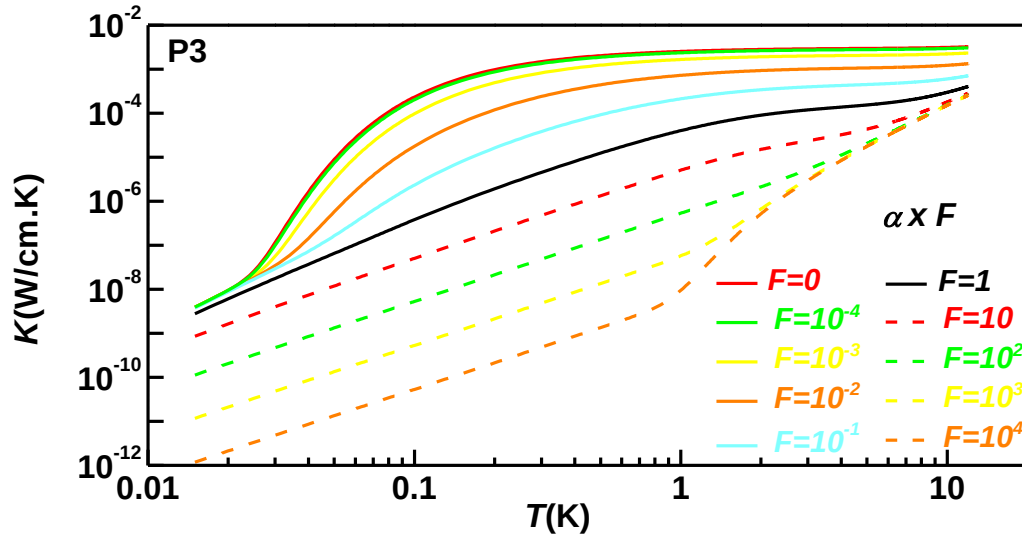
الشكل (1.2) : التوصيل الحراري الشبكي لعينات البولي كربونات.



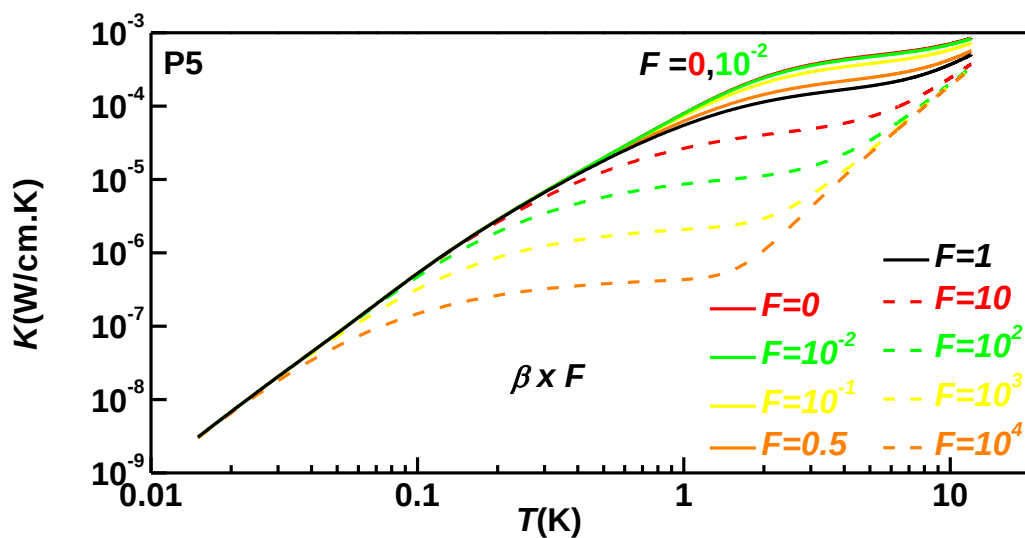
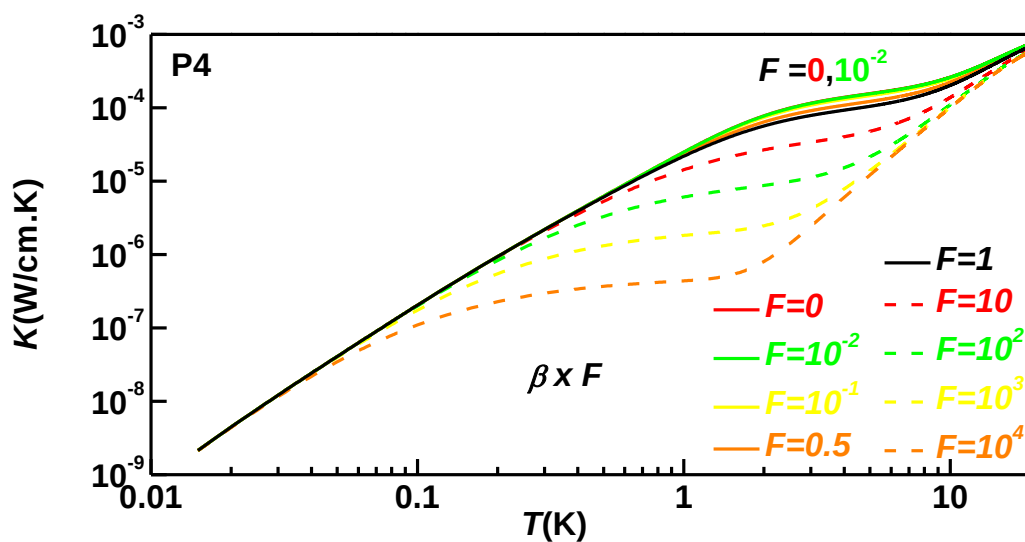
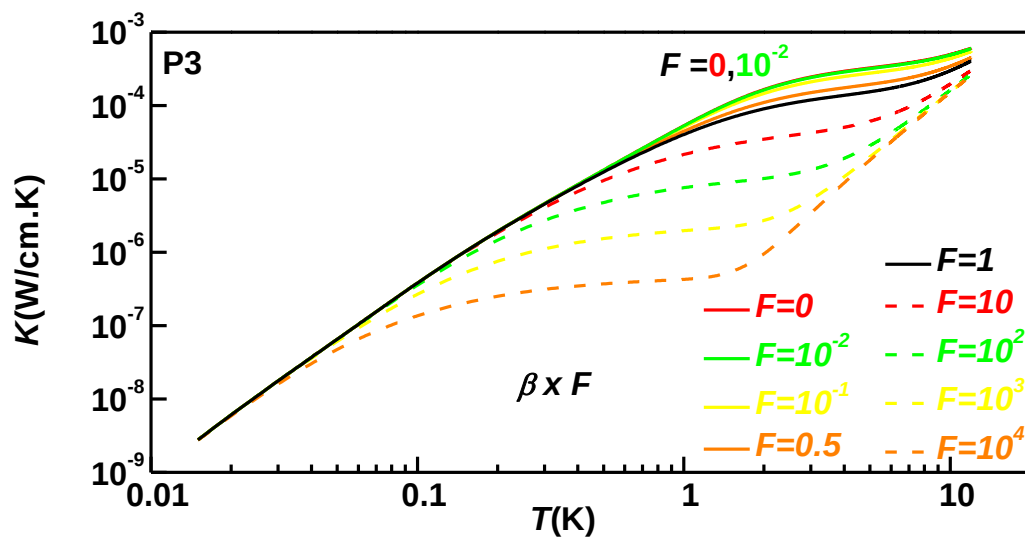
الشكل (2.2): الإسهام المئوي للتوصيل الحراري K_{BE} و K_{EM} و K_{AP} لعينات البولي كاربونات.



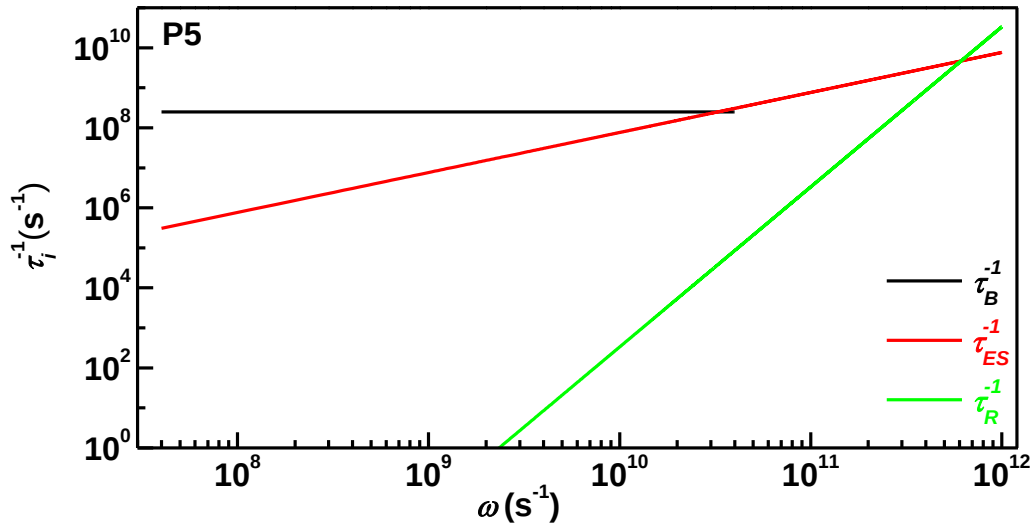
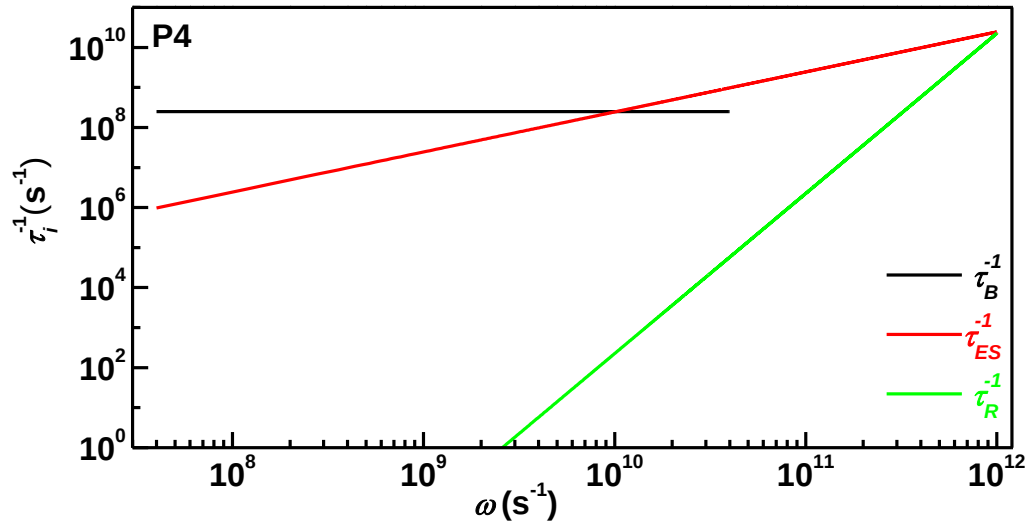
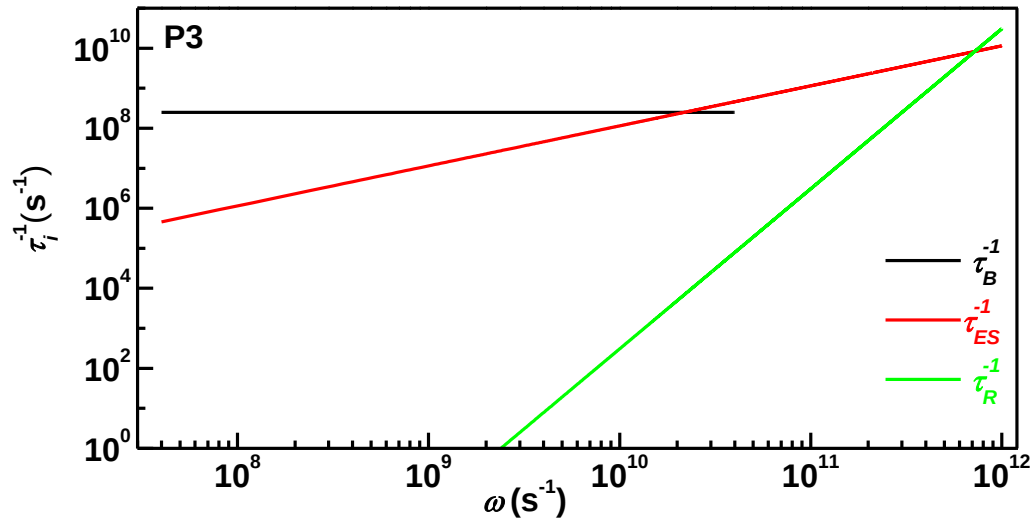
الشكل (3.2) : منحنيات التوصيل الحراري الشبكي لقيم مختلفة من قوة التشتت الفونوني بحدود البلورة لعينات البولي كاربونات.



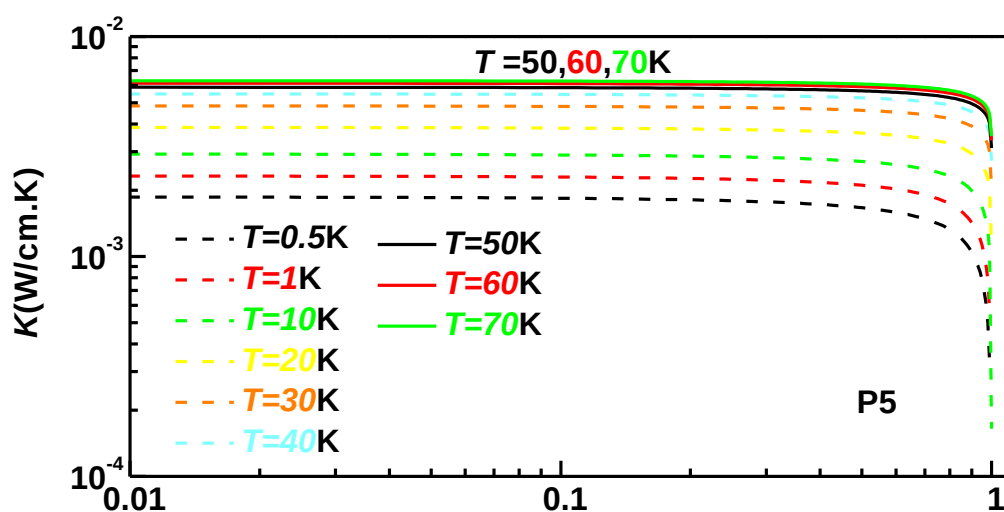
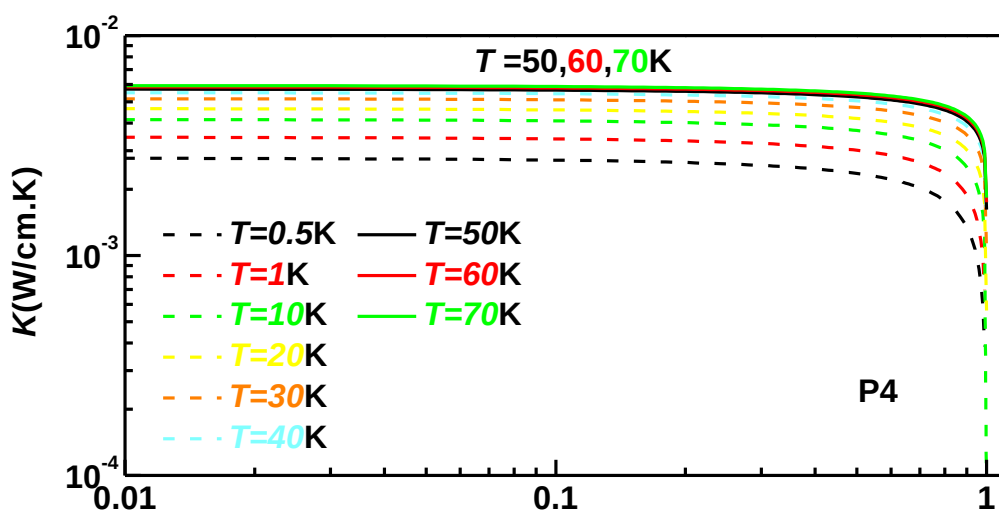
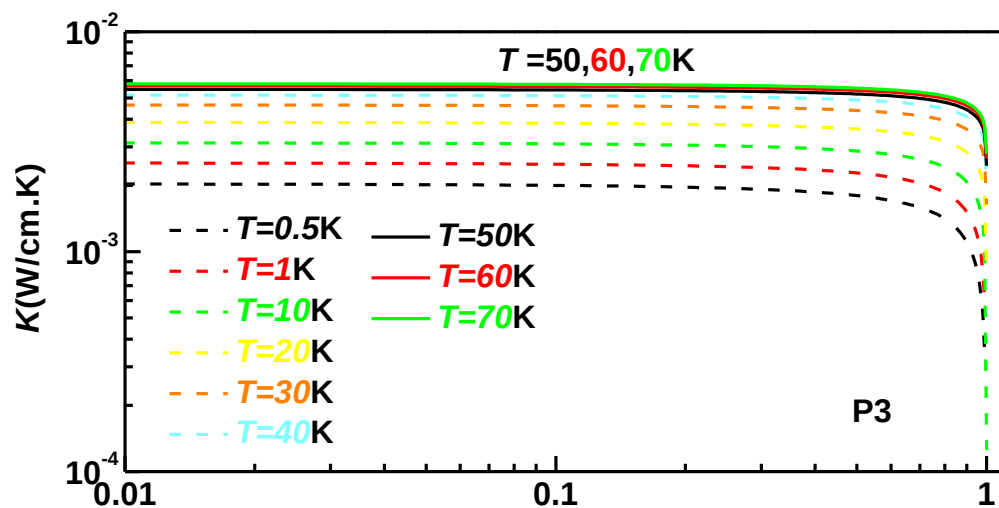
الشكل (4.2) : منحنيات التوصيل الحراري الشبكي لقيم مختلفة من قوة التشتت بالحيز الخالي لعينات البولي كاربونات.



الشكل (5.2) : منحنيات التوصيل الحراري الشبكي لقيم مختلفة من قوة تشتت رايلي لعينات البولي كاربونات.



الشكل (6.2) : تغير معدلات التشتت المستخدمة مع التردد ω لعينات البولي كاربونات.



الشكل (7.2): التوصيل الحراري الشبكي للبولي كاربونات كدالة للقيمة الكسرية للحيز الخالي عند درجات حرارة مختلفة.

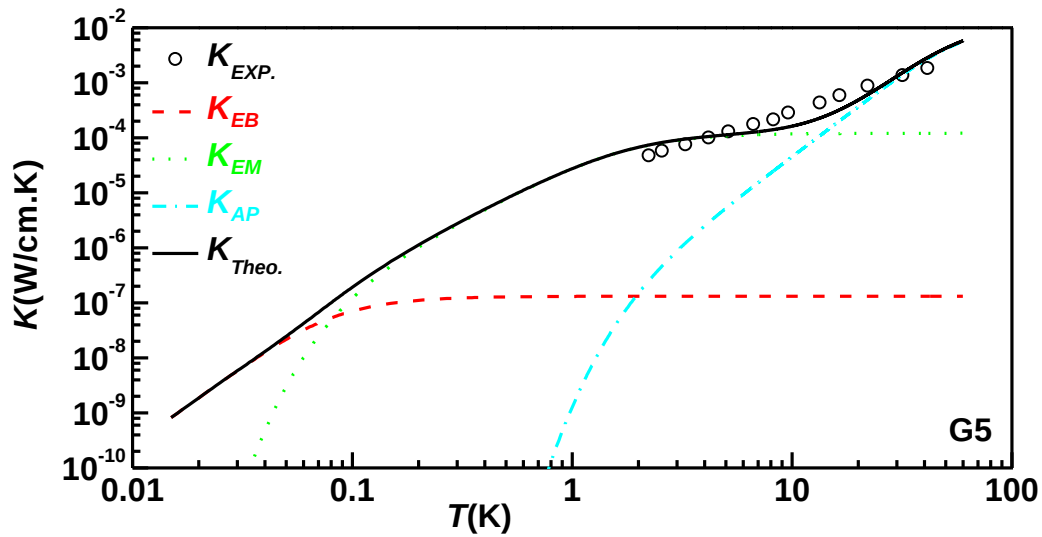
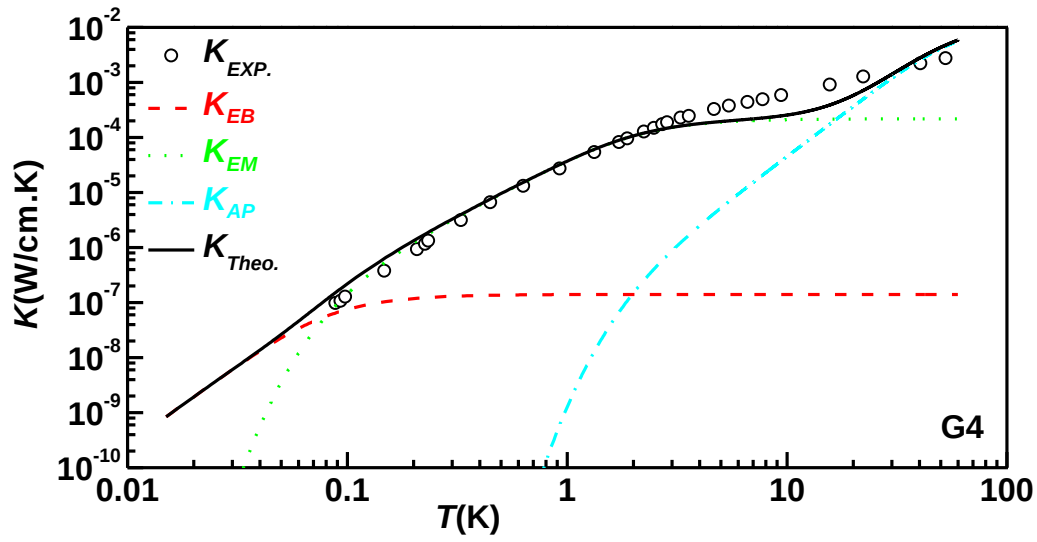
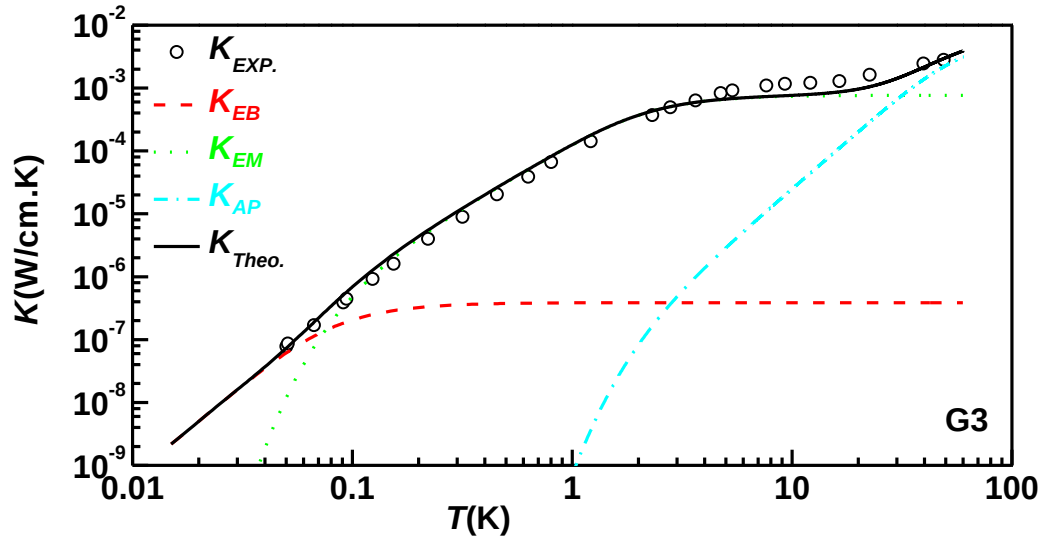
(2.2) التوصيل الحراري في زجاج البوروسيلكات

يبين الجدول (2.2) قيم قوى التشنت المستخدمة في حساب التوصيل الحراري الشبكي لثلاث عينات من زجاج البوروسيلكات (G3 و G4 و G5) في مدى درجات الحرارة (0.04-60K). منحنيات التوصيل الكلي والإسهامات K_{BE} و K_{EM} و K_{AP} مبينة في الشكل (8.2). أما الإسهام المئوي لكل من K_{BE} و K_{EM} في التوصيل الحراري الكلي فنجدته بشكل واضح في الشكل (9.2).

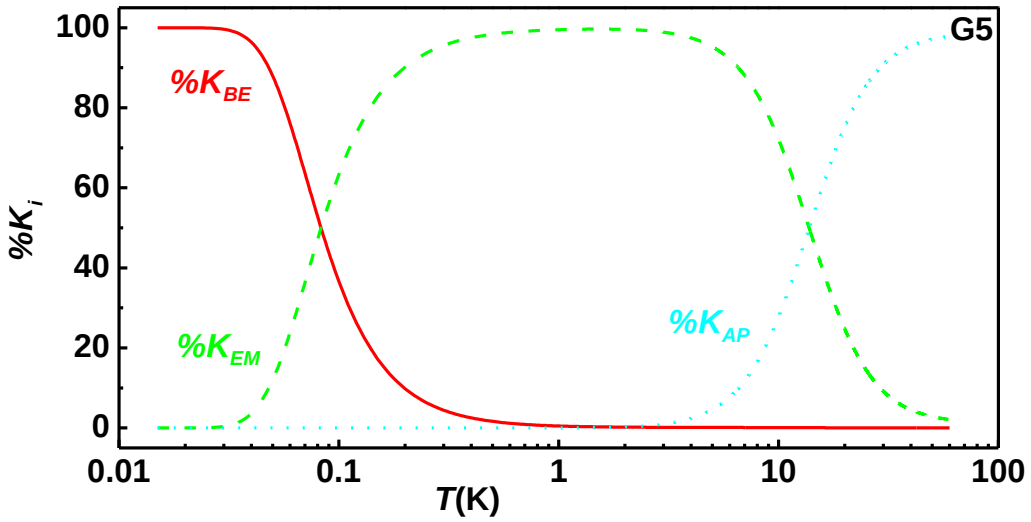
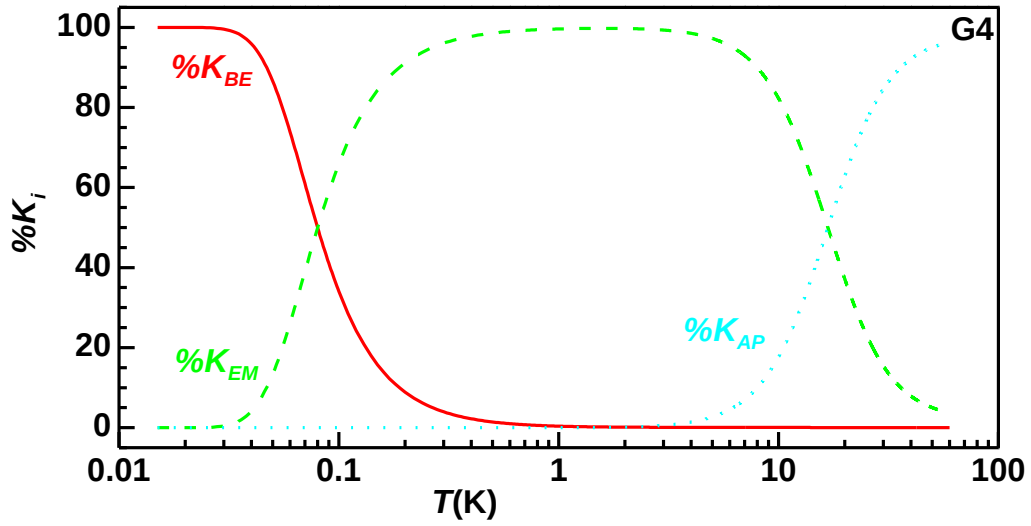
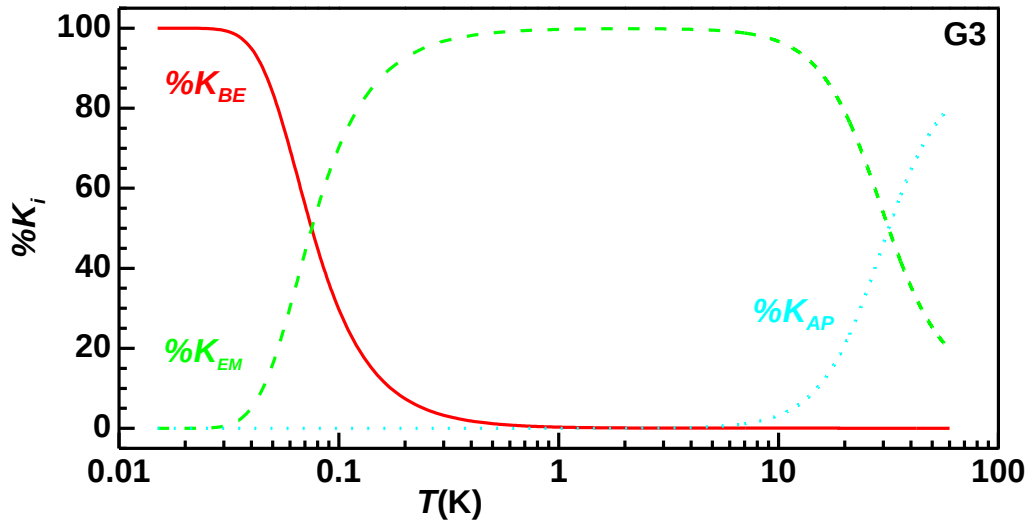
تمت دراسة تأثير قوى التشنت الفونوني بالحدود البلورية وبالحيز الخالي وتشنت رايلي على التوصيل الحراري الشبكي لقيم مختلفة من عامل الضرب F (الأشكال 10.2-12). كما دُرست العلاقة بين معدل التشنتات المختلفة والتردد ω عند درجات حرارة مختلفة والنتائج موضحة في الشكل (13.2) للعينات الثلاث. يبين الشكل (14.2) تغير التوصيل الحراري الشبكي للعينات الثلاث مع القيمة الكسرية للحيز الخالي عند درجة حرارة مختلفة.

الجدول (2.2): قيم قوى التشنت في عينات زجاج البوروسيلكات.

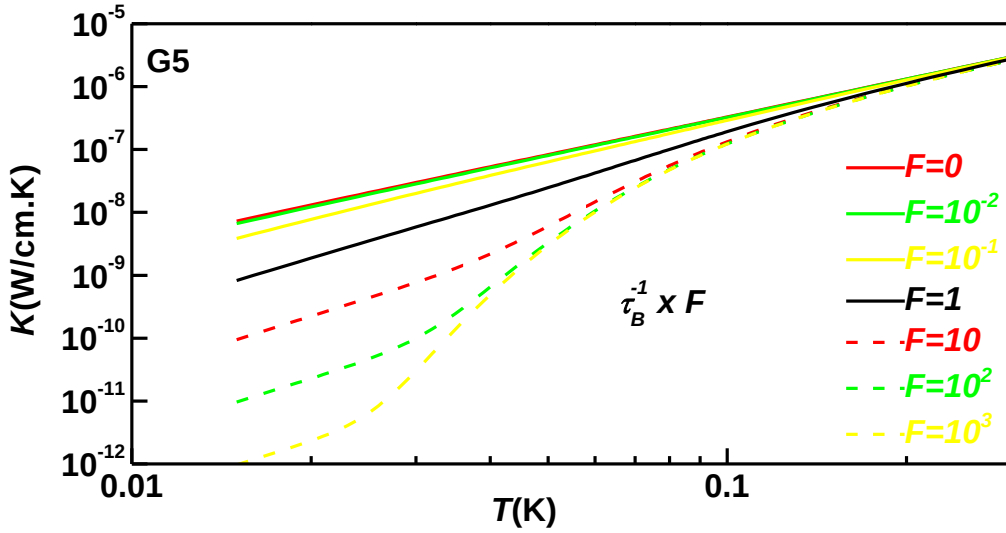
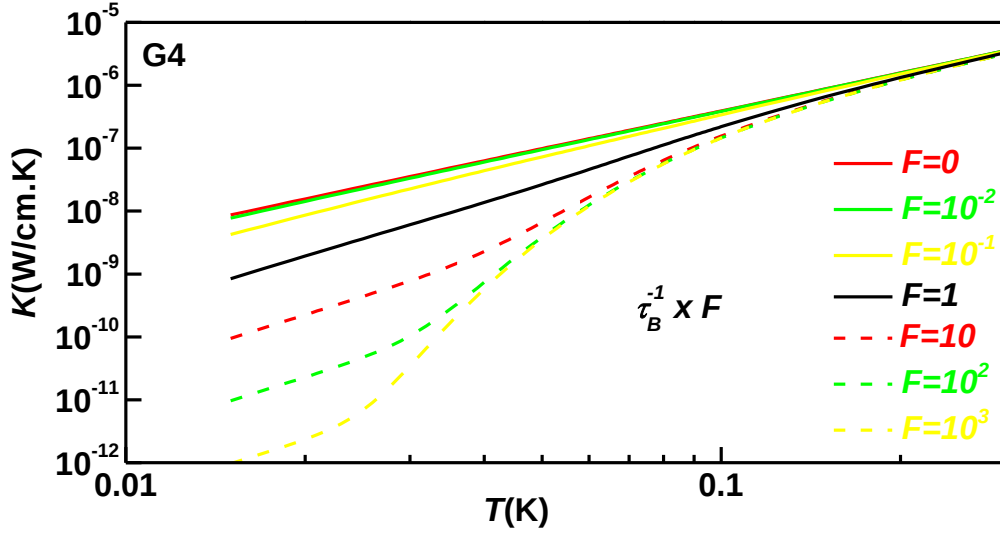
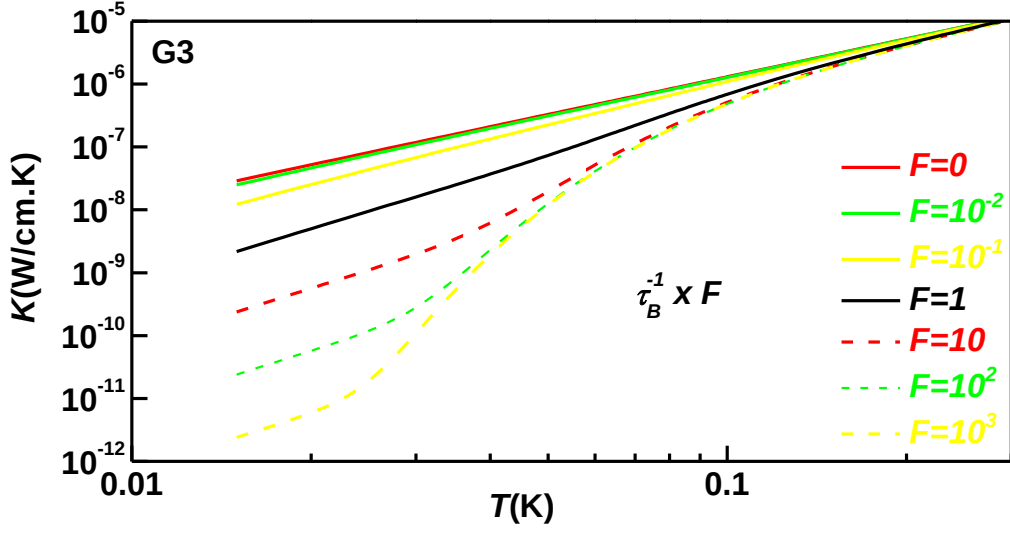
العامل	G3 العينة	G4 العينة	G5 العينة
$\tau_B^{-1} (10^8 \text{ s}^{-1})$	4	4	4
$\alpha (10^8 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1})$	2.4	8	9.5
$\beta (10^5 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4})$	1	5	30
$\beta' (10^{12} \text{ s}^{-1})$	4.5	2.6	2.4



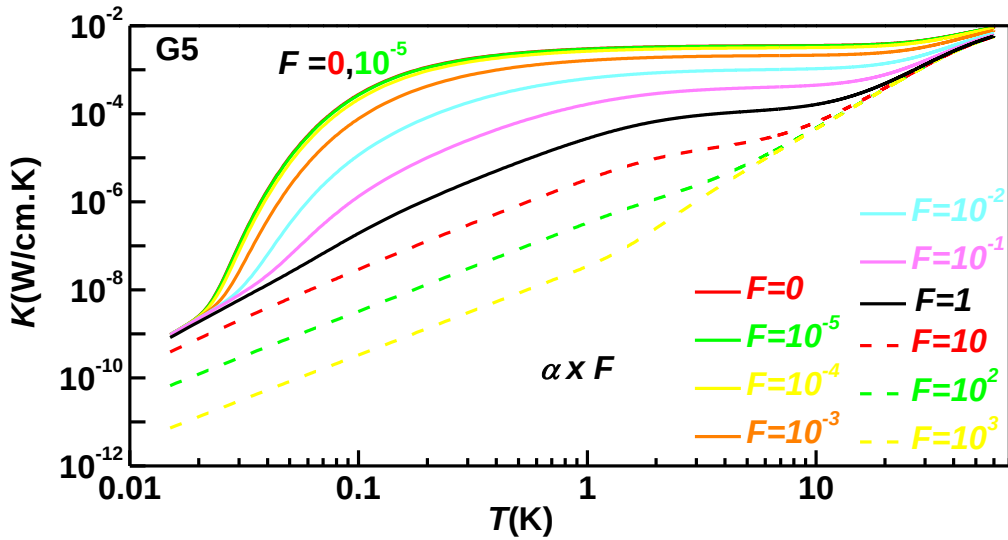
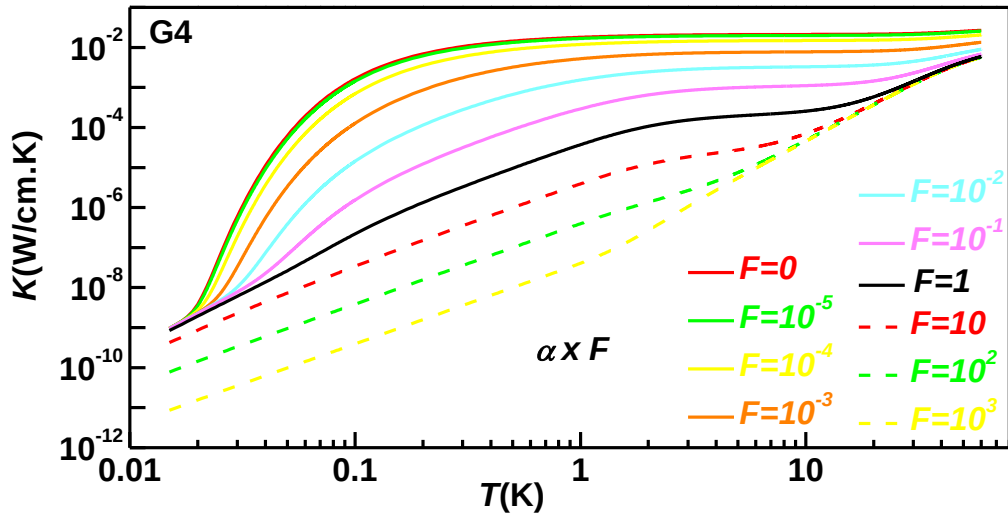
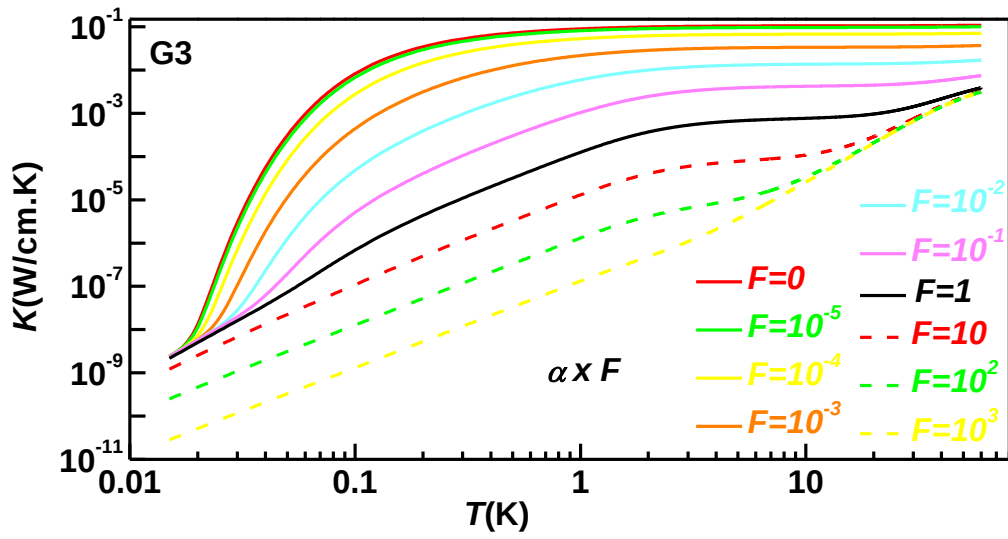
الشكل (8.2): منحنيات التوصيل الحراري الشبكي في عينات زجاج البوروسيلكات.



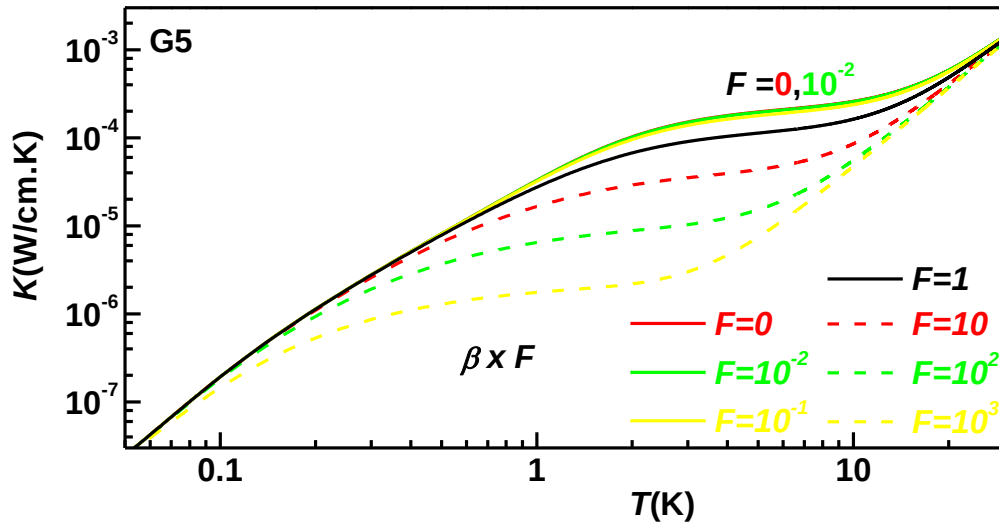
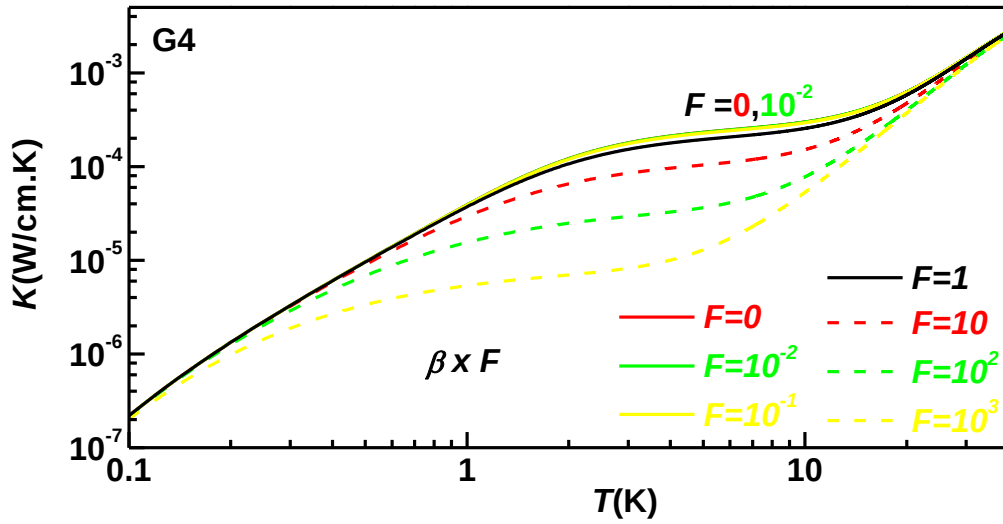
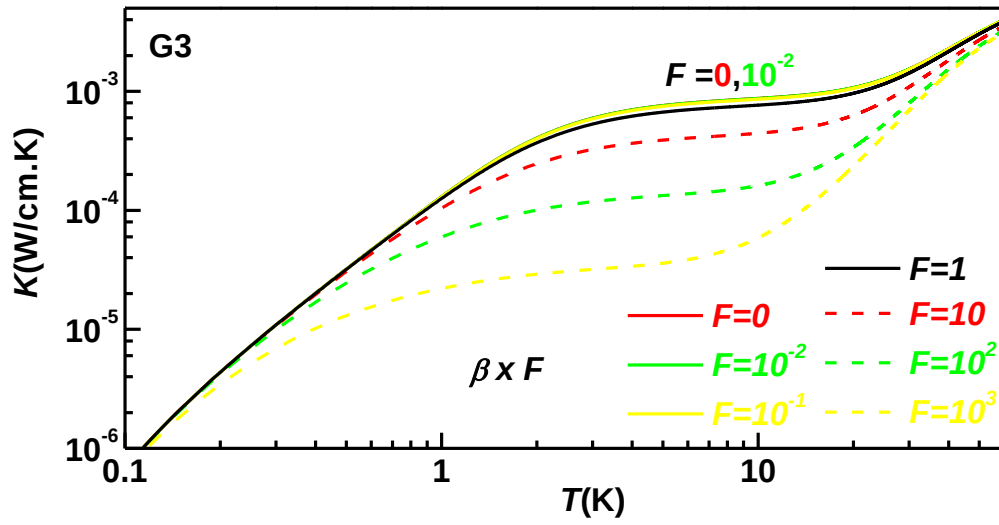
الشكل (9.2): الإسهام المئوي للتوصيل الحراري K_{BE} و K_{EM} و K_{AP} لعينات زجاج البوروسيلكات.



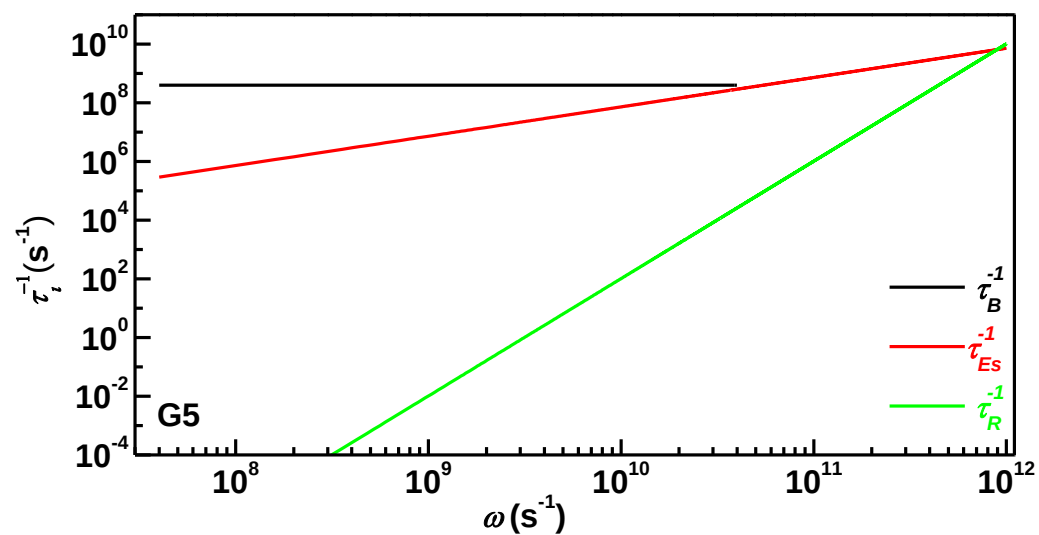
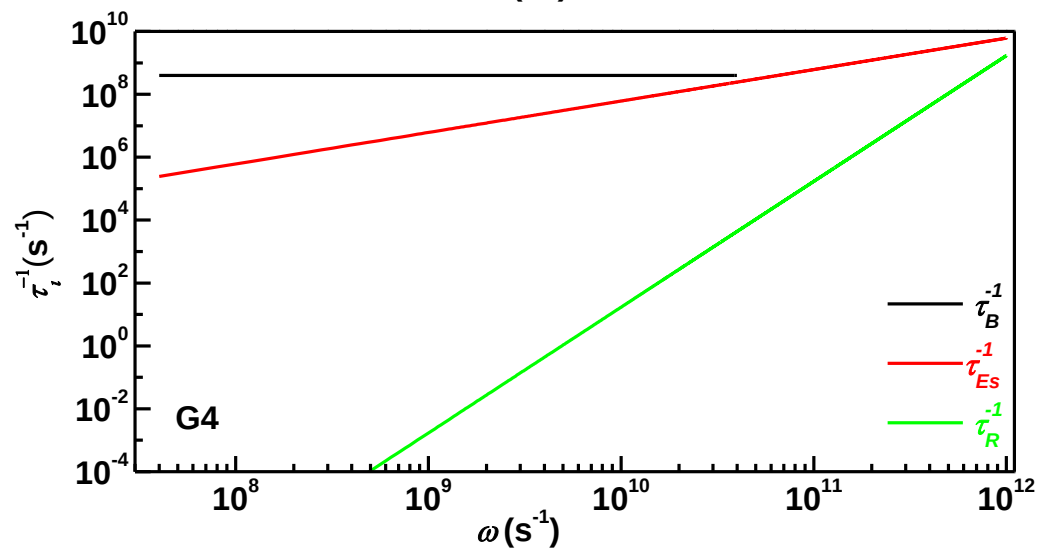
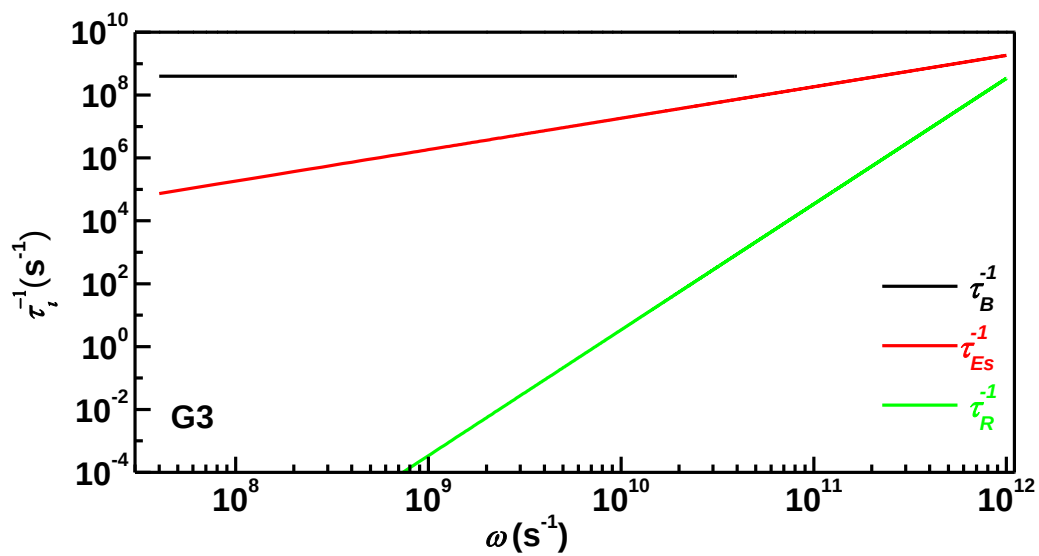
الشكل (10.2): التوصيل الحراري الشبكي كدالة لدرجة الحرارة لقيم مختلفة من معدل زمن الاسترخاء للتشتت الفونوني بحدود البلورة لعينات زجاج البوروسيلكات.



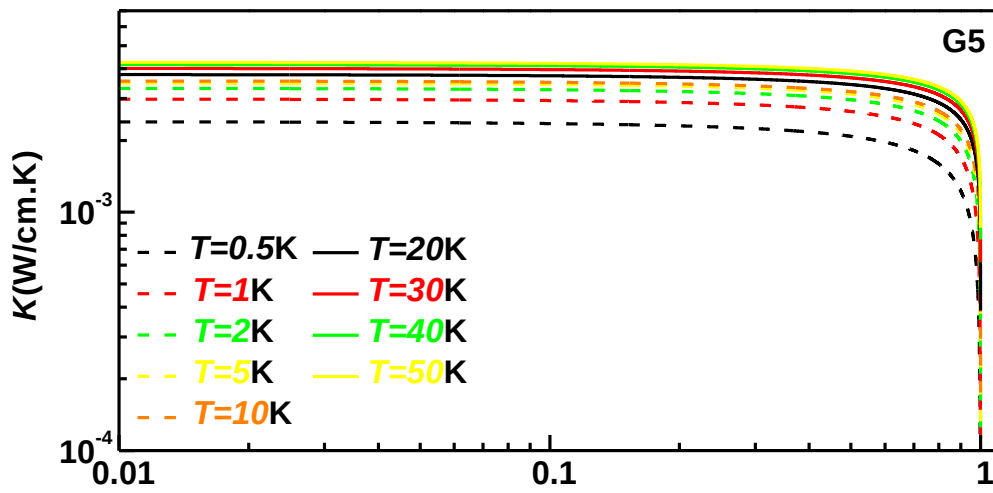
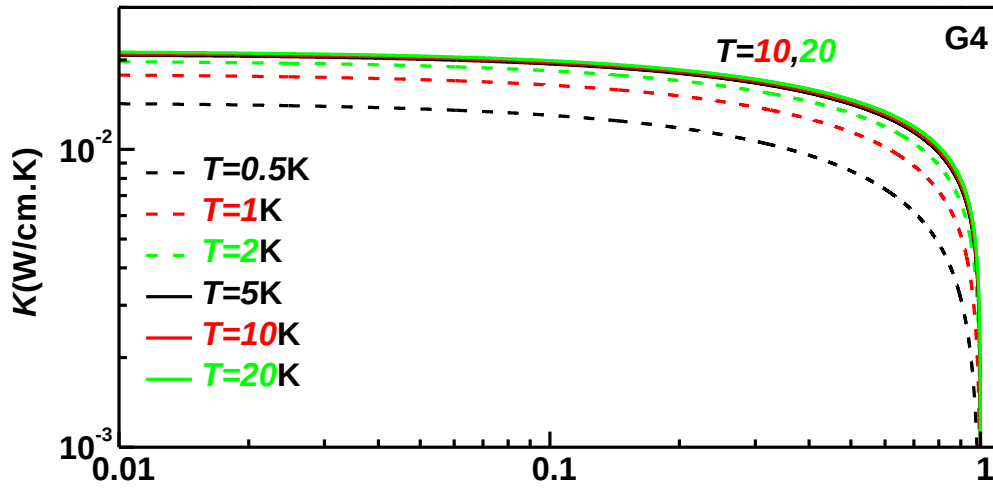
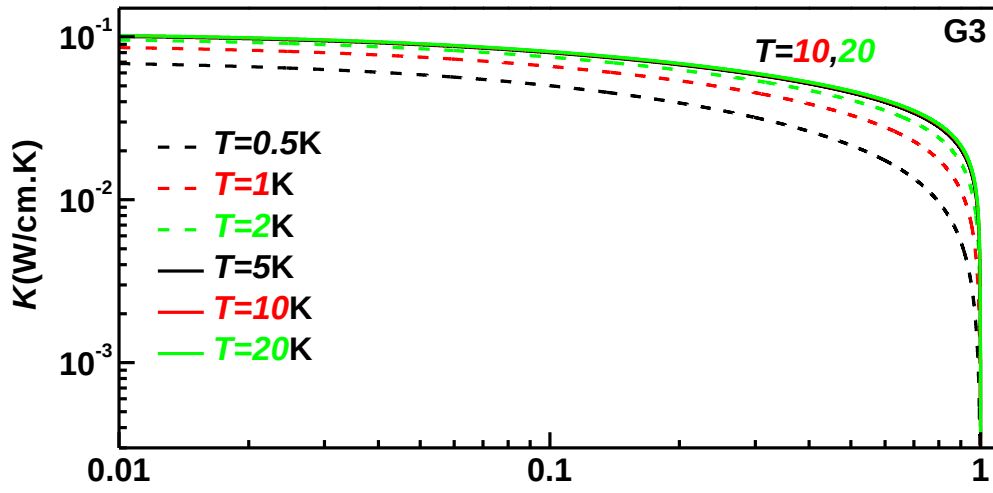
الشكل (11.2): منحنيات التوصيل الحراري الشبكي لقيم مختلفة من قوى التشتت بالحيز الخالي لعينات زجاج البوروسيلكات.



الشكل (12.2): منحنيات التوصيل الحراري الشبكي لقيم مختلفة من قوى تشتت رايلي لعينات زجاج البوروسيلكات.



الشكل (13.2): تغير معدلات التشتت المختلفة مع التردد ω لعينات زجاج البوروسيليكات.



الشكل (14.2): التوصيل الحراري الشبكي لزجاج البوروسيليكات كدالة للقيمة الكسرية للحيز الخالي.

(3-2) المناقشة

يُلاحظ من الشكلين (1.2) و (8.2) تطابقاً جيداً في منحنيات التوصيلية بين القيم النظرية والعملية للتوصيل الحراري الشبكي لعينات البولي كاربونات وزجاج البوروسيلكات. كما يظهر بشكل جلي الدور الرئيسي لإسهام التوصيل الحراري الشبكي K_{AP} والناجم عن الفونونات ذات مدى التردد $(\omega_{pt} - \omega_D)$ ، حيث يظهر تأثيره الفعال عند درجات الحرارة $T > 10K$. وهنا لابد من الإشارة إلى إخفاق العديد من الباحثين [27, 29, 31, 35, 48, 49] في إدراج هذا الإسهام ضمن عملية حساب التوصيل الحراري الشبكي للبوليمرات غير وشبه البلورية ضمن مدى درجات الحرارة الواطنة.

الشكل (2.2) يوضح تغلب الإسهام المئوي $\%K_{BE}$ على كل من $\%K_{EM}$ و $\%K_{AP}$ في درجات حرارة أقل من 0.1K لجميع عينات البولي كاربونات. بينما يتغلب $\%K_{EM}$ على الإسهامين الآخرين في مدى درجات الحرارة (0.1-10K) وأخيراً يتغلب $\%K_{AP}$ على الإسهامين الآخرين في مدى درجات حرارة أعلى من 10K. أن سيادة الإسهام المئوي $\%K_{BE}$ تشير بشكل واضح إلى أن المقاومة الحرارية في البوليمرات غير البلورية ناجمة عن التشتتات الفونونية بحدود البلورة، في حين سيادة $\%K_{EM}$ تشير إلى دور التشتت بالحيز الخالي في الاعاقة الحرارية ضمن ذلك المدى من درجات الحرارة. هذا يتفق مع ما وجدته عواد [31,35]Awad في دراسته على عينات من زجاج البوروسيلكات والبولي كاربونات. نفس السلوك نلاحظه في الشكل (9.2) لزجاج البوروسيلكات ولكن بمديات مختلفة من درجات الحرارة فسيادة K_{BE} نجده عند درجات حرارة أقل من 0.07K للعينة G3 و 0.08K للعينتين G4 و G5. في حين يتغلب K_{EM} في مدى درجات الحرارة (0.07-20K) للعينة G3 و (0.08-16K) للعينة G4 و (0.08-13K) للعينة G5. وأعلى من هذا المدى من الدرجات لسيادة الإسهام K_{AP} .

لبيان سلوك التشتتات الفونونية المعيقة لعملية التوصيل الحراري في البوليمرات غير البلورية، أستخدم عامل الضرب F لمعرفة طبيعة تغير التوصيل الحراري مع تغير معاملات قوى التشتت. عند دراسة الاشكال (3.2-5) للبولي كاربونات والاشكال (10.2-12) لزجاج البوروسيلكات نلاحظ انخفاضاً في قيمة التوصيل الحراري عند زيادة قيمة العامل F ، كما تكون التشتتات الفونونية مؤثرة في التوصيلية عند قيم عامل الضرب المدرجة في الجدول التالي:

الجدول (3.2): قيم عامل الضرب F المؤثرة للتشتتات الفونونية المستخدمة

نوع التشتت	عينات البولي كاربونات			عينات زجاج البوروسيلكات		
	P3	P4	P5	G3	G4	G5
حدود البلورة	$F \geq 0.1$			$F \geq 0.01$		
تشتت رايلي	$F \geq 0.1$			$F \geq 0.1$		
الحيز الخالي	$F \geq 10^{-4}$			$F \geq 10^{-5}$		$F \geq 10^{-4}$

هذا يظهر بشكل واضح إسهام التشتت بالحدود البلورية في الإعاقة الحرارية عند درجات الحرارة المنخفضة من مدى درجات حرارة الدراسة ($T < 0.2K$). تتشابه منحنيات هذه الأشكال في طبيعة تأثير التشتت بالحيز الخالي ومواقع التأثير على مقياس درجات الحرارة. من خلال الشكلين (6.2) و (13.2) نلاحظ المدى الترددي لهيمنة معدلات استرخاء التشتتات الفونونية، والمدرجة في الجدول (4.2).

جدول (4.2): مدى التردد ω لهيمنة التشتتات الفونونية المستخدمة.

العينات		مدى التردد لأنواع التشتتات		
		حدود البلورة $\times 10^{10} s^{-1}$	الحيز الخالي $\times 10^{11} s^{-1}$	تشتت رايلي $\times 10^{12} s^{-1}$
البولي كاربونات	P3	0 – 2.2	0.22 – 7.2	0.72 – 1.0
	P4	0 – 1.0	0.1 – 10	-----
	P5	0 – 3.3	0.33 – 6.1	0.61 – 1.0
زجاج البوروسيلكات	G3	0 – 4.0	0.4 – 10	-----
	G4			
	G5		0.4 – 8.9	0.89 – 1.0

حيث الهيمنة الواضحة للتشتت الفونوني بحدود البلورة عند مدى الترددات الواطئة، وسيطرة واضحة لبقية الترددات بين التشتت بالحيز الخالي وتشتت رايلي. بينما توصل عواد [35] Awad ودوبي [51] Dubey في دراستهم للتوصيل الحراري للبولي كاربونات وزجاج البوروسيلكات على التوالي، إلى أن التشتت بالحيز الخالي يهيمن على التشتت بحدود البلورة عند مدى واسع من الترددات الواطئة. لم نجد في العينتين G3، G4 اي هيمنة لتشتت رايلي حتى في الترددات العالية. تساعدنا الأشكال (7.2) و (14.2) على فهم اكبر لدور الحيز الخالي من خلال معرفة كيفية تغير منحنى التوصيل مع القيمة الكسرية للحيز الخالي عند درجات حرارة مختلفة، حيث نلاحظ في عينات المادتين تغيراً حاداً في قيمة التوصيل الحراري عندما تصبح قيمة $p > 0.9$ ، وتغيراً بطيئاً لبقية قيم p . هذا يعني أن لا تأثير لكذا قيم كسرية من الحيز الخالي على منحنيات التوصيل. مما يجب ذكره أن عواد [48]Awad وجراد [49]Jarad كانوا قد أشاروا إلى هذا التغير في دراسات سابقة. كما تبرز الأشكال عدم وجود تغير ملحوظ في قيمة منحنى التوصيل عندما تكون $T > 50K$ لكل عينات البولي كاربونات. بينما نجد نفس التصرف في عينات زجاج البوروسيلكات G3 و G4 عند درجة حرارة $T > 5K$ و G5 عند درجة حرارة $T > 30K$.

(4-2) الاستنتاجات

- بالاستناد إلى ما تحقق من نتائج، نستنتج ما يلي:
- ١ - أن إدخال إسهام الفونونات ذات التردد الأكبر من ω_{pt} في حساب التوصيل الحراري الشبكي ضروري في مديات درجة حرارة الدراسة.
- ٢ - ينتج التوصيل الحراري الشبكي في البوليمرات غير المتبلورة عن الفونونات التي تمتلك ترددات أقل من ω_{pt} في مدى درجات الحرارة الواطئة، بينما ينتج عن الفونونات ذات الترددات الأكبر من ω_{pt} في مدى درجات الحرارة العالية.
- ٣ - سيادة واضحة للتشتت الفونوني بحدود البلورة عند الترددات الواطئة ثم هيمنة للتشتت بالحيز الخالي ورايلي لبقية الترددات على التوالي.
- ٤ - تغيراً حاداً في قيم التوصيل الحراري عند $p > 0.9$ ، وبطيئاً لبقية القيم.

(5-2) الدراسة المستقبلية

دراسة التوصيل الحراري الشبكي لبوليمر البولي فينيلين والذي يتميز بوجود منطقتي سهل في منحنى التوصيلية.



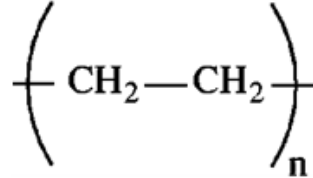
الفصل الثالث

التوصيل الحراري الشبكي
للبوليمرات شبه المتبلورة



(1-3) التوصيل الحراري الشبكي للبولى أثيلين

يُعتبر البولى أثيلين من البوليمرات شبه البلورية، حيث يتألف من شرائح ذات تراكيب بلورية مغمورة في تركيب غير بلورية، كما أن القوى الرابطة للسلاسل البوليمرية هي قوى الانتشار وتكون سبباً في تواجد المناطق المتبلورة. يعبر عن التركيبة الكيميائية لهذا البوليمر بالصيغة التالية [2]:



استخدمت عينات من البولى أثيلين بدرجات تبلور (D.C= 0.914, 0.933, 0.956, 0.971) [52]. ضمن مدى درجات الحرارة (0.4-20K)، تم اقتراح حساب التوصيل الشبكي باستخدام نموذج كالواي Callaway [18] للتراكيب غير المتبلورة وصيغ عواد [36]Awad للتراكيب المتبلورة. استخدمت الدراسة قيم الثوابت $a = 1.111 \text{ \AA}$ [53] و $\theta_D = 200\text{K}$ ، $\theta_1 = 0.4\text{K}$ ، $\theta_{pt} = 10\text{ K}$ و $v = 2.1 \times 10^5 \text{ cm/s}$ [54] و $M = 1.992 \times 10^{-23} \text{ gm}$ و $m = 1.672 \times 10^{-24} \text{ gm}$ [55].

هنا لابد من التأكيد على إن جراد Jarad [49] كان قد استخدم صيغ عواد لكلا التركيبين البلوري وغير البلوري، و للمقارنة استخدمت معاملات جراد لإيجاد الفروق المئوية بين التوصيل الحراري المحسوبة من قبله (K_f) وتلك المحسوبة باستخدام الطريقة المقترحة في الدراسة (K) ، وكما يلي:

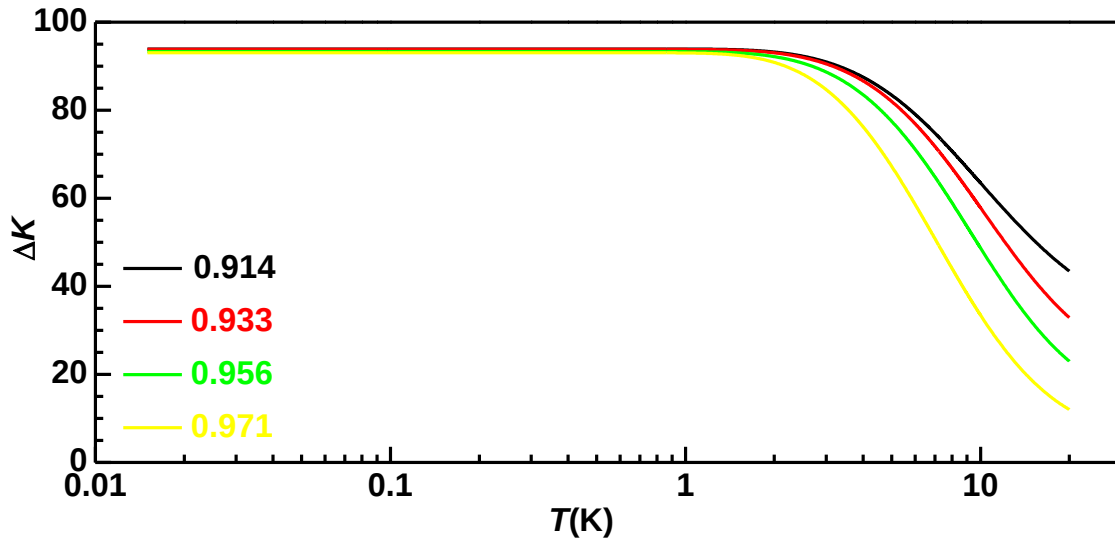
$$\Delta K = \frac{K_f - K}{K_f} \times 100\% \quad (3.1)$$

وننتج العينات الأربع موضحة في الشكل (1.3).

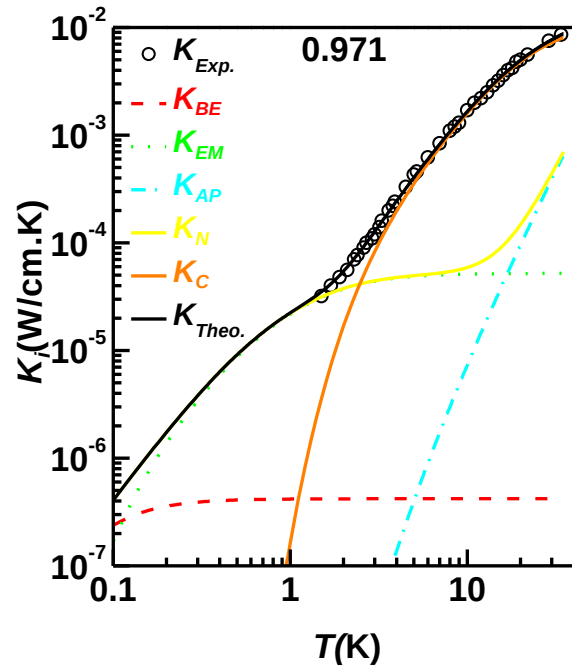
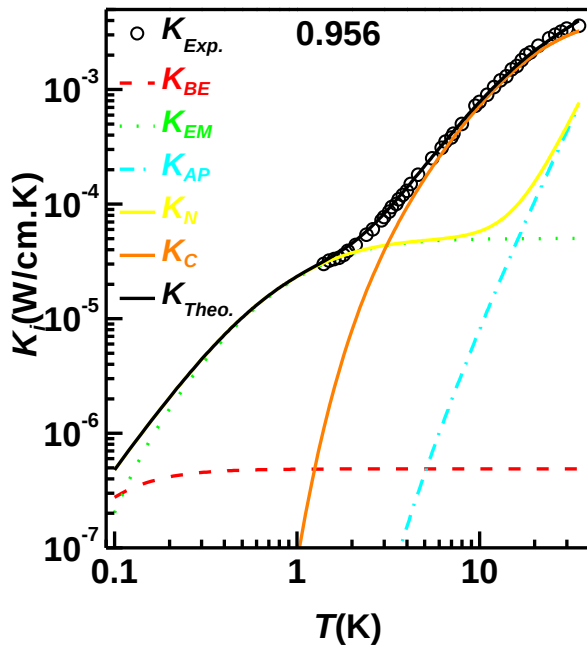
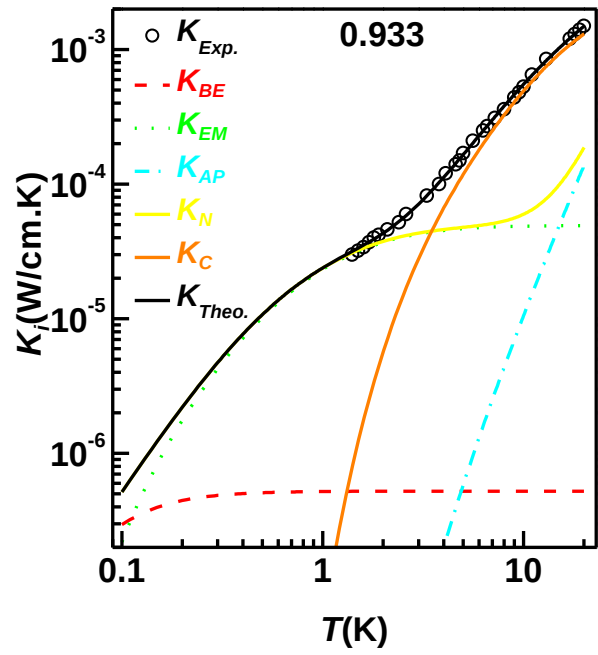
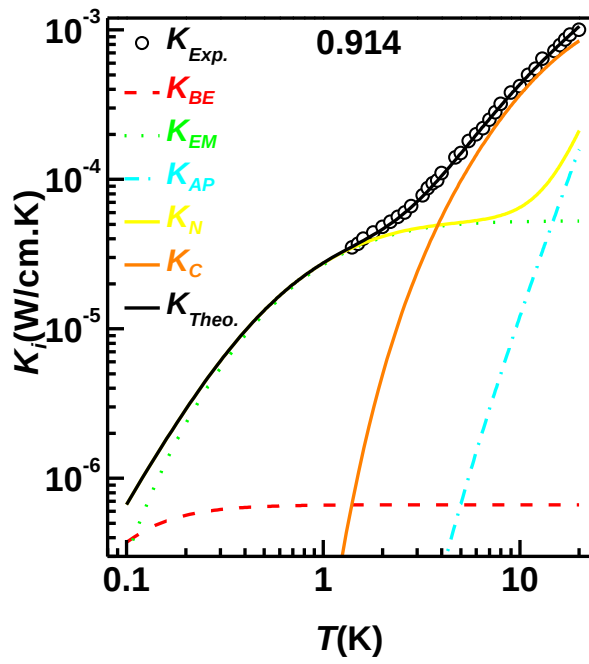
يستعرض الجدول (1.3) قيم قوى التشتت الناتجة عن عملية التوافق بين القيم العملية وتلك المحسوبة نظرياً للتوصيل الحراري الشبكي باستخدام الطريقة المقترحة في الدراسة ومن خلال المعادلات (1.11-14,16-19,20-24)، والناتج يبينها الشكل (2.3). كما يوضح الشكل إسهام مركبات التوصيل الحراري الشبكي $K_N, K_C, K_{BE}, K_{EM}, K_{AP}$. يعرض الشكلان (3.3) و (4.3) النسب المئوية لإسهام المركبات K_{BE}, K_{EM}, K_{AP} في K_N وإسهام المركبات K_N, K_C في التوصيل الحراري الشبكي الكلي على التوالي لعينات البولى أثيلين الأربع.

الجدول (1.3): قيم قوى التشتت في عينات البولي أثيلين.

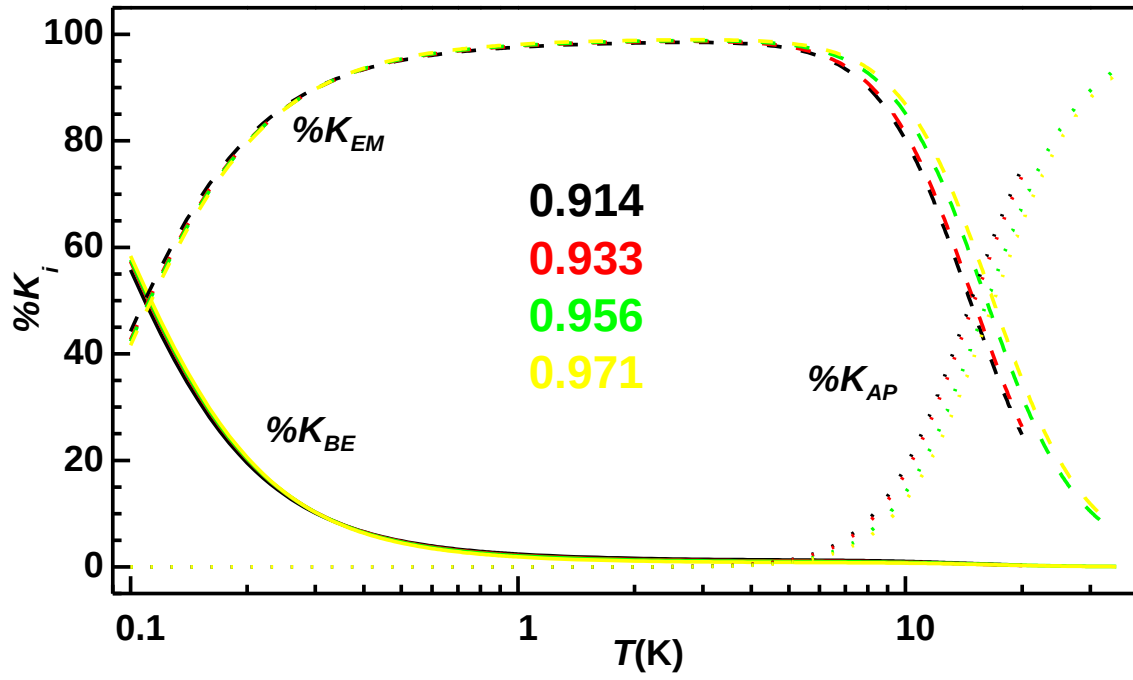
العامل	العينة D.C=0.914	العينة D.C=0.933	العينة D.C=0.956	العينة D.C=0.971
$\tau_B^{-1} (10^7 \text{ s}^{-1})$	5.0	5.0	5.0	5.0
$\alpha (10^8 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1})$	6.8	9.2	10	12
$\beta (10^7 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4})$	6.6	6.0	5.5	4.5
$\beta' (10^{11} \text{ s}^{-1})$	6.7	7.7	10.0	11.1
A_{Dis}	0.017	0.0154	0.0107	0.005
$A_{Pt} (10^{-41} \text{ s}^3)$	8.0	2.8	1.5	0.4



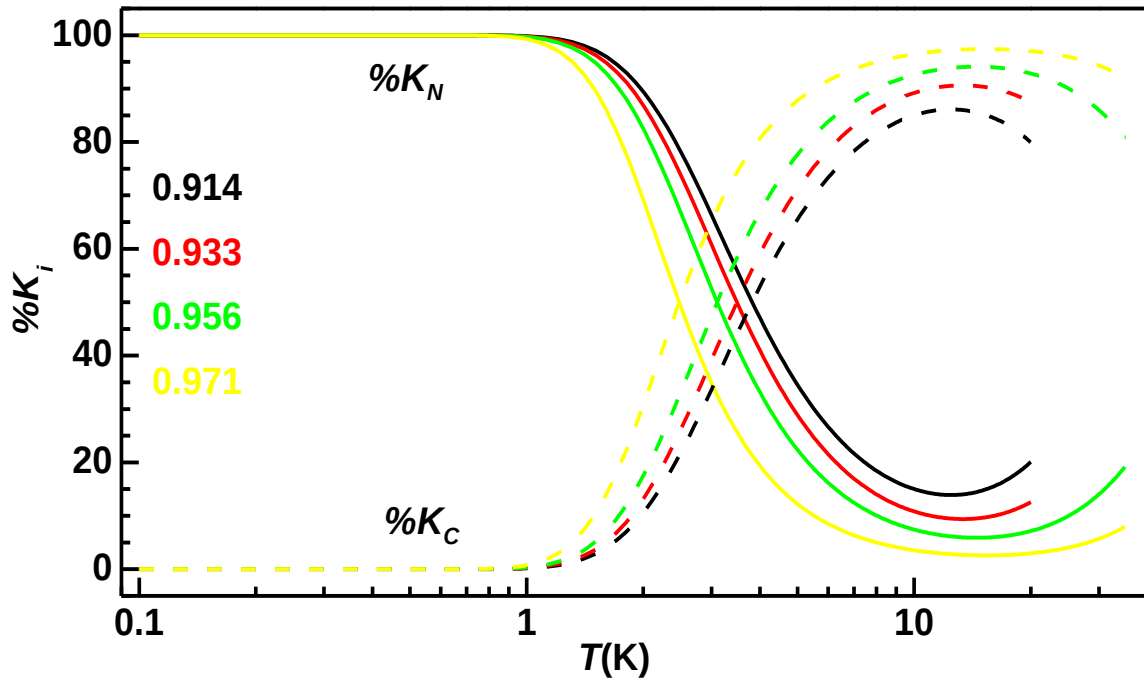
الشكل (1.3): النسبة المئوية للفروق في قيم التوصيل الحراري الشبكي



الشكل (2.3): التوصيل الحراري الشبكي لعينات البولي أنيلين.

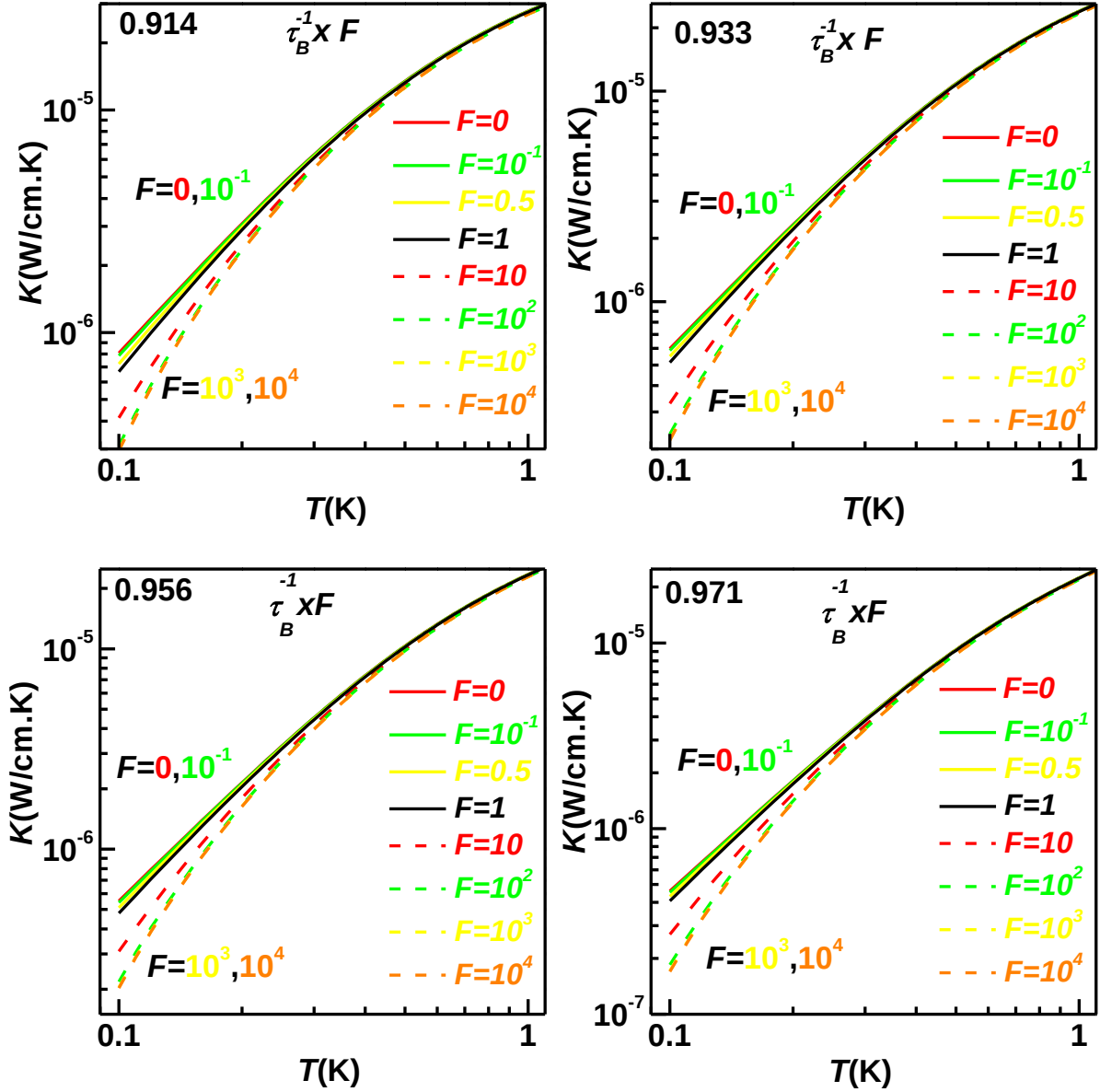


الشكل (3.3): الإسهام المئوي للمركبات K_{PA} و K_{EM} و K_{BE} في التوصيل الحراري للتراكيب غير البلورية K_N لعينات البولي أنيلين.

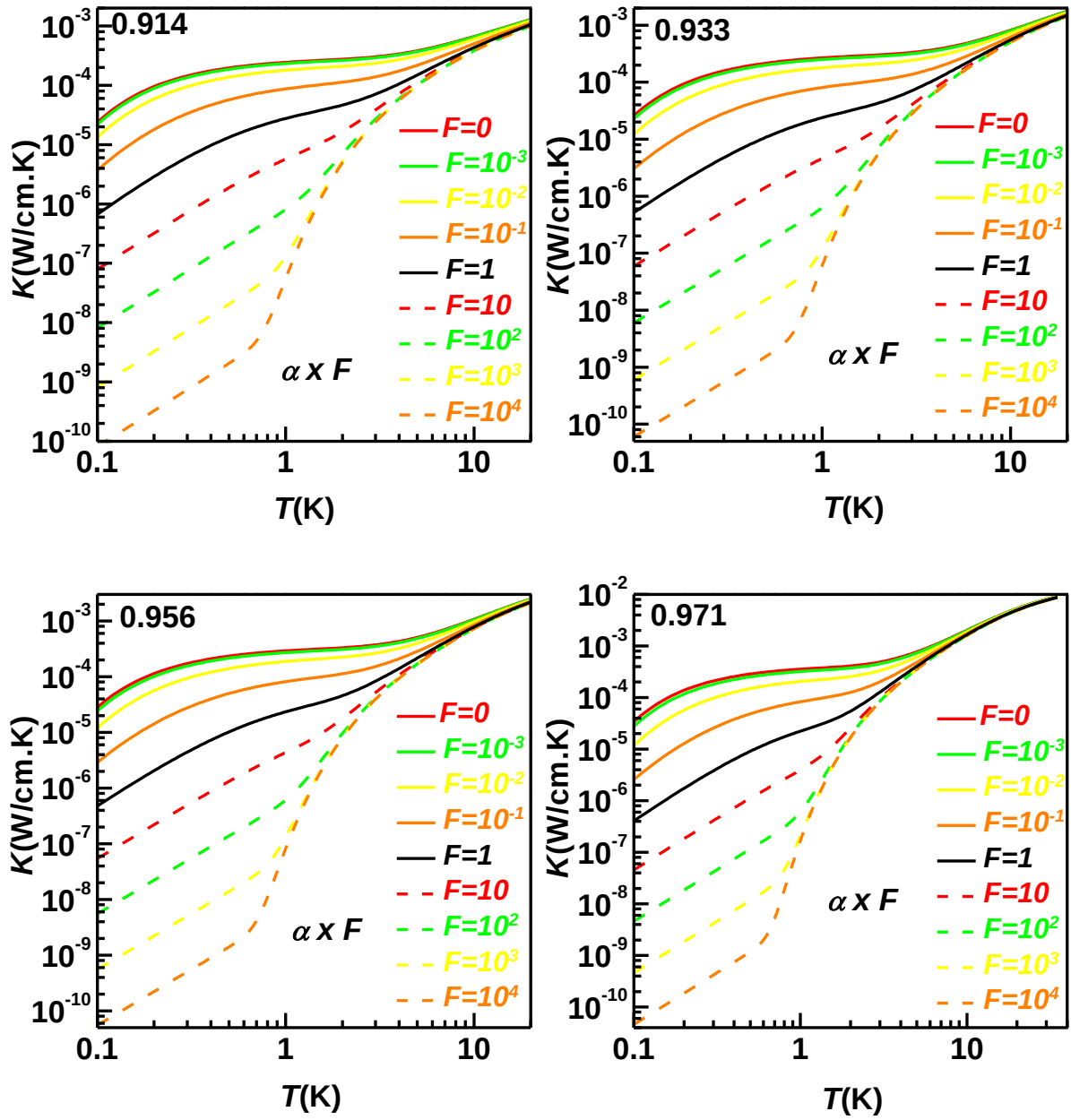


الشكل (4.3): الإسهام المئوي للتوصيل الحراري الشبكي للتراكيب البلورية K_C وغير البلورية K_N لعينات البولي أنيلين.

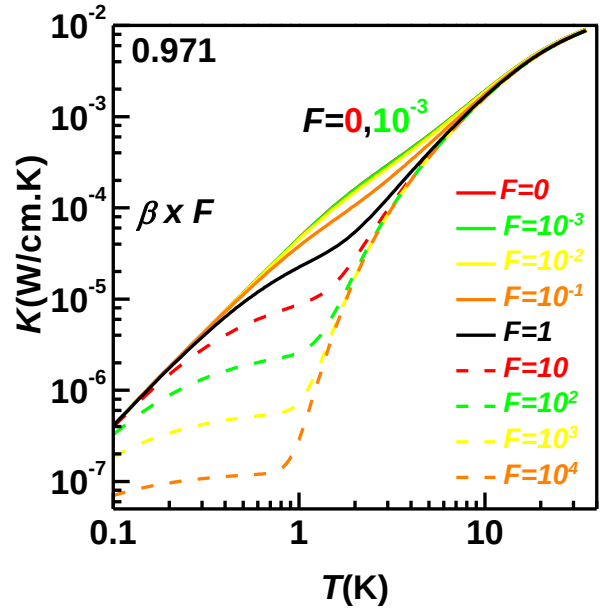
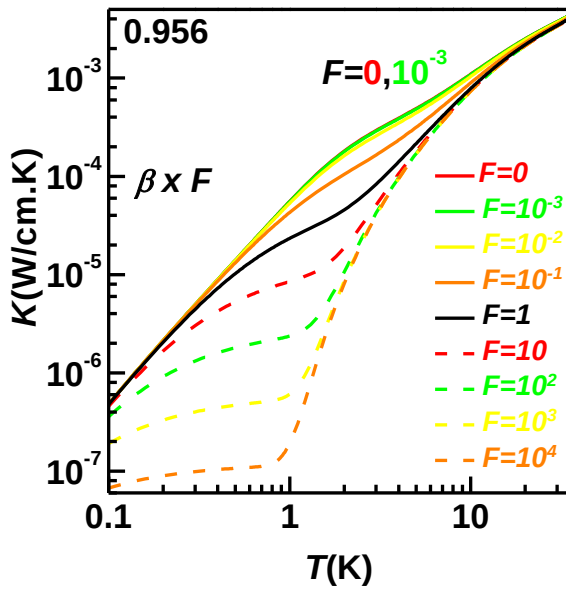
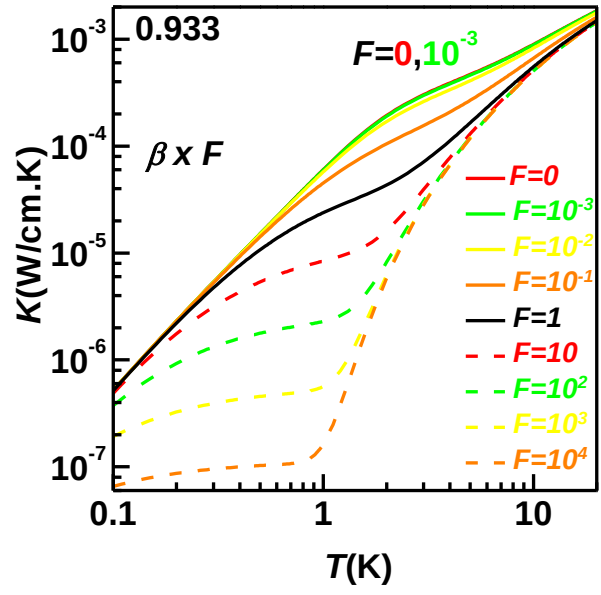
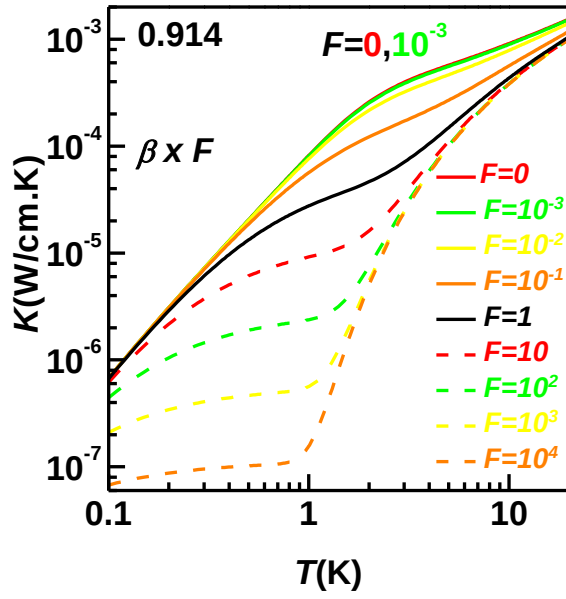
شملت الدراسة تأثير قوى التشتت الفونوني المختلفة على التوصيل الحراري الكلي باستخدام قيم مختلفة من عامل الضرب F ، والنتائج موضحة في الأشكال (9-5.3) للتشتت بحدود البلورة والحيز الخالي وتشتت رايلي والتشتت بالخلع البلوري والتشتت بالعيوب النقطية على التوالي.



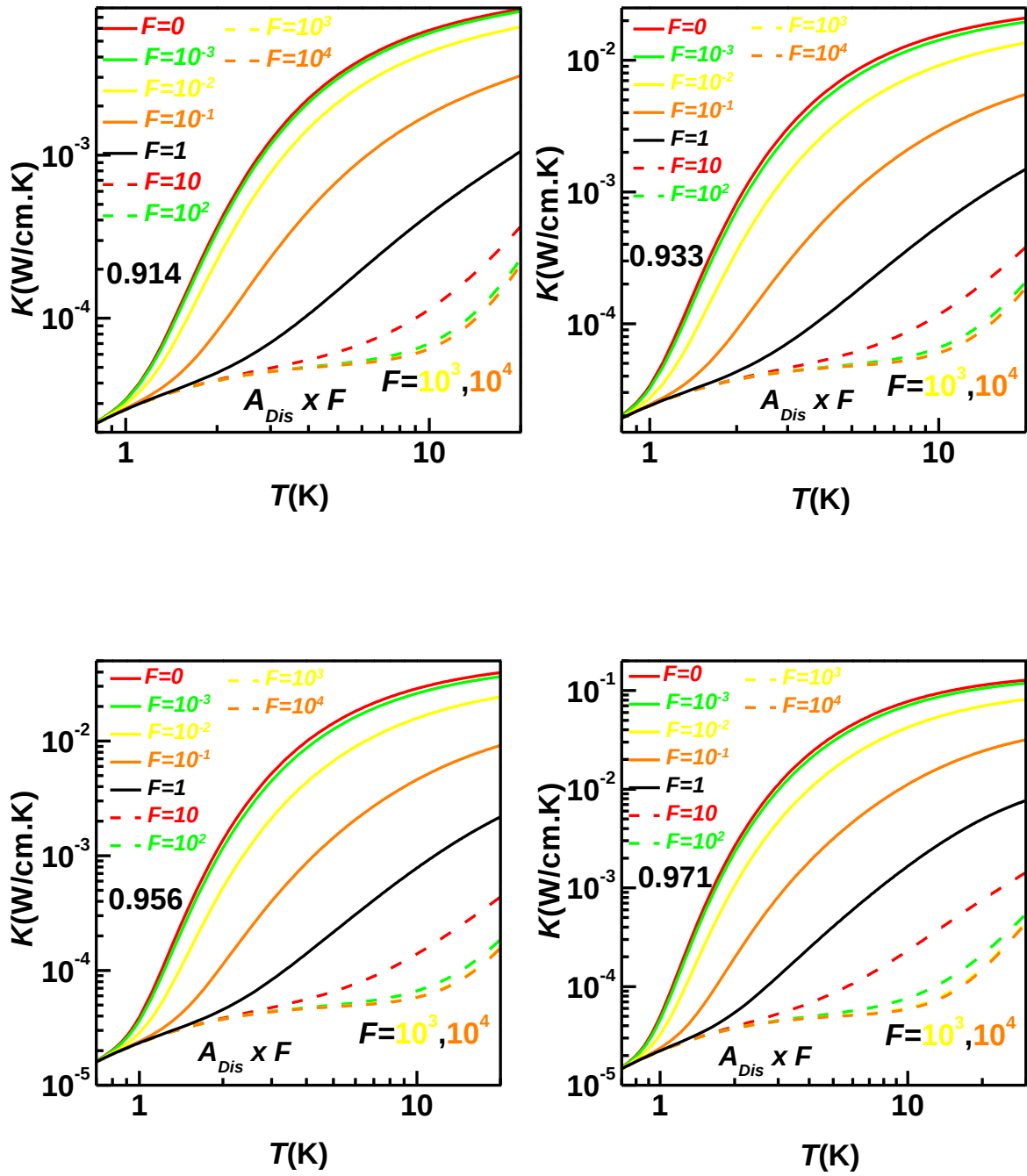
الشكل (5.3): منحنى التوصيلية لقيم مختلفة من قوة التشتت الفونوني بحدود البلورة في عينات البولي أنيلين.



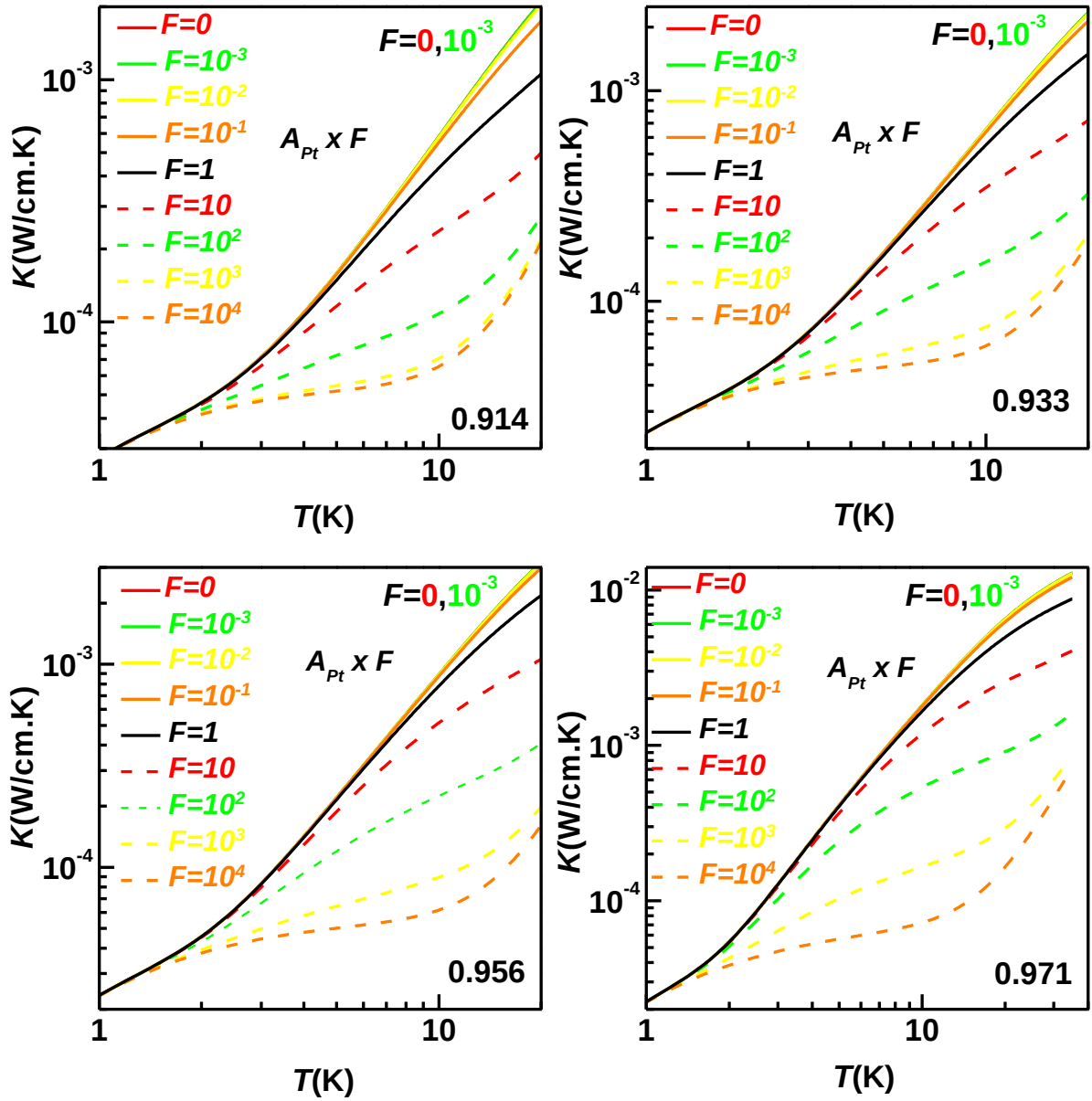
الشكل (6.3): منحنى التوصيلية لقيم مختلفة من قوة التشتت الفونوني بالحيز الخالي في عينات البولي أنيلين.



الشكل (7.3): منحنى التوصيلية لقيم مختلفة من قوة تشتت رايلي في عينات البولي أثيلين .

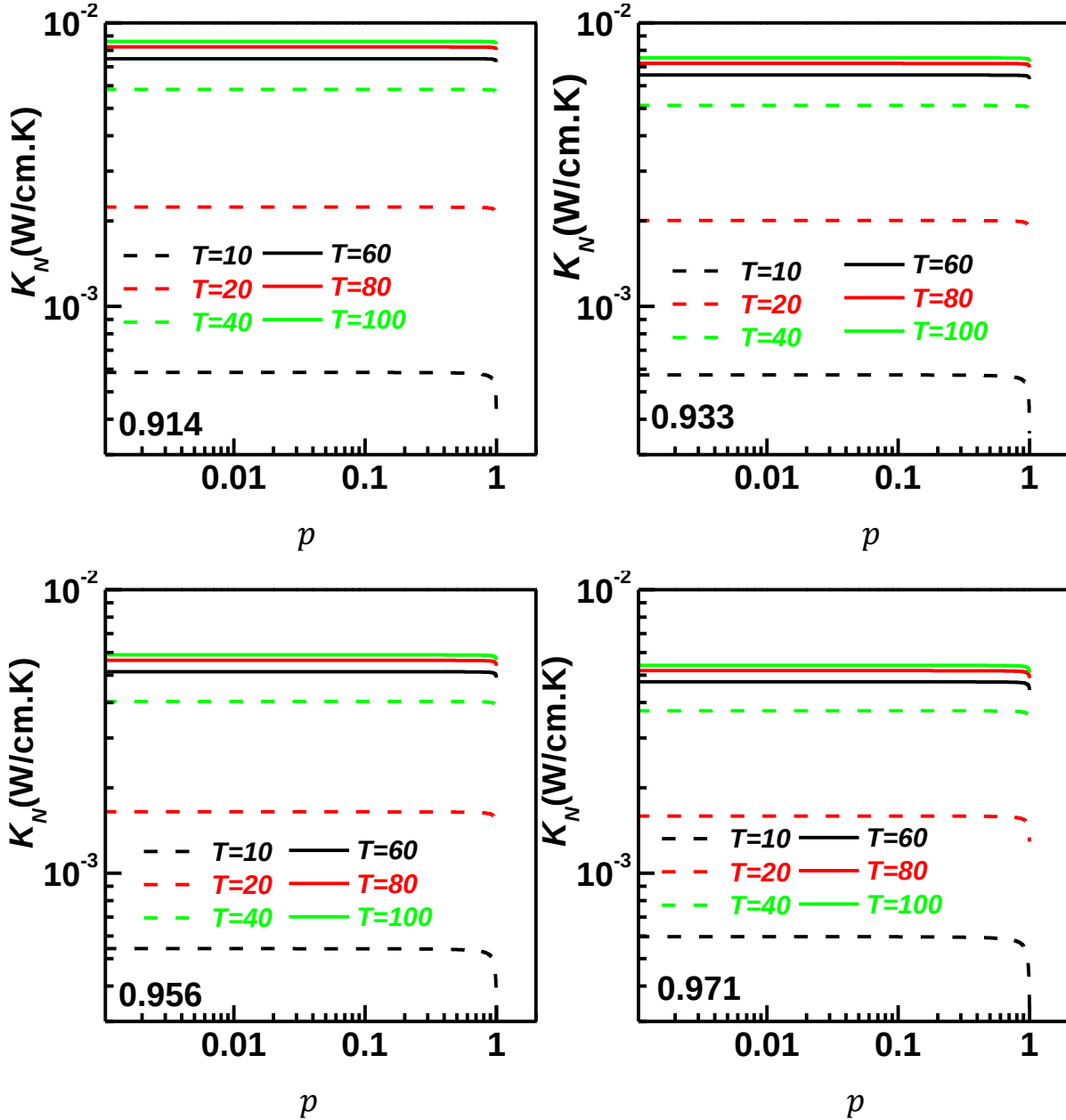


الشكل (8.3): منحنى التوصيلية لقيم مختلفة من قوة التشتت الفونوني بالخلع البلوري في عينات البولي أنيلين .

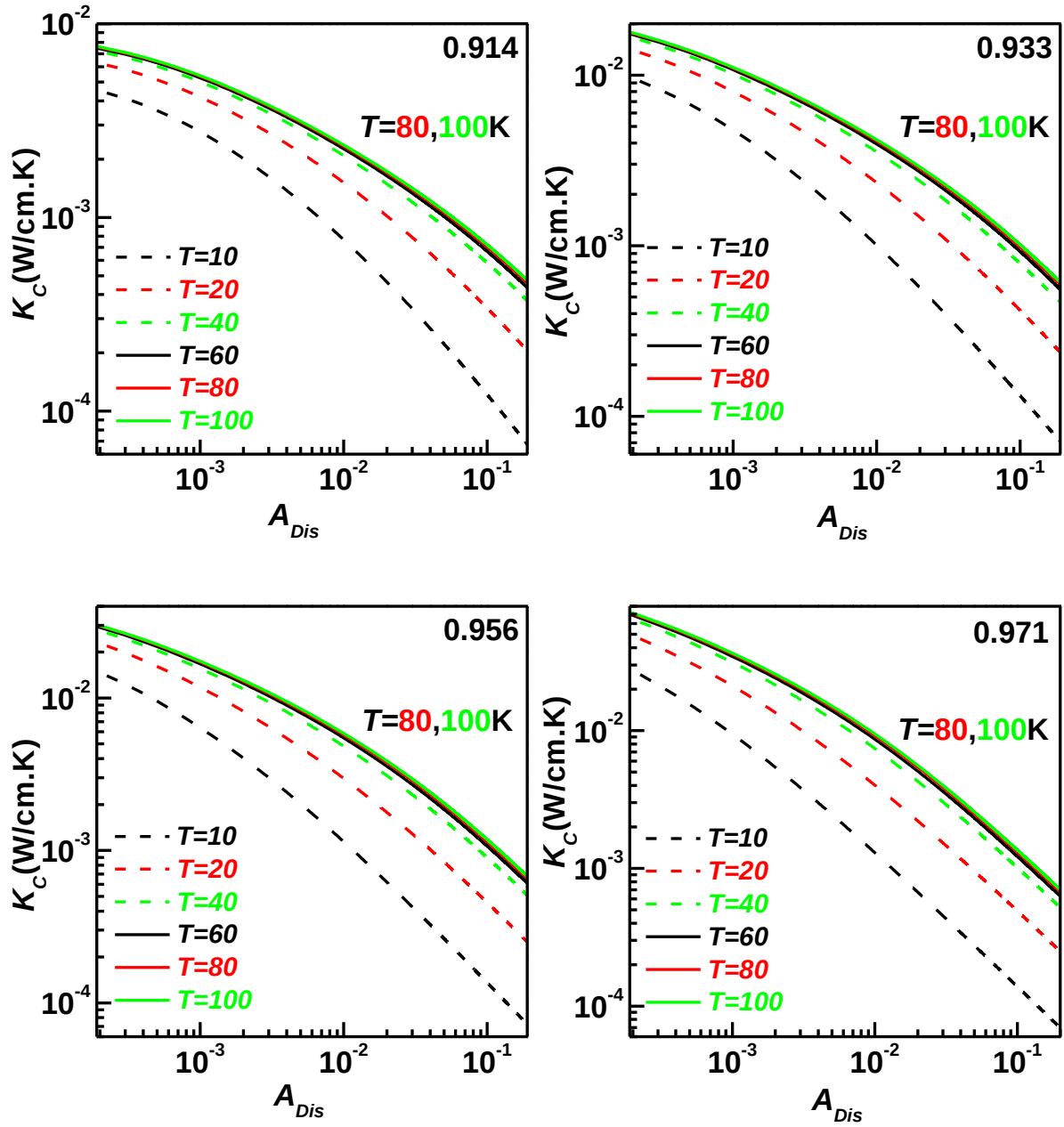


الشكل (9.3): منحنى التوصيلية لقيم مختلفة من قوة التشتت الفونوني بالعيوب النقطية في عينات البولي أنيلين .

نظراً للدور المهم الذي يلعبه التشنت بالحيز الخالي و الخلع البلوري في تحديد قيمة إسهام التوصيل الحراري الشبكي للتركيب غير البلوري و البلوري على التوالي، تم بثبوت درجة الحرارة، دراسة تغير التوصيل الحراري الشبكي للتركيب غير البلوري والبلوري كدالة للقيمة الكسرية للحيز الخالي p (الشكل 10.3) ولمعامل التشنت بالخلع البلوري A_{Dis} (الشكل 11.3) على التوالي.

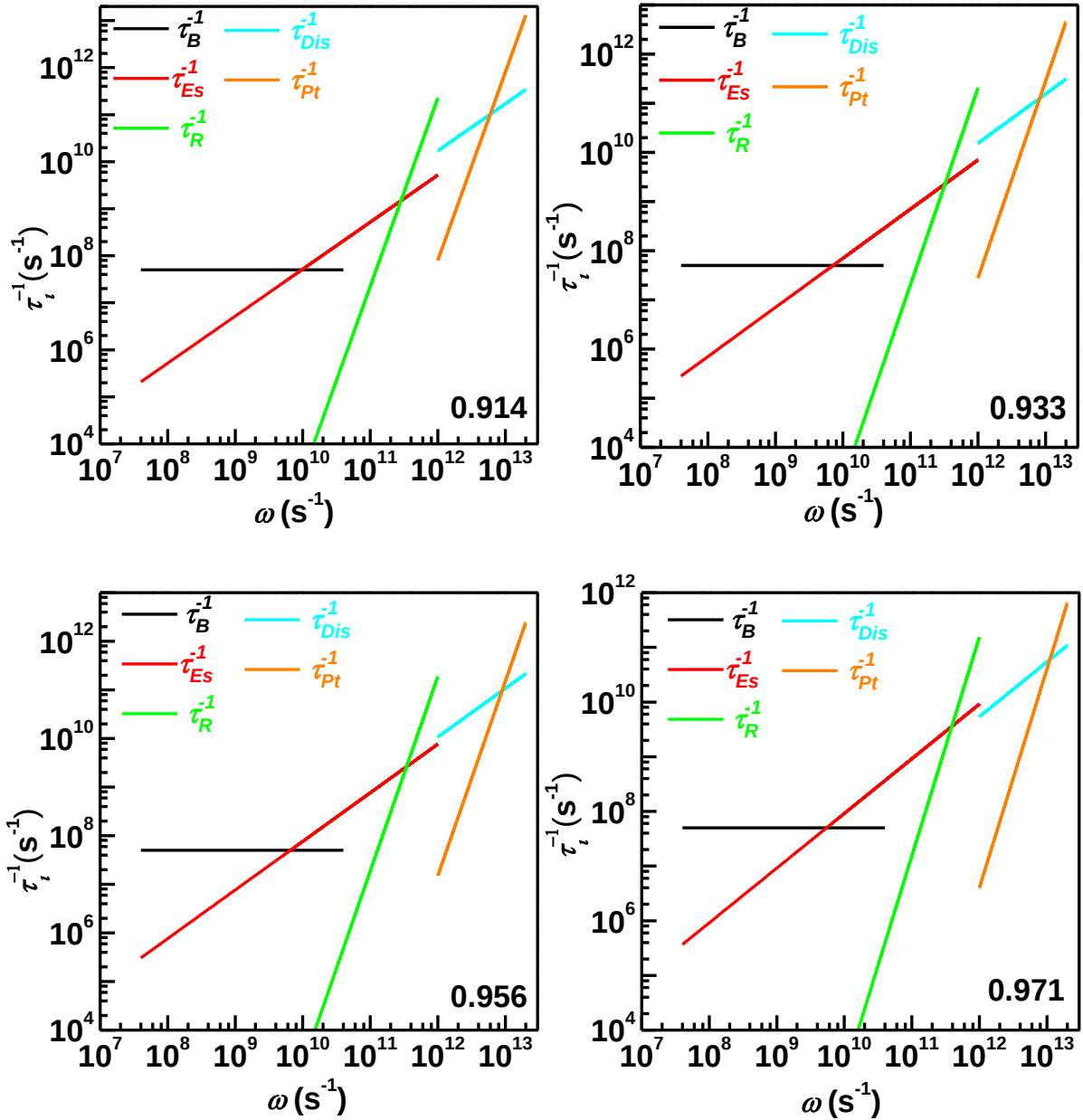


الشكل (10.3): منحنى التوصيلية للتركيب غير البلوري في عينات البولي أثيلين كدالة للقيمة الكسرية بثبوت درجة الحرارة.

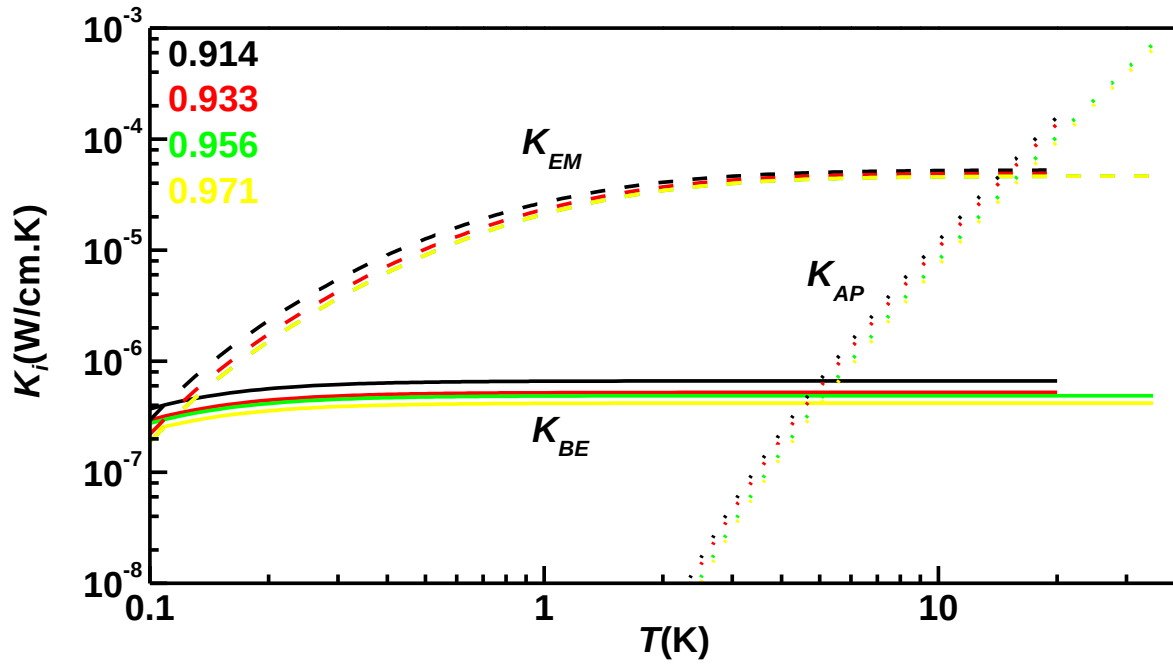


الشكل (11.3): منحنى التوصيلية للتركيب البلوري في عينات البولي أنيلين كدالة لمعامل التشتت بالخلع البلوري A_{Dis} بثبوت درجة الحرارة.

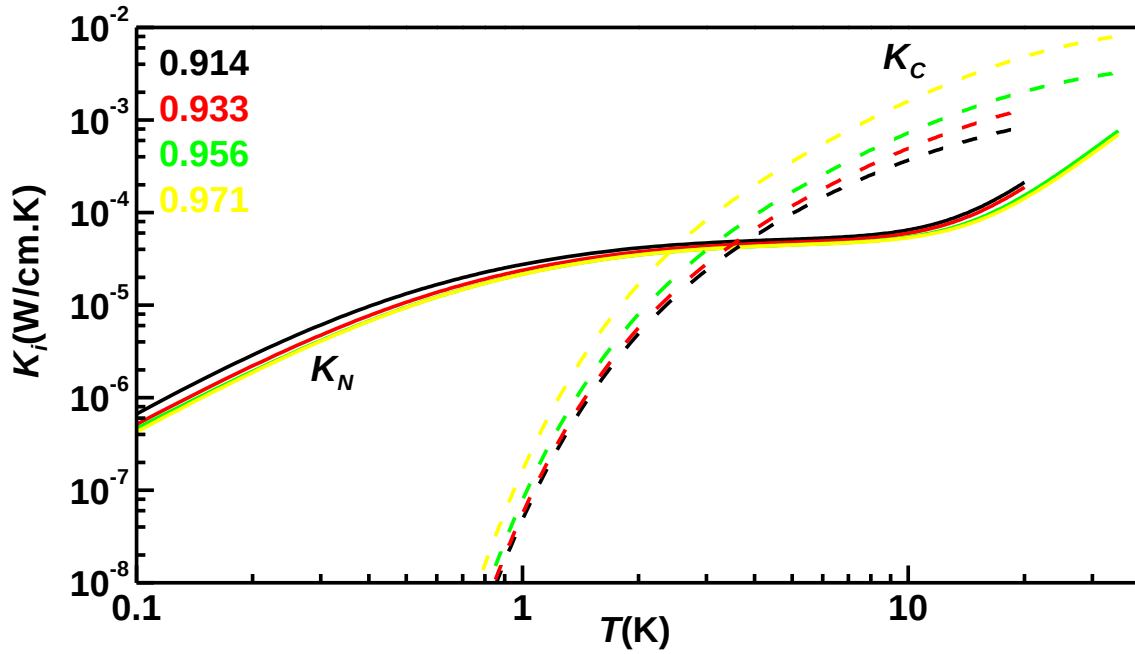
يوضح الشكل (12.3) تغير معدلات استرخاء التشتتات الفونونية المختلفة كدالة للتردد ω . اما الاشكال (13.3) و (14.3) فتبين تغير قيمة كل من $K_{BE}, K_{EM}, K_{AP}, K_N, K_C$ مع درجة الحرارة لدرجات تبلور مختلفة. واخيراً يوضح الشكل (15.3) التوصيل الحراري الشبكي الكلي عملياً ونظرياً لعينات البولي أثيلين مجمعة.



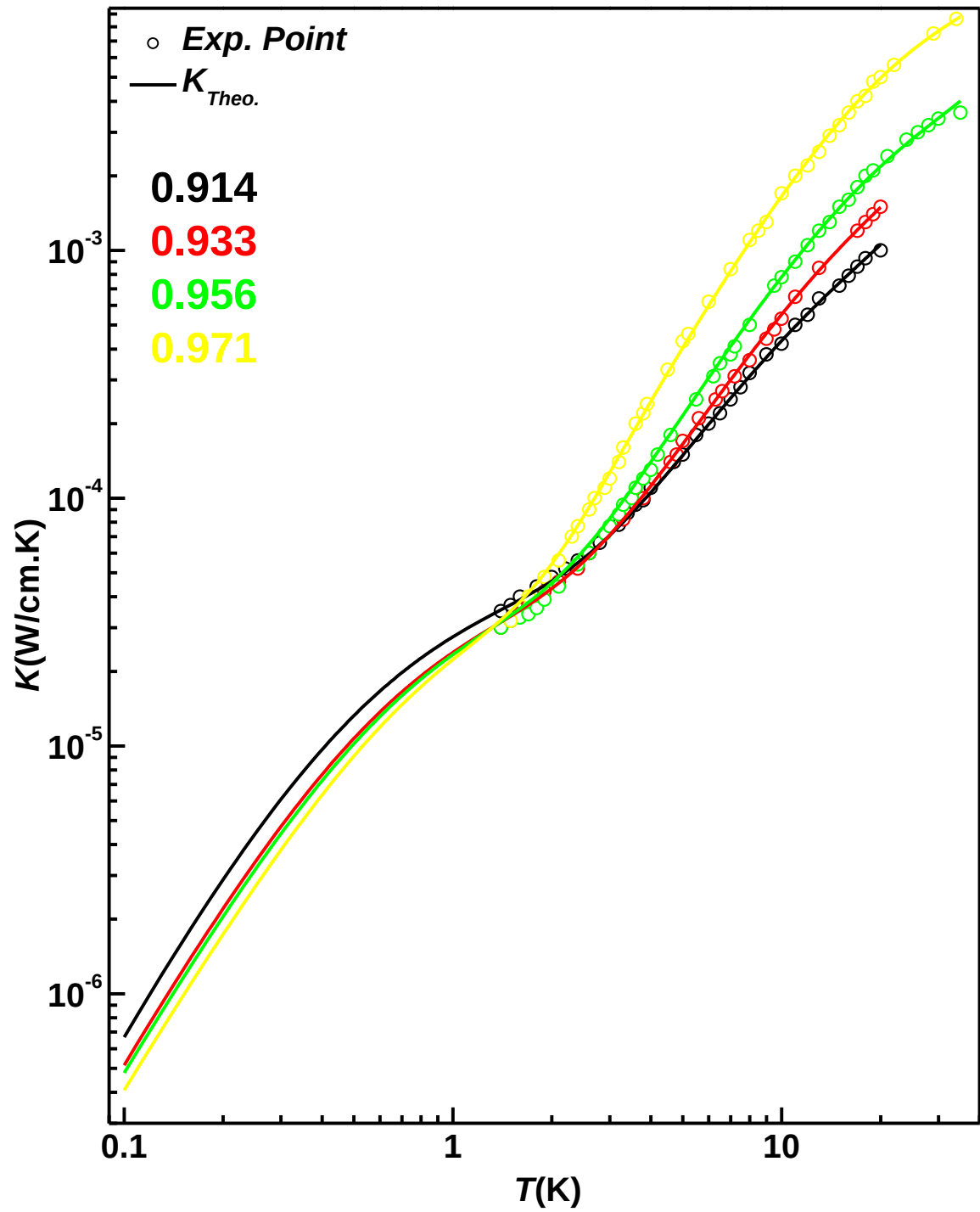
الشكل (12.3): معدلات التشتت الفونوني المختلفة كدالة للتردد ω



الشكل (13.3): مركبات التوصيلية للتراكيب غير البلورية K_{BE} , K_{EM} , K_{AP} كدالة لدرجة الحرارة لعينات البولي أنيلين .



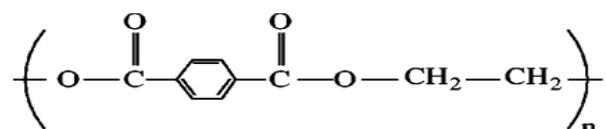
الشكل (14.3): مركبات التوصيلية K_N , K_C كدالة لدرجة الحرارة في عينات البولي أنيلين .



الشكل (15.3): منحنى التوصيلية كدالة لدرجة الحرارة في عينات البولي أنيلين .

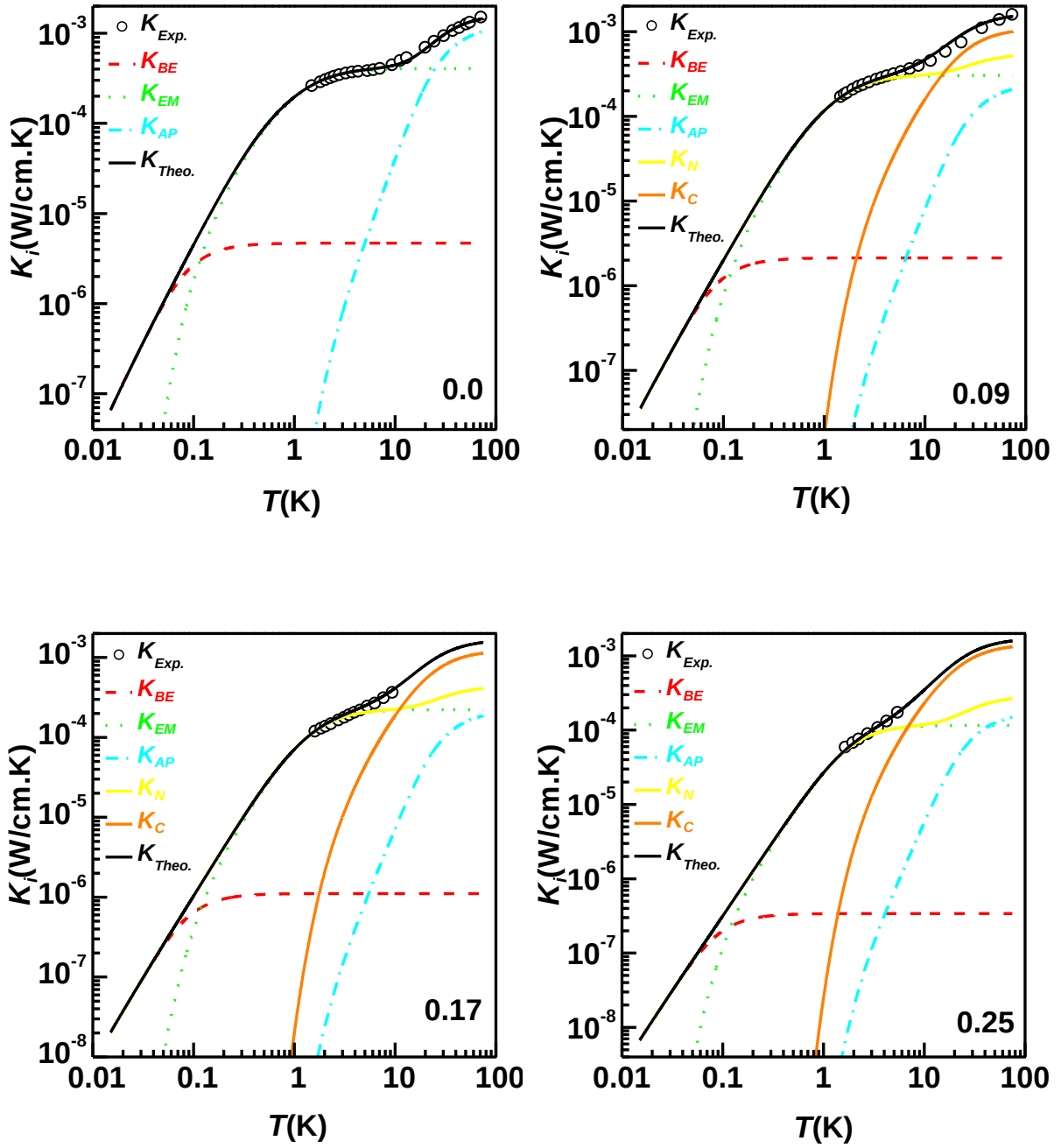
(2-3) التوصيل الحراري الشبكي لهولي تيرافثاللات الأثيلين.

يوصف بولي تيرافثالالات الأثيلين كاحد البوليمرات شبه البلورية ايضاً ، فهو يتألف من شرائح ذات تركيب بلوري مغمورة في تركيب غير بلوري . في هذا البوليمر تكون قوى الاستقطاب الناشئة عن مجموعة الكربونيل (C=O) الرابط الرئيس بين السلاسل البوليمرية المسببة للتراكيب المتبلورة [2]. يتخذ البوليمر التركيبة الكيميائية التالية[56]:



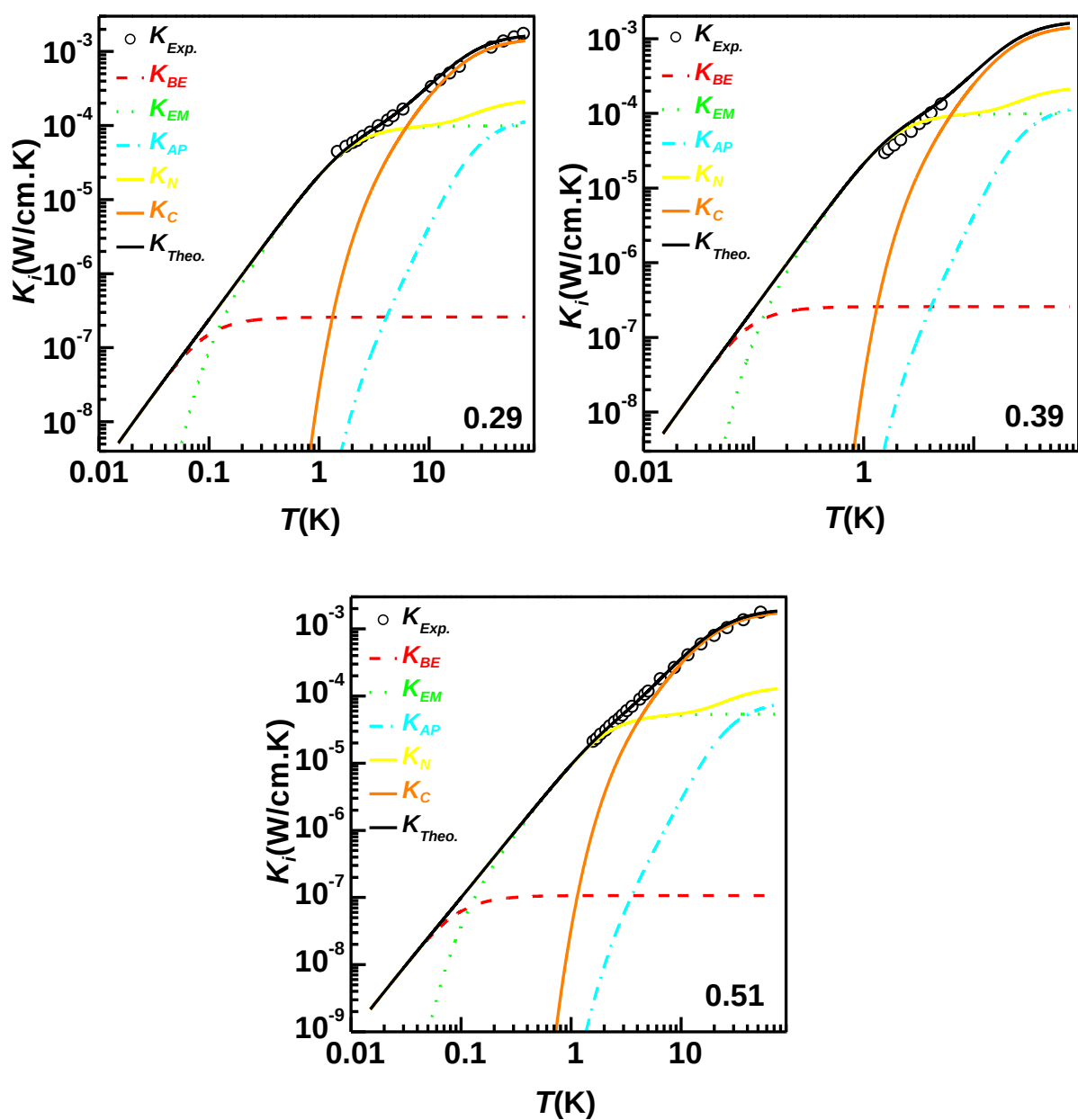
باستخدام انموذج تموج الكثافة لوالتن وانموذج كالاوي درس حسن Hasen [27] التوصيل الحراري الشبيكي لسبع عينات من بولي تيرافثالالات الأثيلين بدرجات تبلور مختلفة (0.0, 0.09, 0.17, 0.25, 0.29, 0.39, 0.51) والمقدمة من قبل جوي و كريك Choy and Greig [57]. في هذه الدراسة سوف نحلل التوصيل الحراري الشبيكي لهذه العينات وفقاً لأنموذجي والتن وكالاوي للتراكيب غير المتبلورة وعلاقات عواد للتراكيب المتبلورة في مدى درجات حرارة يتراوح بين 0.015K و 80K . من خلال العلاقات المستخدمة في البند السابق (1-3)، تم حساب التوصيل الحراري الشبيكي باستخدام قيم الثوابت $a = 1.2324 \text{ \AA}$ [61] و $\theta_D = 135\text{K}$ ، $\theta_1 = 0.4\text{K}$ ، $\theta_{pt} = 10\text{K}$ و $v = 1.4 \times 10^5 \text{ cm/s}$ و $M = 2.656 \times 10^{-23} \text{ gm}$ و $m = 1.992 \times 10^{-23} \text{ gm}$ [60]. وقيم التشتت المدرجة في الجدول (2.3)، والأشكال (16.3) و (17.3) توضح النتائج . أما قيم الإسهامات المؤية للمركبات K_{BE}, K_{EM}, K_{AP} و K_C, K_N فموضحة في الشكلين (18.3) و (19.3) على التوالي. الجدول (2.3): قيم قوى التشتت في عينات بولي تيرافثالالات الأثيلين.

العامل	D.C= 0	0.09	0.17	0.25	0.29	0.39	0.51
$\tau_B^{-1} (10^6 \text{ s}^{-1})$	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
$\alpha (10^8 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1})$	1.6	3.8	7.5	25	33	55	80
$\beta (10^6 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4})$	10.5	9.0	8.7	8.0	7.5	7.0	6.0
$\beta' (10^{13} \text{ s}^{-1})$	0.7	3.6	4.0	5.0	6.7	8.3	10
A_{Dis}	-----	0.09	0.075	0.06	0.056	0.051	0.045
$A_{Pt} (10^{-41} \text{ s}^3)$	-----	6.7	6.5	6.2	6.0	5.6	5.0

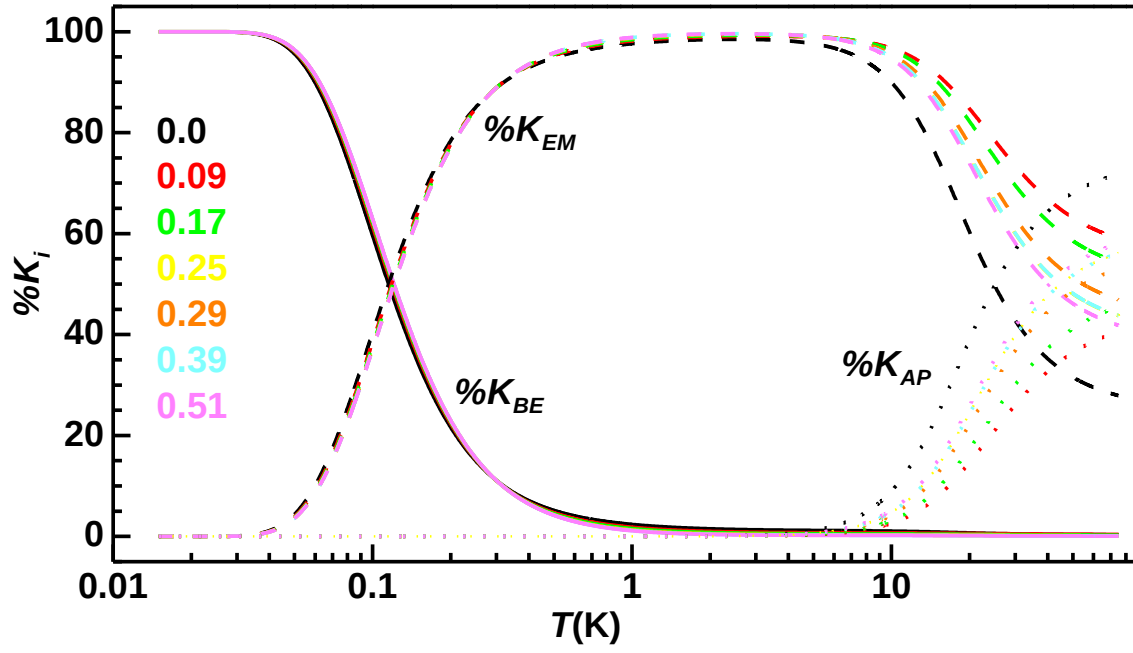


الشكل (16.3): التوصيل الحراري الشبكي لعينات بولي تيرافثاللات الأثيلين

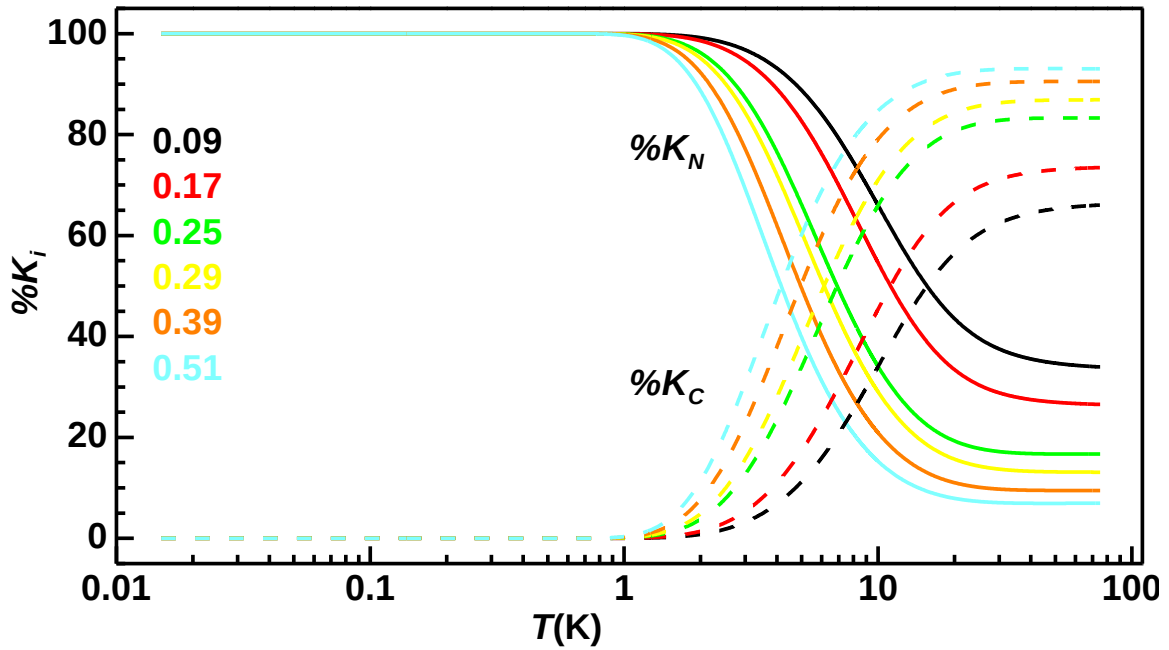
بدرجات تبلور (0, 0.09, 0.17, 0.25)



الشكل (17.3): التوصيل الحراري الشبكي لعينات بولي تيرافثالات الأثيلين بدرجات تبلور (0.29, 0.39, 0.51)

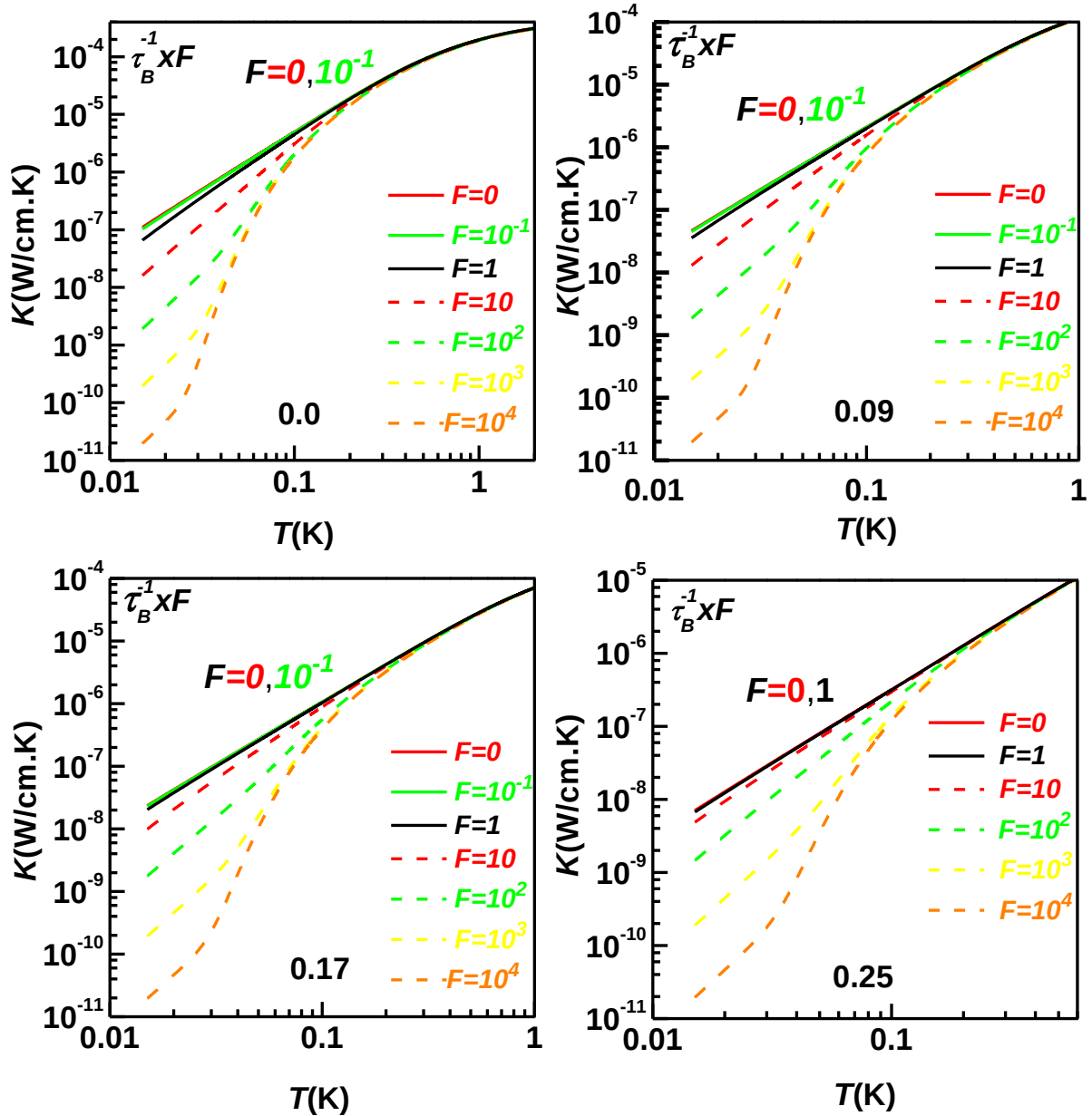


الشكل (18.3): الإسهام المئوي لمركبات التوصيل الحراري K_{BE} و K_{EM} و K_{AP} بالنسبة إلى K_N في عينات بولي تيرافثالات الأثيلين.

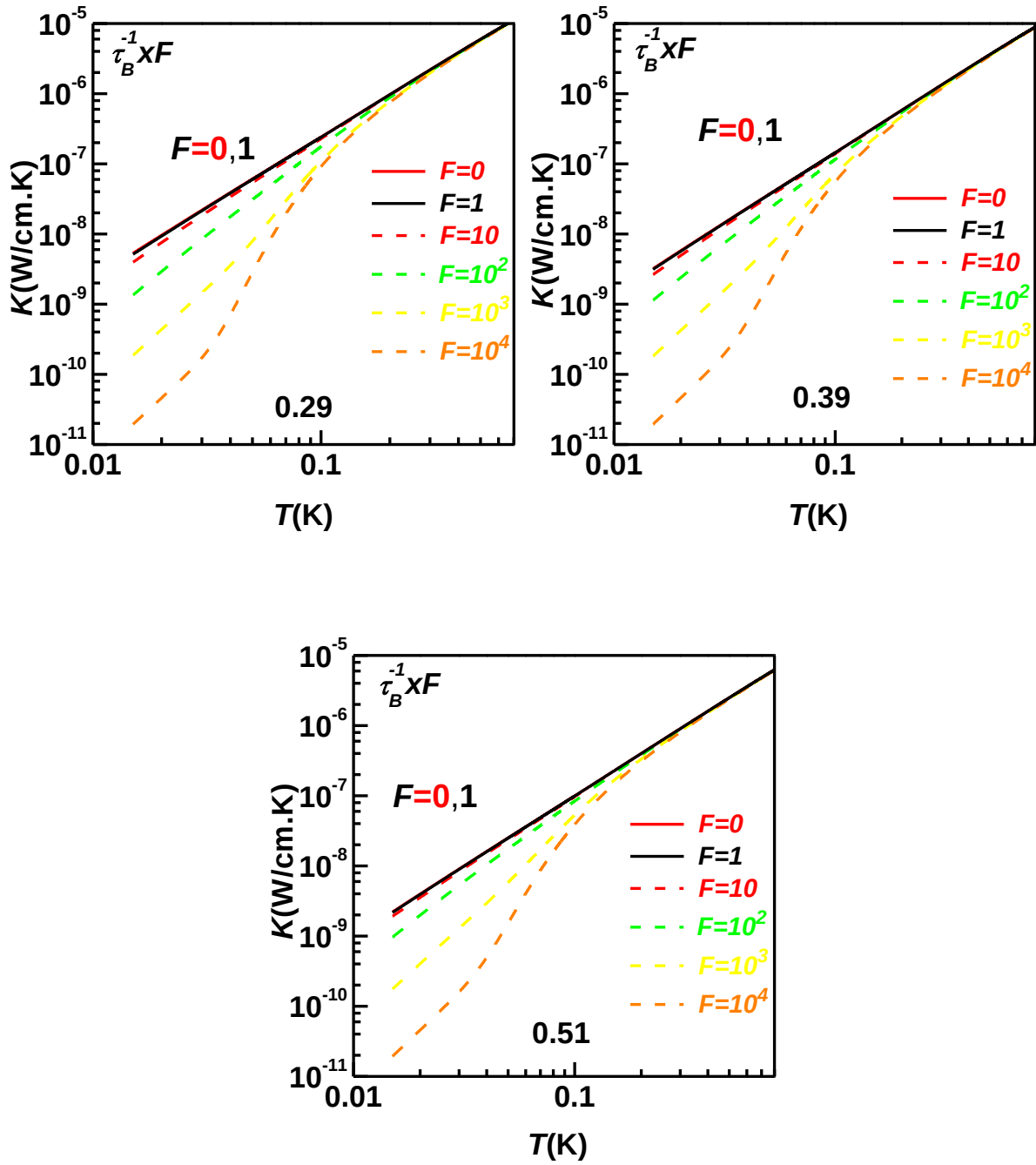


الشكل (19.3): الإسهام المئوي لمركبات التوصيل الحراري K_C و K_N بالنسبة إلى التوصيل الحراري الشبكي الكلي في عينات بولي تيرافثالات الأثيلين.

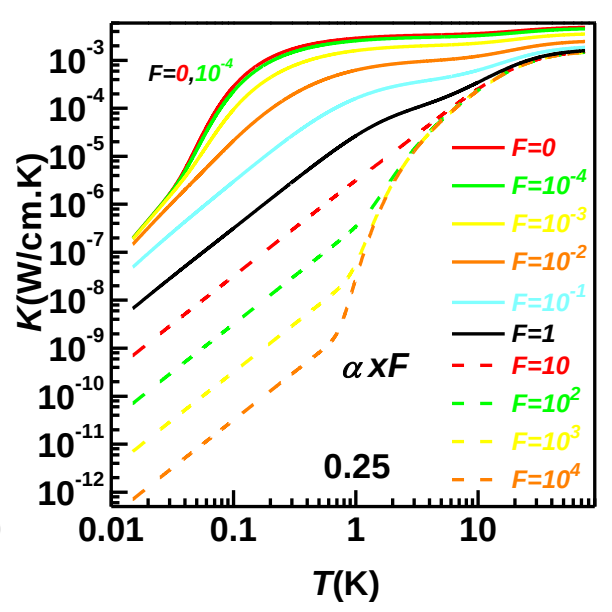
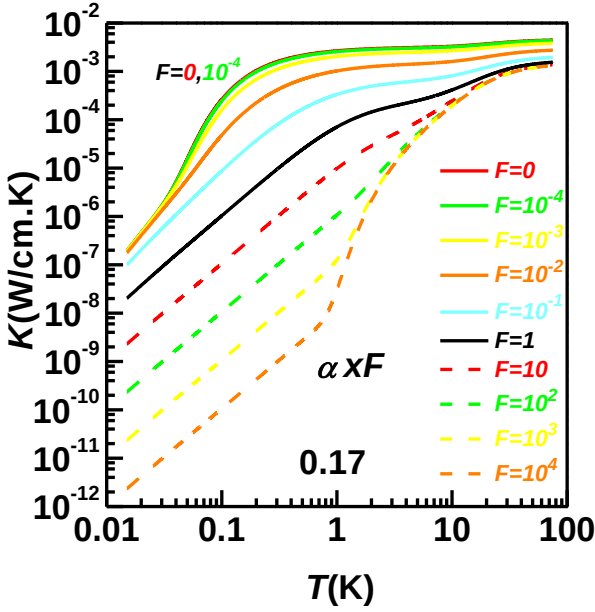
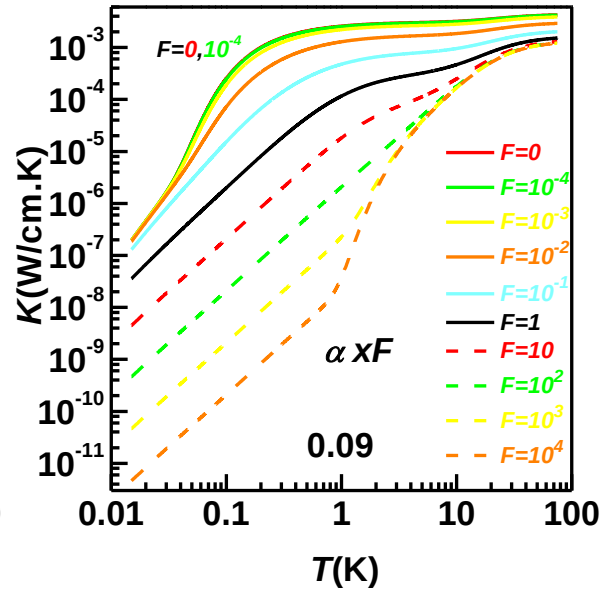
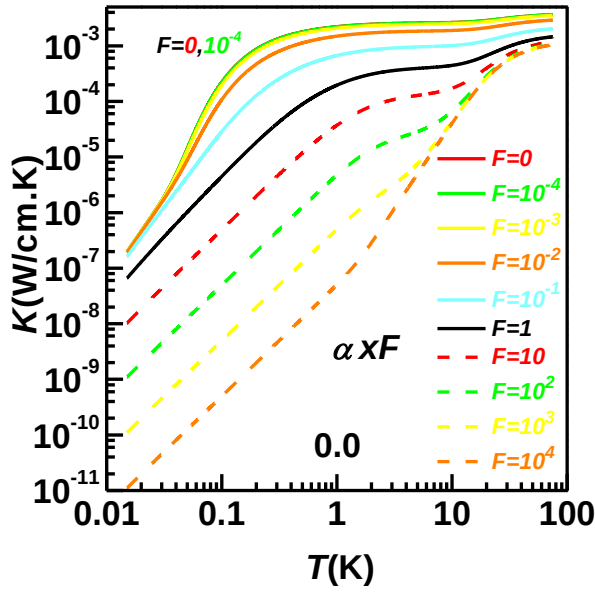
شملت الدراسة التأثير المترتب على التوصيل الحراري الكلي من تغير قوى التشتت الفونوني المستخدمة في الدراسة، والنتائج موضحة في الأشكال (20.3-29). كما تمت بثبوت درجة الحرارة دراسة طبيعة مركبات التوصيلية كدالة لكل من القيمة الكسرية للحيز الخالي p (الشكل (30.3)) ومعامل التشتت بالخلع البلوري A_{Dis} (الشكل (31.3)).



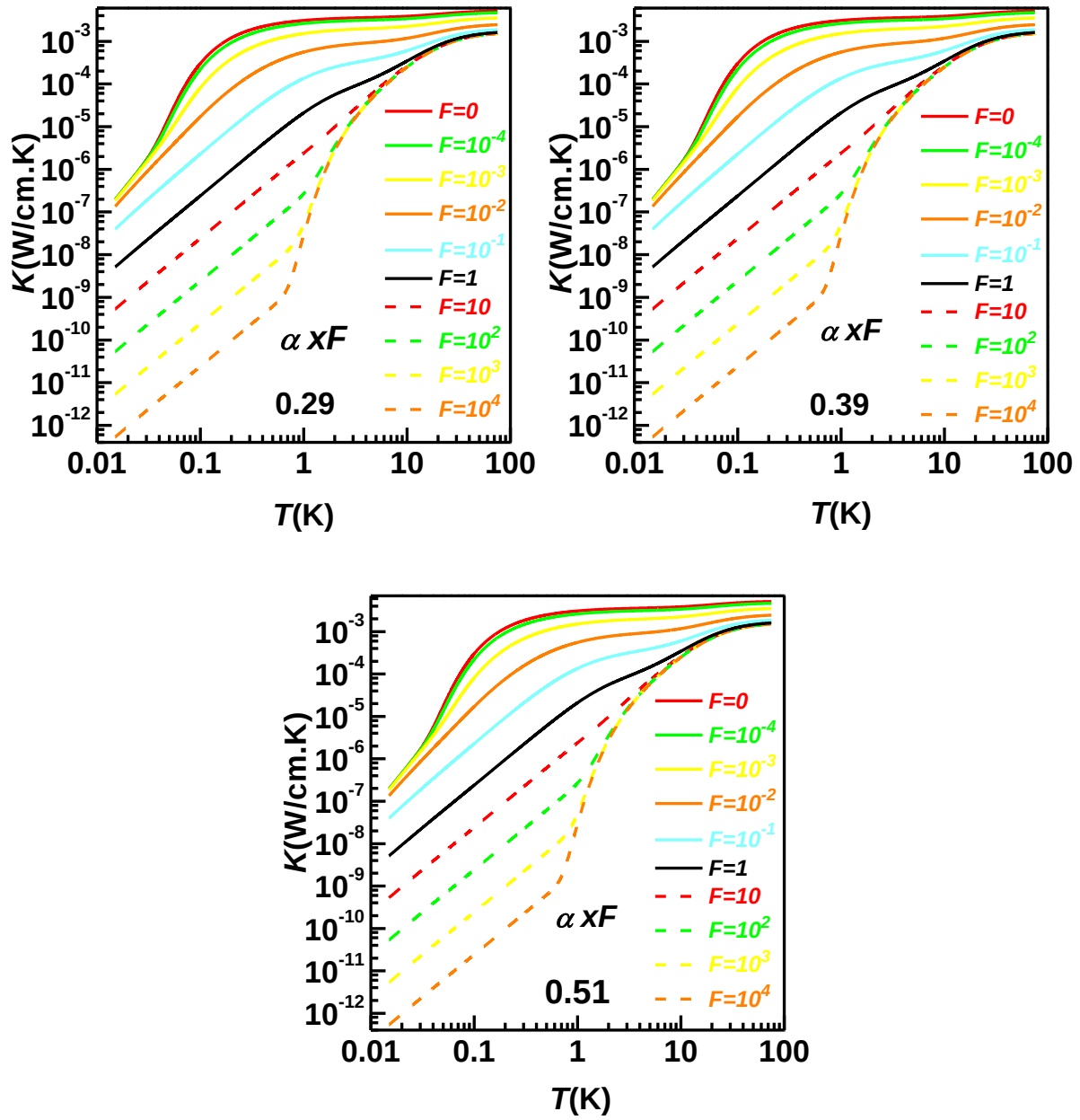
الشكل (20.3): منحني التوصيلية لقيم مختلفة من قوة التشتت الفونوني بحدود البلورة في عينات بولي تيرافثالات الأثيلين بدرجات تبلور (0, 0.09, 0.17, 0.25)



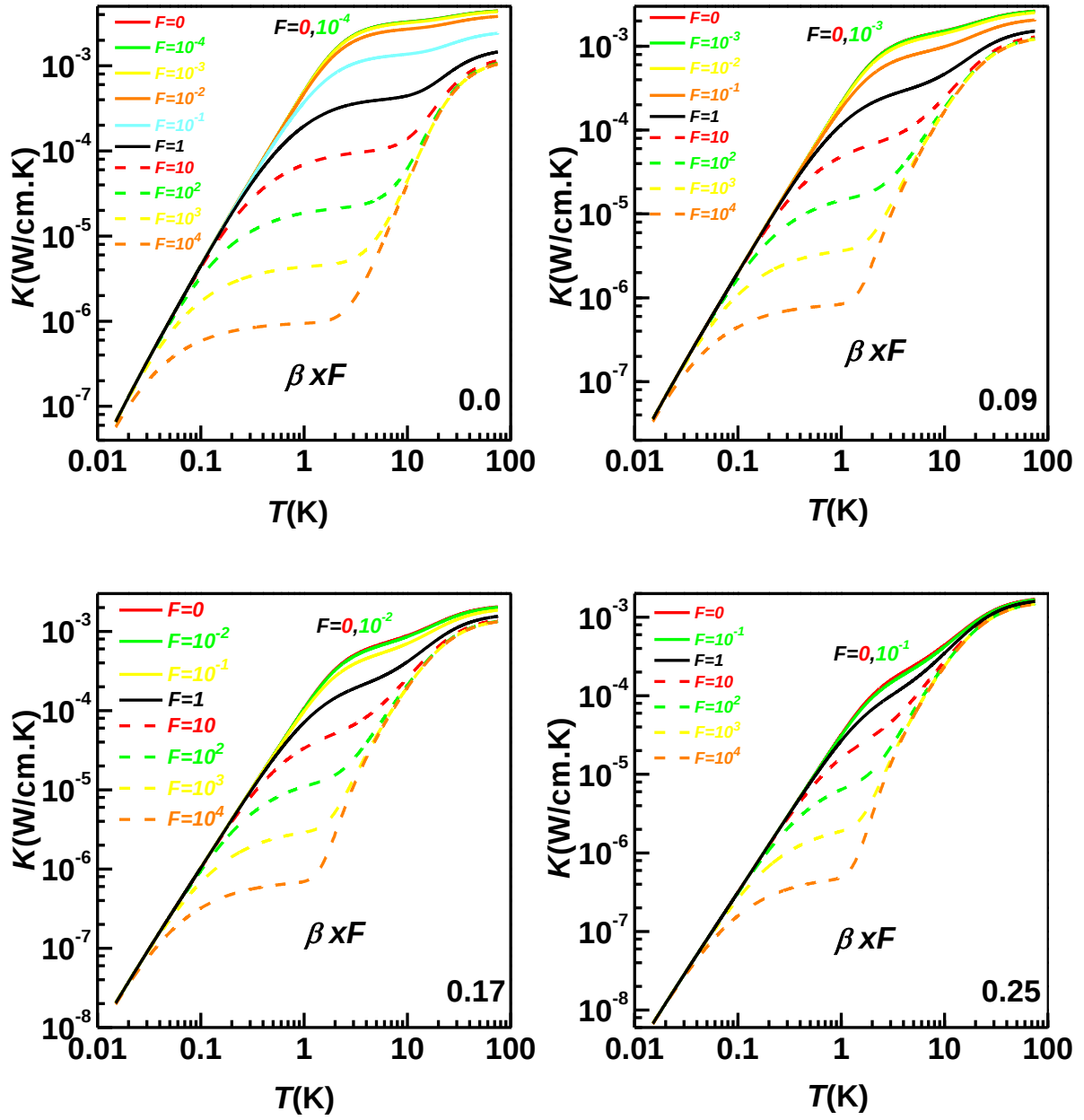
الشكل (21.3): منحنى التوصيلية لقيم مختلفة من قوة التشتت الفونوني بحدود البلورة في عينات بولي تيرافثالات الأثيلين بدرجات تبلور (0.29, 0.39, 0.51)



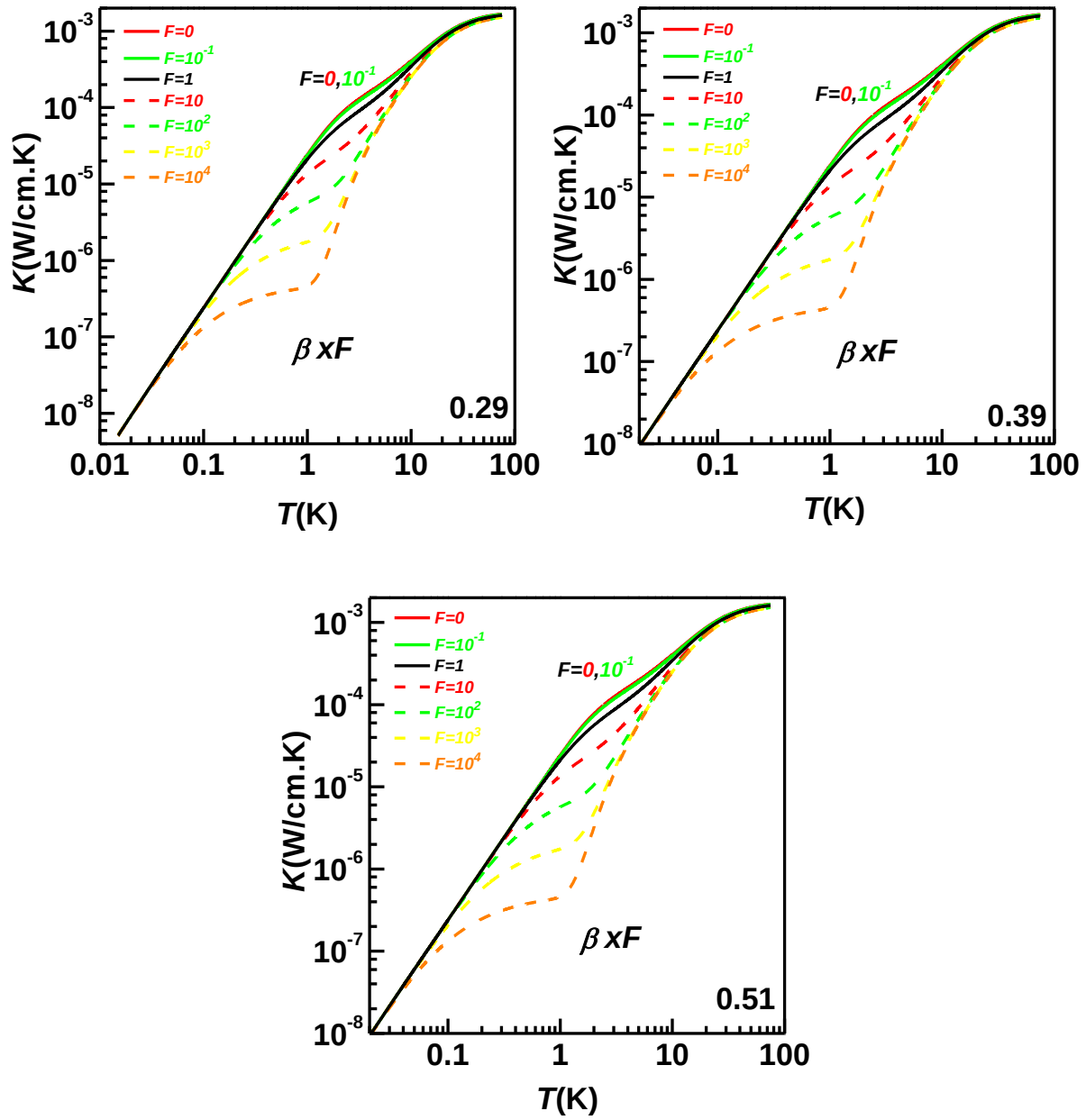
الشكل (22.3): منحنى التوصيلية لقيم مختلفة من قوة التشتت الفونوني بالحيز الخالي في عينات بولي تيرافثالات الأثيلين بدرجات تبلور (0, 0.09, 0.17, 0.25)



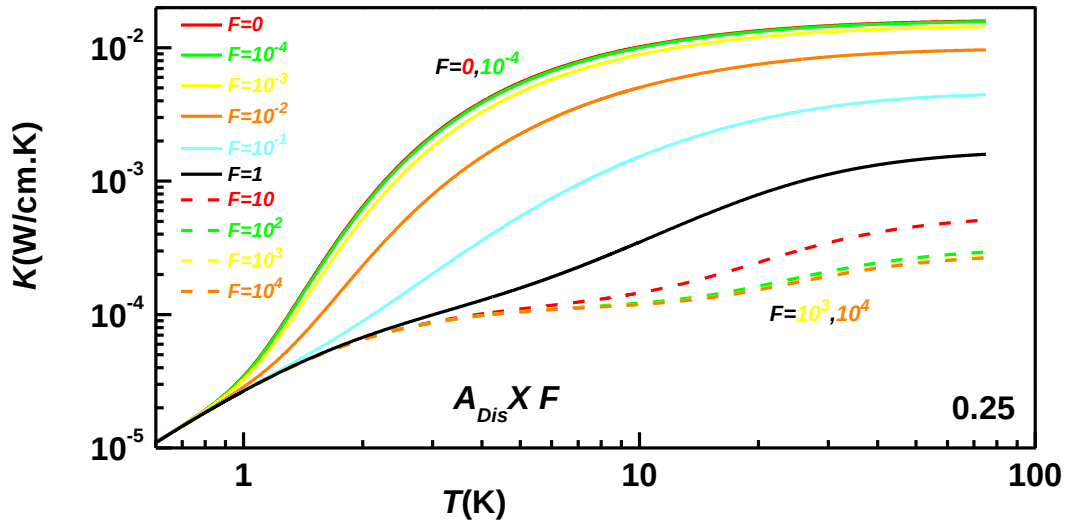
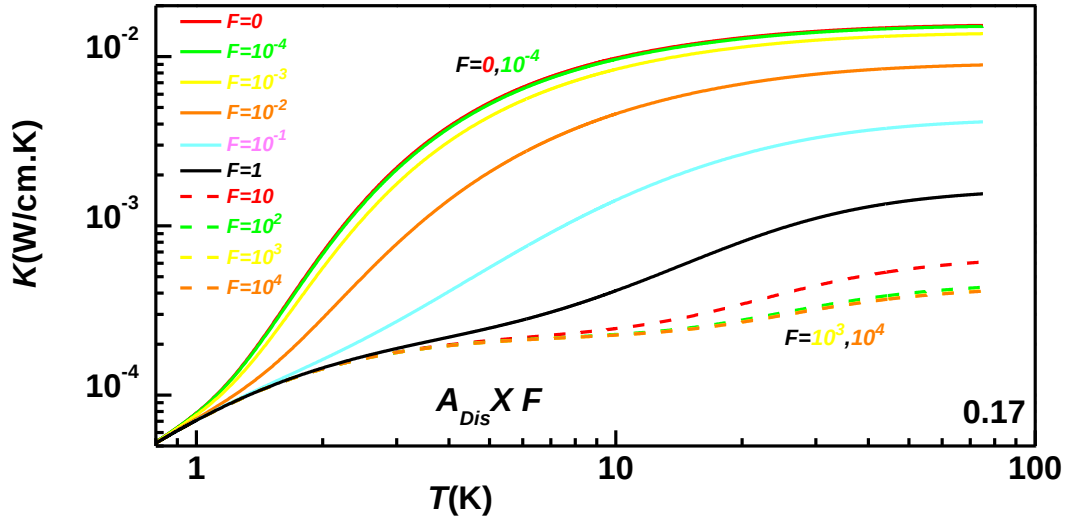
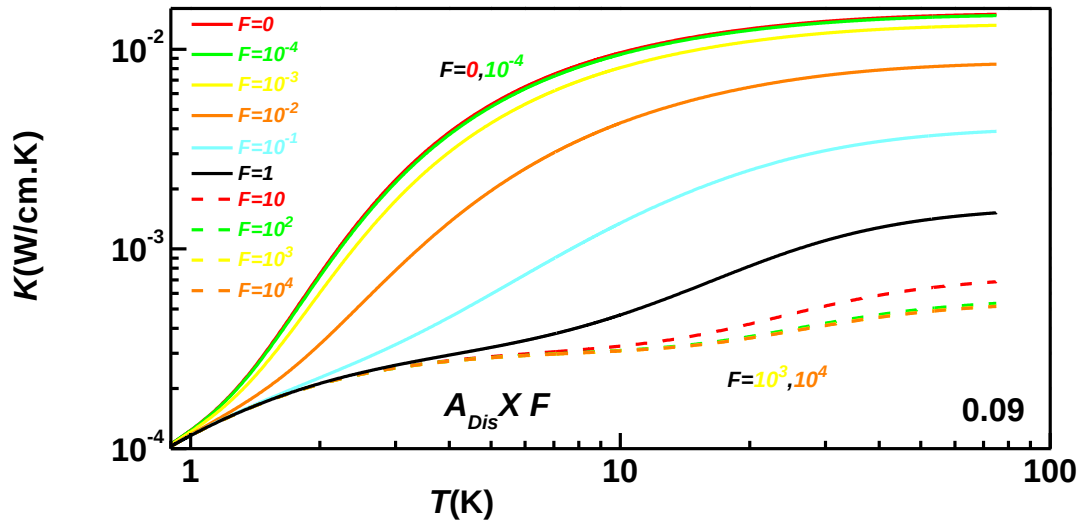
الشكل (23.3): منحنى التوصيلية لقيم مختلفة من قوة التشتت الفونوني بالحيز الخالي في عينات بولي تيرافثالات الأثيلين بدرجات تبلور (0.29, 0.39, 0.51)



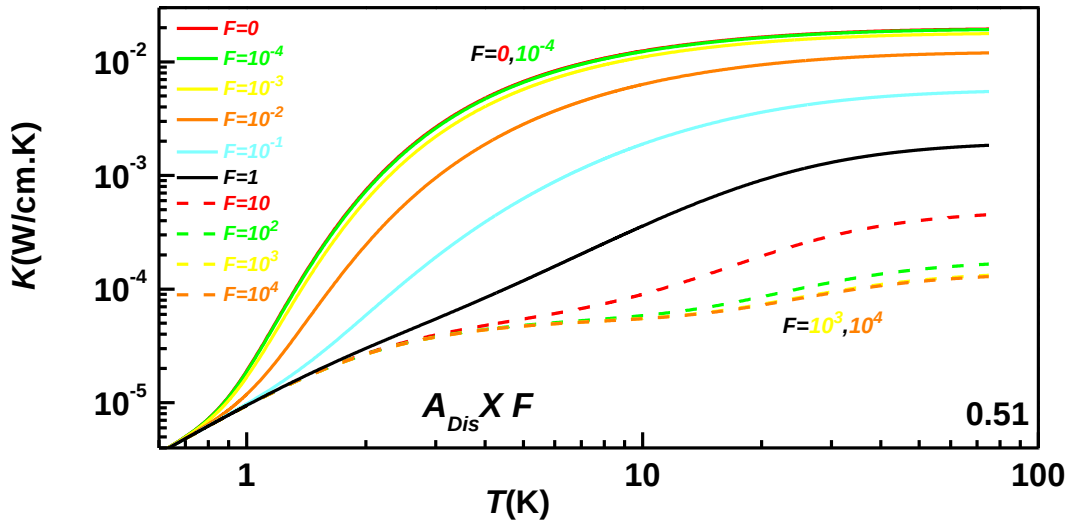
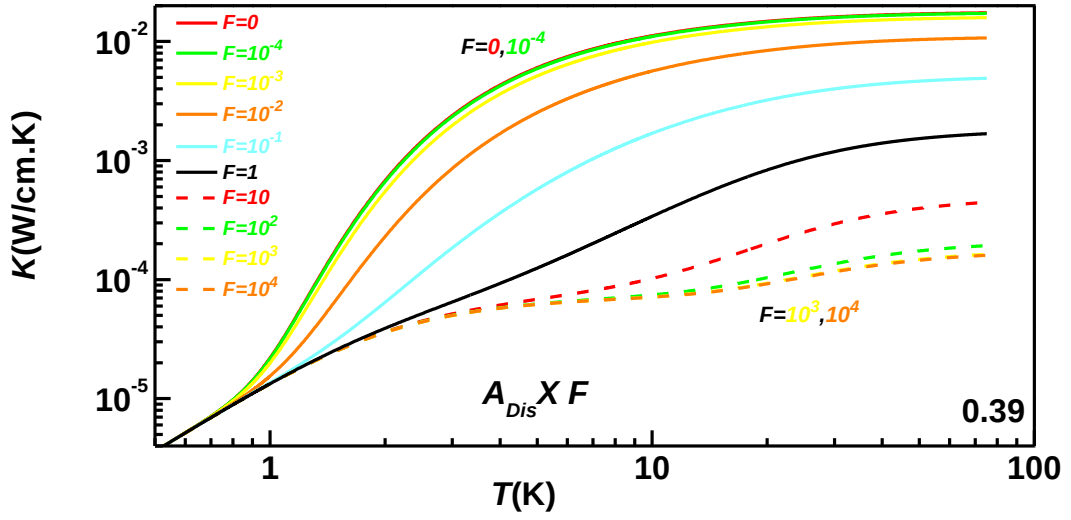
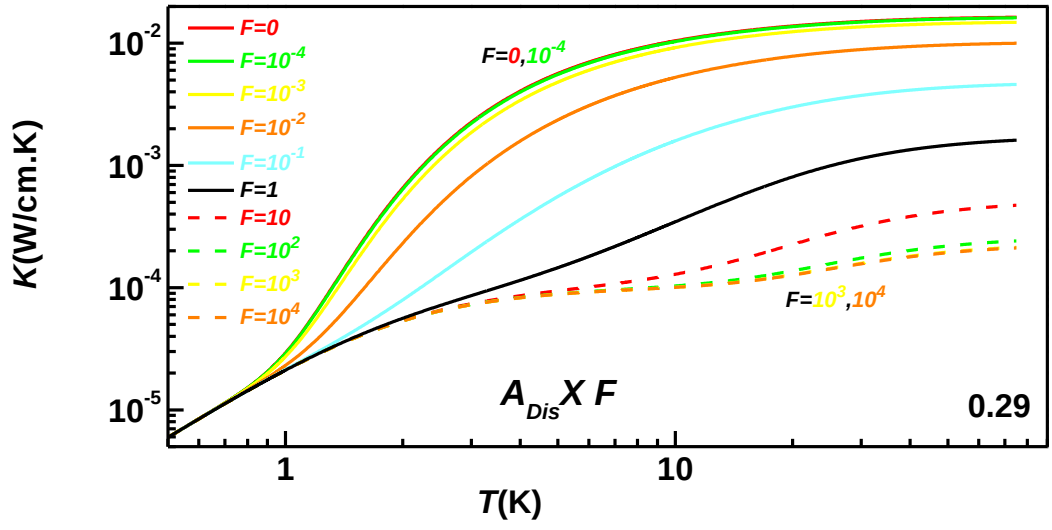
الشكل (24.3): منحنى التوصيلية لقيم مختلفة من قوة تشتت رايلي في عينات بولي تيرافثالات الأثيلين بدرجات تبلور (0,0.09, 0.17,0.25)



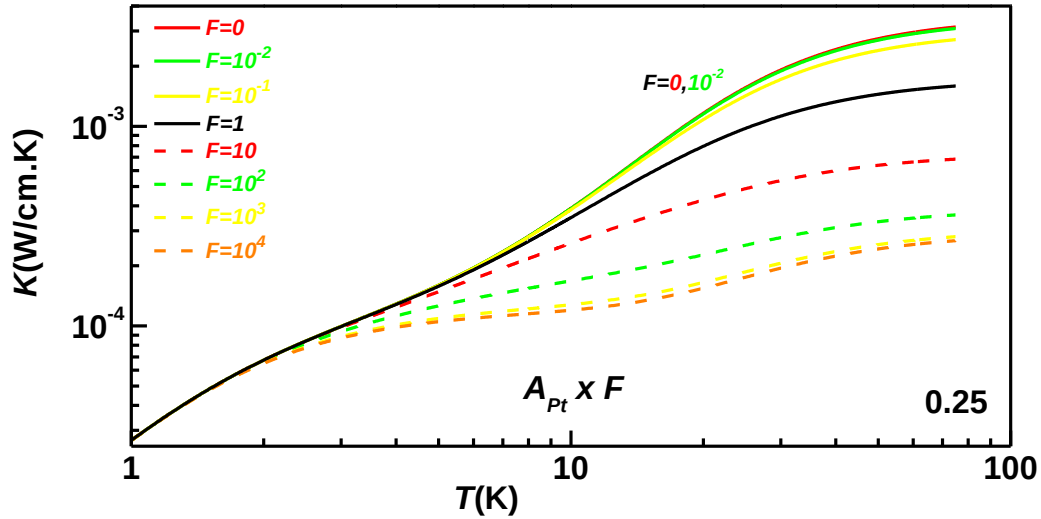
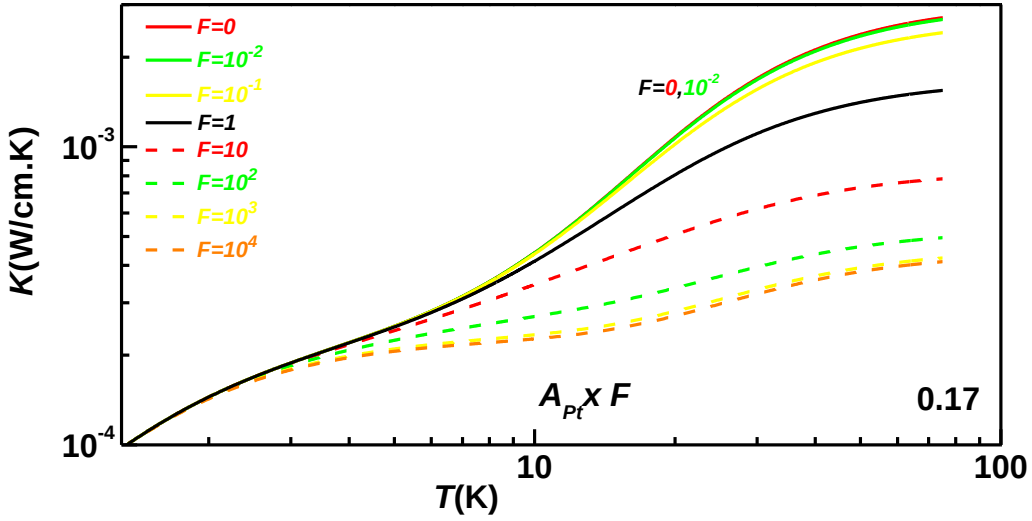
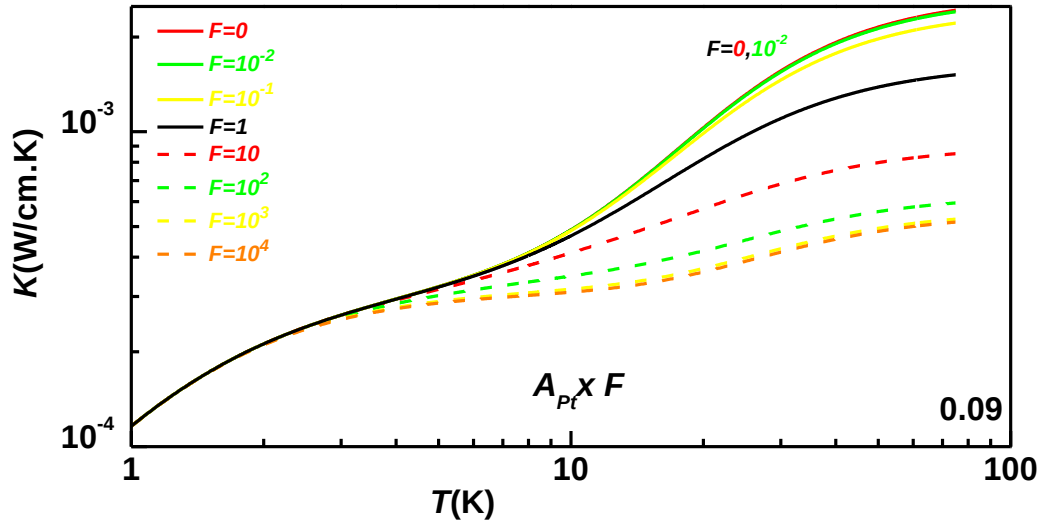
الشكل (25.3): منحنى التوصيلية لقيم مختلفة من قوة تشتت رايلي في عينات بولي تيرافثاللات الأثيلين بدرجات تبلور (0.29, 0.39, 0.51)



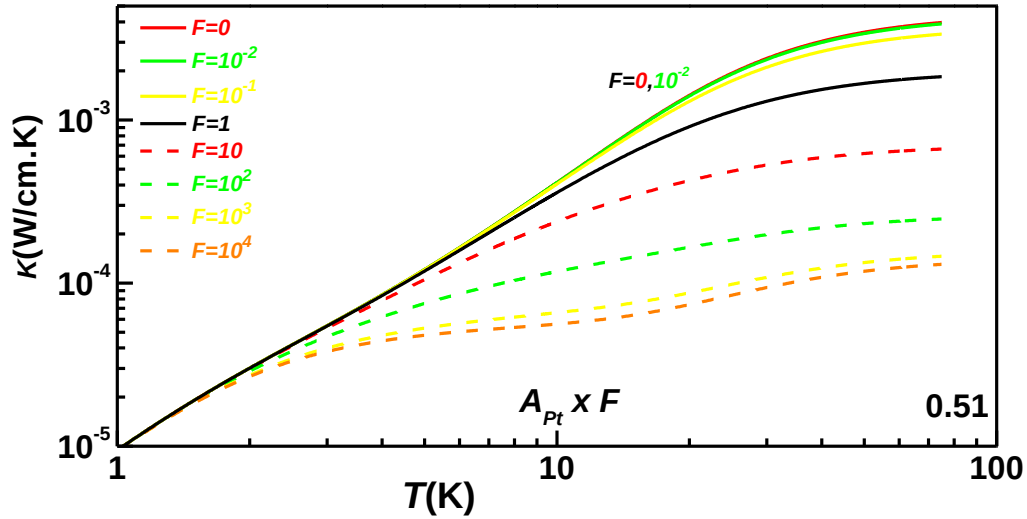
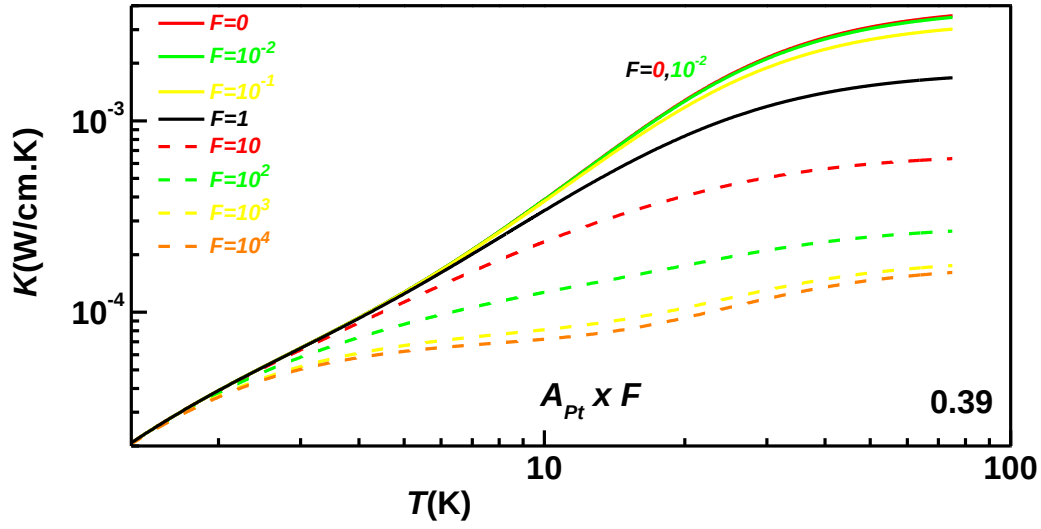
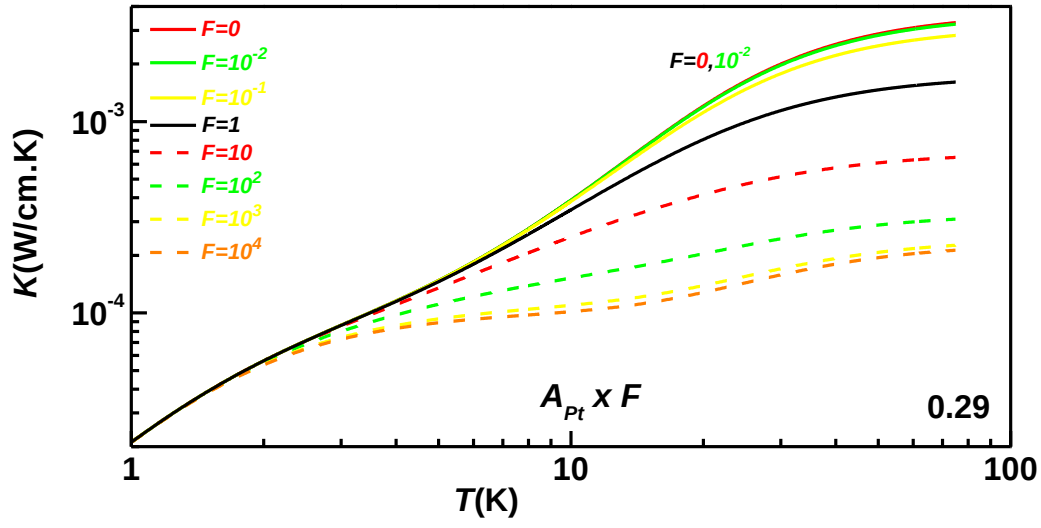
الشكل (26.3): منحنى التوصيلية لقيم مختلفة من قوة التشتت الفونوني بالخلع البلوري في عينات بولي تيرافثالات الأثيلين بدرجات تبلور (0.09, 0.17, 0.25)



الشكل (27.3): منحنى التوصيلية لقيم مختلفة من قوة التشتت الفونوني بالخلع البلوري في عينات بولي تيرافثاللات الأثيلين بدرجات تبلور (0.29, 0.39, 0.51)

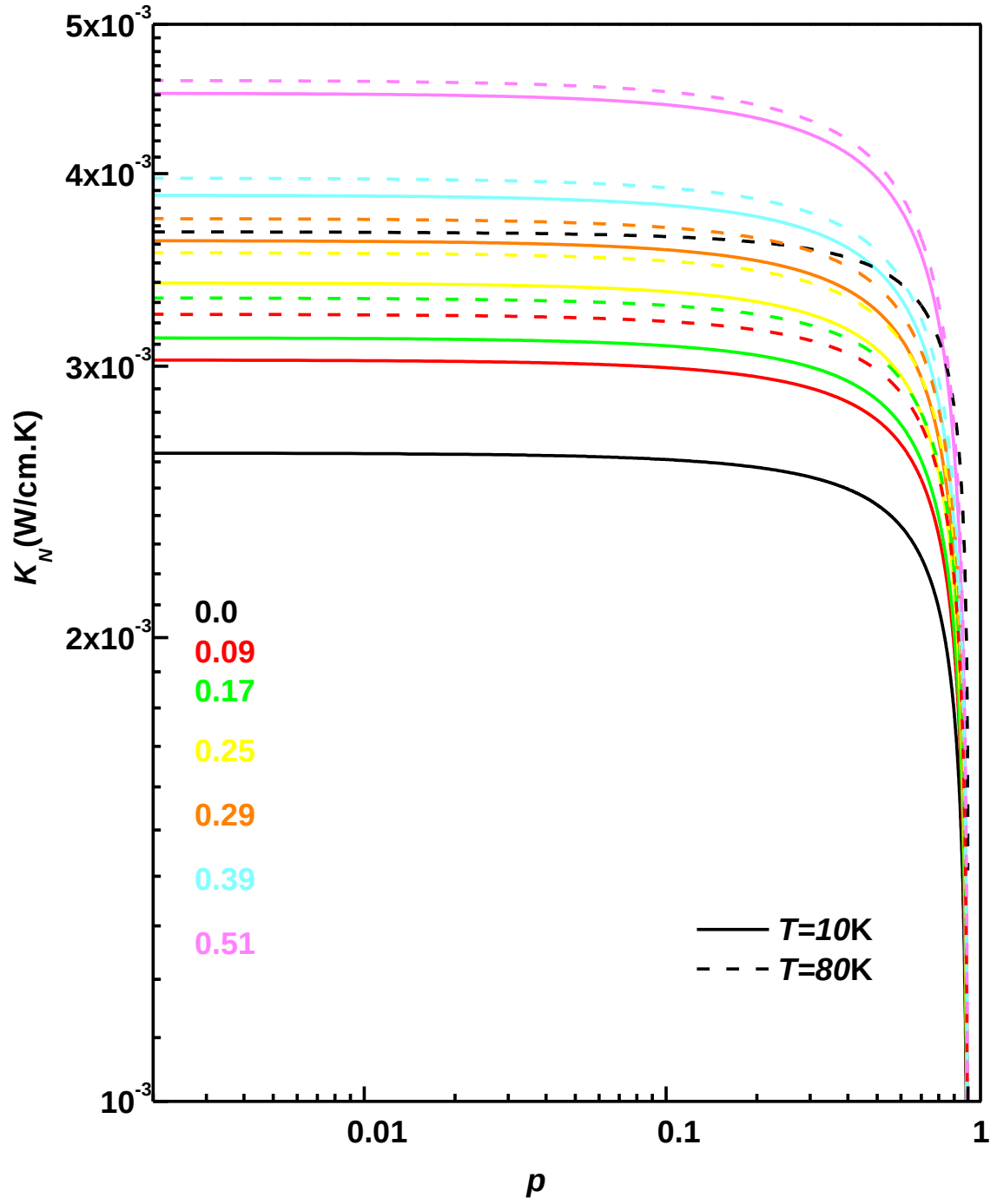


الشكل (28.3): منحنى التوصيلية لقيم مختلفة من قوة التشتت الفونوني بالعيوب النقطية في عينات بولي تيرافثاللات الأثيلين بدرجات تبلور (0.09, 0.17, 0.25)

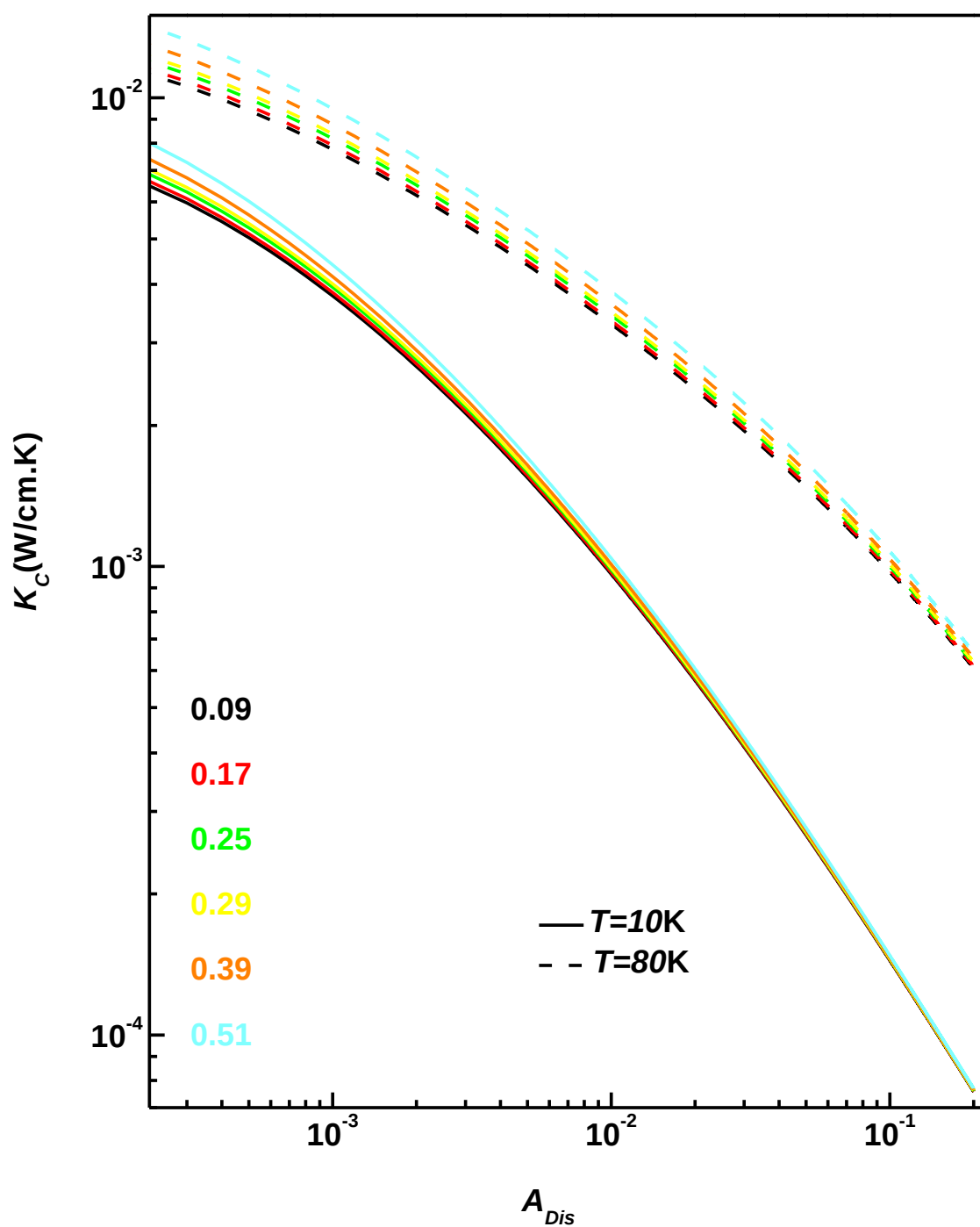


الشكل (29.3): منحنى التوصيلية لقيم مختلفة من قوة التشتت الفونوني بالعيوب النقطية في عينات بولي

تيرافثاللات الأثيلين بدرجات تبلور (0.29, 0.39, 0.51)

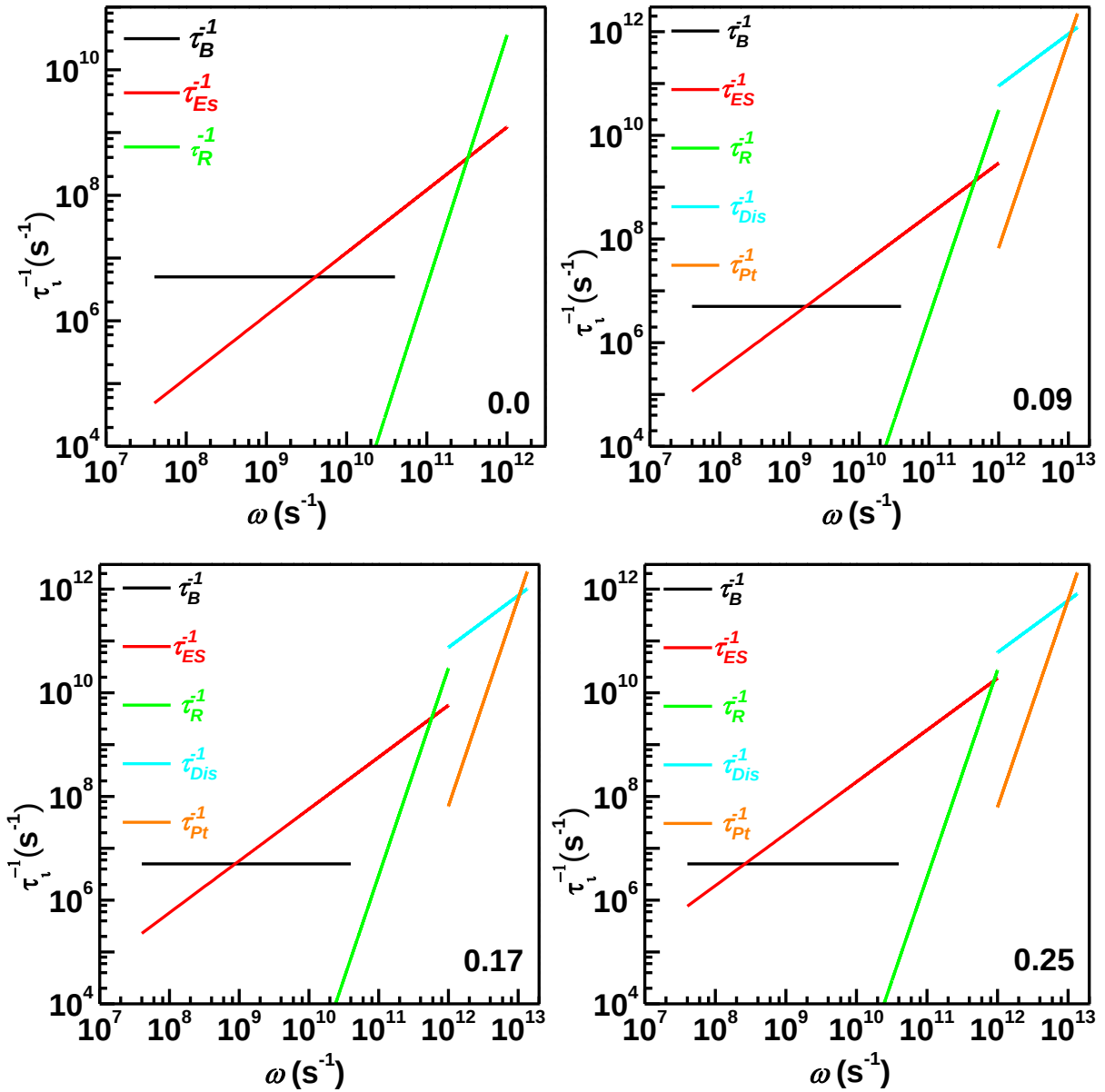


الشكل (30.3): التوصيل الحراري الشبكي للتركيب غير البلوري لعينات بولي تيرافثاللات الأثيلين كدالة للقيمة الكسرية للحيز الخالي p بثبوت درجة الحرارة.



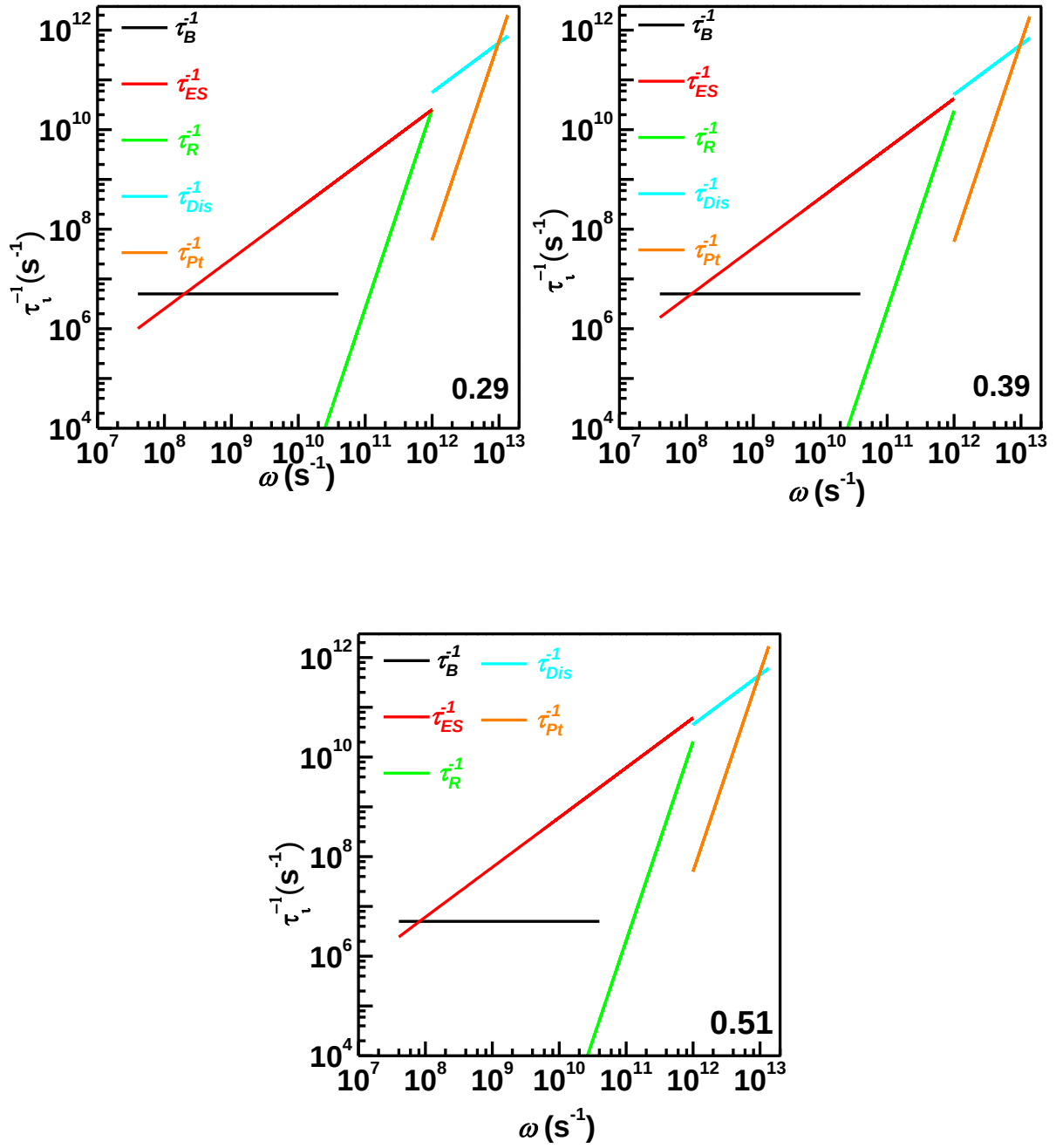
الشكل (31.3): التوصيل الحراري الشبكي للتركيب البلوري لعينات بولي تيرافثاللات الأثيلين كدالة لمعامل التشتت بالخلع البلوري A_{Dis} بثبوت درجة الحرارة.

توضح الأشكال (٣٢.٣) و(٣٣.٣) تغير معدلات الاسترخاء للتشتتات المستخدمة كدالة للتردد ω . أما الأشكال (٣٤.٣) و(٣٥.٣) فتبين تغير قيم مركبات التوصيلية $K_{BE}, K_{EM}, K_{AP}, K_N, K_C$ مع درجة الحرارة. وأخيرا يوضح الشكل (36.3) قيم التوصيل الحراري الشبكي الكلي العملية والنظرية لجميع عينات بولي تيرافتالات الأثيلين .



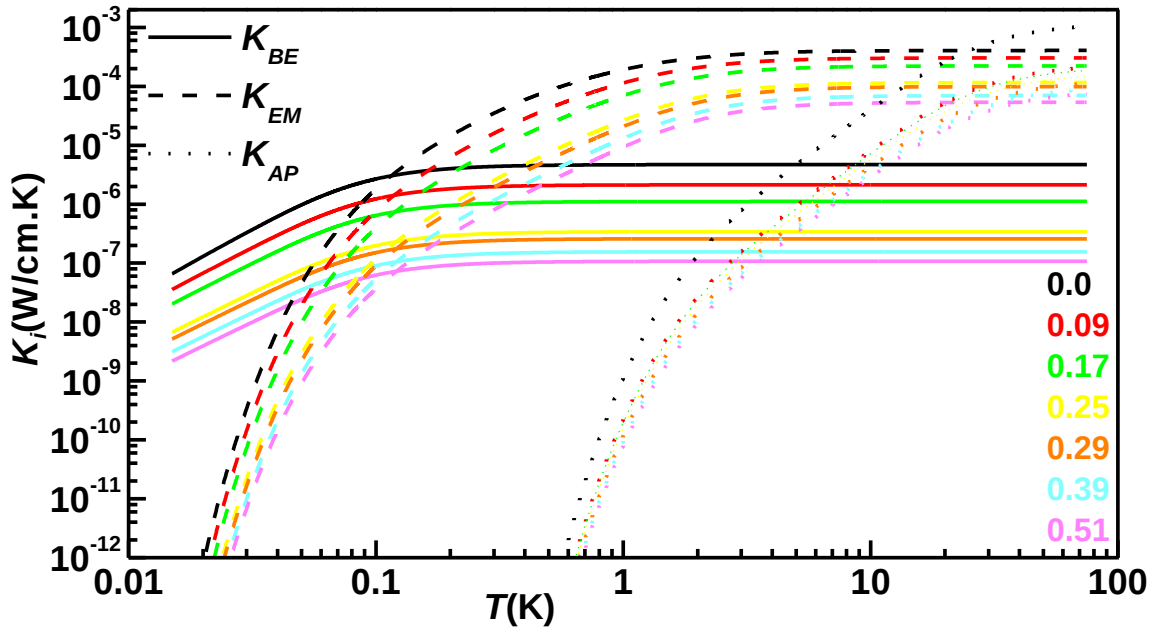
الشكل (32.3): معدلات التشتت الفونوني كدالة للتردد ω لعينات بولي تيرافتالات الأثيلين

بدرجات تبلور (0, 0.09, 0.17, 0.25)

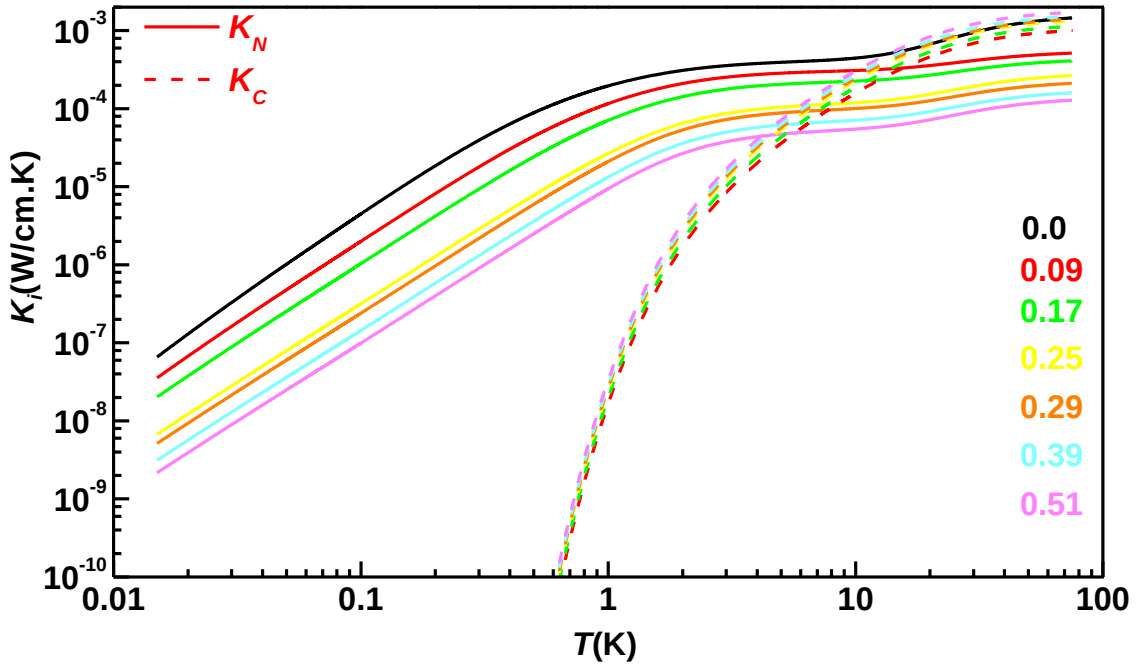


الشكل (33.3): معدلات التشتت الفونوني كدالة للتدد ω لعينات بولي تيرافثاللات الأثيلين

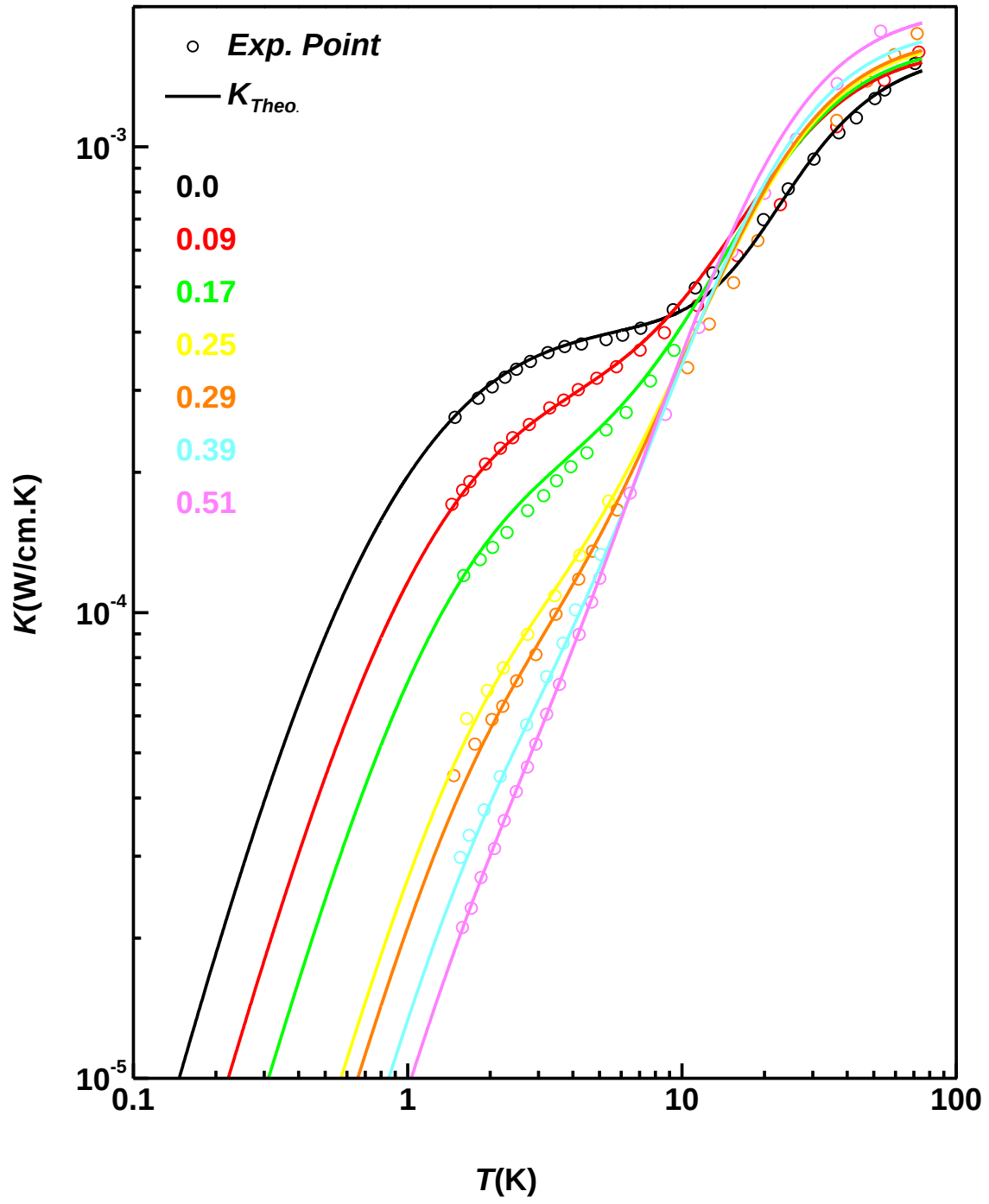
بدرجات تبلور (0.29, 0.39, 0.51)



الشكل (34.3): منحنيات التوصيلية K_{BE} , K_{EM} , K_{AP} كدالة لدرجة الحرارة لعينات بولي تيرافثاللات الأثيلين.



الشكل (35.3): منحنيات التوصيلية K_N , K_C كدالة لدرجة الحرارة لعينات بولي تيرافثاللات الأثيلين .



الشكل (36.3) : منحنى التوصيلية للتركيب غير البلوري كدالة لدرجة الحرارة لعينات بولي تيرافثالات الأثيلين.

(3-3) المناقشة

عمدت صيغة عواد إلى تجاوز بعض التقريبات المعتمدة في أنموذج كالاوي، مما أعطى قيم التوصيل الحراري الشبيكي المحسوبة نظرياً دقة أكبر . على الرغم مما أكدته جراد [49] Jarad من أن صفات التراكيب غير البلورية تُضمن من خلال معدلات الاسترخاء المستخدمة، مما جعله يستخدم صيغة عواد لكلا التركيبين البلوري وغير البلوري. غير أننا لا نستطيع استخدام صيغة عواد في حساب إسهام التوصيل الحراري للتركيب غير البلوري، وذلك لعدم وجود ترابط منظم بين السلاسل البوليمرية في هذا التركيب والذي تتطلبه صيغة عواد . وعليه فقد استخدمت نظرية والتن وأنموذج كالاوي للجزء غير البلوري، وصيغة عواد للتركيب البلوري. هذا الفرق بين الصيغتين نلاحظه في الشكل (1.3)، إذ نجد عند درجات الحرارة الواطئة أن النسبة المئوية للفروق عالية جداً (94%)، حيث يسيطر إسهام التركيب غير المتبلور على قيمة التوصيل الحراري الكلي، في حين تتناقص النسب عند درجات الحرارة العالية بسبب هيمنة التوصيل الحراري للتركيب البلوري . كما تزداد هذه النسب كلما قلت درجة التبلور . تم حساب التوصيل الحراري الشبيكي لأربع عينات من البولي أنيلين وسب ع عينات من بولي تيرافثالالات الأثيلين بدرجات تبلور مختلفة . الجدير بالذكر ان الدراسة لم تجد إسهام واضح للتشتت بالحدود البلورية في التراكيب المتبلورة ، وعليه فقد تم الاستغناء عنه والاعتماد على قيمة التشتت المحسوبة في توصيلية التراكيب غير المتبلورة.

يشير الشكل (2.3) إلى وجود تطابق جيد بين النتائج العملية وتلك المحسوبة نظرياً لعينات البولي أنيلين، ونفس التطابق نجده في عينات بولي تيرافثالالات الأثيلين كما في الشكلين (16.3) و(17.3). يتضح من هذه الأشكال الإسهام الضعيف للمركبة K_{BE} في التوصيل الحراري الكلي إلا في درجات الحرارة الواطئة جداً ($T < 0.1K$) بينما يهيمن إسهام K_{EM} في مدى درجات الحرارة (0.1-2K) تقريباً. هذا يشير بشكل واضح إلى أن التوصيل الحراري في هكذا مدى من درجات الحرارة ناجم عن إسهام الفونونات ذات مدى الترددات ($\omega_{pt} - 4 \times 10^{10} s^{-1}$) ، وهذا يتفق مع ما تناولته عدد من الدراسات [28, 32, 36, 49] . أما إسهام المركبة K_{AP} في حساب التوصيل الحراري للتركيب غير البلوري فنجد في درجات الحرارة العالية. كل هذا نلاحظه بصورة أكبر عند حساب النسبة المئوية لإسهام هذه المركبات (K_{BE}, K_{EM}, K_{AP}) في التوصيل الحراري للتركيب غير البلوري والموضحة في الأشكال (3.3) و (18.3) للبولي أنيلين وبولي تيرافثالالات الأثيلين على التوالي.

أظهرت الدراسة فعالية التوصيل الحراري الشبيكي للجزئين البلوري K_C وغير البلوري K_N في التوصيل الحراري الكلي (الشكلين (4.3) و(19.3))، حيث توصلت إلى سلوكين متعاكسين لإسهام كل منهما المئوي، إذ يتغلب $K_N\%$ على $K_C\%$ في درجات الحرارة الواطئة والعكس يحدث في درجات

الحرارة العالية. وعليه يمكن القول أن التوصيل الحراري الشبيكي في عينات البوليمرات قيد الدراسة ينتج عن إسهام التركيب غير البلوري في درجات الحرارة الواطئة بينما يعزى إلى إسهام التركيب البلوري في درجات الحرارة العالية. إن درجة الحرارة التي يتساوى عندها الإسهامان (50%) تقل كلما زادت درجة التبلور، ويزداد $K_C\%$ كلما ارتفعت درجة التبلور في حين نجد العكس في تصرف $K_N\%$ وهذا يتفق مع ما وجدته الباحثان [27,49] في دراستهم على البولي أثيلين وبولي تيرافثاللات الأثيلين. ولكن لابد من الإشارة إلى أن اختلاف الأنموذج الرياضي المستخدم في حساب التوصيل الحراري للتركييب غير البلورية وكذلك إضافة مركبة التوصيل K_{AP} ، قد أثر بشكل مباشر في قيم معاملات الاسترخاء فضلاً عن منحنيات التوصيل، وخاصة منحنيات الإسهام المئوي عند القيم العليا من درجة حرارة الدراسة. كما لابد من التأكيد على أن الدراسات السابقة [27-29,46,49] التي تناولت بالتحليل التوصيل الحراري الشبيكي للعينات موضع الدراسة، كانت قد أهملت تأثير مركبة التوصيل K_{AP} .

لمعرفة الدور الذي تلعبه التشتتات الفونونية المستخدمة في كل من التركيب البلوري والتركيب غير البلوري عند حساب التوصيل الحراري الشبيكي، أستخدم عامل الضرب F لمعرفة طبيعة تغير التوصيل الحراري مع تغير معاملات قوى التشتت. عند دراسة الاشكال (5.3-9) للبولي أثيلين والأشكال (20.3-29) لبولي تيرافثاللات الأثيلين نلاحظ انخفاضاً في قيمة التوصيل الحراري عند زيادة قيمة العامل F ، كما تؤثر التشتتات الفونونية المستخدمة عندما يتخذ عامل الضرب القيم المدرجة في الجدول التالي:

جدول (3.3): قيم عامل الضرب F المؤثرة للتشتتات الفونونية المستخدمة

بولي تيرافثاللات الأثيلين	البولي أثيلين	نوع التشتت
$F > 10^{-1}$	$F > 10^{-1}$	حدود البلورة
$F \geq 10^{-2}$	$F \geq 10^{-2}$	تشتت رايلي
$F \geq 10^{-4}$	$F \geq 10^{-3}$	الحيز الخالي
$F > 10^{-4}$	$F \geq 10^{-3}$	الخلع البلوري
$F > 10^{-2}$	$F \geq 10^{-2}$	العيوب النقطية

تظهر الأشكال اختلافاً واضحاً في مدى درجات الحرارة التي تؤثر فيها هذه التشتتات على منحنى التوصيلية، حيث تؤثر حدود البلورة في قيم التوصيل الحراري عند درجات الحرارة الواطئة ($T < 0.5K$) مهما تكن قيمة F المضروبة. هذا يعني اقتصر التشتت بحدود البلورة على الفونونات التي تمتلك تردداً اقل من $4 \times 10^{10} s^{-1}$. لابد من الإشارة إلى الاختلاف الواضح في قيمة التغير الناتج عن هذا

التأثير بين عينات البولي أنيلين وبولي تيرافثاللات الأنيلين. يؤثر التشتت الفونوني بالحيز الخ الي على طول مدى درجة حرارة الدراسة، وان كان التأثير اكبر عند درجات الحرارة الواطنة وخاصة عند قيم F الكبيرة . يختلف تأثير تشتت رايلي نوعاً ما عن سابقه حيث يكون غير ملموس عند درجات الحرارة العالية وخاصة للعينات ذات درجات التبلور العالية، ويقل هذا التأثير عند درجات الحرارة الواطنة جداً (اقل من 0.02K). عند درجات الحرارة ($T > 1K$) تتغير منحنيات التوصيلية بشكل واضح نتيجة التشتت بالخلع البلوري والعيوب النقطية، وخاصة للتشتت بالخلع البلوري . لقيم $F > 10^3$ يكاد ينعلم إسهام الجزء البلوري في التوصيل الحراري الكلي، وعندها يصبح التوصيل الحراري ناتجاً عن إسهام الجزء غير المتبلور.

على ضوء ما سبق نستنتج ان التشتت بالحيز الخالي والتشتت بالخلع البلوري لهما دور اساسي في تحديد قيمة التوصيل الحراري في درجات الحرارة الواطنة والعالية على التوالي، ولهذا فقد تم دراسة تغير التوصيل الحراري مع معامل قوة التشتت لكل منهما بثبوت درجة الح رارة للبولي أنيلين (الأشكال (10.3) و(11.3)) ولبولي تيرافثاللات الأنيلين (الأشكال (30.3) و(31.3)) ولكلا العاملين. يشير الشكل (10.3) و(30.3) إلى أن التوصيل الحراري للجزء غير البلوري يتغير بشكل ملموس وحاد في البولي أنيلين وبولي تيرافثاللات الأنيلين كلما كانت $T > 0.9$ و $T > 0.1$ على التوالي، وتغيراً بطيئاً للقيم الأخرى. هذا يعني أن لا تأثير لهذه القيم الكسرية على التوصيل الحراري الشبيكي. هذا يتفق مع ما توصل إليه عواد وشرجي [48] Awad and Shargi وجراد [49] Jarad. لقيم $T > 80K$ لم نلاحظ تغيراً ملموساً في نتائج K_N لاي قيمة معينة من p . يسلك بولي تيرافثاللات الأنيلين سلوكاً مشابهاً لما هو عليه في عينات البولي أنيلين وعليه فقد اقتصر الشكل (30.3) على منحنيات درجتي الحرارة 10K و 80K. لابد من الإشارة الى تزايد قيم K_N مع درجة التبلور عند أية قيمة من قيم p و T . يشذ عن هذا التصرف منحنى التوصيلية K_N للينة غير المتبلورة (D.C=0.0) عند درجة الحرارة ($T = 80K$) (الشكل (30.3)، ذلك بسبب الإسهام الكبير للمركبة K_{AP} عند درجات الحرارة العالية والذي يطغى على اي تأثير للتشتت بالحيز الخالي. لم نلاحظ أية فروق في طبيعة العلاقة بين K_N و p بين عينات الدراسة.

يبين الشكل (11.3) انخفاضاً في قيمة التوصيل الحراري للجزء البلوري K_C عند زيادة قوة التشتت بالخلع البلوري A_{Dis} . لم نجد تغيراً واضحاً في قيمة K_C لدرجات الحرارة $T > 80K$. ولتشابه شكل المنحنيات بين عينات البولي أنيلين وبولي تيرافثاللات الأنيلين، فقد اقتصر الشكل (31.3) على منحنيات درجتي الحرارة 10K و 80K. حيث نلاحظ تأثير درجة التبلور على قيمة K_C يكون اكبر عند ($T = 80K$) مما هو عليه عند ($T = 10K$). في حين لا نجد هذه الحالة في عينات البولي أنيلين (الشكل (11.3))، إذ التغير الواضح في قيم K_C مع درجة التبلور عند ($T = 10K$). لم تتوصل الدراسة إلى أي اختلاف في طبيعة منحنى التوصيلية في العينات المستخدمة.

تم دراسة تغير معدلات الاسترخاء للتشتتات الفونونية كدالة للتردد ω . الأشكال (12.3) و(32.3) و(33.3) تبين مدى التردد التي تهيمن بها التشتتات الفونونية المستخدمة في الدراسة، حيث أدرجت النتائج في الجدول (4.3). توضح الأشكال هيمنة واضحة للتشتت الفونوني بحدود البلورة عند مدى الترددات الواطئة، حيث يمثل التراكيب غير البلورية. نجد عند مدى الترددات العالية سيطرة واضحة للتشتت الفونوني بالخلع البلوري في عينات الكثافة العالية من البولي أنيلين، يقابلها في الواطئة هيمنة للتشتت بالعيوب النقطية. في حين يطغى التشتت بالخلع البلوري على بقية التشتتات في عينات بولي تيرافثالالات الأنيلين.

لمعرفة تأثير درجة التبلور على قيم مركبات التوصيلية $K_{BE}, K_{EM}, K_{AP}, K_N, K_C$ تمت الاستعانة بالأشكال (13.3) و(14.3) و(34.3) و(35.3) حيث نلاحظ أن قيمة كل من K_N ومركباتها تقل بزيادة درجة التبلور وثبت درجة الحرارة والعكس صحيح بالنسبة لـ K_C ، هذا يتفق مع ما توصلت إليه بعض الدراسات [27,29,49]. أن هذه العلاقة بين K_N ومركباتها مع درجة التبلور نجدها أكثر وضوحاً في عينات بولي تيرافثالالات الأنيلين مما هو عليه في البولي أنيلين. اختلاف سلوك منحنيات كل من K_N و K_C مع درجة التبلور يفسر وجود نقطة الانقلاب (Cross over) بين منحنيات المجموعة الواحدة. وهذا واضح من خلال الشكلين (15.3) و(36.3) حيث نلاحظ أن نقطة الانقلاب تقع عند $T = 1.5K$ في البولي أنيلين و $T = 12.5K$ في بولي تيرافثالالات الأنيلين. من الجدير بالذكر إن نقاط الانقلاب سبق وأن رُصدت نظرياً من قبل عواد وشرجي [29]Awad and Shargi في دراستهما لعينات البولي أنيلين بدرجات تبلور مختلفة باستخدام نموذج كالاوي، كما رصدها جراد [49]Jarad في مجاميع من البولي أنيلين مستخدماً صيغ عواد. في هذه الدراسة لا نتفق مع ما ذهب إليه جراد من إن سبب ظهور نقطة الانقلاب ناتج عن K_N وبالتحديد عن إسهام المركبة K_{EM} ، حيث إن دور K_{EM} في درجات الحرارة العالية وفي المنطقة التي تلي نقطة الانقلاب يكون محدوداً بالنسبة إلى الدور الرئيس لمركبة التوصيل K_{AP} . من الواضح أن للتصرف المعكوس لكل من K_N و K_C مع درجة التبلور دور رئيس في وجود نقطة الانقلاب.

جدول (4.3): مدى التردد لفاعلية التشتتات الفونونية في العينات المستخدمة

		مدى التردد لأنواع التشتتات				
		حدود البلورة $\times 10^8 \text{s}^{-1}$	الحيز الخالى $\times 10^{11} \text{s}^{-1}$	رايلي $\times 10^{12} \text{s}^{-1}$	الخلع البلوري $\times 10^{12} \text{s}^{-1}$	العيوب النقطية $\times 10^{13} \text{s}^{-1}$
البولي أنيلين	0.914	0 → 98	→ 2.8	→ 1	→ 6.0	→ 2
	0.933	0 → 76	→ 3.2	→ 1	→ 8.3	→ 2
	0.956	0 → 66	→ 3.4	→ 1	→ 9.0	→ 2
	0.971	0 → 55	→ 3.9	→ 1	→ 11.1	→ 2
بولي تيرافثاللات الأنيلين	0.0	0 → 41	→ 3.2	→ 1	-----	-----
	0.09	0 → 17	→ 4.6	→ 1	→ 11	→ 1.35
	0.17	0 → 8.7	→ 5.8	→ 1	→ 10.5	→ 1.35
	0.25	0 → 2.6	→ 8.9	→ 1	→ 9.9	→ 1.35
	0.29	0 → 2.0	→ 10	-----	→ 9.8	→ 1.35
	0.39	0 → 1.2	→ 10	-----	→ 9.7	→ 1.35
	0.51	0 → 0.81	→ 10	-----	→ 9.6	→ 1.35

(→) : تعني إن المدى يبدأ من نهاية مدى التردد في التشتت السابق.

(4-3) الاستنتاجات

مما تقدم نستنتج ما يلي:

- ١ - ينتج التوصيل الحراري الشبيكي في البوليمرات شبه البلورية عن التركيب غير البلوري K_N في درجات الحرارة الواطئة، في حين ينتج عن التركيب البلوري K_C عند درجات الحرارة العالية.
- ٢ - الإسهام المئوي للفونونات ذات التردد الاكبر من ω_{pt} في التوصيل الحراري الشبيكي للتركيب غير البلوري تقل كلما زادت درجة التبلور بسبب هيمنة إسهام التركيب البلوري.
- ٣ - هيمنة واضحة للتشتت بحدود البلورة عند الترددات الواطئة بينما يهيمن التشتت بالحيز الخالي على الترددات العالية الى ω_{pt} باستثناء الترددات القريبة جداً من ω_{pt} حيث يهيمن تشتت رايلي على التشتت بالحيز الخالي عندها. اما لمدى الترددات الاكبر من ω_{pt} فان التشتت بالخلع البلوري يسيطر على بقية التشتتات، إلا المنطقة القريبة من ω_D حيث يهيمن التشتت بالعيوب النقطية.
- ٤ - تأثير واضح لدرجة التبلور على طبيعة منحنى التوصيل، فكلما زادت درجة التبلور قلت قيمة التوصيل الحراري الشبيكي في درجات الحرارة الواطئة، بينما يحدث العكس في درجات الحرارة العالية، مما يؤدي الى ظهور نقطة انقلاب في تصرف منحنيات التوصيلية للعينات المستخدمة.
- ٥ - يعود السبب في نقطة الانقلاب إلى هيمنة إسهام K_N عند درجات الحرارة الواطئة والذي يقل بزيادة درجة التبلور، وهيمنة إسهام K_C عند درجات الحرارة العالية والذي يزداد بزيادة درجة التبلور.
- ٦ - الدور الواضح لإضافة المركبة K_{AP} في حساب التوصيل الحراري للتركيب غير البلوري.
- ٧ - نتائج جيدة في حساب التوصيل الحراري الشبيكي لعينات الدراسة عند استخدام نموذج كالوي [18] Callaway للتركيب غير البلورية وعلاقات عواد [36]Awad للتركيب البلورية . خاصة وان هنالك فروقاً مئوية واضحة مع نتائج جراد [49]Jarad.

(5-3) الدراسة المستقبلية

دراسة البوليمر شبه البلوري البولي أثيلين عندما يأخذ بالاعتبار الاختلاف في قيم التوصيلية المحسوبة عمودياً على السلاسل البوليمرية $K_{\perp}$ وتلك المحسوبة بشكل موازي لها $K_{\parallel}$ وعلاقتها بدرجات التبلور.



المصادر

Reference



- [1] د.كوركيس عبد آل آدم و د. حسين علي كاشف الغطاء، **تكنولوجيا وكيمياء البوليمرات**، جامعة البصرة (1983).
- [2] د.ذنون محمد عزيز و د.كوركيس عبد آل آدم، **كيمياء الجزيئات الكبيرة المحدث**، جامعة البصرة (1987).
- [3] J. M. Cowie, **Polymer: chemistry & physics of modern materials**, 3rd edition Boca Raton: Taylor and Francis (2008)
- [4] F. Herrera, J. Pedro and A. Valadez, **in Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**, CRC Press, 1st edition (2005).
- [5] R. Berman, **Thermal conductivity in solids**, Oxford University Press, 1st edition (1979)
- [6] A. Alessandrello, **physics of atomic nuclei**, 66(3), 452 (2003)
- [7] D. Walton, **Solid. Stat. Comm.**, 14, 335 (1974).
- [8] M. Barucci, E. Gottardi, I. Peroni and G. Venture, **Cryogenics**, 40, 174 (2000).
- [9] J. Lawrence, A. B. Petal and J. G. Brisson, **Cryogenics**, 40, 489 (2000).
- [10] M. Barucci, E. Gottardi, E. Olivieri, E. Pasca, L. Risegari and G. Venture, **Cryogenics**, 42, 551 (2002).
- [11] A. L. Woodcraft, V. Martelli and G. Ventura, **Cryogenics**, 50(2), 66 (2010)
- [12] C. L. Choy and K. Yong, **Polymer**, 18, 769 (1977).
- [13] M. Barucci, E. Olivieri and E. Pasca, **Cryogenics**, 45, 295 (2005).
- [14] M. Barucci, G. Bianchini, T. Del Rosso, E. Gottardi, I. Peroni and G. Venture, **Cryogenics**, 40, 465 (2000).
- [15] P. G. Klemens, **Proc. Roy. Soc.**, (London)A208, 108 (1951).
- [16] R. Berman, **Proc. Roy. Soc.**, A208, 90 (1951).
- [17] W. Reese, **J. Appl. Phys.**, 37, 864 (1966).
- [18] J. Callaway, **Phys. Rev.**, 113, 1046 (1959).
- [19] D. Baillis and J. Randrianalisoa, **International J. of Heat and Mass Transfer**, 52, 2516(2010).

- [20] S.Sinha and K.E. Goodson, **International J. of Multiscale Computational Engineering**, 3(1), 107(2005)
- [21] J. Zou, **J. Applied Physics**, 108(3), 34324(2010).
- [22] C. Guthy, C. Y. Nam and J. E. Fischer, **J. Applied Physics**, 103(6), 64319(2008).
- [23] C. M. Murray, M. N. Wybourne, D. N. Batchelder and A. R. Ade, **J. Phys. : Condens.**, Matter 2, 257 (1990).
- [24] D. M. Finlayson and P. J. Mason, **J. Phys. C:Solid State Phys.**, 18, 1791 (1985).
- [25] J. Dong, F.Sankey and C.w. Myles, **Phys. Rev. Lett.**, 86,2361(2001).
- [26] J. D. Chung, A. J. H. Mc Gaughey and M. Kaviancy, **J. of Heat Transfer**, 126, 376 (2004).
- [27] A. K. Hasen, **M.Sc. Theses**, Basra University, Basra, Iraq (1981).
- [28] A. F. Saleh, **M. Sc. Thesis**, Basra University, Basra, Iraq (1979).
- [29] A. H. Awad and S. N. Shargi, **J. of Thermal Analysis**, 42, 1123(1994).
- [30] C. L. Choy, **Polymer**, 18, 984 (1977).
- [31] A. H. Awad, **Basra J. Science**, A12 (2), 161 (1994).
- [32] Y. Y. Haung, J. L. Hunt and J.R. Stevens, **J. Appl. Phys.**, 44, 3589 (1973).
- [33] K. S. Dubey, **Phys. Status Solidi**, A69, 121 (1982).
- [34] H. B. Casimir, **Physica**, 5, 595 (1938).
- [35] A. H. Awad, **Journal of Thermal Analysis**, 41, 1031 (1994).
- [36] A. H. Awad, **Ph. D. Thesis, Basra University**, Basra, Iraq (2003).
- [37] A. J. Mohammed, **M. Sc. Thesis , Basra University**,_Basra , Iraq (2007).
- [38] A. S. Mahdi, **M. Sc. Thesis, Basra University**, Basra, Iraq (2007)
- [39] D. B. Habesh, **M. Sc. Thesis, Basra University**, Basra, Iraq (2008)
- [40] A. A. Lifta, **M.Sc. Theses, Basra University**, Basra, Iraq (2010).
- [41] P. G. Klemens, **Proc. Roy. Soc.**, (London)A208, 108 (1951).

- [42] F. R. Nabarro, **Proc. Roy. Soc. (london)**, A109, 278 (1951).
- [43] B. Nysten, P. Gonry and J. Issi, **Synthetic metals**, 69, 67(1995)
- [44] B. Montanari and R. O. Jones, **Chemical Physics Letters**, 272, 347(1997)
- [45] G. Kalaprasad, P. Pradeep, G. Mathew, C. Pavithran and S. Thomas, **Composites Science and Technology**, 60,2967(2000)
- [46] A. F. Saleh and K. S. Dubey, **Indian J. Pure and Appl. Phys.**, 19, 73(1981).
- [47] Y. Agari, A. Velu and S. Naga, **J. Appl. Polym. Scie.**, 49,1625(1993).
- [48] A. H. Awad and S. N. Shargi, **J. of Thermal Analysis**, 41, 69 (1994).
- [49] A. N. Jarad, **M.Sc. Theses, Basra University**, Basra, Iraq (2010).
- [50] M. P. Zaitlin and A. C. Anderson, **Physical Review**, B12 (10), 4475 (1975).
- [51] K. S. Dubey, **Phys. Stat. Sol.**, A 69, 121 (1982).
- [52] R. J. Kolouch and R. G. Brown, **J. of Appl.**, 39(8), 3999 (1968).
- [53] B. Montanari and R. O. Jones, **Chmical Physics Letters**, 272,347 (1997).
- [54] A. F. Saleh, R. H. Misho and K. S. Dubey, **Acta Physica Academiae Scintiarum Hungaricae**, 50(4), 321 (1981).
- [55] C. N. Banwell, **Fundamentals of Molecular Spectroscopy**, 2nd edition, Mc GRAW-HILL Book Company (1972).
- [56] Y. Travalay, D. Vanderbilt and X. Gonze, **Physical Review**, B61 (11) 7716 (2000).
- [57] C. L. Choy and D. Greig, **J. Phys. C: Solid State Phys.**, 8, 3121 (1975).

polyethylene terephthalate as long as the fractional value of the empty space is $p > 0.1$, $p > 0.9$ respectively. There were also a slow change and decrease in the value of the thermal conductivity of the crystalline part K_C when increasing the strength of the dislocation scattering.

The study has also deal with the effect of the degree of crystallinity on the nature of the conduction curve. It has been observed that there is a cross-over point in the curves of every group. The value of the thermal conduction of the amorphous structures K_N has decreased at the increase of degree of crystallinity and the constancy of temperature; and the opposite is correct for the crystalline structures K_C . The study has shown that the reversed behavior, of K_C and K_N , with the degree of crystallinity is behind the emergence of the cross-over point.

consideration. The thermal conductivity of these structures has been computed according to Callaway's model and Awad's formulas, respectively. Four samples of polyethylene, with degree of crystallinity (0.914, 0.933, 0.956, 0.971), have been used to compare the present study with another modern study, Jarad's "The use of Awad's formulas for both crystalline and amorphous structures". The comparison has shown high percentage differences up to 94% between the two studies. Seven samples of Polyethylene terephthalate with degrees of crystallinity (0.0, 0.09, 0.17, 0.25, 0.29, 0.39 and 0.51) have been used at a wide range of temperature to study the effect of degrees of crystallinity on the nature of conductivity curves. The results of this part have revealed a good agreement, in conductivity curve, between the calculated and experiential values. The percentage contribution of amorphous structures K_N has been higher than the percentage contribution of crystallized structures K_C at low temperatures, and the reverse occurs at high temperatures. It has been concluded that the type of mathematic model used in calculating the thermal conductivity of amorphous structures and the addition of conduction compound K_{AP} have directly affected the values of the scattering relaxation rates, and the conductive curves, especially those percentage contribution, at the highest values of the temperature of study.

The behavior of the scattering relaxation rates have been studied as frequency function ω . The boundary scattering has dominated at the low range of frequencies, and the phonon scattering by dislocation has dominated in the high degree of crystallinity samples of polyethylene at the high range of frequencies, and the opposite was the domination of the point defect scattering, while the scattering of phonons by dislocation has been dominated the other in the samples of Polyethylene terephthalate.

At the constancy of temperature, it has been found that the thermal conductivity of amorphous part extremely changed in polyethylene and

ABSTRACT

The study has presented the utility of the application of Callaway's model for amorphous structures and Awad's formulas for crystallized structures in calculating the lattice thermal conductivity of polymers at various degrees of crystallinity. It has also stated the utility of adding the conduction compound K_{AP} (the contribution of phonons at frequency range $(\omega_{pt} - \omega_D)$) in calculating the thermal conductivity of amorphous structures. The study has been divided into two parts:

The first part has been devoted to analyze the lattice thermal conductivity of amorphous polymers. Samples of Polycarbonate and Borosilicate glass have been subject to study under a temperature range (0.04-60K). The results of analysis have revealed a good agreement between the computed and experiential values.

The behavior of the scattering relaxation rates have been studies as frequency function ω . The results have revealed apparent domination in the boundary scattering at low frequencies, while the empty space scattering relaxation rates dominates over Rayleigh scattering relaxation for all the frequency range, except some samples in which the reverse occurs at frequency values close to ω_{pt} .

As empty space scattering has important role, the thermal conductivity has been fully studied, as function of fractional value p , at the constancy of temperature. The study has revealed that empty space scattering has important role at $p > 0.9$.

The second part has been devoted to study the lattice thermal conductivity of semi-crystalline polymers. The gathering of the thermal conductivity of both crystalline and amorphous structures has been taken into

Study of the lattice thermal conductivity for some polymers at various degrees of crystallinity

A Thesis

Submitted to the College of Education

University of Basra

**In Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Physics**

By

Haider Ahmed Hasan

Supervised by

Prof. Dr. Adil Hasan Awad

٢٠١١