

التحليل الحراري الوزني لشبكات راتنج الأيبوكسي المتداخلة مع N-فنيل حامض المالميك

ابتهاج زكي سليمان الحليم , أكرم عزيز محمد
 جامعة الموصل/ كلية التربية للبنات/ قسم الكيمياء, جامعة الموصل/ كلية العلوم / قسم الكيمياء

الخلاصة:

يشتمل هذا البحث على تحضير ودراسة الشبكات المتداخلة لراتنج الأيبوكسي مع حامض الأميك (PMA) (N-فنيل حامض المالميك)، إذ حضر (PMA) بعد تشخيصه باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء. كما حضرت منه شبكات متداخلة مع الأيبوكسي بنسبة (1:1) ودرست صفاتها الحرارية باستخدام تقنيات التحليل الحراري الوزني ذي الحرارة المتغيرة (TGA) وذي الحرارة الثابتة (IGA) وبالنسبة لقياسات TGA تم التوصل إلى النتائج الآتية: عند مقارنة قيم 350 (Wt %) مع قيم IDT و CDT بصورة عامة وجد تناغم هذه القيم مع CDT أكثر من IDT. وتدل هذه الملاحظة على أن قيم IDT لا يمكن اعتبارها مقياساً جيداً للاستقرارية الحرارية وجد أن قيم IDT و CDT و 350 (Wt %) شبة متقاربة في الشبكات المعالجة في درجات حرارية مختلفة (150,120,80,50,25)°م ويمكن أن يعزى هذا التصرف إلى احتواء راتنج الأيبوكسي على البوليمر الثاني مما يجعل تأثيره بالحرارة قليلاً، ووجد أعلى قيم 350 (Wt %) في الوسط المتعادل كما تم احتساب طاقة التنشيط energy of activation لعملية التفكك عند بدايته ولجميع الشبكات البوليمرية المدروسة باستخدام معادلة فوس Fuoss equation .

Key words: Thermal gravimetric Analysis, epoxy resin, networks, Maleamic acid, activation energy, thermally stable Polymers, isothermal gravimetric Analysis

Abstract

The present work deals with the preparation and thermal investigation of interpenetrating networks (IPN_s) of epoxy resin and N -phenyl maleamic acid. The following monobasic amic acids were synthesized : PMA, After characterization by IR spectroscopy, the IPN_s were studied thermally using TGA and IGA techniques.

For TGA measurements the following points were observed: The comparison of (Wt %) ₃₅₀ with IDT and CDT values reveal its agreement with CDT more than IDT values. This observation indicates that IDT values are not suitable measure for thermal stability. The values of IDT, CDT and (Wt%) ₃₅₀ are nearly almost the same in the range (25,50,80,120,180) °C. This behavior may be due to the inclusion of second polymer in the epoxy matrix. The higher (Wt%) ₃₅₀ value was observed in natural medium. As well The activation energy of activation (by using Fuoss equation) was also estimated.

المقدمة

تعد البوليمرات الثابتة حرارياً من البوليمرات المهمة في التطبيقات المختلفة إذ تصل درجة التحلل الحراري في مثل هذه التطبيقات إلى أكثر من 500 °م ولا سيما في تطبيقات الكرونيات الفضاء والصناعات المتقدمة (1) ، وهناك دراسات عديدة لنشاكل راتنج الأيبوكسي مع البوليمرات ومنها: دراسة (2) بوليمرات شبكية التداخل المحضرة بنسب وزنية مختلفة من البولي استر غير المشبع مع راتنج الأيبوكسي المقسى بواسطة الأمين، وهناك دراسة (3) لتحضير سبائك بوليمرية حديثة مشتقة من راتنجات الفينول فورمالديهايد (النوفولاك) وراتنجات الأيبوكسي المشتقة من (بس فينول-A-). وأشارت دراسة (4) الصفات المطاطية- اللزجة Visoelastic لراتنجات الأيبوكسي قبل تشابكها، كما أشارت دراسات (5 . 8) للتفكك الحراري لمجموعة من راتنجات الأيبوكسي باستخدام تقنية التحليل الحراري الوزني والمسح الحراري التفاضلي لتحديد حركية التفاعل وكذلك اشتقاق المعاملات الترموديناميكية للتفاعل مثل ΔG , ΔS , ΔH باستخدام معادلة ارهينيوس (9). كما استخدمت نسب مختلفة من المواد المتفاعلة وحددت تأثيراتها على درجة حرارة الانتقال الزجاجي (10). وقد قام نفس الفريق بإجراء دراسات أخرى

مماثلة على الراتنج المحشو بمادة كاربونات الكالسيوم بنسب مختلفة (11، 14)، كما درس (15) كيفية تحسين صفات راتنج الأيبوكسي الصلب وتقليل هشاشته بتطعيمه ببولي حامض الأميك Polyamic acid ذي الخصائص الالتصاقية الجيدة، وأشارت دراسة (16) لحركية المعالجة الحرارية وأطوار البوليمر المختلفة باستخدام تقنية المسح الحراري التفاضلي الثابت، وإشارت دراسة Isothermal والحركية Dynamic. تمت المقارنة بين نموذجين: الأول راتنج ايبوكسي عادي والثاني راتنج ايبوكسي معامل مع بولي ايثر سلفون على شكل شبكة متداخلة (IPN) .. وإشارت الدراسة (17) تأثير عوامل الازدواج Coupling agents على الصفات الميكانيكية للراتنجات ذات مجاميع الأيبوكسي المتعددة المزوجة مع ألياف كاربونية محضرة من مادة القار (Pitch) واستخدام ثلاثة أنواع من أنهيدريدات الحوامض بوصفها مواد مصلبة للراتنج المحش وإشارت دراسة (18) الى تأثير اسود الكربون على توليفات الأيبوكسي. ووجد تغير واضح وتحسن في صفات الأيبوكسي الكهربائية والحرارية مع زيادة تركيز اسود الكربون كما اشار بحث (19)دراسة راتنجات الأيبوكسي المحورة باستخدام حاشيات دقيقة. ، كما درست حركية (20) تقسية ايبوكسي ثنائي فينول -A- مع انهيدريد الفثاليك باستخدام N,N - ثنائي فينيل بنزيل أمين كمعجل باستخدام تقنية المسح الحراري التفاضلي. والدراسة الثانية (21) حول الشبكات المتداخلة IPNs. لراتنج الأيبوكسي مع كل من المالميميد الثنائي BMI (N,N -bismaleimido 4,4 - diphenylemethane) واستر السيانات CE (1,3-dicyanato- benzene) باستخدام (diamino diphenyl methane) كعامل تقسية ، اشارت الدراسة (22) تحسين صلادة الكسر (Fracture toughness) لتوليفات نحاس / ايبوكسي باستخدام ألياف مختلفة الأشكال وجد ان الشكل الهندسي للألياف يؤدي دوراً كبيراً في تحديد صلادة النموذج ، وتم دراسة (23) تكوين شبكات الأيبوكسي المتقاطعة باستخدام سلاسل هيدروكاربونية تحتوي على ايونات امونيوم رباعية.، كما درس (24) تحضير توليفات جديدة من الأيبوكسي الحاوي على عنصر التيتانيوم (Ti) المزوج مع الساييلين win-silane coupling كملدن

الجزء العملي

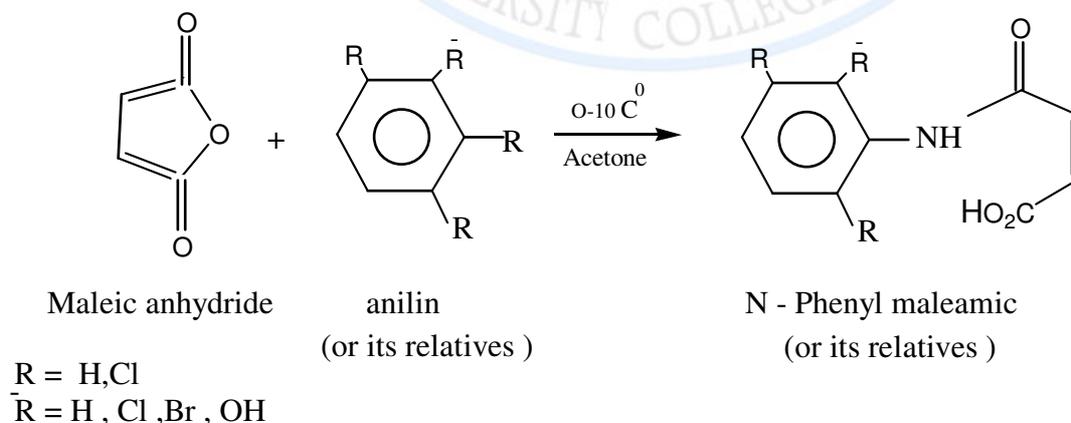
المواد الكيميائية

الأنيلين وتم تنقيته حسب الطرق المعتمدة في الكيمياء العضوية (26) انهيدريد المالك من قبل شركة (BDH) وتمت تنقيته بتقطيره تحت ضغط مخلخل بدرجة 135°م, ودرجة انصهاره 54°م. المذيبا الاسيتون, الايثانول, الميثانول, ثنائي مثيل فورماميد (DMF) ورباعي هيدروفيوران (THF), ايثر وهذه المذيبات مجهزة من شركة (Fluka) وكلوروفورم مجهز من شركة (BDH) وتمت تنقيتها حسب الطرق المعتمدة في الكيمياء العضوية (26) راتنج الأبيوكسي استخدم راتنج الأبيوكسي التجاري (Leyco-Pox 103) ذو اللزوجة الواطئة الكثافة (1.05 غم/سم³) بدرجة (25°م) ومرفق بالمادة الأمينية المصلبة والمجهزة من شركة (Lycochem. Leyde, Cologne, Germany) حامض الهيدروكلوريك وهيدروكسيد الصوديوم مجهز من قبل شركة (BDH) بدون تنقية اضافية.

تحضير حامض N - فنيل حامض المالميك

N-phenyl maleamic acid (PMA) تم تحضير حوامض الأميك الأحادية من تفاعل مول واحد من الانلين

مع مول واحد من انهيدريد المالك وحسب المعادلة الآتية:



حيث يذاب 49 غم من انهيدريد المالك في 300 مل من الاسيتون ثم يرشح المحلول للتخلص من انهيدريد المالك غير المذاب ان وجد في المحلول ثم يضاف إلى هذا المحلول 49 غم من الانيلين قطرة فقطرة مع التحريك المستمر باستخدام محرك مغناطيسي وتستمر الإضافة لمدة ساعتين في نفس الوقت مع الحفاظ على درجة حرارة المحلول حيث تكون أقل من 10°م وبعد اكتمال عملية الإضافة نستمر بعملية التحريك لمدة 12 ساعة عند درجة (20-17)°م وبعد ذلك يفصل راسب حامض الاميك المتكون بالترشيح ثم يغسل عدة مرات الكلوروفورم للتخلص من المواد غير المتفاعلة والتي قد توجد مع الحامض المتكون ثم يجفف تحت ضغط مخلخل عند درجة حرارة 60 م° ولمدة 24 ساعة تتم إعادة بلورة حامض الاميك المتكون باستخدام مزيج الميثانول \ الكلوروفورم ويكون لون الحامض المتكون اصفر فاتحاً درجة انصهاره بحدود (200-198)°م

نماذج الشبكات البوليمرية

بعد إجراء بعض الفحوصات التجريبية وجد أن أفضل نسبة لمزج المادة المصلبة مع راتنج الأيبوكسي في ظروف المختبر الاعتيادية هي النسبة الوزنية (3:1 ، مصلب: راتنج الأيبوكسي). وقد حضرت أمزجة بوليمرية من راتنج الأيبوكسي وحوامض الاميك بنسبة 1:1 وقد استخدمت هذه النسبة لتحضير النماذج المدروسة كافة. حيث يتم مزج سائل الأيبوكسي لوحده مع المونومر الثاني لمدة 30 دقيقة إلى ان يتم التجانس بين الراتنج و حامض الاميك ثم تضاف المادة المصلبة وتمزج جيداً ثم يسكب المزيج في قوالب خاصة للحصول على رقائق بسماك (1 ± 0.1) مم. ويتم فصل النماذج عن القوالب بهدوء و تقطع بشفرة حادة إلى قطع صغيرة ملائمة للدراسة المطلوبة.

المعاملة الحرارية للنماذج

تمت معالجة 5 مجاميع مختلفة من النماذج حرارياً لمدة 10 ساعات في الدرجات الحرارية الآتية، 150، 120، 80، 50، 25°م وبعد انتهاء المدة المحددة ترفع النماذج من الفرن وتحفظ في مكان جاف.

المعاملة الحامضية للنماذج

تمت معالجة 3 مجاميع مختلفة من النماذج في ثلاثة أوساط مائية متباينة الدالة الحامضية، (pH : 7, 9

5) وبعد انتهاء الوقت المحدد (48 ساعة ترفع النماذج من المحاليل وتغسل بالماء وتجفف في الهواء فقط في درجة حرارة

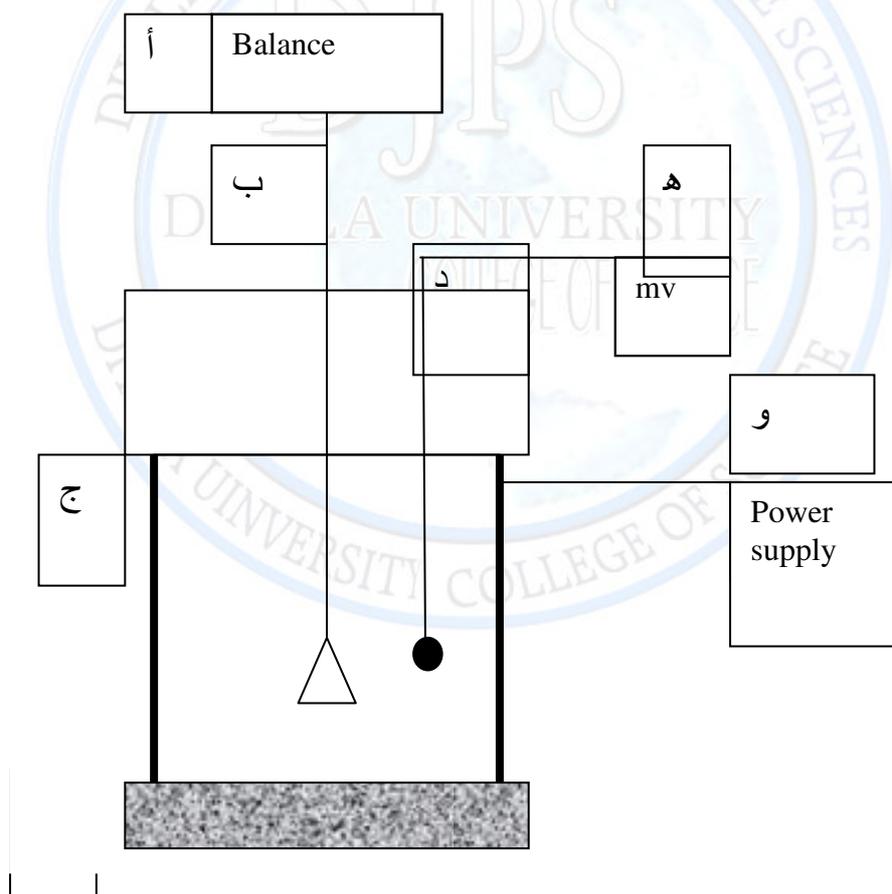
المختبر ثم تحفظ في مكان جاف.

Instrumentation الأجهزة المستخدمة

(TGA) جهاز التحليل الحراري الوزني

تم الحصول على منحنيات التحليل الحراري الوزني من خلال جهاز منفذ مختبريا بالاعتماد على

المصدر (27)



الشكل (1): مخطط لجهاز التحليل الحراري الوزني

جهاز التحليل الحراري الوزني ذو الحرارة الثابتة (IGA) تم استخدام الجهاز المنفذ لقياس TGA وقبل ادخال النموذج للقياس تثبيت درجة الحرارة عند درجة 300°م, ثم يدخل النموذج بعد ذلك وتسجل منحنيات تغيير الوزن مع الزمن عند هذه الدرجة الحرارية.

جهاز قياس درجة الانصهار

أجريت قياسات درجة الانصهار باستخدام جهاز من نوع

Gallenkamp – Melting Point Apparatus (England)

(IR) جهاز قياس الأشعة تحت الحمراء

جرى قياس طيف الأشعة تحت الحمراء لحامض الاميك (PMA) في درجة حرارة الغرفة وباستخدام خلية

امتصاص من نوع (KBr) . استخدم جهاز من نوع Pye UNICAM SP 1100 Infra Red Spectrophotometer

قيم حزم الامتصاص الأشعة تحت الحمراء (سم-1) الجدول 1

Sample	KBr(cm ⁻¹)
Amic acid(PMA)	3314 (O-H acidic group), 3225 (NH) , 1705 (COO), 1432, (arom), 1600 (C=C)

النتائج والمناقشة:

الاستقرارية الحرارية للشبكات البوليمرية

تمت دراسة الاستقرارية (المقاومة) الحرارية للشبكات البوليمرية باستخدام التحليل الحراري ذي الحرارة المتغيرة Thermogravimetric Analysis (TGA) والتحليل الحراري الوزني ذي الحرارة الثابتة (IGA) Isothermal Gravimetric Analysis إذ قيست الاستقرارية الحرارية لمختلف النماذج من مقارنة الدرجات الحرارية عند بداية ونهاية التحلل والنسبة الوزنية للبوليمر المتبقي في منطقة تتوسط البداية والنهاية واعطيت التعريفات الآتية:

- درجة حرارة بداية التحلل (IDT) Initial Decomposition Temperature

- درجة حرارة نهاية التحلل (CDT) Complete Decomposition Temperature

- النسبة الوزنية عند 350 م° 350 (Wt %)

وتم قياس قيم IDT, CDT, من تقاطع مماسات TGA عند نقاط التغير مع الجزء المستقيم للمنحني عند

بداية التحلل ونهايته. أما قيمة 350 (Wt %) فقد حددت من تقاطع العمود الساقط على المنحني عند درجة 300 م°.

الاستقرارية الحرارية للشبكات المعالجة في درجات حرارية مختلفة

يشير الشكل (2) إلى منحنيات التحليل الحراري الوزني للشبكات البوليمرية المعالجة (المقساة) في خمس

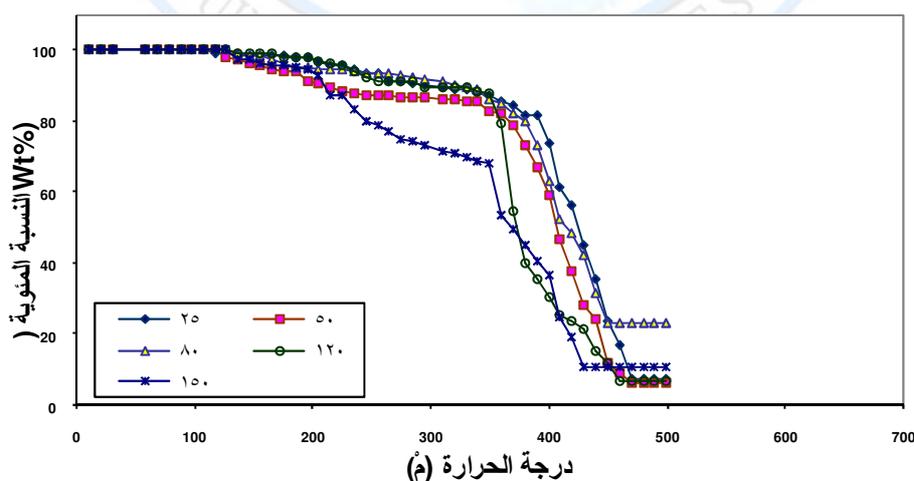
درجات حرارية مختلفة. وتشير إلى تركيب شبكة الأبيوكسي مع حامض الاميك (PMA). وتم أدراج القيم المرجعية (, CDT ,

IDT % Wt) المسئلة من الأشكال الآتفة الذكر في الجداول (2) ولأجل المقارنة قمنا بمراجعة نتائج التحليل الوزني لنماذج

الأبيوكسي (منفردة) المعالجة في درجات حرارية تتراوح بين 150-25 م° ودرجات حامضية (pH) تتراوح بين (5-9) حيث

وجد أن قيم IDT تقل في جميع هذه المعالجات عن 150 م° أما قيم CDT فكانت تتراوح بين 430 - 470 م° ولم تصل إلى

500 م° إلا في. أما معدل قيم 300 (Wt %) فلم يتجاوز 30% (28).



الشكل (2): التحليل الحراري الوزني ذو الحرارة المتغيرة لشبكات E-PMA

الجدول (2) : بعض القيم الخاصة بالاستقرارية الحرارية للبوليمرات الماخوذة من منحنيات التحليل الحراري الوزني

الشبكة البوليمرية	حرارة المعالجة (م°)	الدرجة الحرارية عند:		النسبة الوزنية (Wt%) at 300°C
		IDT بداية التحلل	نهاية التحلل CDT	
E- PMA	25	117	470	88
	50	127	470	87
	80	137	450	86
	120	137	430	83
	150	137	430	68

وبملاحظة الجدول (2) ومقارنة قيم (Wt %, CDT, IDT) لكل الشبكات مع الأبيوكسي لوحده يلاحظ ارتفاع

ملحوظ لهذه القيم نتيجة لوجود البوليمر مع الأبيوكسي وباستقراء الجدول (2) لقيم IDT ولكل الشبكات البوليمرية يلاحظ ما يأتي:

1- قيم IDT للشبكات الحاوية على حامض PMA كانت عالية

2- لم يلاحظ تأثير ملحوظ لزيادة حرارة المعالجة على قيم IDT حيث بقيت محافظة على مستويات متقاربة في معظم الحالات مع وجود متغيرات متفاوتة لا تؤدي إلى استنتاجات عامة. وباستعراض قيم CDT في جدول (2) يلاحظ ما يلي:

1- قيم CDT للشبكات الحامض PMA هي عالية نسبياً في جميع الشبكات.

2- لم يلاحظ تأثير ملموس لزيادة حرارة المعالجة على قيم CDT حيث تذبذبت زيادة لبعضها ونقصاناً للبعض الآخر بطريقة لا تؤدي إلى استنتاج عام.

وبمقارنة معدل قيم 350 (Wt %) مع معدل قيم كل من IDT, CDT يلاحظ أنها أكثر انسجاماً (نسبياً) مع قيم

CDT مما يدل على أن قيم IDT ليست بالضرورة مقياساً جيداً للثبات الحراري

ومن الملاحظات اللافتة للانتباه هي قيم 300 (Wt %) العالية نسبياً لبوليمر

PMA في شبكات حوامض الاميك (82%) على الرغم من امتلاكها CDT واطئة نسبياً (450 م°) .

وقد أشارت دراسة سابقة للاستقرار الحراري إلى أن قيم IDT لمجموعة من البولي اميدات المتجانسة يمكن ترتيبها

بالشكل الآتي(29):

$$1,2\text{PBM I} > \text{PM I} > 3\text{CM I} > 2\text{CM I} > 2,6\text{CM I} > 2\text{BM I}$$

ومن المقارنة يتضح ان شبكات PM (كحوامض) جاءت منسجمة مع هذا السياق حيث يحتل PMA موقعا متقدما

عندما يكون منفرداً أو في شبكة بوليمرية. وقد أشارت نفس الدراسة إلى أن زيادة عدد المعوضات الهالوجينية وحجمها يقللان

قيم IDT, CDT للبوليمرات المتجانسة.

ولتفسير هذا التصرف يفضل حسب رأينا أن نتصور الشبكة بشكل سلاسل بوليمرية متداخلة مع بعضها حيث تؤدي

هشاشة الشبكة وسرعة دوران وحداتها مع زيادة الحرارة إلى سرعة تليتها ثم تفككها. عليه فان وجود مجموعة كبيرة نسبيا ذات

إعاقة فراغية للدوران ضمن الشبكة وهناك ظاهرة أخرى ملفتة للانتباه عند مقارنة قيم IDT, CDT 300 (Wt %) للشبكات

المعالجة في درجات حرارية متصاعدة من 25 إلى 150°م حيث كان يفترض أن يحصل هبوط في هذه القيم نتيجة لسهولة

انفصال بعض المجاميع. لكن النتائج تدل على تقارب واضح لهذه القيم بين أدنى درجة للمعالجة (25°م) وأعلى قيمة (150°م)

بالنسبة لجميع الشبكات المدروسة تقريبا. ويعزى هذا التصرف في نظرنا إلى ان شبكة الأيبوكسي تؤدي دوراً كبيراً في احتواء

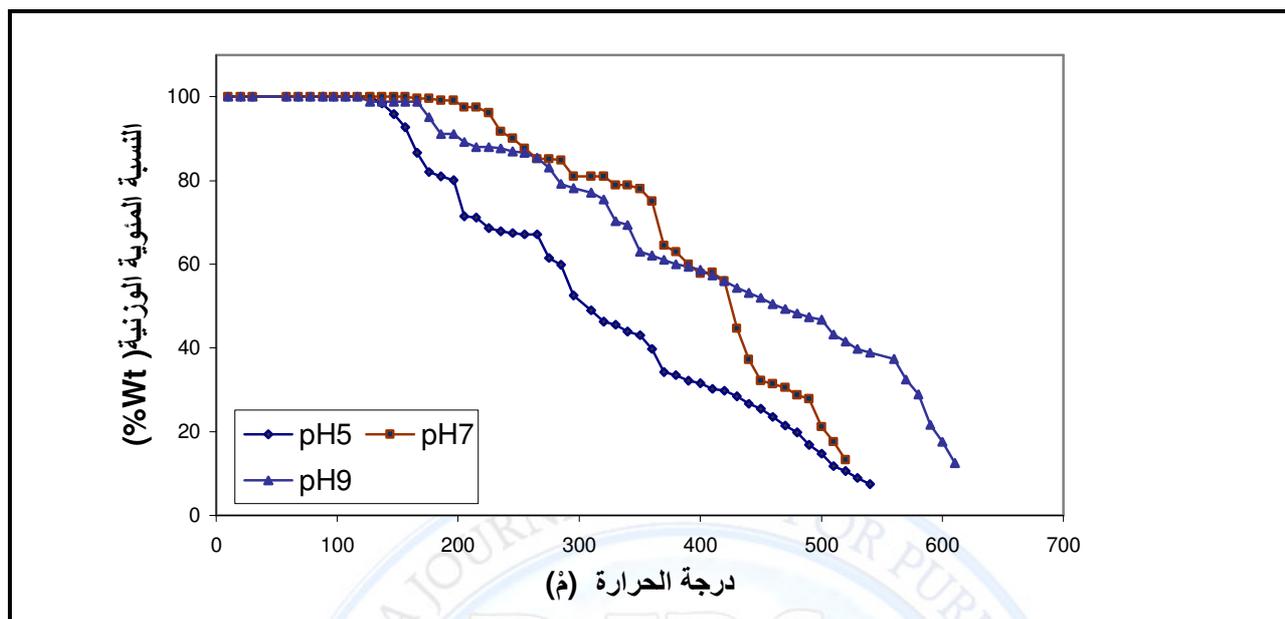
البوليمر الثاني ومنع تفككه في الدرجات العالية نسبيا والتي تفككه جزئياً عندما يكون بحالة منفردة.

الاستقرارية الحرارية للشبكات المعاملة في درجات حامضية مختلفة

Thermal stability of networks treated at different pHs

يشير الشكل (3) إلى منحنيات التحليل الحراري الوزني للشبكات البوليمرية المعاملة في ثلاث درجات حامضية

. °م وإدراجها في الجدول (3) 350 مختلفة. وتم استخلاص القيم المرجعية لبداية التحلل ونهايته والوزن المتبقي عند

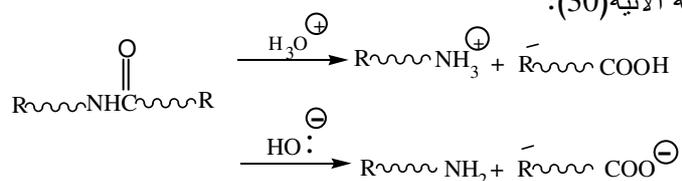


الشكل (3): التحليل الحراري الوزني ذو الحرارة المتغيرة لشبكات E-PMA المعاملة في درجات حامضية (pH) مختلفة

الجدول (3): بعض القيم الخاصة بالاستقرارية الحرارية لشبكات E-PMA المعاملة في درجات حامضية (PH) مختلفة

الشبكة البوليمرية	الحالة الحامضية (pH)	الدرجة الحرارية عند:		النسبة الوزنية (Wt%) at 300°C
		IDT بداية النحل	نهاية النحل CDT	
E- PMA	pH ₅	137	520	43
	pH ₇	166	540	78
	pH ₉	127	510	63

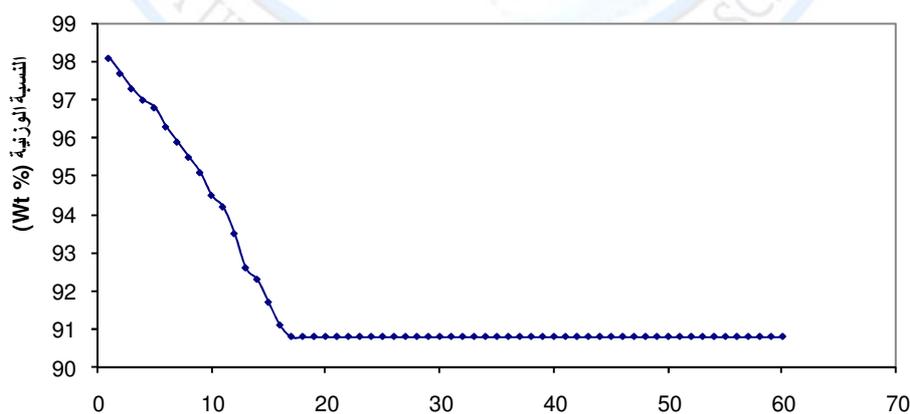
وباستقراء قيم IDT في الجدول (3). لكافة الشبكات وجد ان هذه القيم في المحيط المتعادل أعلى نسبياً منها في المحيطين الحامضي والقاعدي. ويمكن أن يعزى هذا التأثير إلى تأثير الأواصر الأميدية (وخاصة المكشوفة منها خارج تلافيف الشبكة) إلى التحلل الحامضي أو القاعدي حسب المعادلة الآتية (30):



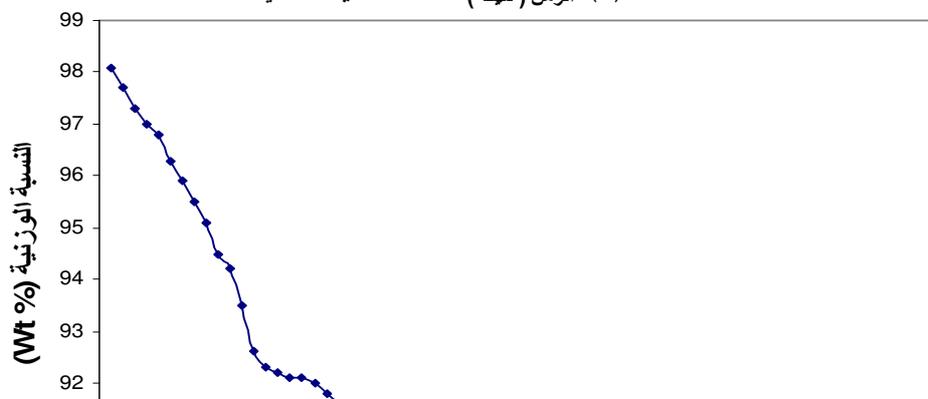
ويلاحظ من هذا السياق أن الثبات الحراري للشبكات الحاوية على البوليمر (PMA) كانت عالية وباستقرار قيم CDT الشبكات (الجدول 3) يلاحظ أنها أعطت قيمةً شبيهةً مقارنةً في جميع الأوساط مع بعض الفروق النسبية مما لا يتيح الوصول إلى استنتاج عام. وباستعراض قيم الوزن المتبقي 350 (Wt %) يلاحظ أن أعلى القيم كانت في المحيط المتعادل مقارنةً بالمحيطين الآخرين وبمقارنة هذه القيم مع قيم CDT, IDT يلاحظ تناغم قيم 350 (Wt %) مع قيم CDT في المحيط المتعادل وتشير هذه الملاحظة إلى أن قيم IDT لا تحدد بالضرورة سياق تفكك البوليمر.

IGA التحليل الحراري الوزني ذي الحرارة الثابتة

قد تمت جميع القياسات في الجو الاعتيادي بدرجة 300° م. ويلاحظ في جميع الخطوط البيانية فقدان سريع في الوزن في الدقائق الأولى من القياس ثم بعد مدة إلى أوزان شبة ثابتة حيث تأخذ الأشكال البيانية شكلاً أقرب إلى الاستقامة. ويفسر هذا التصرف على أساس أن جميع البوليمرات تبدأ فقداً سريعاً لبعض الجزيئات الصغيرة (مثل HCl, H₂O, ... الخ) عند بداية التسخين وفي نفس الوقت تتكامل التراكيب الشبكية غير المكتملة أو تتربط الجذور الحرة المستخدمة (نتيجة لتفكك بعض الأواصر) مع بعضها مكونة أواصر تساهمية جديدة تزيد في ثبات المركب، مما يحول دون انفصال جزيئات أخرى وبالتالي يقل الفقدان وتصل النسبة الوزنية إلى حالة شبة مستقرة ومن الأشكال (3 و 4) تم استخلاص قيمتين مهمتين هي أولاً الزمن المستغرق للوصول إلى وزن ثابت وثانياً النسبة الوزنية المتبقية بعد ساعة من التسخين وأدرجت هذه القيم في الجدول (3).



الشكل (4): منحنى التحلل الحراري الوزني ذو الحرارة الثابتة



الشكل (5): منحني التحلل الحراري الوزني ذو الحرارة الثابتة
 بدرجة 300 م E-PMA لشبكات

الجدول (4): النسبة الوزنية الثابتة والزمن المستغرق للوصول إلى هذه النسبة والمأخوذة من قياسات التحليل
 الحراري الوزني ذي الحرارة الثابتة (IGA) عند 300 م

الشبكة البوليمرية	% W	الزمن (دقيقة)
E-	90.8	17
E- PMA	91	24

1- الزمن المستغرق للوصول إلى وزن ثابت كان 24 دقيقة مقارنة بـ 17 دقيقة للأيوكسي لوحده. ويمكن تفسير هذا التصرف سبب وجود أكثر من \square وليمر ضمن الشبكة مما يؤخر تكوين التركيب النهائي \square سبب التداخلات الفراغية البينية للبوليمرين المشتركين في الشبكة.

2 - كانت قيم الوزن المتبقي في الشبكات أعلى مما هي عليه في الأيوكسي لوحده (91%) ويمكن ان يعزى السبب إلى أن وجود البوليمر مع الأيوكسي يساعده على تكوين تراكيب شبكية أكثر كثافة وتراسماً مما هي عليه في حالة البوليمرين مما يعطيه مقاومة حرارية نسبية أكبر.

□ طاقة التنشيط Energy of activation

تم احتساب طاقة التنشيط energy of activation لعملية التفكك عند بدايته ولجميع الشبكات البوليمرية المدروسة باستخدام معادلة فوس Fuoss equation وحسب المعادلة الآتية (31) .

$$E = RT_i^2 / W_i (dW_i / dT_i)$$

حيث ان : E = طاقة تنشيط التفكك، T_i = درجة حرارة بداية التفكك، W_i = النسبة الوزنية عند T_i ، R ، T_i = ثابت الغاز، dW_i / dT_i = انحدار المماس عند نقطة التفكك وتم إدراج قيم طاقة تنشيط التفكك الابتدائي الموضحة في الجداول (4،5) وإذا أخذنا بنظر الاعتبار أن زيادة طاقة التنشيط يمكن اعتبارها كمقياس لاستقرارية البوليمر عندها يمكن ملاحظة ما يأتي :

أن هذه الطاقة للشبكات المعالجة في درجات حرارية واطنه هي أعلى في من تلك المعالجة في درجات حرارية عالية (الجدول 5) . وجد ان هذه الطاقة للشبكات المعالجة في المحيط المتعادل أعلى نسبياً منها في المحيطين الحامضي والقاعدي (الجدول 6). وتتطابق هذه النتائج إلى حد كبير مع النتائج التي حصلنا عليها عند دراسة الاستقرارية للشبكات البوليمرية في الحرارة المتغيرة والثابتة وبنسبة تصل إلى 70% تقريباً اخذين بنظر الاعتبار أن جميع أقياسات تمت يدوياً وبالاستعانة بأجهزة حرارية مصنعة مختبرياً وفي ظروف تبعد عن المثالية في أحيان كثيرة وعلى الرغم من استخدامنا لهذه الطريقة في إيجاد طاقة التنشيط إلا أن لنا تحفظات كثيرة على استخدامها وذلك لأن معادلة فوس مبنية على أساس قيم محددة لدرجة حرارة بداية التفكك T_i وانحدار المماس عند نقطة التفكك (dW_i / dT_i) ويفترض أن النسبة الوزنية للبوليمر (W_t %) تبقى ثابتة قبل التفكك (أي يسير المنحنى بشكل خط مستقيم) حتى يصل إلى نقطة التفكك T_i وبعدها يأخذ المنحنى بالتنازل التدريجي ثم تقاس قيمة T_i عند تقاطع النقطتين المستقيمتين والحقيقة إن المعادلة تستخدم في الحالة المثالية لأن منحنيات TGA في أغلبها لاتسير في البداية بشكل مستقيم (موازي للقاعدة) في 90% من الحالات كما أن فقدان الوزن لا يكون بشكل منتظم في معظم الأحيان . وبالتالي فإن الأختلاف في تعيين قيم T_i وكذلك قيم إنحدار المماس عند T_i يؤدي إلى فروقات كبيرة في قيم طاقة التنشيط المقاسة اعتماداً على هاتين القيمتين .

الجدول (5): قيم طاقات التنشيط لتفكك الشبكات المعالجة في درجات حرارية مختلفة (كيلو جوم / موم)

الشبكة البوليمرية	حرارة المعالجة (م°)	طاقات التنشيط كيلوجو/مو
E- PMA	25	19.7
	50	16.7
	80	16.0
	120	13.0
	150	12.1

الجدو (6): قيم طاقات التنشيط لتفكك الشبكات المعالجة في درجات
حامضية مختلفة (كيلوجو / مو)

الشبكة البوليمرية	درجات حامضية (PH)	طاقات التنشيط كيلوجو/مو
E- PMA	PH ₅	29.3
	PH ₇	38.4
	PH ₉	21.0

الاستنتاجات:

1. قيم IDT للشبكات الحاوية على حامض PMA كانت عالية
2. لم يلاحظ تأثير ملحوظ لزيادة حرارة المعالجة على قيم IDT حيث بقيت محافظة على مستويات متقاربة في معظم الحالات مع وجود متغيرات متفاوتة لا تؤدي إلى استنتاجات عامة.
3. قيم CDT للشبكات الحامض PMA هي عالية نسبياً في جميع الشبكات .
4. لم يلاحظ تأثير ملموس لزيادة حرارة المعالجة على قيم CDT حيث تدهورت زيادة لبعضها ونقصاناً للبعض الآخر □ طريقة لا تؤدي إلى استنتاج عام.
5. □ مقارنة معدل قيم 350 (Wt %) مع معدل قيم كل من IDT, CDT يلاحظ أنها أكثر انسجاماً (نسبياً) مع قيم CDT مما يدل على أن قيم IDT ليست □ الضرورة مقياساً جيداً للثبات الحراري
6. ومن الملاحظات اللافتة للانتباه هي قيم 300 (Wt %) العالية نسبياً لبوليمر PMA في شبكات حوامض الاميك (82%) على الرغم من امتلاكها CDT و □ نسبة نسبياً (450°م) .
7. ان قيم IDT لكافة الشبكات في الاوسا □ الحامضية وجد ان هذه القيم في المحيط المتعادل أعلى نسبياً منها في المحيطين الحامضي والقاعدي.
8. اما قيم CDT للشبكات في الاوسا □ الحامضية أعطت قيماً شبه متقاربة في جميع الأوسا □ مع □ بعض الفروق النسبية مما لا يتيح الوصول إلى استنتاج عام.
9. ان قيم الوزن المتبقي 350 (Wt %) يلاحظ أن أعلى القيم كانت في المحيط المتعادل مقارنة □ المحيطين الآخرين .
10. □ مقارنة قيم IDT, CDT يلاحظ تناغم قيم 350 (Wt %) مع قيم CDT في المحيط المتعادل وتشير هذه الملاحظة إلى ان قيم IDT لا تحدد □ الضرورة سياق تفكك البوليمر.
11. الزمن المستغرق للوصول إلى وزن ثابت لشبكة E- PMA كان 24 دقيقة مقارنة ب 17 دقيقة للايوكسي أي ان قيم الوزن المتبقي في الشبكات أعلى مما هي عليه في الأيوكسي لوحده (91%)
12. □ اقة التنشيط يمكن اعتبارها كمقياس لاستقرارية البوليمر أن هذه الطاقة للشبكات المعالجة في درجات حرارية و □ نه هي أعلى في من تلك المعالجة في درجات حرارية عالية.
13. وجد ان □ اقة التنشيط للشبكات المعالجة في المحيط المتعادل أعلى نسبياً منها في المحيطين الحامضي والقاعدي
14. وتطابق هذه النتائج إلى حد كبير مع النتائج التي حصلنا عليها عند دراسة الاستقرارية للشبكات البوليمرية في الحرارة المتغيرة والثبات □ نسبة تصل إلى 70% تقريباً اخذين □ نظر الاعتبار أن جميع القياسات تمت يدوياً □ والاستعانة □ أجهزة حرارية

المصادر

1. S. R. Sandler and W. karo, **Polymer** Synthesis, 1, 8 Ed, Academic press, (1984).
2. S. Sh. AL-L^oaibi, A. A. AL sa^oad and Hameed, Iraqi. J. Polym. 1, 1, 137-154, (1997).
3. G. A. Adam, W. S. Hanoush, Iraqi. J. Polym. 3, 1, 67-72, (1999).
4. T. Koike, Advance in Polymer Science, 48, Springer-. Verlag, Berlin, 139-188, (1999).
5. L. Nunez, F. Fraga, T. Salgado and J. R. Anon, Pure and Appl. Chem., 67, 7, 1091-1094, (1995).
6. L. Nunez, F. Fraga, A. Castro, M. R. Nunez and M. Villanueva, Polymer, 41, 4635-4641, (2000).
7. L. Nunez, F. Fraga, M. R. Nunez, A. Castro and L. Fraga, J. Appl. Polym. Sci., 74, 2997-3005, (1999).
8. L. Nunez, F. Fraga, M. R. Nunez and M. Villanueva, J. Appl. Polym. Sci., 78, 1239-1244, (2000).
9. L. Nunez, F. Fraga, L. Fraga and A. Castro, J. Appl. Polym. Sci., 63, 635-641, (1997).
10. L. Nunez, J. Taboada, F. Fraga and M.R. Nunez, J. Appl. Polym. Sci., 66, 1377-1388, (1997).
11. L. Nunez, F. Fraga, A. Castro, M.R. Nunez and M. Villanueva, J. Appl. Polym. Sci., 75, 291-305, (2000).
12. Ibid, J. Appl. Polym. Sci., 77, 2285-2295, (2000).
13. Ibid, Polymer, 42, 3581-3587, (2001).
14. Ibid, J. Appl. Polym. Sci., 83, 1528-1535, (2002).
15. K. Gaw, M.J. Kei, M. Kakimoto, Y. Imai and A. Mochjizaki,
16. I. Alig, W. Jenninger and J. E. Schawe, Thermochemica Acta., 330, 167-174, (1999).
17. M. Yamaguchi, Y. Tanaka and K. Tanaka, Adv. Composite. Mater, 7, 3, 249-262, (1998).
18. F. EL. Tantawy, K. Kamada and H. Ohnabe, Materials Letters, 56, (1-2), 112-126, (2002).
19. V. Perminov, A. Modynova, Y. Ryabkov, D. Sevabo, I. Gailyunas and A. Kuchin, Russian, J. Appl. Chem., 75 (4), 636-640, (2002).
20. J. GAO, H. Zhao and Y. Li, Polymer International, 5 (12), 1422-1427 (2002).
21. K. Dinakran, M. Alagar and R. Kumar, Europ. Polym. J. 39 (11). 2255-2233, (2003).



22. R. M. Bagwell and R. C, Wetherheld, Mat. Sci .and Eng., 361 (1-2) 294□301, (2003).
23. J. Park and S. C. Jana, Macromolecules, 36 (22) 8391-8397, (2003).
24. F. El-Tantawy and Y. K. Sung, Materials Letters, 58 (1-2), 154-158. (2004).
25. R. M. Bagwell and R. C, Wetherheld, Mat. Sci .and Eng., 361 (1-2) 294□301, (2003).
26. D. D. Perrin, W. L. F. Armarago and D. R. Perrin, Purification of Laboratory Chemicals, 2nd. Ed., (1980).
27. E. L. McCaffery. Laboratory preparation for Macromolecular Chemistry, Mc Graw-HILL, 263, (1970).
28. Q. M. Abd. AL.Hamid, M.Sc. Thesis, Mosul. Univ. 33,(2002).
29. A. A. Mohamed and N. Z. AL–Halim, MUṬAH J. for Research studies, 10, 5, (1995).
30. A. Tager, Phys. Chem. of Polym. Mir publ., Moscow, 2nd.Ed. (1978).
31. R. Fuoss, I. Salyerand, H. Wilson, Polym. Sci., A2,3147, (1964)

