

## دراسة بعض الصفات الحرارية و طاقة التنشيط لسبائك راتنج الأيبوكسي مع معقد النحاس للحامض 5,2-N,N- توليلين ثنائي حامض المالميك

اكرم عزيز محمد

ابتهاج زكي سليمان آل حليم

أستاذ / جامعة الموصل

أستاذ مساعد / جامعة الموصل

كلية العلوم / قسم الكيمياء

كلية التربية للينات / قسم الكيمياء

### ABSTRACT

Research includes the study of thermal isothermal Epoxy resin alloy with copper complex,( N,N - 2,5 Tolyene bismaleamic acid Copper (2,5TBMA Cu), through thermal analysis measurements weighted at temperature constant time it takes to reach the constant weight within 23 minutes compared to 17 minutes for the epoxy alone. It has been treated at temperatures, was a high values end CDT decomposition and a percentage values weighted 350 (% Wt) whenever the temperature increased treatment .When treatment had employed resulted to a higher values of the weighted at 350 C° (Wt%)<sub>350</sub> in the middle neutral. Fuoss equation had been used to calculate the activation energy for the beginning of the process of disintegration polymeric material.

### ملخص البحث

يشتمل البحث على دراسة حرارية ايزوثرمية لسبائك راتنج الأيبوكسي مع معقد النحاس (2,5TBMA Cu) (N,N - 2,5 Tolyene bismaleamic acid Copper)، ومن خلال قياسات التحليل الحراري الوزني ذي الحرارة الثابتة الزمن المستغرق للوصول إلى وزن ثابت خلال 23 دقيقة مقارنة بـ 17 دقيقة للأيبوكسي لوحده. وتمت المعالجة في درجات حرارية مختلفة (25,50,80,120,150) ولوحظ قيم عالية لنهاية التحلل CDT ولقيم النسبة الوزنية 350 (%) (Wt) كلما زادت درجة حرارة المعالجة.

\* Presented at the second conference on Chemistry, University of Mosul, college of Education, 17-18 Novamber-2013.

كما تمت المعالجة في اوساط حامضية مختلفة (pH<sub>5</sub>, pH<sub>7</sub>, pH<sub>9</sub>) ووجد أعلى قيم النسبة الوزنية عند 350م ° (Wt %) 350 في الوسط المتعادلوقد استخدمت معادلة فوس Fuoss equation لحساب طاقة التنشيط لبداية عملية التفكك ولجميع الشبكات البوليمرية المدروسة.

### المقدمة

تعتبر البوليمرات المتشابكة من البوليمرات المهمة المستخدمة في الصناعات المختلفة التي تحتاج بوليمرات تتحمل درجات حرارية عالية وهناك بحوث عديدة في هذا المجال ومنها دراسة<sup>(1)</sup> لتحضير بعض البوليمرات الشبكية التداخل (IPNS) من مزج راتنجات الفوسفات العضوية المحضرة والايوكسي بنسب وزنية مختلفة (w/w% 25/5) و درست بعض الخواص الميكانيكية لهذه الشبكات مثل مقاومة الصدم والصلادة وبينت النتائج أن مقاومة الصدم تزداد مع زيادة محتوى راتنجات الفوسفات العضوية في شبكة راتنج الايوكسي بينما لوحظ نقصان في قيم الصلادة بالمقارنة مع راتنج الايوكسي لوحده بالاضافة الى دراسة الثبات الحراري لل (IPNS) بواسطة التحليل الحراري الوزني فمن ملاحظة فوجد ان راتنجات الفوسفات العضوية المحضرة تزيد من الثبات الحراري لشبكة راتنج الايوكسي .كما تم دراسة مقاومة الاحتراق لل (IPNS) و اشارت النتائج ان راتنجات الفوسفات العضوية حسنت مقاومة الاحتراق للشبكات البوليمرية المحضرة وذلك من خلال التقليل من معدل سرعة الاحتراق والفقدان بالوزن، وهناك دراسة<sup>(2)</sup> تشير الى وجود تغير واضح وتحسن في صفات الأيوكسي الكهربائية والحرارية مع زيادة تركيز اسود الكربون المضاف الى شبكات الأيوكسي. و اشارت دراسة<sup>(3)</sup> ان سبائك راتنج الأيوكسي المتداخلة مع فنيل حامض المالميك (N-PMA) ، و درست صفاتها الحرارية باستخدام تقنيات التحليل الحراري الوزني ذي الحرارة المتغيرة (TGA) وذي الحرارة الثابتة (IGA) شبة متقاربة للشبكات المعالجة في درجات حرارية مختلفة (25, 50, 80, 120, 150)م و اوساط حامضية مختلفة (pH<sub>5</sub>, pH<sub>7</sub>, pH<sub>9</sub>) كما تم احتساب طاقة التنشيط لعملية التفكك باستخدام معادلة فوس ودراسة<sup>(4)</sup> اخرى اشارت الى تأثير تشويب البوليمر (البولي أنيلين - بولي فاينيل الكحول ) بمادة sulfonic P-toluene acid على التوصيلية الكهربائية المتناوبة (K) ووجد أفضل نسبة تشويب كانت 0.1 غرام. و اشارت الدراسة<sup>(5)</sup> الى سبيكة راتنج الايوكسي مع اليوريثان وخالئطهما غير المدعمة والمدعمة بطبقتين من الالياف الزجاجية و اظهرت الخلائط البوليمرية والمتراكبات ان مقاومة الصدمة تقل بزيادة النسبة الوزنية للبولي يورثان (10% ، 20% ، 30%) وذلك بسبب المرونة العالية للبولي يورثان اضافة الى عدم الامتزاج ما بين البوليمرين المكونين للخلطة وتأثير الالتصاق بين الالياف والقالب البوليمري. و اشارت الدراسة<sup>(6)</sup> تحضير خلطات بوليمرية من مادتي البولي اثيلين عالي الكثافة (HPE) والبولي ستارين عالي الصدمة بنسب خلط مختلفة، وأظهرت النتائج بأن زيادة محتوى (HIPS) في خليط (HIPS-HPE) البوليمري يؤثر بشكل سلبي على

ثابت العزل الكهربائي، كما اشار الباحثان<sup>(7)</sup> الى تطوير المواد المترابطة على مرحلتين ، الاولى بتهجين الاساس الراتنجي بمواد مرنة مطاطية مختلفة لتحضير خلائط بوليمرية ثنائية الايبوكسي والبولي ( BR , SBR , NBR ) خلط كل من انواع المطاط الثلاثة استر غير المشبع . اما المرحلة الثانية تسليح الخلائط البوليمرية بنوعين من الالياف عند جميع نسب الخلط ، وقد أجري اختبار الصدمة عند ظروف بيئية مختلفة للتوصل للسلوك الميكانيكي لتلك الخلائط ومترابكاتها تحت تأثير الاجهاد الصدمي .ام الباحثان<sup>(8)</sup> اشارا الى دراسة مجموعة من شبكات راتنج الايبوكسي مع مجموعة من حوامض الاميك الأحادية والحوامض الثنائية ودرست صفاتها الحرارية المقارنة باستخدام تقنية التحليل الحراري التفاضلي (DTA).

### Aim of the project

### فكرة البحث والهدف منه

انطلقت فكرة البحث الحالي من الأهمية المتزايدة لاستخدام راتنجات الأيبوكسي كطلاءات ولواصق حيث تحتل حالياً مواقع متقدمة عالمياً من حيث كمية الإنتاج والاستهلاك. و يُعدُّ التحمل الحراري الواطئ نسبياً أحد الثغرات لهذه الراتنجات عند استعمالها في درجات الحرارة العالية نوعاً ما.وبما أن بوليمرات معقدات النحاس والعديد من مشتقاتها تُعدُّ بوليمرات ذوات تحمل حراري عالٍ نسبياً (أعلى بكثير من الأيبوكسي) فقد أخذناها كبوليمر مشارك مع الأيبوكسي في تحضير شبكات بوليمرية متداخلة (IPNs) مختلفة التركيب ودراسة صفاتها الحرارية عن طريق التحليل الحراري التفاضلي DTA والوزني TGA في ظروف معالجة حرارية ومعاملة حامضية مختلفتين.

### Experimental

### الجزء العملي:

#### 5,2-N,N- تولالين ثنائي حامض الماليميك<sup>(9)</sup>

#### N,N - 2,5 Tolyene bismaleamic acid(2,5TBMA)

يذاب 19.6 غم من انهيدريد الماليك في 20 مل من الاسيتون ثم يرشح المحلول للتخلص من انهيدريد الماليك غير المذاب إن وجد في المحلول ثم يذاب غم من 5,2- تولالين ثنائي الأمين في 40 مل من الأسيتون ويضاف محلول الأمين الثنائي إلى محلول انهيدريد الماليك قطرة قطرة مع التحريك المستمر باستخدام محرك مغناطيسي وتستمر الإضافة لمدة ساعتين في الوقت نفسه مع الحفاظ على درجة حرارة المحلول حيث تكون اقل من 10م° وبعد اكتمال عملية الإضافة نستمر بعملية التحريك لمدة 12 ساعة عند درجة (17-20)م° وبعد ذلك يفصل راسب حامض الاميك المتكون بالترشيح ثم يغسل عدة مرات بالأسيتون للتخلص من المواد غير المتفاعلة والتي قد توجد مع الراسب ثم يجفف تحت ضغط مخلخل عند درجة حرارة 60م° ولمدة 24 ساعة .تعاد بلورة حامض الاميك المتكون باستخدام

مزيج الميثانول الكورفورم فيكون لون الحامض المتكون أصفر غامقاً وتكون درجة انصهاره بحدود (203-205)°م.

### تحضير معقد (2,5TBMA) Cu<sup>(10)</sup>

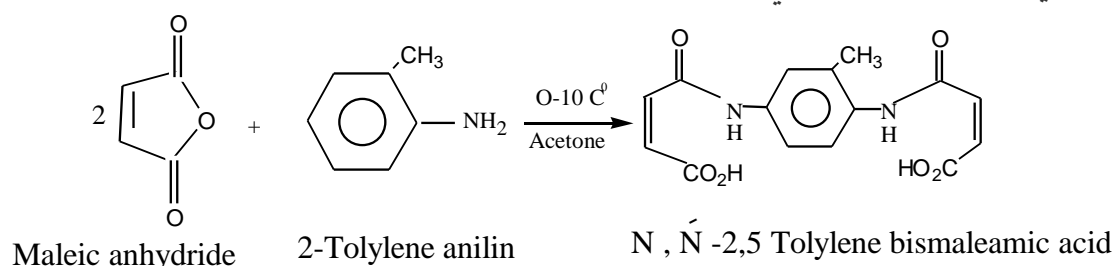
يضاف محلول معلق 2 غم من حامض (2,5TBMA) في 50 مل من الايثانول إلى المحلول الساخن المحضر من خلات النحاس المائية  $2 \text{ Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  غم المذابة في 50 مل ماء مقطر مع التحريك المستمر بمحرك مغناطيسي لمدة ساعة ثم يترك المحلول جانبا إلى اليوم الثاني فيترسب المعقد بلون زيتوني يرشح الراسب المتكون ويغسل عدة مرات بالايثانول ثم يجفف وكانت درجة الانصهار 272°م.

### تهيئة الشبكات البوليمرية

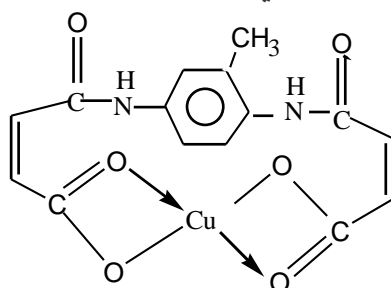
تمزج المادة المصلبة مع راتنج الأيبوكسي في ظروف المختبر الاعتيادية وبعد اجراء بعض التجارب وجد بان افضل نسبة وزنية(3:1، مصلب: راتنج الأيبوكسي). وتم تحضير سبائك بوليمرية من راتنج الأيبوكسي وحوامض الاميك بنسبة 1:1 وتم تحضير النماذج المدروسة كافة. حيث يتم مزج سائل الأيبوكسي مع المونومر 5,2- تولالين ثنائي حامض المالميك لمدة نصف ساعة إلى ان يتم التجانس بين الراتنج وحامض الاميك وتضاف المادة المصلبة وتمزج جيداً ثم يسكب المزيج في قوالب خاصة للحصول على رقائق بسبك (1 ± 0.1) ملم. ويتم فصل النماذج عن القوالب بهدوء و تقطع بشفرة حادة إلى قطع صغيرة ملائمة للدراسة المطلوبة. وتمت معالجة 5 مجاميع مختلفة من النماذج حرارياً لمدة 10 ساعات في الدرجات الحرارية التالية 25, 50, 80, 120, 150°م وترفع النماذج من الفرن وتحفظ لحين الاستخدام. كما تمت المعالجة في ثلاثة أوساط مائية متباينة الدالة الحامضية (pH: 5, 7, 9) وبعد انتهاء الوقت المحدد (يوميين) ترفع النماذج من المحاليل وتغسل بالماء وتجفف في الهواء في درجة حرارة المختبر.

### النتائج والمناقشة

مونومرات حوامض الاميك الثنائية فتحضر من تفاعل مول واحد من الأمين الثنائي مع مولين من انهيديد المالميك وكما مبين في المعادلة ادناه::



حضر معقد النحاس لحامض الاميك بتفاعل N , N -2,5 Tolyene bismaleamic acid مع خلات النحاس المائية  $(CH_3 COOH)_2Cu \cdot H_2O$  والنحاس أحد فلزات عناصر السلسلة الانتقالية الأولى ويعتبر حامض الاميك ليكاند متعدد السن لاحتوائه على مواقع نشيطة ومالحة بسبب وجود أزواج الالكترونات الحرة على ذرات الأوكسجين والنتروجين. وقد أثبتت الدراسات<sup>(11)</sup> الطيفية ان معقدات الأحماض الثنائية مع النحاس تؤدي إلى معقدات رباعية السطوح حيث تسلك الحوامض الثنائية سلوك ليكاند رباعي السن.



Cu ( N , N -2,5 Tolyene bismaleamic acid )

### المقاومة الحرارية لسبيكة معقد النحاس لحامض الاميك.

تمت دراسة المقاومة الحرارية لسبيكة معقد النحاس لحامض الاميك باستخدام التحليل الحراري ذي الحرارة المتغيرة Thermogravimetric Analysis (TGA) والتحليل الحراري الوزني ذي الحرارة الثابتة Isothermal Gravimetric Analysis (IGA) إذ قيست الاستقرارية الحرارية لمختلف النماذج من مقارنة الدرجات الحرارية عند بداية ونهاية التحلل والنسبة الوزنية للبوليمر المتبقي في منطقة تتوسط البداية والنهاية وكما يأتي:

- درجة حرارة بداية التحلل ( IDT ) Initial Decomposition Temperature

- درجة حرارة نهاية التحلل ( CDT ) Complete Decomposition Temperature

- النسبة الوزنية عند 350 م °  $(Wt \% )_{350}$

وتم قياس قيم IDT, CDT من تقاطع مماسات TGA عند نقاط التغير مع الجزء المستقيم للمنحني عند بداية التحلل ونهايته. أما قيمة  $(Wt \% )_{350}$  فقد حددت من تقاطع العمود الساقط على المنحني عند درجة 350 م °<sup>(12-15)</sup>.

وتم الحصول على منحنيات التحليل الحراري الوزني من خلال جهاز منفذ مختبريا<sup>(16)</sup>. واستخدم جهاز التحليل الحراري الوزني ذو الحرارة الثابتة (IGA) وقبل ادخال النموذج للقياس تثبت درجة الحرارة عند درجة 350 م °, ثم يدخل النموذج بعد ذلك وتسجل منحنيات تغيير الوزن مع الزمن عند 350 م °. واستخدم الجهاز المنفذ لقياس TGA كما أجريت قياسات درجة الانصهار باستخدام جهاز من نوع

Gallenkamp – Melting Point Apparatus (England)

وكذلك تم قياس طيف الأشعة تحت الحمراء معقد النحاس لحامض الاميك (2,5TBMA Cu) في درجة حرارة الغرفة وباستخدام خلية امتصاص من نوع (KBr). باستخدام جهاز من نوع Pye UNICAM SP 1100 Infra Red Spectrophotometer

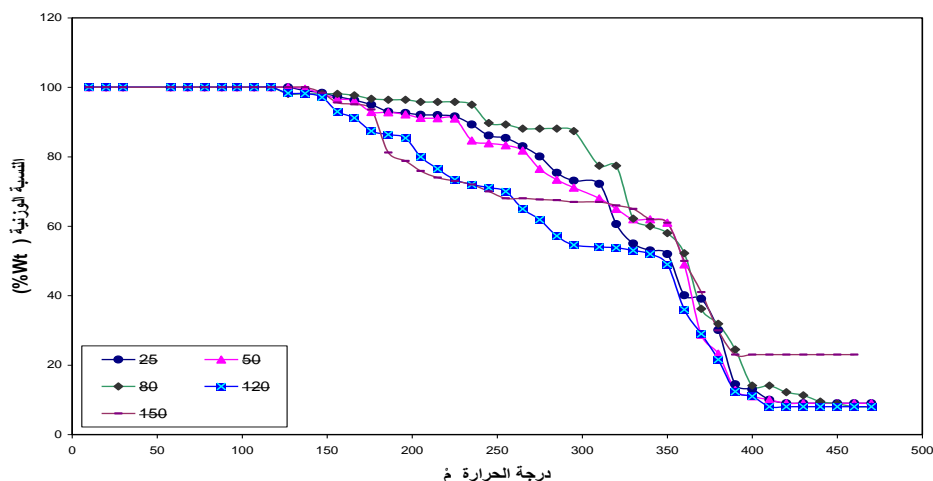
الجدول (1): قيم حزم الامتصاص الأشعة تحت الحمراء (سم<sup>-1</sup>)

Sample	KBr(cm <sup>-1</sup> )
(2,5TBMA Cu) 2,5 Tolylene bismaleamic acid Copper	3220 (NH) , 1675 (COO), 1625 (C=C arom), 1488(C=O) , 1587-1611 Aromatic Ring, 585 (C-CH <sub>3</sub> ).

### 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 الأيبوكسي مع حامض الاميك (2,5TBMA). وتم أدرج القيم المرجعية (Wt %, CDT , IDT) المستلة من الأشكال الأنفة الذكر في الجداول (2) ولأجل المقارنة قمنا بمراجعة نتائج التحليل الوزني لنماذج الأيبوكسي (منفردة) والمعالجة في درجات حرارية تتراوح بين 25- 150 م° وقيم 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 370 - 480 م° ولم تصل إلى 500 م°. أما معدل قيم 350 (Wt %) فلم يتجاوز 30%. حيث وجد أن قيم IDT تقل في جميع هذه المعالجات عن 150 م° أما قيم CDT فكانت تتراوح بين 620 - 690 م°. أما معدل قيم 350 (Wt %) فلم يتجاوز 87%.

الشكل (2): التحليل الحراري الوزني ذي الحرارة المتغيرة لشبكات (2,5TBMA)Cu



الجدول (2): بعض القيم الخاصة بالاستقرارية الحرارية لشبكات (2,5TBMA) المأخوذة من منحنيات التحليل الحراري الوزني

الشبكة البوليمرية	حرارة المعالجة (م°)	الدرجة الحرارية عند:		النسبة الوزنية (Wt%) at 350°C
		بداية النحل IDT	نهاية النحل CDT	
E- 2,5TBMA	25	102	690	62
	50	102	660	64
	80	102	640	77
	120	102	635	88
	150	102	620	84

ومن الجدول (2) لجميع القيم (Wt %, CDT, IDT) الشبكات مع الأبيوكسي لوحده يلاحظ ارتفاع ملحوظ لهذه القيم نتيجة لوجود البوليمر مع الأبيوكسي وباستقراء الجدول (2) لقيم IDT ولكل شبكات البوليمرية يلاحظ ما يأتي:

1- قيم IDT للشبكات الحاوية على حامض 2,5TBMA كانت عالية  
2- يلاحظ ان قيم IDT لا تتأثر بزيادة حرارة المعالجة على حيث كلما زادت درجة المعالجة كانت القيم ثابتة.

وباستعراض قيم CDT في جدول (2) يلاحظ ما يلي:

1- قيم CDT للشبكات الحامض 2,5TBMA Cu هي عالية نسبياً في جميع الشبكات .  
2- يلاحظ تأثير ملموس لزيادة حرارة المعالجة على قيم CDT حيث كلما زادت درجة المعالجة كلما قلت قيمتها، وسبب ذلك ان شكل التناسق مع الفلز يؤدي دوراً مهماً في الاستقرارية الحرارية للمركب فالشبكات الحاوية على مركبات فلزية بشكل معقدات فلزية رباعية التناسق للحوامض الثنائية أعلى استقراراً من بوليمرات المعقدات الثنائية التناسق مثل حوامض 3CMA, 2CMA, و PMA مما يدل على ان طبيعة التناسق مع الفلز تؤدي دوراً ايجابياً في استقرارية البوليمرات<sup>(17)</sup>. ويعتمد هذا الاستقرار إلى حد كبير على أساس استقرارية المجال البلوري. لا يونات الفلزات المشاركة في حالة التأكسد (+2)<sup>(18)</sup>. ولتفسير هذا التصرف أن الشبكة بشكل سلاسل بوليمرية متداخلة مع بعضها حيث تؤدي هشاشة الشبكة وسرعة دوران وحداتها مع زيادة الحرارة إلى سرعة تلينها ثم تفككها. عليه فان وجود مجموعة كبيرة نسبياً ذات إعاقة فراغية للدوران ضمن الشبكة وهي مجموعتي المثل. وهناك ظاهرة أخرى ملفتة للانتباه عند مقارنة قيم IDT, CDT, 350 (Wt %) للشبكات المعالجة في درجات حرارية متصاعدة من 25 إلى

150° م حيث حصل هبوط في هذه القيم نتيجة لسهولة انفصال مجموعتي المثل كلما زادت درجة حرارة المعالجة. وكانت النتائج تدل دلالة واضحة لهذه القيم بين أدنى درجة للمعالجة (25° م) وأعلى قيمة (150° م). ويعزى هذا التصرف إلى ان شبكة الأيبوكسي تؤدي دوراً كبيراً في احتواء البوليمر الثاني ومنع تفككه في الدرجات الحرارية الواطئة نسبياً. وبمقارنة معدل قيم 350 (Wt %) مع معدل قيم كل من IDT, CDT يلاحظ أنها أكثر توافقاً مع قيم CDT مما يدل على أن قيم IDT لا تعتبر مقياساً جيداً للشبكات الحرارية. وهناك دراسة سابقة للاستقرار الحراري تشير إلى أن قيم IDT لمجموعة من البولي اميدات المتجانسة يمكن ترتيبها بالشكل الآتي (19):

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

ومن المقارنة يتضح ان الشبكات 2,5TBMA Cu جاءت منسجمة مع هذا السياق. حيث أشارت هذه الدراسة إلى أن زيادة عدد المعوضات الهالوجينية وحجمها يقللان قيم IDT, CDT للبوليمرات المتجانسة كلما زادت درجة حرارة المعالجة. وينسجم هذا التحليل مع النتائج التي حصلنا عليها لشبكات الأيبوكسي الحاوية على معقدات النحاس للحوامض الثنائية حيث يلاحظ قيم عالية نسبياً لـ CDT و 350 (Wt %) للشبكات المحتوية على معقدات النحاس للحوامض الثنائية. وذلك لان المعقد الفلزي في الحوامض الثنائية يكون ضمن نفس الجزيء.

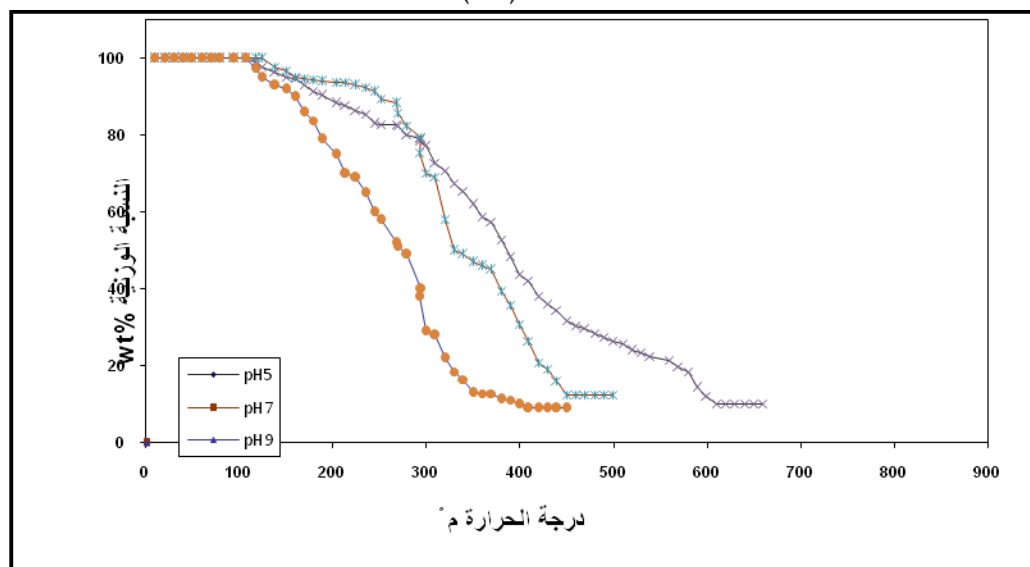
### الاستقرارية الحرارية للشبكات المعاملة في درجات حامضية مختلفة

#### Thermal stability of networks treated at different pHs

يشير الشكل (3) إلى منحنيات التحليل الحراري الوزني للشبكات البوليمرية المعاملة في ثلاث درجات حامضية مختلفة. وتم استخلاص القيم المرجعية لبداية التحلل ونهايته والوزن المتبقي عند 350° م وإدراجها في الجدول (3).



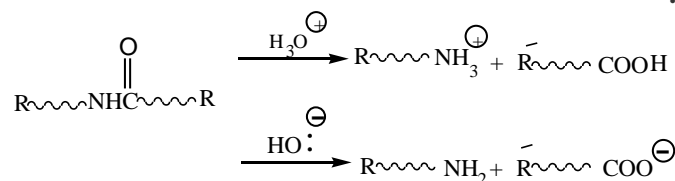
الشكل (3): التحليل الحراري الوزني ذي الحرارة المتغيرة لشبكات E-2,5TBMA Cu المعاملة في درجات حامضية (pH) مختلفة



الجدول (3): بعض القيم الخاصة بالاستقرارية الحرارية لشبكات E-2,5TBMA Cu المعاملة في درجات حامضية (PH) مختلفة

الشبكة البوليمرية	الحالة الحامضية (pH)	الدرجة الحرارية عند:		النسبة الوزنية (Wt%) at 350C°
		بداية النحل IDT	CDT نهاية النحل	
2,5TBMA Cu	pH <sub>5</sub>	118	420	32
	pH <sub>7</sub>	139	450	47
	pH <sub>9</sub>	118	410	13

ومن ملاحظة قيم IDT في الجدول (3). لشبكة 2,5TBMA Cu وجد القيم في المحيط المتعادل أعلى نسبياً منها في المحيطين الحامضي والقاعدي. والسبب في ذلك تأثر الأواصر الأמידية (وخاصة المكشوفة منها خارج تلافيف الشبكة) إلى التحلل الحامضي أو القاعدي حسب المعادلة الآتية(20):



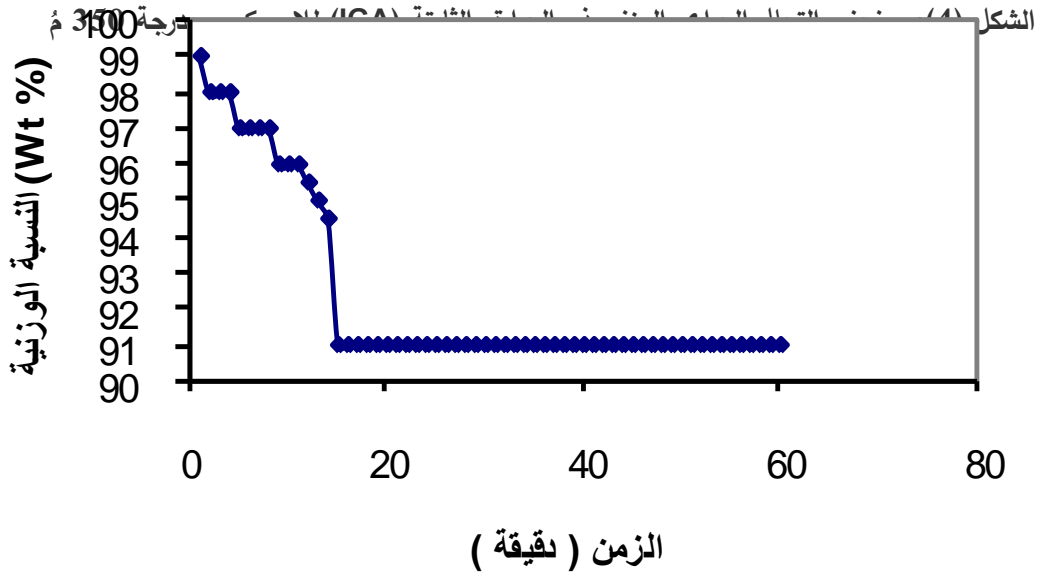
ويلاحظ من هذا السياق أن الثبات الحراري للشبكات الحاوية على البوليمر (2,5TBMA Cu) كانت عالية وباستقراء قيم CDT الشبكات (الجدول 3) يلاحظ أنها أعطت أن أعلى القيم كانت في المحيط المتعادل مقارنة بالمحيطين الآخرين .

وباستعراض قيم الوزن المتبقي  $350\text{ (Wt \%)}$  يلاحظ أن أعلى القيم كانت في المحيط المتعادل مقارنة بالمحيطين الآخرين .

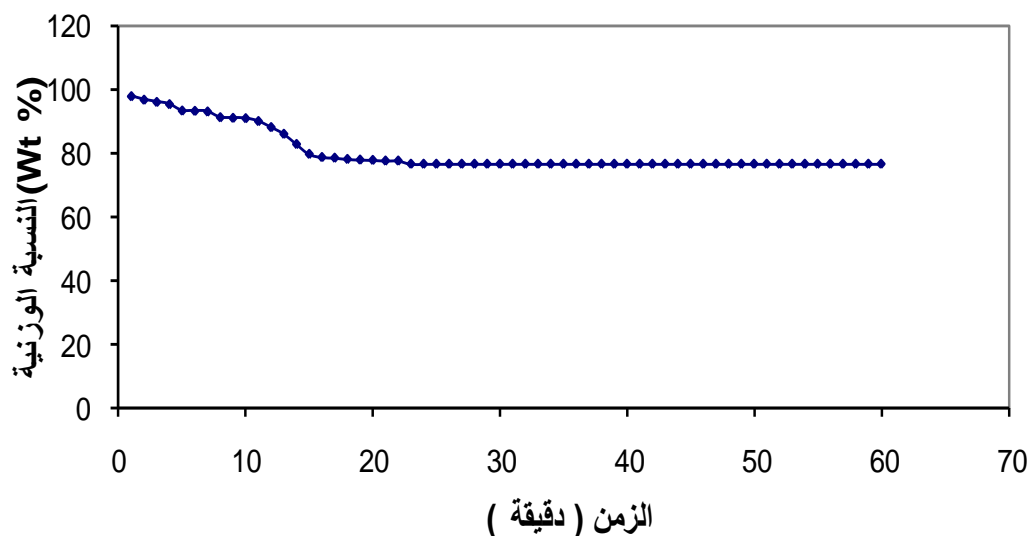
وبمقارنة هذه القيم مع قيم CDT, IDT يلاحظ تناغم قيم  $350\text{ (Wt \%)}$  مع قيم IDT, CDT في المحيط المتعادل.

### التحليل الحراري الوزني ذي الحرارة الثابتة (IGA)

قد تمت جميع القياسات بدرجة  $350\text{ م}^\circ$ . ويلاحظ في جميع الخطوط البيانية فقدان سريع في الوزن في الدقائق الأولى من القياس ثم بعد مدة إلى أوزان شبه ثابتة حيث تأخذ الأشكال البيانية شكلاً أقرب إلى الاستقامة. ويفسر هذا التصرف على أساس أن جميع البوليمرات تبدأ فقداً سريعاً لبعض الجزيئات الصغيرة (مثل  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ... 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 شبه مستقرة ومن الأشكال (3 و4) 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 (4).



الشكل (5): منحنى التحلل الحراري الوزني ذو الحرارة الثابتة لشبكات E- 2,5TBMA Cu بدرجة 350 م



الجدول (4): النسبة الوزنية الثابتة والزمن المستغرق للوصول إلى أنسبه المأخوذة من قياسات التحليل الحراري الوزني لشبكة E- 2,5TBMA Cu ذي الحرارة الثابتة (IGA) عند 350 م

الشبكة البوليمرية	W %	الزمن (دقيقة)
E-	91	15
E- 2,5TBMA Cu	80	18

1- الوصول إلى وزن ثابت كان الزمن المستغرق 18 دقيقة لشبكة E- 2,5TBMA Cu بسبب وجود أكثر من بوليمر ضمن الشبكة مما يؤخر تكوين التركيب النهائي بسبب التداخلات الفراغية البينية للبوليمرين المشتركين في الشبكة في حين كان 15 دقيقة للأيوكسي لوحده.

2- كانت قيمة الوزن المتبقي في شبكة E- 2,5TBMA Cu أقل مما هي عليه في الأبيوكسي لوحده والسبب يعود إلى وجود البوليمر لوحده يساعده على تكوين تراكيب شبكية أكثر كثافة وتماسكاً مما في حالة شبكة E- 2,5TBMA Cu مما يعطيه مقاومة حرارية عالية .

Energy of activation

طاقة التنشيط

تم ايجاد طاقة التنشيط energy of activation لتفكك شبكة E- 2,5TBMA Cu المدروسة في جميع درجات الحرارة والدرجات الحامضية باستخدام معادلة فوس Fuoss equation وحسب المعادلة الآتية(21) .

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

حيث ان :  $E =$  طاقة تنشيط التفكك،  $T_i =$  درجة حرارة بداية التفكك،  $W_i =$  النسبة الوزنية عند  $T_i$ ،  $R =$  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 :

1- قيم IDT للشبكات الحاوية على E- 2,5TBMA Cu كانت عالية، ويلاحظ لا يوجد

تأثير ملحوظ لزيادة حرارة المعالجة على قيم IDT. (الجدول 5) .

2- وجد ان هذه الطاقة للشبكات المعالجة في المحيط المتعادل < المحيط الحامضي <

المحيط القاعدي (الجدول 6).

3- وتتطابق هذه النتائج إلى حد كبير مع النتائج التي حصلنا عليها عند دراسة الاستقرارية

للشبكات البوليمرية في الحرارة المتغيرة والثابتة

تقريباً اخذين بنظر الاعتبار أن جميع أقياسات تمت يدوياً وبالاستعانة بأجهزة حرارية مصنعة مختبرياً وفي ظروف تتعد 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  $(dw_i/ dT_i)$  وبافتراض أن النسبة الوزنية للبوليمر (% Wt) 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 نقطة التقاطع لكلا المستقيمين والحقيقية 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 شبكة E- 2,5TBMA Cu المعالجة في درجات حرارية مختلفة (كيلو جول / مول)

الشبكة البوليمرية	حرارة المعالجة (م°)	طاقات التنشيط كيلو جول/مول
E- 2,5TBMA Cu	25	50.0
	50	51.4
	80	50.8
	120	51.1
	150	49.6

الجدول (6): قيم طاقات التنشيط لتفكك شبكة E- 2,5TBMA Cu المعالجة في درجات حامضية مختلفة (كيلو جول / مول)

الشبكة البوليمرية	درجات حامضية (PH)	طاقات التنشيط كيلو جول/مول
E-2,5TBMA Cu	PH <sub>5</sub>	16.3
	PH <sub>7</sub>	38.0
	PH <sub>9</sub>	12.3

#### الاستنتاجات:

1. قيم IDT للشبكات الحاوية على E- 2,5TBMA Cu كانت عالية, يلاحظ لايوجد تأثير ملحوظ لزيادة حرارة المعالجة على قيم IDT.
2. قيم CDT لشبكة E- 2,5TBMA Cu هي عالية نسبياً, يلاحظ تأثير ملموس لزيادة حرارة المعالجة على قيم CDT لشبكة E- 2,5TBMA Cu.
3. وبمقارنة معدل قيم 350 (Wt %) مع معدل قيم كل من IDT, CDT يلاحظ أنها أكثر انسجاماً مع قيم CDT مما يدل على أن قيم IDT ليست بالضرورة مقياساً جيداً للثبات الحراري .

4. ان قيم IDT في المحيط المتعادل أعلى نسبياً منها في المحيطين الحامضي والقاعدي.
5. وكذلك قيم CDT في المحيط المتعادل أعلى نسبياً منها في المحيطين الحامضي والقاعدي.
6. ان قيم الوزن المتبقي  $(Wt \% )_{350}$  يلاحظ أن أعلى القيم كانت في المحيط المتعادل مقارنة بالمحيطين الآخرين .
7. الزمن المستغرق للوصول إلى وزن ثابت لشبكة **E- 2,5TBMACu** 18 دقيقة بينما الايبوكسي 15 دقيقة والوزن المتبقي لشبكة **E- 2,5TBMACu** أقل مما في الأيبوكسي لوحده .
8. طاقة التنشيط يمكن اعتبارها كمقياس لاستقرارية البوليمر أن هذه الطاقة لشبكة **E- 2,5TBMA Cu** المعالجة في درجات حرارية مختلفة تكون متقاربة .
9. طاقة التنشيط لشبكة **E- 2,5TBMA Cu** المعالجة في المحيط المتعادل < المحيط الحامضي > المحيط القاعدي.
10. وتتطابق هذه النتائج إلى حد كبير مع النتائج<sup>(3,15)</sup> التي حصلنا عليها عند دراسة الاستقرارية الاعتبار أن جميع القياسات تمت يدوياً وبلاستعانة بأجهزة حرارية.

### المصادر

- 1) M, Y, Kadhum و Education Journal of College of Thi-Qar,2,93-105,(2012).
- 2) F. EL. Tantawy, K. Kamada and H.Ohnabe, Materials Letters, 56, (1-2), 112-126, (2002).
- 3) A.A. Mohamed, E.Z. Sulyman,, Diyala Journal For Pure Science, 6,1,174-191,(2010).
- 4) R.A. Salih, basrah journal of science,26,1, 1-14,(2008).
- 5) A.A. Al-Ajaj, M.K. Jawad , Iraqi Journal of Physics,7,10, 51, 56,(2009).
- 6) R .A. Abass, Al-Nahrain journal of science,10 ,2,36-47,(2007).
- 7) A, M, Hamid , S,S. Abd Al Noor , Engineering & Technology Journal,27,1,203-215,(2009).
- 8) A.A. Mohamed, E.Z. Sulyman, Iraqi National Journal Of chemistry,26, 305-316,(2007).
- 9) S. Takeda. H. Akiyama and H. Kakiuchi, J. Appl. Polym. Sci., 35, 1341, (1988).
- 10) K. M. Salih, M.Sc. Thesis: Mosul University, Iraq, (1994).

- 11) A. A. Mohamed and N. H. Buttrus and K. M. Salih, MU'TAH J. for Research Studies, 15, 2, 123-137 (2000).
- 12) Q. M. Abd. AL.Hamid , M.Sc. Thesis, Mosul. Univ. 33,(2002).
- 13) E. Z. AL-Halim , Ph.D. Thesis, University of, Mosul,(2005).
- 14) E. Z. AL-Halim and A. A. Mohamed, collage of sciences , Dyala, Journal For Pure Sciences,6,1,(2010).
- 15) آل حليم ،ابتهاج زكي سليمان ، محمد ، اكرم عزيز ، (2009) ، " التحليل الحراري الوزني لشبكات راتنج الأيبوكسي المتداخلة مع مجموعة من حوامض الاميك " ،المنشور في وقائع المؤتمر العلمي الاول لكلية العلوم /جامعة كركوك، للفترة 24-25 شباط .
- 16) E. L. McCaffery. Laboratory preparation for Macromolecular Chemistry, Mc Graw-HILL, 263, (1970).
- 17) J.A. Keenz, A.L. Endry, E.P. Gay and Sroog, .J. Polym.Sci.,A<sub>1</sub>,2607 (1966).
- 18) A. Earnshow and T.J.Harrington, The Chem. of Trans. Elem. Translated by. M. N. Al-Zakum, (1981).
- 19) A. A. Mohamed and N. Z. AL-Halim, MU'TAH J. for Research studies, 10, 5, (1995).
- 20) A. Tager, Phys. Chem. of Polym., Mir publ., Moscow, 2<sup>nd</sup>.Ed., (1978).
- 21) R. Fuoss, I. Salyerand, H. Wilson, Polym. Sci., A<sub>2</sub>,3147, (1964)