التحليل الحراري الوزني لشبكات راتنج الأيبوكسي مع 3-N كلورو فنيل حامض الماليميك

ابتهاج زكي سليمان[1] ، اكرم عزيز محمد[2]

[1] قسم الكيمياء ، كلية التربية بنات ، جامعة الموصل ، الموصل ، العراق

[2] قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة الموصل ، الموصل ، العراق

الملخص

يشتمل هذا البحث على تحضير ودراسة الشبكات المتداخلة لراتنج الأيبوكسي مع حامض الأميك (3CMA) (3-N كلورو فنيل حامض الماليميك)، وتم تشخيص (3CMA) باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء . كما تم تحضير شبكات متداخلة للأيبوكسي مع (3CMA) بنسبة (1:1) استخدام تقنيات التحليل الحراري الوزني ذي الحرارة المتغيرة (TGA) وذي الحرارة الثابتة (IGA) لدراسة صفاتها الحرارية . ووجد توافق لقيم التحليل الحراري الوزني ذي الحرارة المتغيرة (TGA) مع قيم النسبة الوزنية عند350م° $_{350}$ (Wt%) لايوجد توافق بين قيم التحليل الحراري ذي الحرارة الثابتة (IGA) مع قيم النسبة الوزنية عند350م°. لايمكن اعتبار قيم ذي الحرارة الثابتة (IGA)مقياساً جيداً للاستقرارية الحرارية .

وو جد أن قيم النسبة الوزنية عند350م° $_{350}$ (Wt %)وقيم التحليل الحراري الوزني ذي الحرارة المتغيرة (TGA)وقيم التحليل الحراري ذي الحرارة الثابتة (IGA) شبة متقاربة لجميع الشبكات المعالجة في الدرجات الحرارية (150,120,80,50,25) م° والسبب في ذلك احتواء راتنج الأيبوكسي على البوليمر الثاني فلا يتاثر بالحرارة . ووجد ان الوسط المتعادل اكثر تاثير على قيم النسبة الوزنية عند350م° $_{350}$ (Wt%) . وتم استخدام معادلة فوس Fuoss equation لحساب طاقة التنشيط energy of activation لجميع الشبكات البوليمرية المدروسة .

المقدمة

تعد البوليمرات الثابتة حرارياً من البوليمرات المهمة في التطبيقات المختلفة إذ تصل درجة التحلل الحراري في مثل هذه التطبيقات إلى أكثر من 500م° [1] ، وهناك بحوث عديدة لتشابك راتنج الأيبوكسي مع البوليمرات المتعددة ومنهدر اسة [2] بوليمرات محضرة من البولي استر غير المشبع مع راتنج الأيبوكسي بنسب وزنية مختلفة المقسى بوساطة ثنائي الامين، و دراسة اخرى [3] تشير تلحضير بوليمر ات مشتقة من (النوفولاك) مع راتنجات الأيبوكسي المشتقة من (بس فينول-A-) .و هناك دراسة [4] تشير بان الصفات اللزجة Visoelastic-المطاطية لراتنجات الأيبوكسي قبل تشابكها، كما اشارت دراسات [5-8] استخدام تقنية التحليل الحراري الوزني والمسح الحراري التفاضلي للتفكك الحراري لمجموعة من راتنجات الأيبوكسي لتحديد حركية التفاعل وكذلك اشتقاق المعاملات الثرموديناميكية 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] تطعيم راتنج الأيبوكسي الصلب وتقليل هشاشته باضافة بولي حامض ألأميك Polyamic acid ،وأشار ت دراسة [16] الى المقارنة بين نموذجين : الأول راتنج ايبوكسي عادي والثاني راتنج ايبوكسي معامل مع بولي ايثر سلفون على شكل شبكة متداخلة (IPN) ودراسة الحركية Dynamic باستخدام تقنية المسح الحراري التفاضلي الثابت Isothermal كما اشارت الدراسة [17] تأثير عوامل الازدواج Coupling agents على الصفات الميكانيكية للراتنجات ذات مجاميع الأيبوكسي المتعددة المزاوجة مع ألياف كاربونية محضرة من مادة القار (Pitch) واستخدام ثلاثة أنواع من أنهيدريدات الحوامض بوصفها مواد مصلبة للراتنج المحشو. واشارت دراسة [18] الى وجود تغير واضح وتحسن في صفات الأيبوكسي الكهربائية والحرارية مع زيادة تركيز اسود الكاربون المضاف الى شبكات الأيبوكسي . كما اشار الباحث [19] الى دراسة راتنجات الأيبوكسي المحورة باستخدام حاشيات دقيقة [20] ، كما تم استخدام تقنية المسح الحراري التفاضلي لدراسة حركية تقسية ايبوكسي ثنائي فينول -A- مع انهيدريد الفثاليك باستخدام N,N – ثنائي فنيل بنزيل أمين كمعجل . والدراسة الثانية [21] حول الشبكات المتداخلة . IPNs لراتنج الأيبوكسي مع كل من الماليماید الثنائي BMI 4,4– (N,N ´-bismaleimido diphenylemethane) واستر السيانات CE (1,3–dicyanato–benzene) باستخدام (diamino diphenyl methane) كعامل تقسية ، اشارت الدراسة [22] اضافة ألياف مختلفة الأشكال لشبكات نحاس / ايبوكسي ووجد ان الشكل الهندسي للألياف تحسين صلادة الكسر (Fracture toughness) وباستخدامهايودي 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 شبكات من الأيبوكسي الذي يحوي على عنصر التيتانيوم (Ti) مع السايلين كملدن .

الهدف من البحث

انطلقت فكرة البحث الحالي من الأهمية المتزايدة لاستخدام راتنجات الأيبوكسي كطلاءات ولواصق حيث تحتل حاليا مواقع متقدمة عالمياً من حيث كمية الإنتاج والاستهلاك ويُعَدُّ التحمل الحراري الواطئ نسبياً أحد الثغرات لهذه الراتنجات عند استعمالها في درجات الحرارة العالية نوعاً ما. وبما أن بوليمر 3-N كلورو فنيل حامض الماليميك

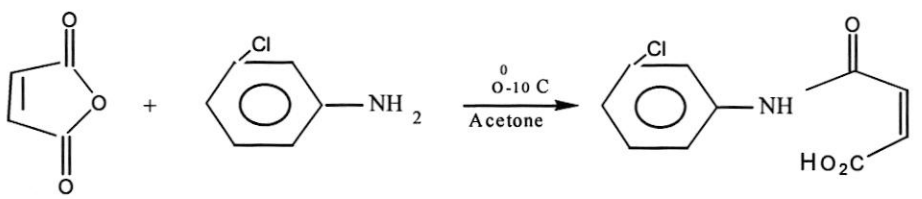
يُعَدُّ بوليمر ذات تحمل حراري عالٍ نسبياً (أعلى بكثير من الأيبوكسي) أخذناها كبوليمر مشارك مع الأيبوكسي في تحضير شبكات بوليمرية متداخلة (IPNs) مختلفة التركيب ودراسة صفاتها الحرارية عن طريق التحليل الحراري الوزني TGA في ظروف معالجة حرارية ومعاملة حامضية مختلفتين .

الجزء العملي

تحضير حامض N- 3 كلورو فنيل حامض الماليميك - N 3Chloro phenyl maleamic acid (3CMA)

تم تحضير حوامض الأميك الأحادية من تفاعل مول واحد من 3-كلوروأنيلين مع مول واحد من انهيدريد الماليك[34] حيث يذاب 49 غم من انهيدريد الماليك في 300 مل من الاسيتون ثم يرشح المحلول للتخلص من انهيدريد الماليك غير المذاب ان وجد في المحلول ثم يضاف إلى هذا المحلول 49 غم من 3-كلورو انيلين قطرة فقطرة مع التحريك المستمر باستخدام محرك مغناطيسي وتستمر الإضافة لمدة ساعتين مع الحفاظ على درجة حرارة المحلول عند أقل من 10م° وبعد اكتمال عملية الإضافة j ستمر عملية التحريك لمدة 12 ساعة عند درجة حرارة (17-20) م°، يفصل راسب حامض الاميك المتكون بالترشيح ثم يغسل عدة مرات بالكلوروفورم 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 أعادة بلورة حامض الاميك المتكون باستخدام مزيج الميثانول \ الكلوروفورم بنسبة 1:1 ويكون لون الحامض المتكون اصفر درجة انصهاره من(135-140) م°.

نماذج الشبكات البوليمرية



Maleic anhydride 3-Chloro anilin 3-Chloro - Phenyl maleamic acid

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 Isothermal Gravimetric (IGA) Analysis ومن مقارنة الدرجات الحرارية عند بداية ونهاية التحلل والنسبة الوزنية للبوليمر المتبقي في منطقة تتوسط البداية والنهاية إذ قيست الاستقرارية الحرارية لمختلف النماذج واعطيت التعريفات الآتية :

1. درجة حرارة بداية التحلل Initial Decomposition (IDT) Temperature.

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 خلائط بوليمرية من راتنج الأيبوكسي وحوامض الاميك بنسبة 1:1 وقد استخدمت هذه النسبة لتحضير النماذج المدروسة كافة.حيث يتم مزج سائل الأيبوكسي مع المونومر N-3 كلورو فنيل حامض الماليميك لمدة 30 دقيقة إلى ان يتم التجانس بين الراتنج وحامض الاميك ثم تضاف المادة المصلبة وتمزج جيداً ثم يسكب المزيج في قوالب خاصة للحصول على رقائق بسمك (1 ± 0.1) ملم . ويتم فصل النماذج عن القوالب بهدوء و تقطع بشفرة حادة إلى قطع صغيرة ملائمة للدراسة المطلوبة .

المعاملة الحرارية للنماذج

تمت معالجة النماذج باستخدام الدرجات الحرارية التالية 150, 120, 80, 50, 25م° لمدة 10 ساعات في 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 ، (9,7,5:pH) 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 .

النتائج والمناقشة

تم تحضير حوامض الأميك الأحادية من تفاعل مول واحد من 3-كلورو أنيلين مع مول واحد من انهيدريد الماليك وحسب المعادلة الآتية :

2. درجة حرارة نهاية التحلل Complete decomposition (CDT) Temperature .
3. النسبة الوزنية عند350°م $(Wt\ \%)_{350}$.

وتم قياس قيم IDT, CDT من تقاطع مماسات TGA عند نقاط التغير مع الجزء المستقيم للمنحني عند بداية التحلل ونهايته . وقيمة $(Wt\ \%)_{350}$ حددت من تقاطع العمود الساقط على المنحني عند درجة 350م° [29,32-36] . ومن خلال جهاز منفذ مختبريا بالاعتماد على المصدر [27] تم الحصول على منحنيات التحليل الحراري الوزني . كما استخدم جهاز التحليل الحراري الوزني ذو الحرارة الثابتة (IGA) وقبل ادخال النموذج للقياس تثبت درجة الحرارة عند درجة 350م°، ثم

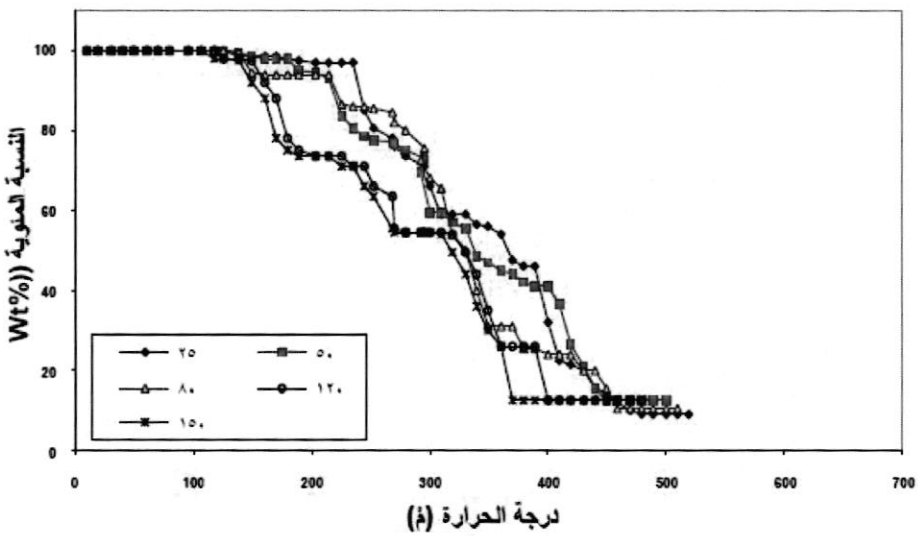
يدخل النموذج بعد ذلك وتسجل منحنيات تغيير الوزن مع الزمن عند هذه الدرجة الحرارية .و استخدام الجهاز المنفذ لقياس TGA .و أجريت قياسات درجة الانصهار باستخدام جهاز من نوع – Gallenkamp Melting Point Apparatus (England)وتم قياس طيف الأشعة تحت الحمراء لحامض الاميك (3CMA) في درجة حرارة الغرفة وباستخدام خلية امتصاص من نوع (KBr) . باستخدم جهاز من نوع Pye UNICAM SP 1100 Infra Red Spectrophotometer .

الجدول (1) : قيم حزم الامتصاص الأشعة تحت الحمراء (سم$^{-1}$)

Sample	KBr(cm^{-1})
3-Chloro Amic acid(3CMA)	3317 (O-H acidic group), 3230 (NH) , (COO), 1400, 1624 (C=C arom),700 (C- Cl)1685

الاستقرارية الحرارية للشبكات المعالجة في درجات حرارية مختلفة

الشكل (2) يشير إلى منحنيات التحليل الحراري الوزني للشبكات البوليمرية المعالجة (المقساة) في الدرجات الحرارية المختلفة . كما تشير إلى تركيب شبكة الأيبوكسي مع حامض الاميك (3CMA) . وتم أدراج القيم (Wt %, CDT ,IDT) المستلة من الأشكال المذكورة في الجداول (2) ولأجل المقارنة قمنا بمراجعة نتائج التحليل الوزني لنماذج الأيبوكسي (منفردة)والمعالجة في درجات حرارية تتراوح بين25– 150°م وقيم حامضية (PH) تتراوح بين (5–9) حيث وجد أن قيمIDT تقل في جميع هذه المعالجات عن150°م أما قيم CDT فكانت تتراوح بين 370 – 480 م° . أما معدل قيم $(Wt\ \%)_{350}$ فلم يتجاوز 30% [28] . حيث وجد أن قيم IDT تقل في جميع هذه المعالجات عن140°م أما قيم CDT فكانت تتراوح بين370 – 480°م ولم تصل إلى 500°م . أما معدل قيم $(Wt\ \%)_{350}$ فلم يتجاوز 60% [144] .



الشكل (2): التحليل الحراري الوزني ذي الحرارة المتغيرة لشبكات E-3CMA

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

الشبكة البوليمرية	حرارة المعالجة (°م)	الدرجة الحرارية عند:		النسبة الوزنية C° 05(Wt%) at 3
		بداية النحلل IDT	نهاية النحلل CDT	
CMA3E-	**25**	**139**	480	**56**
	50	**139**	460	**47**
	80	**139**	450	**35**
	120	**125**	400	**31**
	150	**125**	370	**30**

وبملاحظة الجدول (2) ومقارنة قيم (Wt %,CDT,IDT) لكل الشبكات مع الأيبوكسي لوحده يلاحظ ارتفاع ملحوظ لهذه القيم نتيجة لوجود البوليمر مع الأيبوكسي وباستقراء الجدول (2) لقيم IDT ولكل الشبكات البوليمرية يلاحظ ما يأتي :

1- قيم IDT للشبكات الحاوية على حامض 3CMA كانت عالية .

2- يلاحظ تأثير ملحوظ لزيادة حرارة المعالجة على قيم IDT حيث كلما زادت درجة المعالجة كلما قلت قيمتها .

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

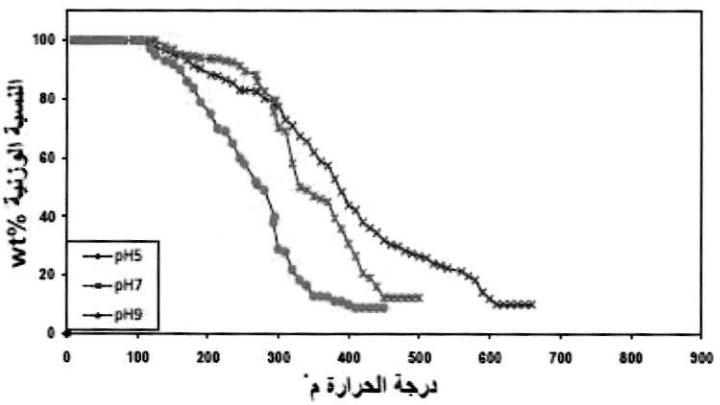
1- قيم CDT للشبكات الحامض 3CMA هي عاليةنسبياً في جميع الشبكات .

2- يلاحظ تأثير ملموس لزيادة حرارة المعالجة على قيم CDT حيث كلما زادت درجة المعالجة كلما قلت قيمتها . 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 ليست بالضرورة مقياساً جيداً لشبكات الحرارية . وقد أشارت دراسة سابقة للاستقرار الحراري إلى أن قيمIDT لمجموعة من البولي اميدات المتجانسة يمكن ترتيبها بالشكل الأتي[29] : 1,2PBM I > PM I > 3CM I > 2CM I > 2,6CM I > 2BM I ومن المقارنة يتضح ان الشبكات 3CMA جاءت منسجمة مع هذا الترتيب . حيث أشارت هذه الدراسة إلى أن زيادة عدد المعوضات الهالوجينية وحجمها يقللان قيم IDT 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 تأثر الآواصر الآميدية (وخاصة المكشوفة منها خارج تلافيف الشبكة) إلى التحلل الحامضي أو القاعدي حسب المعادلة الآتية[30] :

CDT، للبوليمرات المتجانسة كلما زادت درجة حرارة المعالجة . ولتوضيح هذا التصرف أن الشبكة بشكل سلاسل بوليمرية متداخلة مع بعضها حيث تؤدي هشاشة الشبكة وسرعة دور ان وحداتها مع زيادة الحرارة إلى سرعة تليينها ثم تفككها . عليه فان وجود مجموعة كبيرة نسبيا ذات إعاقة فراغية للدوران ضمن الشبكة وهي مجموعة الكلور. وهناك ظاهرة أخرى ملفتة للانتباه عند مقارنة قيم CDT, IDT، $_{350}$ (Wt %) للشبكات المعالجة في درجات حرارية متصاعدة من 25 إلى 150°م حيث حصل هبوط في هذه القيم نتيجة لسهولة انفصال مجموعة الكلور كلما زادت درجة حرارة المعالجة . وكانت النتائج تدل دلالة واضحة لهذه القيم بين أدنى درجة للمعالجة (25م°) وأعلى قيمة (150م°) .ويعزى هذا التصرف إلى ان شبكة الأيبوكسي تؤدي دوراً كبيراً في احتواء البوليمر الثاني ومنع تفككه في الدرجات الحرارية الواطئة نسبيا .

الاستقرارية الحرارية للشبكات المعاملة في درجات حامضية مختلفة Thermal stabilityof networks treated at different pHs

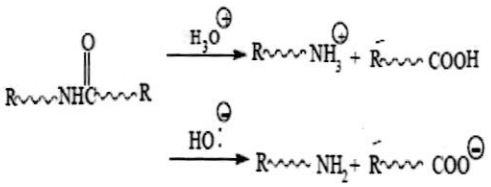
يشير الشكل (3) إلى منحنيات التحليل الحراري الوزني للشبكات البوليمرية المعاملة في ثلاث درجات حامضية مختلفة . وتم استخلاص القيم المرجعية لبداية التحلل ونهايته والوزن المتبقي عند 350م° وا ِدراجها في الجدول (3) .



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

الجدول (3): بعض القيم الخاصة بالاستقرارية الحرارية لشبكات E-2CMA ألمعاملة في درجات حامضية (PH) مختلفة

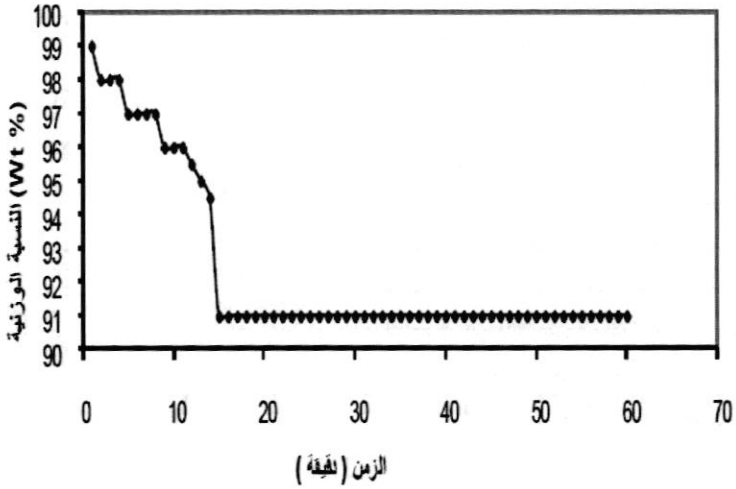
الشبكة البوليمرية	الحالة الحامضية (pH)	الدرجة الحرارية عند:		النسبة الوزنية(Wt%)
		بداية النحلل IDT	نهاية النحلل CDT	°0C35at
3CMA	pH_5	118	042	32
	pH_7	139	450	47
	pH_9	118	410	13



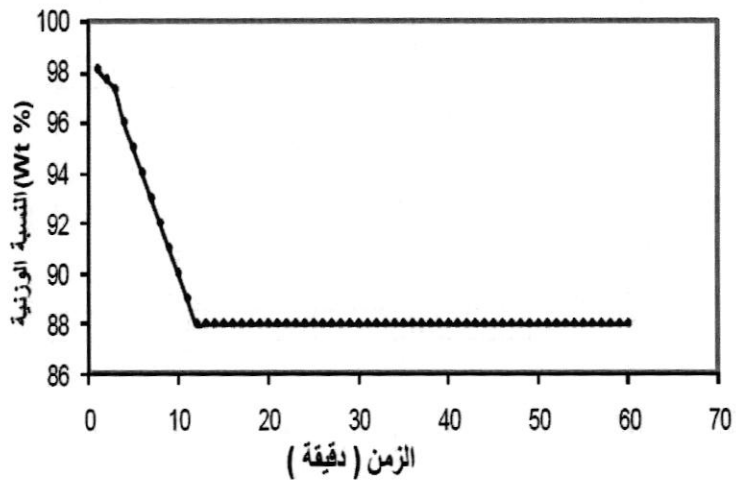
ويلاحظ من هذا السياق أن الثبات الحراري للشبكات الحاوية على البوليمر (3CMA) كانت عالية ووجد أن قيم CDT وقيم الوزن المتبقي $_{350}$ (% Wt) للشبكات (الجدول3) يلاحظ أنها أعطت أعلى القيم في المحيط المتعادل مقارنة بالمحيطين الآخرين .

التحليل الحراري الوزني ذي الحرارة الثابتة (IGA)

جميع تمت القياسات بدرجة350م°. ويلاحظ في جميع الخطوط البيانية فقدان سريع في الوزن في الدقائق الأولى من القياس ثم بعد مدة إلى وأزان شبة ثابتة حيث تأخذ الأشكال البيانية شكلاً اقرب إلى الاستقامة . ويفسر هذا التصرف على أساس ان جميع البوليمرات تبدأ فقداً سريعاً لبعض الجزيئات الصغيرة (مثل H_2O ,Cl_2 , H_2 ... الخ) عند بداية التسخين وفي نفس الوقت تتكامل التراكيب الشبكية غير المكتملة أو تترابط 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 (4 و5) تم استخلاص قيمتين مهمتين هي أولا الزمن المستغرق للوصول إلى وزن ثابت وثانيا النسبة الوزنية المتبقية بعد ساعة من التسخين وأدرجت هذه القيم في الجدول (4) .



الشكل (4): منحني التحلل الحراري الوزني ذو الحرارة الثابتة (IGA) للايبوكسي بدرجة 350م°



الشكل (5)منحني التحلل الحراري الوزني ذو الحر ارة الثابتة لشبكات CMA 3 بدرجة 350° م

الجدول (4): النسبة الوزنية الثابتة والزمن المستغرق للوصول إلى هذه ألنسبه والمأخوذة من قياسات التحليل الحراري الوزني ذي الحرارة الثابتة (IGA) عند 350°م

الزمن (دقيقة)	W %	الشبكة البوليمرية
15	91	E-
24	56	E- 3CMA

1- للوصول إلى وزن ثابت كان بـ15 دقيقة للايبوكسي لوحده اما الزمن المستغرق للشبكة 24 دقيقة .و السبب وجود أكثر من بوليمر ضمن الشبكة مما يؤخر تكوين التركيب النهائي بسبب التداخلات الفراغية البينية للبوليمرين المشتركين في الشبكة .

2- كانت قيمة الوزن المتبقي في الشبكة أقل مما هي عليه في الأيبوكسي لوحده ويمكن ان يعزى السبب إلى أن وجود البوليمر لوحده يساعده على تكوين تراكيب شبكية أكثر كثافة وتراصاً مما هي عليه في حالة البوليمرين مما يعطيه مقاومة حرارية نسبية أكبر.

طاقة التنشيط Energy of activation

تم حساب طاقة التنشيط energy of activation باستخدام معادلة فوس Fuoss equation لعملية التفكك عند بدايته ولجميع الشبكات البوليمرية المدروسة 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 = **ثابت الغاز**، dw_i/dT_i = **انحدار المماس عند نقطة التفكك** .

وتم إدراج قيم طاقة تنشيط التفكك الابتدائي الموضحة في الجداول (5،6) وإذا أخذنا بنظر الاعتبار أن زيادة طاقة التنشيط يمكن أعتبارها كمقياس لاستقرارية البوليمر عندها يمكن ملاحظة ما يأتي :

1- أن هذه الطاقة للشبكات المعالجة في درجات حرارية واطئه هي أعلى في من تلك المعالجة في درجات حرارية عالية (الجدول 5) .

2- وجد ان هذه الطاقة للشبكات المعالجة في المحيط المتعادل أعلى نسبياً منها في المحيطين الحامضي والقاعدي(الجدول 6) .

3- وتتطابق هذه النتائج إلى حد كبير مع ألنتائج ألتى حصلنا عليها عند دراسة الاستقرارية للشبكات البوليمرية في الحرارة المتغيرة والثابتة تقريباً اخذين بنظر الاعتبار أن جميع ألقياسات تمت يدوياً وبالاستعانة بأجهزة حرارية مصنعة مختبرياً وفي ظروف تبتعد عن ألمثالية في أحيان كثيرة وعلى الرغم من استخدامنا لهذه الطريقة في إيجاد طاقة التنشيط إلا أنّ لنا تحفظات كثيرة على أستخدامها 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 ألتدريجي ثم تقاس قيمة T_i عند نقطة التقاطع لكلا ألمستقيمين والحقيقة إن ألمعادلة تستخدم في الحالة المثالية لأن منحنيات TGA في أغلبها لاتسير في البداية بشكل مستقيم (موازي للقاعدة) في 90% من ألحالات كما أنّ فقدان الوزن لا يكون بشكل منتظم في معظم الأحيان . وبالتالي فإن الأختلاف في تعيين قيم T_iوكذلك قيم إنحدار ألمماس عند T_i يؤدي إلى فروقات كبيرة في قيم طاقة التنشيط المقاسة أعتماداً على هاتين القيمتين .

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

طاقات التنشيط كيلوجول/ مول	حرارة المعالجة (°م)	الشبكة البوليمرية
20.5	25	CMA3E-
17.4	50	
15.9	80	
10.3	120	
6.1	150	

الجدول (6): قيم طاقات التنشيط لتفكك الشبكات المعالجة في درجات حامضية مختلفة (كيلو جول / مول)

طاقات التنشيط كيلوجول/مول	درجات حامضية (PH)	الشبكة البوليمرية
16.3	**PH_5**	**CMA3E-**
38.0	**PH_7**	
12.3	**PH_9**	

الاستنتاجات

1. يلاحظ تأثير واضح لزيادة حرارة المعالجة على قيم CDT لشبكة E- 3CMA . وكانت قيم CDT لشبكة E- 3CMA هي عالية نوعاً ما .
2. يلاحظ تأثير ملحوظ لزيادة حرارة المعالجة على قيم IDT للشبكات الحاوية على حامض 3CMA .
3. وبمقارنة معدل قيم IDT_{350} (Wt %) مع معدل قيم كل من CDT، يلاحظ أنها أكثر انسجاماً مع قيم CDT مما يدل على أن قيم IDT لاتعتبر مقياساً جيداً للثبات الحراري .
4. ان قيم الوزن المتبقي IDT_{350} (Wt %) وقيم CDT وكذلك قيم IDT في المحيط المتعادل أعلى نسبياً منها في المحيطين الحامضي والقاعدي .
5. الزمن المستغرق للوصول إلى وزن ثابت لشبكة E- 3CMA كان 24دقيقة مقارنة ب15 دقيقة للايبوكسي أي ان قيم الوزن المتبقي لشبكة E- 3CMA أقل مما هي عليه في الأيبوكسي لوحده (91%) .
6. طاقة التنشيط يمكن أعتبارها كمقياس لاستقرارية البوليمر أن هذه الطاقة لشبكة E- 3CMA المعالجة في درجات حرارية واطئه هي أعلى في من تلك المعالجة في درجات حرارية عالية .
7. وجد ان طاقة التنشيط لشبكة E- 3CMA المعالجة في المحيط المتعادل أعلى نسبياً منها في المحيطين الحامضي والقاعدي .
8. وتتطابق هذه النتائج إلى حد كبير مع ألنتائج ألتى حصلنا عليها عند دراسة الاستقرارية للشبكات البوليمرية في الحرارة المتغيرة والثابتة وبنسبة تصل إلى 95% تقريباً اخذين بنظر الاعتبار أن جميع ألقياسات تمت يدوياً وبالاستعانة بأجهزة حرارية .

المصادر

1. S. R. Sandler and W. karo, Polymer Synthesis, 1,8 Ed, Academic press, (1984) .
2. S. Sh. AL-L aibi, A. A. AL sa ad 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 , Thermochimica 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) . V. Perminov, A.Modynova.Y. Ryabkov, D. Sevabo, I. Gailyunas and A. Kuchin , Russian , J. Appl . Chem., 75 (4), 636-640, (2002) .
19. J. Gao, H. Zhao and Y. Li, Polymer International, 5 (12), 1422-1427 (2002) .
20. K. Dinakran, M. Alagar and R. Kumar, Europ. Polym. J. 39 (11). 2255-2233, (2003) .
21. R. M. Bagwell and R. C, Wetherheld, Mat. Sci .and Eng., 361 (1-2) 294 301, (2003) .
22. J. Park and S. C. Jana, Macromolecules, 36 (22) 8391-8397, (2003) .
23. F. El-Tantawy and Y. K. Sung, Materials Letters, 58 (1-2), 154-158. (2004) .
24. R. M. Bagwell and R. C, Wetherheld, Mat. Sci .and Eng., 361 (1-2) 294-301, (2003) .
25. D. D. Perrin, W. L. F. Armarago and D. R. Perrin, Purification of Laboratory Chemicals,2nd. Ed.,(1980).
26. E. L. McCaffery. Laboratory preparation for Macromolecular Chemistry, Mc Graw-HILL, 263, (1970) .
27. Q. M. Abd. AL.Hamid , M.Sc. Thesis, Mosul. Univ. 33, (2002) .
28. A. A. Mohamed and N. Z. AL–Halim, MU TAH J. for Research studies, 10, 5, (1995) .
29. A. Tager, Phys. Chem. of Polym., Mir publ., Moscow, 2nd.Ed., (1978) .
30. R. Fuoss, I. Salyerand, H. Wilson, Polym. Sci., A2,3147, (1964)
31. E. Z. AL-Halim , Ph.D. Thesis, University of, Mosul,(2005) .
32. E. Z. AL-Halim and A. A. Mohamed, collage of sciences, Dyala, Journal For Pure Sciences,6,1 ,(2010).
33. S. Takeda. H. Akiyama and H. Kakiuchi, J. Appl. Polym. Sci., 35, 1341, (1988).
34. آل حليم ، ابتهاج زكي سليمان ، محمد ، اكرم عزيز ، (2011) ،" التحليل الحراري الوزني لشبكات راتنج الأيبوكسي المتداخلة مع N-2 مثبل حامض الماليميك"، المنشور في وقائع المؤتمر العلمي الثاني لكلية العلوم ، جامعة الموصل للفترة 22- 23 تشرين الثاني .
35. 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 .

Thermogravimetric Analysis of Epoxy resin with N- 3Chloro Phenyl Maleamic acid networks

Ebtehag Zaki Sulayman[1] , Akram Aziz Mohamed[2]
[1] Chemistry Dep., College of Education College for woman, Mosul University , Mosul , Iraq
[2] Chemistry Dep., College of Science , Mosul University , Mosul , Iraq

Abstract
The present work deals with the preparation and thermal investigation of interpenetrating networks (IPN_s) of epoxy resin and N- 3Chloro phenyl maleamic acid Accordingly mono basic amic acids was synthesized (3C MA), For this study.
After characterization by IR spectroscopy, the IPN_s were studied thermally using Thermogravimetric Analysis (TGA) and Isothermal Gravimetric Analysis (IGA) techniques.For TGA measurements the following points were observed :
The comparison of weight percentages at 350 C° $(Wt\%)_{350}$ with Initial decomposition temperature(IDT)and Complete decomposition temperature(CDT) values reveal its agreement with CDT more than Complete decomposition temperature values (IDT) . this observation indicate that Initial decomposition temperature values (IDT) are not suitable measure for thermal stability.
The values of Initial decomposition temperature (IDT) and complete decomposition temperature (CDT) and weight percentages at 350 C° $(Wt\%)_{350}$ are nearly almost the same in the range (25,50,80,120,180) C° This behaviour may be due to the inclusion of second polymer in the epoxy matrix
Observed in natural medium.the higher weight percentages at 350 C° $(Wt\%)_{350}$value , As well as using Fuoss equation was also of calculate the activation energy of activation .
Key words: Thermal gravimetric Analysis, epoxy resin, networks, Maleamic acid, activation energy, thermally stable Polymers, isothermal gravimetric Analysis.