

تحضير كوبوليمر أساسه بولي الكربونات وبولي الإيتلين ودراسة خصائصه

نديم المهنا⁽¹⁾

تاريخ الإيداع 2014/04/13

قبل للنشر في 2014/05/21

الملخص

حُضِرَ كوبوليمير جديد بمزج بولي الكربونات وبولي الإيتلين بنسب مختلفة مع بلا ماء المالنثيك في الحالة المنصهرة باستخدام فوق أكسيد الديكومييل كمبادر في جو خامل من الآزوت. حُددت الثوابت الترموديناميكية للانصهار للكوبوليمر باستخدام جهاز المسح الحراري التفاضلي فكانت درجات الانصهار والانتقال الزجاجي متقاربة بقيمها مع اختلاف نسبة بولي الكربونات في الكوبوليمر، في حين ازدادت قيمة تغير الانتالبية بازداد نسبة بولي الكربونات. ودرست حركية التفكك باستخدام تقانة التحليل الحراري الوزني، ووجد أن حركية التفكك تتبع المرتبة الثانية، وكانت الثوابت الترموديناميكية للتفكك متساوية بقيمها. كما درست البنية البلورية للكوبوليمير المحضّر.

الكلمات المفتاحية: كوبوليمر، بولي الكربونات، بولي الإيتلين، حركية التفكك، الانتالبية، الانتروبية، الطاقة الحرة.

⁽¹⁾ أستاذ، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، سورية.

Preparation of copolymer based on polycarbonate and polyethylene and study of its properties

N. Al-Mohanna⁽¹⁾

Received 13/04/2014

Accepted 21/05/2013

ABSTRACT

A novel Copolymer was prepared by mixing polycarbonate and polyethylene with different ratios with maleic anhydride in molten state by using dicumyl peroxide as an initiator in nitrogen. Thermodynamic melting constants of the Copolymer were determined by using Differential Scanning Calorimetry (DSC), it was found that the melting points T_m , and glass transition temperatures T_g were convergent in values with difference in the ratios of polycarbonate in the copolymer. Enthalpy change value increases with the increase of polycarbonate ratio. Kinetic study of degradation was carried out by using Thermo gravimetric Analysis (TGA), and it was found to be of overall second order, and thermodynamic constants of degradation were equivalent in their values. Crystalline structure of the copolymer was studied.

Key words: Copolymer, Polycarbonate, Polyethylene, Kinetic of degradation, Enthalpy, Entropy, Free energy.

⁽¹⁾ Prof., Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria.

المقدمة

لفتت البحوث العلمية والصناعية الانتباه للمزائج البوليمرية في السنوات الأخيرة وذلك لأسباب عدة أهمها التكلفة. إذ إن تطوير مزائج البوليمرات أرخص بكثير من إيجاد بوليمرات جديدة. كما أنه من الممكن أن يكون مزج البوليمرات المعروفة مقبولاً بشكل أكبر من المواد الجديدة. فضلاً عن ذلك فإن المزج يقدم مجالاً واسعاً من الخصائص التي لا يمكن أن توجد في البوليمرات الإفرادية وحدها. ويمكن أحياناً أن نحصل على تغيير مستمر من الخصائص. فيملك المزيج (بولي ستيرين/ بولي كربونات) لزوجة أقل من لزوجة بولي الكربونات المرتفعة، ومن ثمّ يتميّز بإمكانية تشكيل أكبر وتكلفة إنتاج أقل [Satore. L *et al.*, (2006), Qiang. R *et al.*, (2004)]. أما المزيج (بولي إيثيلين منخفض الكثافة/ بولي أميد-6) فيملك إمكانية تشكيل أكبر وحساسية أقل تجاه الرطوبة من بولي الأميد-6 وحده [Filippi.S *et al.*, (2005) Jiang, C. *et al.*, (2003)]. ويتمتع المزيج (أكريل بوتاديين ستيرين (ABS)/ بولي كربونات) بخصائص ميكانيكية جيدة وسهولة في التشكيل [Cho. KSet al(2000)]. ووجد أن الخصائص الميكانيكية الجيدة للمزيج يمكن أن تُعزّز بإضافة مواد مثل الأكريل نتريل - بوتاديين - ستيرين المطعم ببلاماء المالتيك التي تؤدي إلى توزيع متجانس للمكونات (ستيرين أكريلونتريل، بولي بوتاديين، بولي كربونات) ضمن المزيج بحيث تصبح كما لو أنها طور واحد وتسمى مثل هذه المواد عوامل التجانس [Jin .D. W. *et al.*, (1998), Elmanghor. F. *et al.*, (2004)], Compatibilizer Agents [Tasdemir. M. (2004)].

تزدنا التقانات الجديدة في العمليات الفعالة بطرائق جديدة لإنجاز التجانس. فيمكن أن يحدث هذا عند تطعيم البوليمر بوظائف كيميائية مناسبة لجعله فعالاً تجاه مكونات المزائج البوليمرية، إذ تطعم المجموعات الوظيفية على السلسلة الأساسية للبوليمر إما في المحلول أو خلال عمليات البثق. ويحدث هذا التفاعل في المزيج خلال المزج إذ يحصل الاستحلاب والالتصاق في موقع مناسب بتشكيل روابط تساهمية خلال المزج في الحالة المنصهرة. وصف مؤخراً استخدام كوبوليمرات كعوامل بينية في البوليمرات المطعمة، لأنّ اختيار الكوبوليمر المناسب يعتمد على امتزاجه أو فعاليته مع أحد المكونات على الأقل. إذ إنه يهاجر إلى المنطقة البينية ويتصرف كعامل استحلاب [Xanthos M. (1988)]. كما درس التطعيم في الحالة المنصهرة لبلا ماء المالتيك على مزائج بولي الإيثيلين منخفض الكثافة وبولي البروبيلين بوجود فوق أكسيد الديكوميل "DCP" كمبادر وقد حُدّت درجة التطعيم. كما عيّنت اللزوجة الحقيقية ودرُس تأثير نسبة كل من مكونات المزيج وتأثير نسبة المبادر في لزوجة المصهور [Li. Chaoqin *et al.*, (2003)]. كما استخدم كبوليمر "حمض الأكريليك-إيثيلين" كعامل تجانس في حالة المزيج (بولي أميد-6/بولي إيثيلين منخفض الكثافة)،

وُدُرست الخصائص البنوية باستخدام جهاز مسح إلكتروني مجهري (SEM). أمّا الخصائص الحرارية فقد دُرست باستخدام جهاز المسح الحراري التفاضلي (DSC)، كما دُرست الخصائص الميكانيكية والريولوجية [R. Scaffaroet et al., (2003)]. وفي دراسة أخرى استخدمت الأمواج فوق الصوتية للحصول على التجانس في مزيج البوليمر، إيثيلين منخفض الكثافة و البوليمر، سنترين، [Jo.Gul Ryuet et al., (2004)]. كما درست إمكانية صناعة بوليمرات أحادية الوظيفة الكربوكسيلية بولي مثيل ميتا أكريلات "PMMA" في الأوساط المائية بوجود مبادر انتقالي ومثبط لعملية البلمرة الذي من تطبيقاته صناعة كوبوليمر مطعم (بولي إيثيلين - عامل تطعيم - بولي مثيل ميتا أكريلات)، ودرست أيضاً إمكانية استخدامه كعامل تجانس لمزائج (بولي فثيليدن فلوريد/ بولي إيثيلين منخفض الكثافة) [J. Kwak et al., (2003)]. وقد دُرست إمكانية إعادة تدوير بولي إيثيلين ترفتالات وذلك بمزجه بالبولي كربونات [F. Fraisse et al., (2005)].

كما دُرست الخواص الميكانيكية لمزيج (بولي إيثيلين منخفض الكثافة - بولي بروبيلين) [R.Strapasson et al., (2005)]. أمّا مزائج (أكريلونتريل ستيرين مطاط الأكريليك - بولي كربونات) فهي تمتلك خواص ميكانيكية والتصاقاً بينياً جيداً [M. S. Kang et al., (2006)]. وُدُرست أيضاً إعادة تدوير مزيج (أكريل بوتاديين ستيرين/ بولي كربونات) المستخدم في الأجهزة الإلكترونية والكهربائية [R. Balart et al (2005)]. وُدُرست أيضاً الخصائص الريولوجية لبولي الكربونات المتفرع الذي حُضِر باستخدام الأمواج فوق الصوتية بوجود مواد متعددة الوظيفة تساعد على التفرع إذ جرى الانتقال من بنية خطية لبولي الكربونات إلى بنية متفرعة [Hy. KIM et al., (2007)]. وقد درست الخصائص الريولوجية للمزيج (بولي أميد-6 / بولي إيثيلين منخفض الكثافة) وذلك باستخدام كوبوليمر (إيثيلين - أوكتن "EOC") كعامل تجانس [R. Dangtungee et al., (2006)]. وقد درس الثبات الحراري للمزيج (بولي بروبيلين/ بولي إيثيلين منخفض الكثافة) المشعّ بالإلكترونات المُسرعة [Zi.Ali et al., (2005)]. وُدُرست المزيج (بولي ستيرين/ بولي إيثيلين منخفض الكثافة)؛ وذلك باستخدام كوبوليمر مكون من بولي ستيرين وبولي بوتاديين مهدرج كعامل تجانس للمزيج الحاوي على كمية كبيرة من البولي إيثيلين منخفض الكثافة [C.Harrats et al., (2002)]. وحُضِر وُدُرست مزيج (نشاء متلدن حرارياً/ بولي إيثيلين منخفض الكثافة) بوجود (بلا ماء المالتيك/ فوق أكسيد الديكوميل) ومن دونه [W.Shujan et al., (2005)].

هدف البحث

هَدَف هذا البحث إلى تحضير كوبوليمر جديد أساسه (بولي كربونات - بولي إيثيلين) بوجود بلا ماء المالتيك وفوق أكسيد الديكوميل، ودراسة حركية التفكك لهذا الكوبوليمر باستخدام تقانة التحليل الحراري الوزني TGA وتحديد التوابع الترموديناميكية والخصائص الفيزيائية له.

مواد البحث وطرائقه

المواد المستعملة:

- بولي إيثيلين منخفض الكثافة (منتج شركة سابك - المملكة العربية السعودية). - بولي كربونات (منتج شركة سابك - المملكة العربية السعودية).
- بلاماء المالنثيك $C_4H_2O_3$ نقاوة 97% - شركة ميرك - ألمانيا. - فوق أكسيد بيس (α, α - دي ميثيل بنزيل) (فوق أكسيد الديكوميل) $[C_6H_5C(CH_3)_2O]_2$ نقاوة 98% - شركة ميرك - ألمانيا.

الأجهزة المستخدمة:

- 1- عجان داخلي نموذج برايندر - WESTERN GERMNY -TYPE: 810603- .DUISBURG
- 2- جهاز المسح الحراري التفاضلي METLER, DSC 20, TOLEDO, .SWITZERLAND (DSC)
- 3- جهاز التحليل الحراري الوزني METLER, TGA 50, TOLEDO, .SWITZERLAND (DSC) TGA
- 4- جهاز الأشعة السينية PANanalytical-XRD (Lelyweg 1, Almelo, 760Zea), .Netherlands
- 5- جهاز ما تحت الأحمر (JASCO, FT/IR-4200) - JAPAN

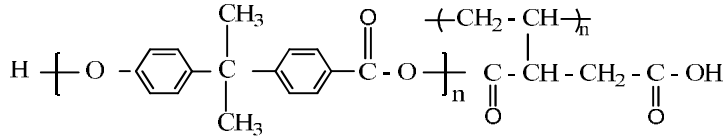
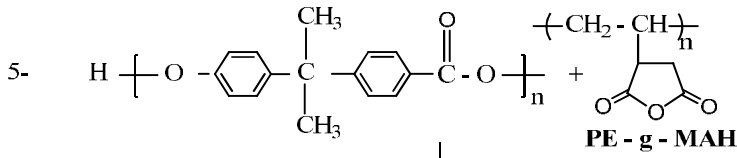
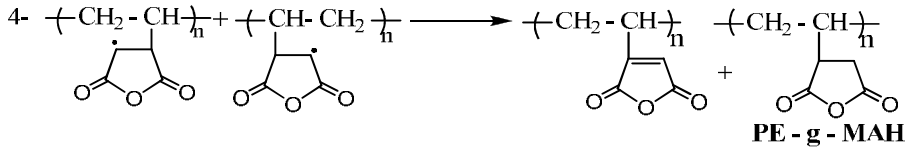
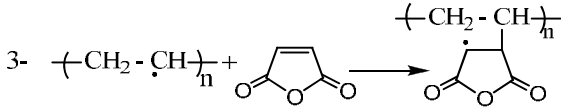
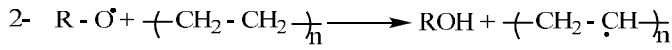
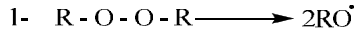
طريقة العمل:

- تحضير الكوبوليمر

يُحلُّ 0.5 gr من بلا ماء المالنثيك و 0.05 gr من فوق أكسيد بيس (α, α دي ميثيل بنزيل) في 50 ml من الأستون، ثم يضاف 50 gr من حبيبات بولي الإيثيلين منخفض الكثافة LDPE ويحرك الخليط جيدا. بعدها يبخر الأستون ويجفف الناتج ويمزج في جهاز البرابندر ريومتر عند درجة حرارة $210^\circ C$ وسرعة 20 rpm مدة 20 دقيقة في جو خامل من غاز الأزوت لمنع عملية تأكسد المواد فنحصل على بولي الإيثيلين منخفض الكثافة المطعم ببلا ماء المالنثيك LDPE-g-MA الذي يمزج بدوره مع بولي الكربونات بنسب 30 و 50 و 70% على الترتيب. ومن ثم يؤخذ لإجراء الاختبارات اللازمة.

- الآلية المقترحة لتشكيل الكوبوليمر

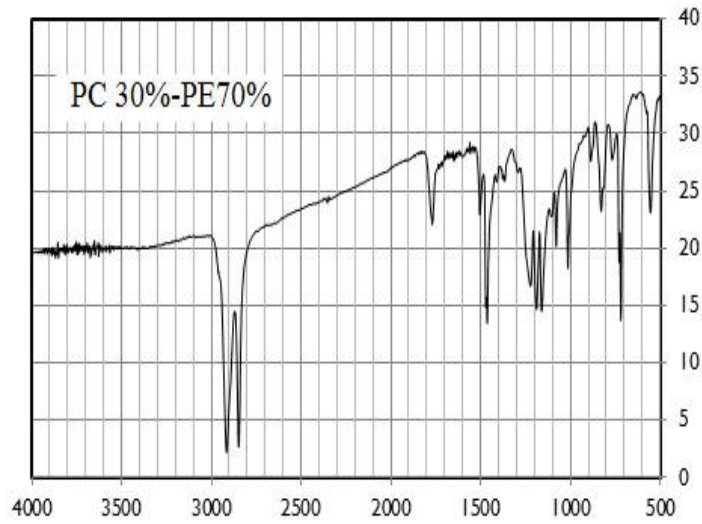
يُشكَّلُ الكوبوليمر وفق المعادلات الآتية:



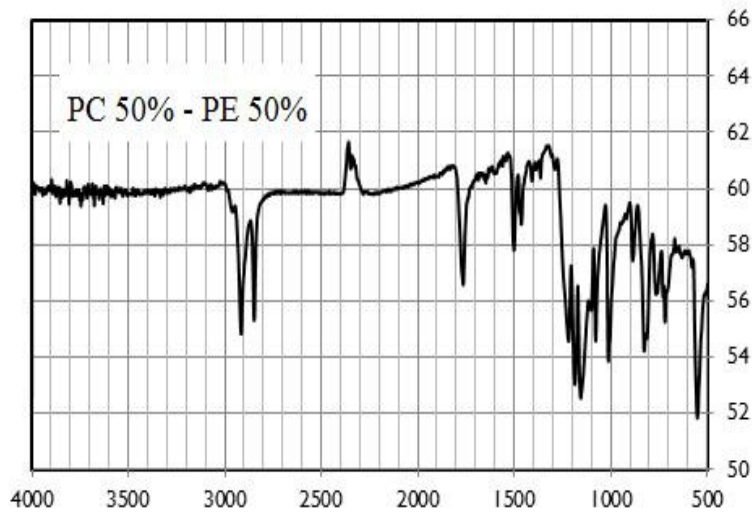
النتائج والمناقشة

مطيافية ما تحت الأحمر:

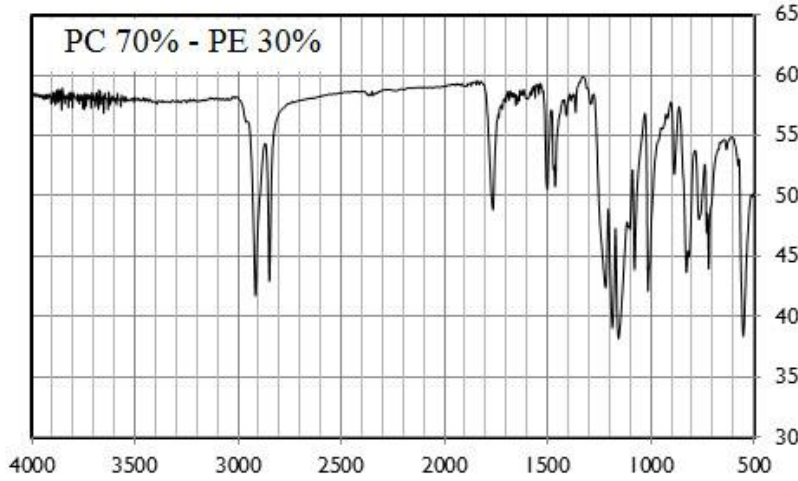
مسحت أطياف ما تحت الأحمر للأفلام المشكلة من الكوبوليمرات المحضرة التي أساسها بولي كربونات وبولي إيثيلين منخفض الكثافة باستخدام جهاز (JASCO, FT/IR-4200)، وتوضح الأشكال التالية أطياف ما تحت الأحمر للكوبوليمرات الناتجة.



الشكل (1) طيف ما تحت الأحمر للمزيج المطعم (PC(%30), PE (%70).



الشكل (2) طيف ما تحت الأحمر للمزيج المطعم (PC(%50), PE (%50).



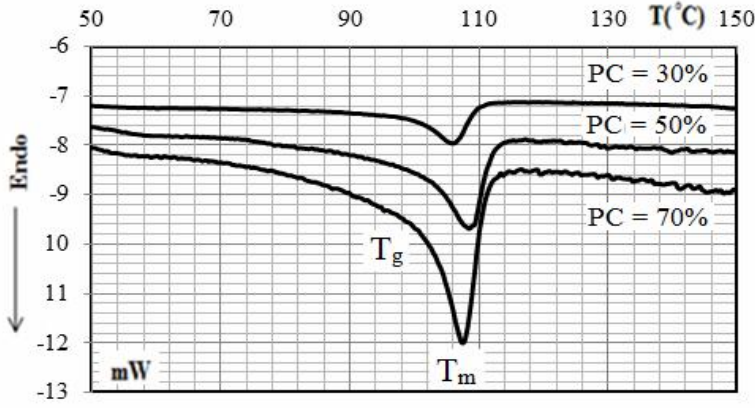
الشكل (3) طيف ما تحت الأحمر للمزيج المطعم (30%PE, 70%PC).

إن أطياف المركب الناتج تختلف عن أطياف المواد الأولية، وهذا يدل على تشكل منتج جديد يختلف بنيته عن المواد الأولية.

– تعيين درجة الانصهار والانتقال الزجاجي:

تعدُّ درجة الانصهار البلورية من الثوابت الفيزيائية المهمة بالنسبة إلى البوليمرات المتبلورة من الناحية التكنولوجية، إذ تحصل عند هذه الدرجة تغيرات كبيرة في الخصائص الفيزيائية للبوليمر مثل تغير الحجم النوعي، والسعة الحرارية، واللزوجة. ومن هنا يمكن استخدام تغير هذه الخصائص كوسائل لقياس درجة انصهار البوليمر المتبلور.

هناك طرائق عدة لقياس درجة الانصهار، منها: المسح الحراري التفاضلي (DSC) وهي الطريقة المستخدمة في دراستنا والتي تستخدم أيضاً لتحديد درجة الانتقال الزجاجي؛ إذ يوضع وزن دقيق من العينة في بوتقة خاصة بالجهاز، ثم يبرمج الجهاز حرارياً، وتسخن العينة تدريجياً من درجات الحرارة المنخفضة إلى درجات الحرارة العالية في جو خامل من الآزوت، ثم ترسم العلاقة بين تدفق الحرارة بدلالة درجة الحرارة فنحصل على منحنى الـ DSC، إذ تمثل بداية القمة لمنحنى الـ DSC المتجهة نحو الأسفل درجة الانتقال الزجاجي، أما القمة فتتمثل درجة الانصهار وتحسب انتالبية الانصهار من تكامل المساحة أسفل منحنى الـ DSC. ورُسم منحنى الـ DSC للكوبوليمر (بولي كربونات- بلا ماء المالتيك - بولي إيثيلين) المحضّر بنسب مختلفة والذي يوضحه الشكل الآتي:



الشكل (4) منحني الـDSC للكوبوليمر

(بولي كربونات - بلاماء المالنك - بولي إيثيلين)

نحصل من الشكل السابق على كل من درجة الانصهار والانتقال الزجاجي وتغيّر الانتالبية للانصهار ومن خلال معرفة تغير الانتالبية يمكن حساب تغير الإنتروبية للانصهار عند درجة حرارة الانصهار باستخدام العلاقة الآتية:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \dots\dots\dots(1)$$

ويوضّح الجدول (1) قيم كل من درجة الانصهار والانتقال الزجاجي وتغيّر الانتالبية وتغير الإنتروبية للانصهار:

الجدول (1) قيم درجات الانتقال الزجاجي والانصهار وتغير الإنتالبية وتغير الإنتروبية

الكوبوليمر	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (j/g)	ΔS _m (j/g)	ΔG _m (j/g)
PC.30%-PE.70%	99.47	106.04	15.52	0.041	0
PC.50%-PE.50%	100.09	107.95	39.13	0.103	0
PC.70%-PE.30%	100.19	106.88	77.22	0.203	0

نلاحظ من الجدول السابق أن قيم درجات الانتقال الزجاجي متقاربة جداً وتزداد ازدياداً طفيفاً بازدياد نسبة البولي كربونات، أمّا درجات الانصهار فهي أيضاً متقاربة، وهي أكبر ما يمكن في حالة نسبة البولي كربونات 50%؛ وقد يعود هذا إلى التجانس الكبير عند هذه النسبة. أمّا تغيّر الانتالبية فيزداد بازدياد نسبة البولي كربونات.

دراسة حركية التفكك للكوبوليمر المحضّر:

تُدرس حركية التفكك للكوبوليمر المحضّر باستخدام تقانة التحليل الحراري الوزني TGA، إذ تستخدم معادلة كوتس-ريدفرن [R. Ebrahimi- Coats-Redfern Kahrizangi1 (2008)]

[S. Maitra(2008), Y.Tonbul (2001), A.M. Shehap (2008)] وذلك في الحالتين

الآتيتين:

- عندما لا يكون التفاعل من المرتبة الأولى $n \neq 1$ نستخدم المعادلة الآتية:

$$\text{Log} \left[\frac{1 - (1-a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \text{Log} \frac{ZR}{qE_a} \left[1 - \frac{2RT}{E_a} \right] - \frac{E_a}{2.303RT} \quad (2)$$

- عندما تكون مرتبة التفاعل أولى $n=1$ نستخدم المعادلة الآتية:

$$\text{Log} \left[\frac{-\text{Log} (1-a)}{T^2} \right] = \text{Log} \frac{ZR}{qE_a} \left[1 - \frac{2RT}{E_a} \right] - \frac{E_a}{2.303 RT} \quad (3)$$

إذ إنّ α كسر خسارة الوزن، (T) درجة الحرارة (K^0)، (n) مرتبة التفاعل، (z) ثابت أرينيوس، (Ea) طاقة التنشيط، (R) ثابت الغازات العام، (q) معدل سرعة التسخين (heating rate).

ويجري بمقارنة المنحنيات الناتجة عن رسم $\log \left[\frac{1 - (1-a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ بدلالة $1/T$ ،

استنتاج أفضل منحنى وأفضل مرتبة للتفاعل (n)، وتحسب طاقة التنشيط E_a من تعيين ميل المنحنى الناتج عن استخدام أفضل مرتبة للتفاعل (n) بحسب العلاقة:

$$E_a = 0.303 mRT$$

أمّا ثابت أرينيوس Z فيُعيّن من تقاطع المنحنى المذكور مع محور العينات (التراتب).
ويحسب تغير الانتروبية (ΔS) باستخدام العلاقة:

$$\Delta S^* = R \left[\ln \left[\frac{Zh}{KT_s} \right] \right] \quad (4)$$

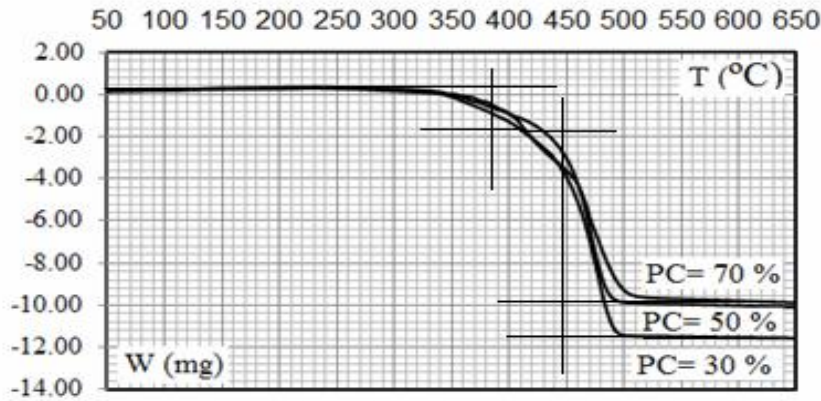
إذ إنّ h و k هما ثابتا بلانك وبولتزمان على التوالي، و T_s درجة حرارة الذروة من منحنى TGA.

أما تغير طاقة جيبس الحرة (ΔG°) وتغير الانتالبية (ΔH°) فيحسبان باستخدام العلاقات الآتية [Ibrahim.KM. et al., (2011)]:

$$\Delta H^* = E_a - RT_s \quad (5)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T_s \Delta S^* \quad (6)$$

توزن في هذه التقانة كمية صغيرة جداً من البوليمر في وعاء صغير من الألمنيوم خاص بالجهاز، وتوضع في الفرن الخاص بجهاز التحليل الحراري، ويبرمج الجهاز حرارياً بحيث تساوي سرعة التسخين ($10^\circ\text{C}/\text{min}$)، ويسجل التغير المستمر للكتلة بالنسبة إلى درجة الحرارة تحت ضغوط مضبوطة بوجود غاز الأزوت. إذ تزداد درجة الحرارة ازدياداً خطياً، فنحصل على منحنى الـTGA الذي يوضح الخسارة في الوزن نتيجة حدوث تفكك للعينة مع درجة الحرارة. فالشكل (5) يوضح منحنى الـTGA للكوبوليمر (بولي كربونات- بلا ماء المائيك - بولي إيثيلين) المحضّر:



الشكل (5) منحنى الـTGA للكوبوليمر (بولي كربونات- بلا ماء المائيك - بولي إيثيلين)

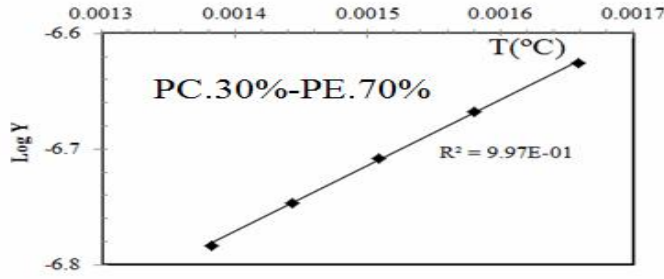
دُرست حركية التفكك باستخدام معادلة كوتس - ريدفرن Coats-Redfern العلاقة (2)؛ وذلك بفرض أن التفاعل من المرتبة الثانية أي $n=2$ ، من الشكل السابق حُدثت α وحسبت قيم

$$\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$$

المقابلة لمقلوب درجات الحرارة $1/T$ لمرحلتي التفكك الأولى والثانية الموضحة في الجدولين (2) و (3):

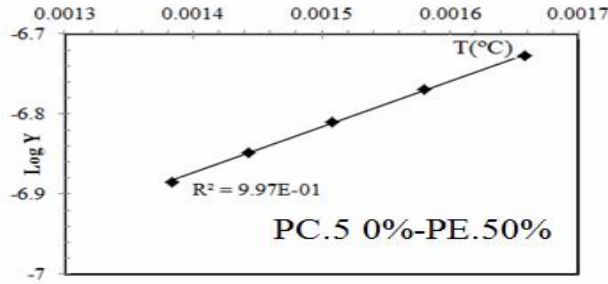
الجدول (2) قيم $\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ المقابلة لمقلوب درجات الحرارة $1/T$ لمرحلة التفكك الأولى

T(K)	1/T(K ⁻¹)	PC.30%-PE.70%	PC.50%-PE.50%	PC.70%-PE.30%	Slope
		$\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$	$\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$	$\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$	
603	0.001658	-6.62548	-6.72718	-6.81968	572.73
633	0.00158	-6.66765	-6.76936	-6.86185	
663	0.001508	-6.70787	-6.80958	-6.90207	
693	0.001443	-6.74631	-6.84801	-6.94051	
723	0.001383	-6.78312	-6.88482	-6.97732	



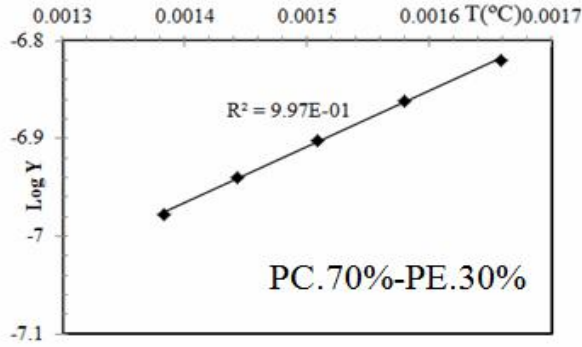
الشكل (6) تحولات $\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ بدلالة مقلوب درجات الحرارة $1/T$

لمرحلة التفكك الأولى (بولي كربونات 30% وبولي إيثيلين 70%)



الشكل (7) تحولات $\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ بدلالة مقلوب درجات الحرارة $1/T$

لمرحلة التفكك الأولى (بولي كربونات 50% وبولي إيثيلين 50%)

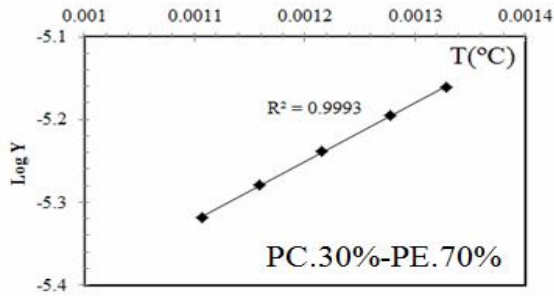


الشكل (8) تحولات $\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ بدلالة مقلوب درجات الحرارة $1/T$

لمرحلة التفكك الأولى (بولي كربونات 70% وبولي إيثيلين 30%)

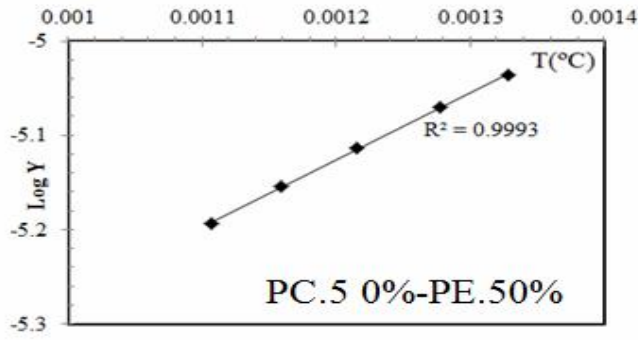
الجدول (3) قيم $\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ المقابلة لمقلوب درجات الحرارة $1/T$ لمرحلة التفكك الثانية

T(K)	1/T(K ⁻¹)	PC.30%-PE.70%	PC.50%-PE.50%	PC.70%-PE.30%	Slope
		$\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$	$\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$	$\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$	
753	0.001328	-5.16124	-5.03633	-5.32559	715.25
783	0.001277	-5.19517	-5.07027	-5.35952	
823	0.001215	-5.23845	-5.11354	-5.4028	
863	0.001159	-5.27967	-5.15476	-5.44402	
903	0.001107	-5.31902	-5.19412	-5.48337	



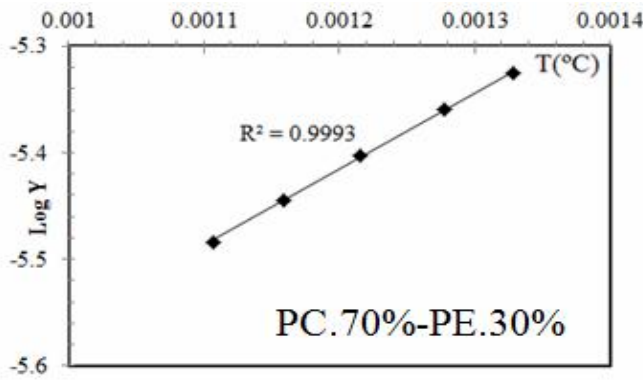
الشكل (9) تحولات $\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ بدلالة مقلوب درجات الحرارة $1/T$

لمرحلة التفكك الثانية (بولي كربونات 30% وبولي إيثيلين 70%)



الشكل (10) تحولات $\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ بدلالة مقلوب درجات الحرارة $1/T$

لمرحلة التفكك الثانية (بولي كربونات 50% وبولي إيثيلين 50%)



الشكل (11) تحولات $\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ بدلالة مقلوب درجات الحرارة $1/T$

لمرحلة التفكك الثانية (بولي كربونات 70% وبولي إيثيلين 30%)

نلاحظ من الأشكال السابقة أن ($R^2=0,997$) من أجل مرحلة التفكك الأولى، و($R^2=0,9993$) من أجل مرحلة التفكك الثانية، أي إن حركية التفكك، في كلتا الحالتين، تتبع المرتبة الثانية.

حُسب كل من طاقة التنشيط والثوابت الترموديناميكية وفق العلاقات (4) و(5) و(6) ويوضَّح الجدول (4) الآتي قيمها.

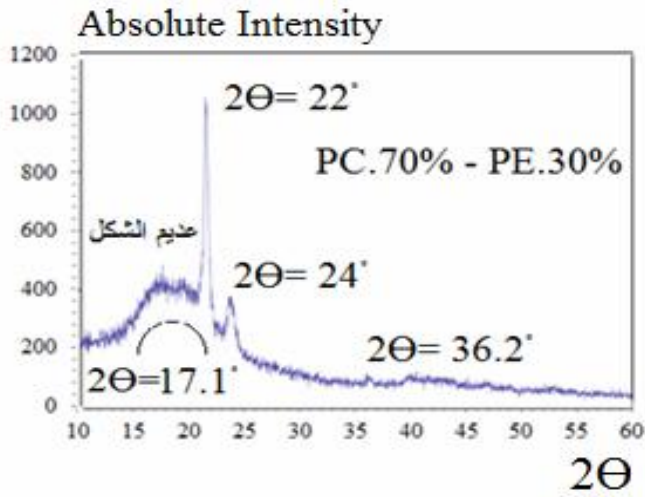
الجدول (4) قيم كل من طاقة التنشيط والثوابت الترموديناميكية

الكوبوليمير		Ts (K)	α (%)	Ea Kj/mol	ΔS Kj/mol K	ΔH Kj/mol	ΔG Kj/mol
PC.30%- PE.70%	Step(1)	659	7.93	10.966	-0.244	5.487	166.015
	Step(2)	753	79.64	13.695	-0.255	7.434	199.318
	Step(1+2)	-	-	24.661	-0.498	12.921	365.333
PC.50%- PE.50%	Step(1)	659	6.38	10.966	-0.246	5.487	167.277
	Step(2)	753	83.91	13.695	-0.253	7.434	197.587
	Step(1+2)	-	-	24.661	-0.498	12.921	364.864
PC.70%- PE.30%	Step(1)	659	5.22	10.966	-0.247	5.487	168.413
	Step(2)	753	72.82	13.695	-0.258	7.434	201.698
	Step(1+2)	-	-	24.661	-0.505	12.921	370.110

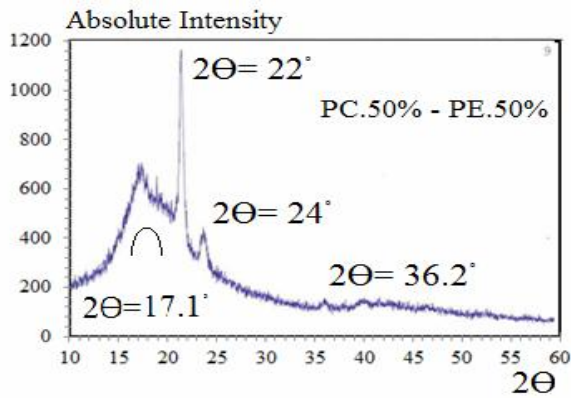
يلاحظ من الجدول السابق قيماً مرتفعة نوعاً ما لطاقة التنشيط التي توحى بالاستقرارية العالية [Taakeyama. T. et al (1994)] للكوبوليمير المحضّر، وقد يعود هذا إلى انتظام التركيب الجزيئي للسلاسل فضلاً عن وجود تراكيب بلورية. أمّا القيم السالبة للانتروبية ΔS لعملية التفكك فتشير إلى أن الكوبوليمير الناتج ذو ترتيب أكثر انتظاماً من المتفاعلات [Frost. AA. et al., (1961)] أي إنّ المركب الناتج صلب. وتوحى الإشارة الموجبة لـ ΔG أن الطاقة الحرة للناتج أعلى من طاقة المركبات البدائية، وأن كل خطوة من خطوات التفاعل هي غير تلقائية، ويزداد المقدار ΔG ازدياداً ملحوظاً من أجل مراحل التفكك المتلاحقة، ويعود هذا إلى زيادة قيم $T\Delta S$ ازدياداً ملحوظاً من خطوة إلى أخرى التي تهيمن على قيم ΔH [Maravalli. PB. et al., (1999), Kandil. SS. et al., (2004)] إذ إنّ التفاعل ماص للحرارة وهذا ما توضحه قيم (ΔH الموجبة) التي حصلنا عليها في الجدول السابق. كما يلاحظ أن البارمترات الترموديناميكية متقاربة للكوبوليمير المحضّر بتغيّر نسب مكوناته .

الخصائص البلورية:

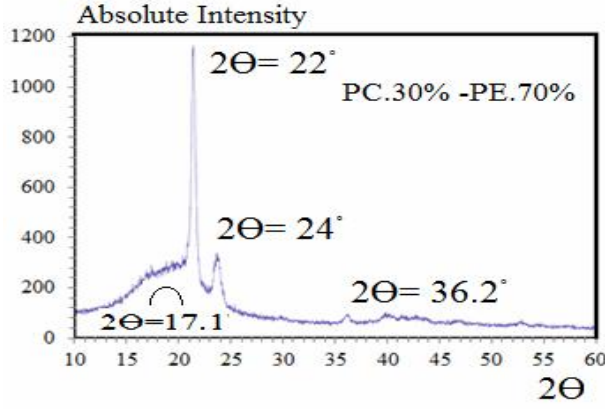
تحتوي البوليميرات على مناطق متبلورة وأخرى غير متبلورة، إذ إنّ أي تغيّر في المناطق المتبلورة يؤدي إلى تغيّر في الخصائص النهائية للبوليمير. تُرست الخصائص البلورية للكوبوليمير المحضّر باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية XRD، وتوضَّح الأشكال الآتية منحنيات انعراج الأشعة السينية للكوبوليمير المحضّر:



الشكل (12) منحنى الـXRD للكوبوليمر (بولي كربونات - بلاماء المالنك - بولي إيثيلين) (بولي كربونات 70% وبولي إيثيلين 30%)



الشكل (13) منحنى الـXRD للكوبوليمر (بولي كربونات - بلاماء المالنك - بولي إيثيلين) (بولي كربونات 50% وبولي إيثيلين 50%)



الشكل (14) منحنى الـXRD للكوبوليمر (بولي كربونات - بلاماء المائيك - بولي إيثيلين) (بولي كربونات 30% وبولي إيثيلين 70%)

يلاحظ من الأشكال السابقة وجود مناطق متبلورة (قمم حادة) عند ($\theta = 22, 24, 36.2^\circ$) ومناطق غير متبلورة (انحناء) عند ($\theta = 17.2^\circ$). أي إن الكوبوليمر المحضر يمتلك بنية بلورية.

الاستنتاجات

- يتضح من هذه الدراسة إمكانية تحضير كوبوليمرات جديدة (بولي كربونات - بولي إيثيلين - بلاماء المائيك) بنسب مختلفة من البولي كربونات، ذات خصائص مختلفة وصالحة لاستعمالات متعددة.
- يمكن، اعتماداً على نتائج هذه الدراسة، تحسين بعض خصائص الكوبوليمرات بتغيير نسب المكونات المشكلة لها.

REFERENCES

- Ali, ZI, Youssef. HA, said. HM, Saleh. HH, (2005). Thermal Stability of LDPE, iPP and their Blends *Therochimica Acta*,:70:438.
- Balart. R, Lopez. J, Garcia. D, Dolores. M, (2005). Alorisation des polymères styreniques issus des déchets d'équipements électroniques et électriques *European polymer journal*,:41:2150.
- Chaoqin. Li, Zhang. Yo, Zhang. Yi, (2003). *polymer testing*,:22:191.
- Cho. KS, Choi. JH, Kim. SY, Kwon. Y, *Kore Austr Rheo Jour* (2000);12:157.
- Dangtungee. R, Desai. S. S, Tantaganon. S, Supaphol. P, (2006). *polymer testing*, 25:88.
- Ebrahimi-Kahrizsangi1. R, 2, Abbasi2. M. H, (2008). Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 18:217-221.
- Elmanghor. F, Zhang. L, Fan Run, Li. H, (2004) *Polymer*;45:6719.
- Filippi. S, Minkova. L, Dintcheva. N, Narducci. P, Magagnini. P, (2005). *Polymer*; 46:8054.
- Fraisse. F, Verney. V, Commereuc. S, Obadal. M, (2005). *polymer Degradation and stability* :90:250.
- Frost. AA, Pearson. RG, (1961), *Kinetics and Mechanisms* Wiley New York.
- Gul Ryu.Jo,kim.H,Hokim. M, wook Lee. Ja, (2004), Morphology and mechanical properties of LDPE/PS blends prepared by ultrasound-assisted melt mixing, *Korea-Australia Rheology Journal* :3:147.
- Harrats.C,Fayt.R,Jerome.R, (2002). *polymer*,:213:863.
- Ibrahim. KM, Zaky. RR, Gomaa. EA, El-Hady. MN, (2011). Spectral, Magnetic, Thermal studies and Antimicrobial activity of (E)-3-(2-Benzylidenehydrazinyl)-3-OXO-N-(Thiazol-2-yl) Propanamide complexes, *RJPBCS*,V: 2 ,I: 3, P: 391.
- Jiang. C, Filippi. S, Magagnini. P, (2003). *Polymer*; 44:2411.
- Jin. DW, Shon. KH, Jeong. HM, Kim. BK, (1998). *J Appl Polym Sci*;69:533.
- Kandil. SS, El-Hefnawy. GB, Baker. EA, *Thermochim. Acta*, (2004). 414: 105-13.
- Kang.M. s, kim.C.k, Lee.J.W, (2006). *Korea-Australia Rheology Journal*,:1:1.
- Kim.Hy, Lee.Ho, wook Lee.J, (2007). *Korea-Australia Rheology Journal*,:1:1.
- Kwak. J, Lacroix-Desmazes. P, Robin. J. J, Boutevin. B, Torres. N, (2003). *polmer*,:44:5119.
- Maitra. S, Chakvabarty. N. J, Pramanik, (2008). Decomposition Kinetics of alkaline earth carbonates by integral approximation method, *ceramic*, V (54) P(268-272).
- Maravalli. PB, Goudar. TR, *Thermochima. Acta*, (1999), 325: 35-41.
- Qiang. R, Aiyng. L, Bibiao. J, Dongliang. Z, Jianhai. C, J, (2004), *Appl Polym Sci*;94:2425.
- Satore. L, Penco. M, Sciuca. SD, Mendichi. R, Landro. LD, D'Antone. S, J, (2006). *Appl Polym Sci*;100:4654.

- Scaffaro. R, Francesco. P, Mantia. La, Canfora. Lo, Polacco. G, Filippi. S, Magagnini. Pi, (2003), polymer,:44:6951.
- Shehap. A.M, (2008). Thermal and Spectroscopic studies of polyvinyl Alcohol / Carboxy Methyl celluloses Blends. Egypt. J. solids, vol (31) No(1) (75-91).
- Shujun. W, Jiugao. y, Jingln. y, (2005). Polymer Degradation and stability, 87:895.
- Strapasson. R, Amico. S. C, Pereira. M. F. R, sydenstricker. T. H. D, (2005). Polmer testing, 24:468.
- Taakeyama. T, Quinn. FX, (1994), Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science, Joh Wiley and Sons, Chichester.
- Tasdemir. M, J, (2004). Appl Polym Sci ;93:2521.
- Tonbul. Y, Yurdakoj. K, (2001). Thermogravimetric investigation of the Dehydration ,Turkish bentonite, Turk . J. Chem, V25,P33-339.
- Xanthos. M, (1988). polm .Eng.Sci,:28:1392.