

تحضير ودراسة بعض الخواص الفيزيائية لمتراكبات (بولي فينيل البيريليدون PVP / ملح كبريتات الزنك)

حنان جاسم (1) ، أ.د أحمد الفلاح (2)

المخلص :

جرى في هذا البحث تحضير ثلاثة متراكبات من (بولي فينيل البيريليدون PVP / ملح كبريتات الزنك) بنسب وزنية مختلفة (5%، 10%، 15% Wt) وذلك باستخدام طريقة الصب وتعتبر هذه الطريقة اساس في الحصول على متراكبات مستوية . ودرست حركية تفكك المتراكبات المحضرة بالتحليل الحراري الوزني TGA وذلك بالاستناد على معادلة Coats-Redfern وجرى تعيين التوابع الترموديناميكية (ΔS^* ، ΔH^* ، ΔG^*) وجرى تعيين طاقة التنشيط E_a ايضاً للمتراكبات المحضرة .

الكلمات المفتاحية : متراكبات ، بولي فينيل البيريليدون PVP ، طريقة الصب ،

التحليل الحراري الوزني TGA، ΔS^* ، ΔH^* ، ΔG^* ، طاقة التنشيط E_a .

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

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

Preparation and Study of Some Physical Properties of composites (polyvinyl Alpyrrolidone PVP/ zinc sulfate salt)

(²) Dr. Ahmad Falah ، ، (¹) Hanan Gassem

Abstract:

In this research, were prepared three planar composites of (polyvinylpyrrolidone /zinc sulfate salt) with different weight percentages (5%, 10%, 15%) using the casting method, This method is considered essential in obtaining planar composites, and the dissociation kinetics of the composites prepared by Thermogravimetric Analysis TGA has been studied, based on the Coats-Redfern equation, and the thermodynamic parameters (ΔS^* , ΔH^* , ΔG^*) were determined, and the activation energy (E_a) was determined for the prepared composites.

Keywords: Composites , polyvinylpyrrolidone PVP , casting method , Thermogravimetric Analysis TGA , (ΔS^* , ΔH^* , ΔG^*) , activation energy (E_a)

(¹) Master student in Department of Chemistry Damascus University

(²) Professor in Department of Chemistry Damascus University

1- المقدمة Introduction :

إن الكثير من التطبيقات التكنولوجية والصناعات الحديثة غير الاعتيادية تحتاج الى مواد لها مزيج من الخواص ، إذ أصبحت الحاجة الى مواد بدائل ذات استعمالات صناعية متعددة ويجب أن تمتاز هذه المواد البدائل بمواصفات وخواص نوعية عالية وذات تكلفة منخفضة من الناحية الاقتصادية ولذلك تم انتاج مواد تعرف بالمواد المتراكبة [1] .

وعلى الرغم من استعمال المواد المتراكبة منذ القديم لكنها أصبحت في الوقت الحاضر من المواد الضرورية جداً في الكثير من التطبيقات الصناعية الحديثة ، وأحدثت المواد المتراكبة قفزة نوعية دخلت في حيز الصناعة بشكل يضاهاي المواد الأخرى كالفلزات وسبائكها وذلك بسبب امتلاك المواد المتراكبة الخواص الميكانيكية والكهربائية والبصرية العالية التي تلائم العديد من الصناعات [2] .

وتعد المواد المتراكبة ذات الاساس البوليميري من المواد الحديثة التي لها دور اساسي في معظم التطبيقات الهندسية والتكنولوجية ، إذ أن استعمال هذه المواد يجب ان يصاحبه امتلاكها متانة جيدة واداءً تقنياً عالياً وذلك كي تقاوم الإجهادات الخارجية المؤثرة والظروف الخارجية المؤثرة بها كدرجة الحرارة والضغط والرطوبة وغيرها ، ولهذا السبب ازداد توجه العلماء والباحثين المختصين لتحضير مثل هذه المواد ودراستها والتعرف على خواصها تبعاً لخواص المواد الداخلة في تحضيرها وغيرها من العوامل المؤثرة الأخرى [3] .

البوليميرات Polymers :

تعرف بأنها مواد عضوية تتركب من جزيئات طويلة تتكون بالتكرار لنوع واحد أو أنواع من وحدات صغيرة تدعى المونومير (Monomer) الذي يمثل الوحدة الأساسية لبناء البوليمير ، وتمتاز البوليميرات بخصائص كثيرة منها [4, 5].

- 1- سهولة القولية ، اي انها لا تتطلب الى معالجة لاحقة .
- 2- ذات كثافة قليلة ومقاومة نوعية عالية ومقاومة عالية للتآكل جعلها مهمة جداً للتطبيقات التي لا تتطلب مقاومة ميكانيكية عالية جداً .
- 3- قليلة التوصيلية الحرارية ، ومعامل تمددها الحراري أقل بكثير من المعادن .
- 4- امتصاصها للرطوبة قليل وصفات كهربائية جيدة .
- 5- تمتاز بنبات اللون وذات شفافية لذا تستعمل كبديل للزجاج في بعض التطبيقات .

ولكن مع كل هذه الميزات إلا أن لها بعض المساوئ في استعمالاتها من أهمها أنها ذات معامل مرونة قليل ومتانة قليلة ، تعمل في درجات حرارة قليلة ، وأن الروابط التي تربط بين جزيئات البوليمير هي بشكل عام روابط تساهمية (Covalent Bonds)، فضلاً عن وجود قوى جزيئية داخلية تسمى بقوى فاندرفالس (Vander Waals Force) ، ويكون ارتباط جزيئات البوليمير مع بعضها البعض مكونة سلسلة [6,7].

(1-1) المواد المترابكة Composite Materials :

بالنظر لامتلاك المواد المترابكة بعض الخواص التي تتناسب مع العديد من التطبيقات الصناعية لهذا اصبحت ذات مكانة مرموقة بين المواد الهندسية المختلفة [8] ، وتعرف المواد المترابكة بأنها تلك الأنظمة الناتجة من اشتراك

مادتين أو أكثر، إذ تمثل كل مادة طوراً منفصلاً في النظام ، وذلك للحصول على مواد جديدة مختلفة في خواصها عن خواص المواد الأولية الداخلة في تحضير المادة المتراكبة بحيث تتجاوز الصفات غير مرغوب فيها لتصبح أكثر ملاءمة للتطبيقات الصناعية ويقصد بالصفات المرغوبة للمواد المتراكبة بأنها عبارة عن المكونات الأساسية للمادة المتراكبة التي تعتمد على كل من [9].

1- المادة الأساسية (Matrix Material).

2- مواد التدعيم (Reinforcement Materials).

3- السطح البيئي وقوى التلاصق (Interface and Bonding).

التحليل الحراري Thermal Analysis:

عُرف التحليل الحراري من قبل الاتحاد العالمي للتحليل الحراري والمسعري بأنه مجموعة من التقنيات التي تراقب خواص العينة بالنسبة للزمن أو درجة حرارة العينة والضغط المحيط بالعملية الخاضعة للتحكم المبرمج . أي أن درجة حرارة الفرن الذي تحوي العينة مبرمجة بينما درجة حرارة العينة في اغلب الحالات يمكن أن تختلف عن درجة الحرارة المبرمجة سابقاً . تخضع التفاعلات الماصة للحرارة والناشرة للحرارة أو التحولات الطورية في العينة لتغيرات درجات الحرارة بين العينة والفرن إلى أكثر من درجة [10] .

التحليل الحراري الوزني TGA:

يعتبر التقادم الزمني أو تخرب المواد والمنتجات الصناعية من أشد الأخطار التي تسبب تلف كلي أو جزئي للمواد [10] ، خاصة عند نقل أو تخزين تلك المنتجات [10,11] ، مع وجود ظروف بيئية مختلفة من رطوبة وحرارة [12] ، ينتج هذا التخرب من عدة عوامل كالتقادم نتيجة بعض وسائط التحفيز في بنية المواد الصناعية [12] ، أو بالجذور

الحرارة المحرصة ضوئياً أثناء تعرض المواد لأشعة الشمس [13] ، كما تلعب درجة الحرارة دوراً كبيراً في تحفيز التخرّب الذي يمكن أن يحصل في درجات حرارة متوسطة لا تتجاوز 60[14] c إن دراسة التفكك الحراري يعطي مؤشراً على الاستقرار الزمني للمواد الكيميائية [15]، وتدرس حركية التفكك لتعيين المعاملات الترموديناميكية والحركية لتفكك المواد [16] ، وتوجد العديد من الطرائق التي تستخدم فيها معادلات رياضية تطبق على بيانات التحلل الحراري الوزني TGA وعلى التحلل الحراري التفاضلي DTG لدراسة هذه الظاهرة [17] . وقد ظهرت في الآونة الأخيرة العديد من الدراسات الحركية حول تحلل المواد حرارياً ويتم تعيين الطاقة التنشيطية بعدة طرائق ظهرت فيها قيم مختلفة للطاقات التنشيطية [18] ، وقد اعتمدت كل الطرائق على معالجة البيانات بأحد النموذجين من أجل تحليل السلوك الحركي لتفكك المواد ، يدعى النموذج الأول بالطرائق التفاضلية والتي تستخدم البيانات المستخرجة من تفكك عينات المركب ذاته عند معدلات تسخين مختلفة [19]، والنموذج الثاني بالطرائق التكاملية حيث يدرس البيانات المستخرج من تحليل عينة واحدة عند معدل تسخين محدد [20] ،

سُمي TGA أي التحليل الحراري الوزني وتمت الموافقة عليه من قبل (ICTAC) و (IUPAC)

ويشمل عمل ال TGA التسجيل المستمر لتغير الوزن للزمن أو لدرجة الحرارة عند التسخين في الفرن تحت ظروف مضبوطة ويمكن أن تسخن العينة بسرعة ثابتة .

تعتمد تقنية التحليل الحراري الوزني على قياس كمية ومعدل التغير في الوزن للمواد المدروسة كتابع لدرجة الحرارة أو الزمن ضمن شروط محددة . حيث يمكن أن ينخفض وزن المادة التي يتم تحليلها بسبب التطاير أو التفكك أو يزيد بسبب امتصاص الغاز أو حصول تفاعل كيميائي .

هدف البحث:

تهدف الدراسة الحالية الى :

1- تحضير اغشية من بوليمير (PVP) المدعمة بملح كبريتات الزنك بطريقة الصب و بنسب وزنية مختلفة (5%,10%,15) Wt

2- دراسة بعض الخواص الفيزيائية وتعيين التوابع الترموديناميكية (ΔS^* ، ΔH^* ، ΔG^*) و تعيين طاقة التنشيط E_a لأغشية بوليمير (PVP) المدعمة بملح كبريتات الزنك .

2- مواد البحث وطرائقه :

2-1 -المواد والأدوات والأجهزة المستخدمة :

بولي فينيل البيريليدون PVP من شركة سيجما

كبريتات الزنك من شركة سجم

ميزان الكتروني ذو أربعة أرقام عشرية Sartorius BASic.

سخانة كهربائية ذات محرك مغناطيسي من نوع Nuova Stirpate

جهاز التحليل الوزني Thermo gravimetry Analyser (TGA) يحمل الرمز TG

50 من شركة (Mettler Toledo) ، صنع سويسرا .

2-2 القسم العملي :

2-2-1 تحضير المتراكبات بولي فينيل البيريليدون PVP / ملح كبريتات الزنك) بنسب وزنية مختلفة (5% ,10% ,15%) :

لتحضير أغشية البوليميرات المدعمة بالأملاح أتبعنا الخطوات الآتية :

1- يُحَل كل من البوليميرات والأملاح بالماء المقطر ومن ثم يتم خلط البوليميرات مع الأملاح بنسب وزنية مختلف باستخدام الخلاط المغناطيسي لخلط المواد مع بعضها لمدة (1h) بدرجة حرارة (80C) وذلك للحصول على محاليل متجانسة ومن ثم يكتف المحلول بالتبخير، والجدول التالي (1) يوضح النسب الوزنية لأغشية المتراكبات المحضرة .

2- تستخدم طريقة صب المحلول (Casting Method) لتحضير أغشية البوليميرات النقية والمدعمة بالأملاح، إذ تصب كل عينة في قالب زجاجي مستطيل الشكل ، وتبقى العينة لمدة 24h حتى تجف بدرجة حرارة الغرفة .

Weight ratio of additive(Wt%)	Polymer	Salts
5	25	6.25
10	25	12.5
15	25	18.75

الجدول (1) النسب الوزنية لأغشية المتراكبات المحضرة

3- النتائج والمناقشة :

(1-3) دراسة السلوك الحراري وتعيين المعاملات الترموديناميكية لعملية تفكك للمتراكبات :

قمنا بتعيين المعاملات الترموديناميكية لعملية تفكك المتراكبات المحضرة والمتمثلة في :

طاقة التنشيط (Ea^*) و تغير الانتروبية (ΔS^*) وتغير الانتالبية (ΔH^*) وتغير طاقة جيبس الحرة (ΔG^*) والتي عينت باستعمال طريقة Coats-Redfern ، [21] وقد دقت هذه الطريقة من قبل Johnson and Gallagher [21] ، كطريقة تكاملية بافتراض مراتب تفاعل مختلفة ومقارنة

الخطية في كل حالة لاختيار المرتبة الصحيحة باستعمال العلاقتين :

$$\text{من أجل } n \neq 1 \quad \text{Log} \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \text{Log} \left[\frac{ZR}{qEa} \left(1 - \frac{2RT}{Ea} \right) \right] - \frac{Ea}{2.303RT}$$

$$\text{من أجل } n = 1 \quad \text{Log} \left[\frac{-\text{Log}(1-\alpha)}{T^2} \right] = \text{Log} \left[\frac{ZR}{qEa} \left(1 - \frac{2RT}{Ea} \right) \right] - \frac{Ea}{2.303RT}$$

حيث أن α كسر فقد وزن العينة بالتسخين و T درجة الحرارة (K) و n رتبة التفاعل Z معامل التردد (أرينوس) و Ea (KJ) طاقة تنشيط التفاعل و R ثابت الغازات و q النسبة الحرارية والتي تساوي $q=0.0833$ والمنحني الناتج عن رسم الحد الاول في المعادلة [$\text{Log}[(1-(1-\alpha)^{1-n})/T^2(1-n)]$] مقابل $T/1$ يعطى الميل الذي منه تحسب طاقة التنشيط Ea و Z (معامل أرينوس) الذي يتم تعينه من التقاطع .

حيث اختبرت هذه المنحنيات بفرض مراتب تفاعل مختلفة (n) والمنحني الأفضل هو الذي تعطيه مرتبة التفاعل الأقرب الى الواقع. وحسبت الانتروبية من العلاقة [22]:

$$\Delta S^* = 2.303R [\text{Log}(zh/kT_s)]$$

حيث أن : k,h هما ثابت بلانك ويولتزمان على التوالي ، T_s درجة الحرارة العظمى من منحنى TGA، أما طاقة جيبس الحرة والانتالبية فتحسب باستخدام العلاقات:

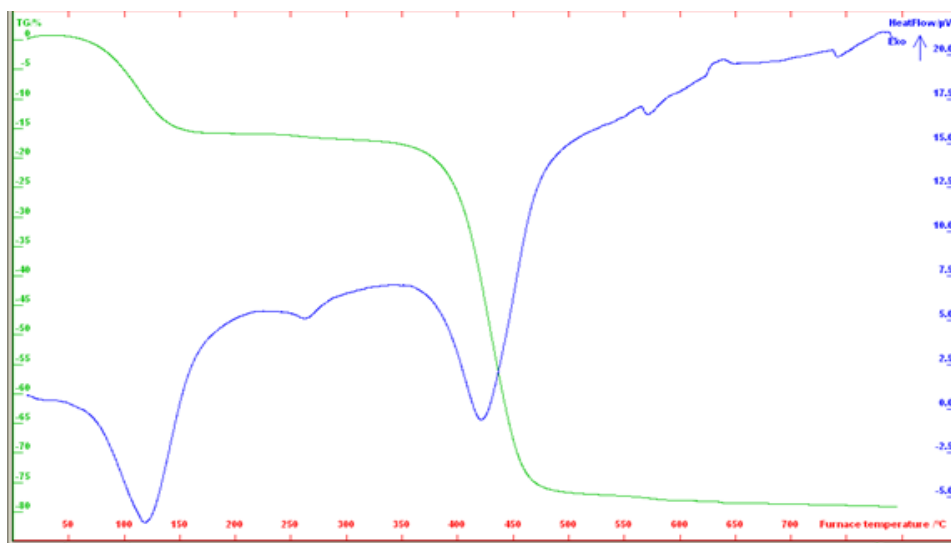
$$\Delta H^* = E_a - RT_s$$
$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$$

بحيث أُجري التفكك الحراري لجميع المتراكبات عن طريق مراقبة تغير وزن العينات المأخوذة للمتراكبات مع تغير درجة الحرارة بمعدل ارتفاع (10°C) بالدقيقة وبحضور N_2 ومنه حصلنا على الأشكال والجداول التالية والذي نلاحظ من خلاله أن المتراكبات تتفكك بشكل كامل عند درجة حرارة (600°C) حيث يتم حساب المعاملات الترموديناميكية (ΔG , ΔS , ΔH , E_a) وتحديد مرتبة التفاعل الموافقة لتفكك المتراكبات باستخدام خوارزمية حاسوبية خاصة [23] ، وبالاعتماد على علاقة Coats Redfern .

• 3-1-1- من أجل متراكبات كبريتات الزنك - PVP بنسبة 5% :

حصلنا على الشكل (1) والذي نلاحظ من خلاله أن المتراكبات يتفكك بشكل كامل عند درجة حرارة ((475°C) تميز بظهور قفرتين في المنحني تشير إلى أن تفكك المتراكبات كان وفق مرحلتين يتم حساب المعاملات الترموديناميكية (ΔS , ΔH , E_a)

(ΔG)، وتحديد مرتبة التفاعل الموافقة لتفكك المتراكب باستخدام خوارزمية حاسوبية خاصة [23] وبالاتتماد على علاقة Coats Redfern حيث أنه من أجل مرحلة التفكك الأولى كانت مرتبة التفاعل ($n=2$) والمعاملات الترموديناميكية موضحة بالجدول التالي وكانت مرتبة التفاعل ($n=1.8$) من أجل مرحلة التفكك الثانية كما هو وارد في الجداول التالي (2, 3) .



الشكل (1): مخطط التفكك الحراري TGA لـ متراكب (كبريتات الزنك - PVP)
بنسبة وزنية 5%

في الجداول (2, 3) يمكن ملاحظة القيم المرتفعة لطاقة التنشيط E_a والتي توحي بالاستقرارية الحرارية العالية للمتراكب المحضر بينما تشير القيم السالبة للانترودية ΔS لعملية التفكك إلى أن المتراكب الناتج ذو ترتيب أكثر انتظام من المتفاعلات، والإشارة الموجبة لـ ΔG توضح أن عملية تفكك المتراكب في المرحلتين غير تلقائية والقيم الموجبة لـ (ΔH) تشير إلى أن عملية التفكك ماصة للحرارة (endothermic).

*- من أجل مرحلة التفكك الأولى لمتراكب كبريتات الزنك بنسبة 5% :

T (°C)	m (mg)	α	1/T (K ⁻¹)	log (y)	R ²	0.943192	m	-1072.55214
111.74	0.9177	0.0823	0.002598145	-6.216853926	n	2	l	-3.404874962
116.85	0.9038	0.0962	0.002564103	-6.153917593	المتحولات		التتابع الترموديناميكية	
122.10	0.8904	0.1096	0.002530044	-6.102418748	الحد الأدنى	0	Ea(KJ)	20.53630813
127.37	0.8783	0.1217	0.002496754	-6.062508305	الحد الأعلى	2	Z	0.366849643
132.67	0.8681	0.1319	0.002464147	-6.033904593	q (°C/min)	5	ΔH	12.53624477
138.01	0.86	0.14	0.002432143	-6.015308221	T (°C)	689.09	ΔS	-2.63E+02
143.22	0.854	0.146	0.00240171	6.004981827-	الوزن الكلي	1	ΔG	265.5896844

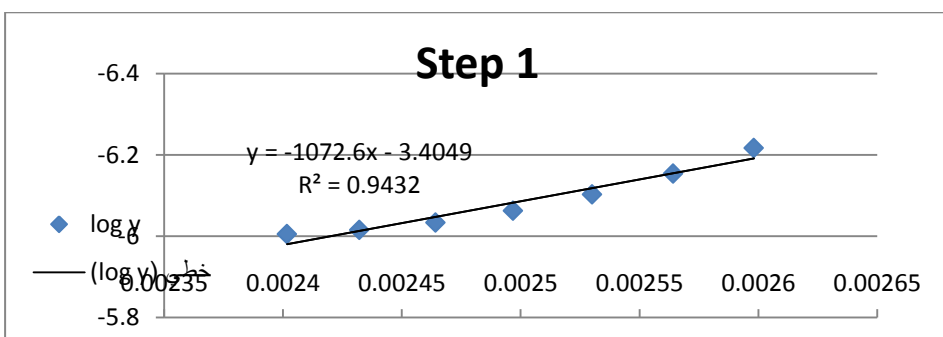
الجدول (2) : المعاملات الترموديناميكية ومرتبة تفاعل التفكك للمرحلة الأولى

*- من أجل مرحلة التفكك الثانية لمتراكب كبريتات الزنك بنسبة 5% :

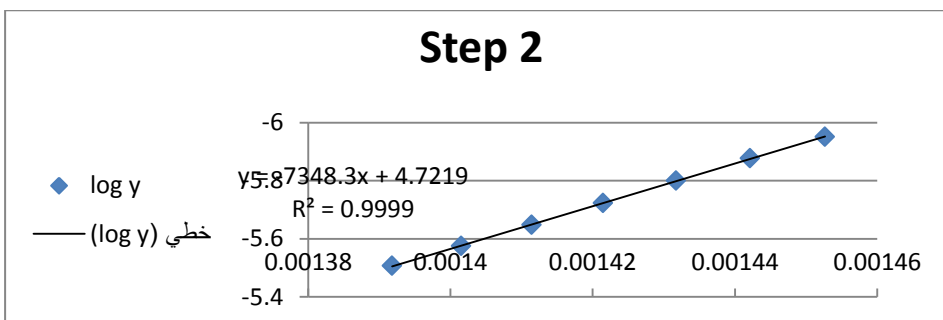
T (°C)	m (mg)	α	1/T (K ⁻¹)	log (y)	R ²	0.99989	m	-7348.283609
415.25	0.643	0.357	0.001452644	-5.950598202	n	1.8	l	4.721907497
420.29	0.5978	0.4022	0.001442086	-5.877135242	المتحولات		التتابع الترموديناميكية	
425.31	0.5485	0.4515	0.001431721	-5.800177281	الحد الأدنى	0	Ea(KJ)	140.6986297
430.36	0.4978	0.5022	0.001421444	-5.723130927	الحد الأعلى	2	Z	83875423.68
435.37	0.4479	0.5521	0.001411393	-5.647897642	q (°C/min)	5	ΔH	132.6985664
440.37	0.4002	0.5998	0.001401502	-5.575252469	T (°C)	689.09	ΔS	-1.03E+02
445.35	0.3564	0.6436	0.001391788	-5.506824364	الوزن الكلي	1	ΔG	231.7696151

الجدول (3) : المعاملات الترموديناميكية ومرتبة تفاعل التفكك للمرحلة الثانية

للتأكد من صحة النتائج السابقة تم رسم $[\text{Log}[(1-(1-\alpha)^{1-n})/T^2(1-n)]]$ مقابل مقلوب درجة الحرارة $1/T$ كما هو موضح بالشكل (3, 2) بحيث لاحظنا بوضوح الخطية المثلى لكل من الخطين البيانيين لمرحلتى التفكك الأولى والثانية للمركب عند مرتبة التفاعل المحسوبة من البرنامج وهذا يشير بوضوح لصحة البرنامج والنتائج المستنتجة منه هذا وقد تمكنا من حساب طاقة التنشيط من ميل هذه المستقيمات كما هو وارد في الجداول السابقة .



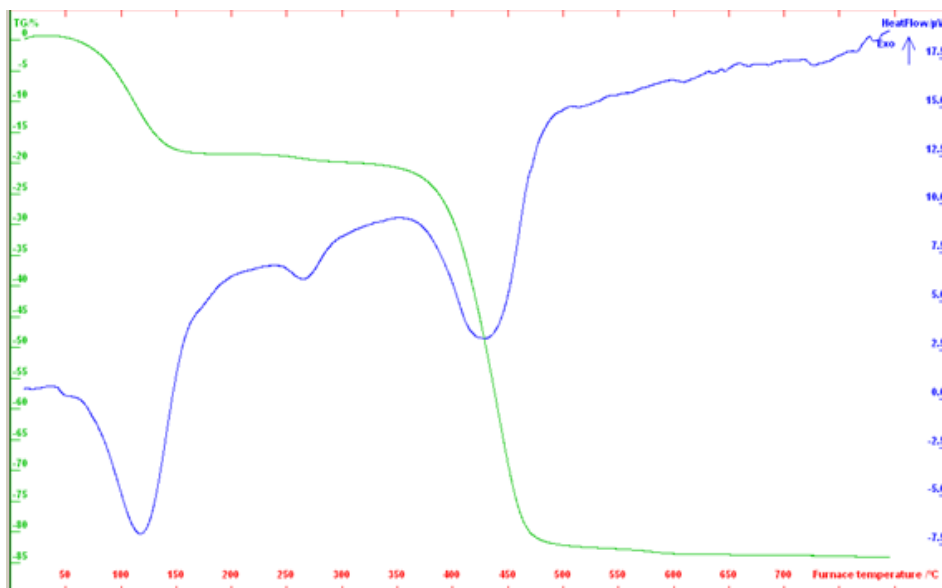
الشكل (2) : $\log(y)$ مقابل $1/T$ لمرحلة التفكك الأولى



الشكل (3) $\log(y)$ مقابل $1/T$ لمرحلة التفكك الثانية

• 3-1-2 - من أجل متراكب كبريتات الزنك - PVP بنسبة 10% :

حصلنا على الشكل (4) والذي نلاحظ من خلاله أن المتراكب يتفكك بشكل كامل عند درجة حرارة 480°C تميز بظهور قفرتين في المنحني تشير إلى أن تفكك المتراكب كان وفق مرحلتين يتم حساب المعاملات الترموديناميكية (E_a , ΔG , ΔS , ΔH) وتحديد مرتبة التفاعل الموافقة لتفكك المتراكب في المرحلة الأولى حيث كانت ($n=2$) وكانت في المرحلة الثانية ($n=0.5$) والمعاملات الترموديناميكية موضحة بالجداول (5, 4) .



الشكل (4): مخطط التفكك الحراري TGA للمترابك (كبريتات الزنك/PVP)

بنسبة وزنية 10%

- في الجداول (5, 4) التالي يمكن ملاحظة القيم المرتفعة لطاقة التنشيط E_a والتي توحي بالاستقرارية الحرارية العالية للمترابك المحضر بينما تشير القيم السالبة للانتروبية ΔS لعملية التفكك إلى أن المترابك الناتج ذو ترتيب أكثر انتظام من المتفاعلات، والإشارة الموجبة ل ΔG توضح أن عملية تفكك المترابك في المرحلتين غير تلقائية والقيم الموجبة ل (ΔH) تشير إلى أن عملية التفكك ماصة للحرارة (endothermic).

*- من أجل مرحلة التفكك الأولى لمترابك كبريتات الزنك بنسبة 10%:

T (°C)	m (mg)	α	1/T (K ⁻¹)	log (y)	R ²	0.944915	m	-1087.093591
110.39	0.9026	0.0974	0.00260729	-6.133452502	n	2	l	-3.273728783
115.58	0.8862	0.1138	0.00257248	-6.069591909	المتحولات		التوابع الترموديناميكية	
120.89	0.8703	0.1297	0.002537813	-6.016725464	الحد الأدنى	0	Ea(KJ)	20.81473536
126.23	0.8557	0.1443	0.002503881	-5.974751225	الحد الأعلى	2	Z	0.480242672
131.63	0.8435	0.1565	0.002470478	-5.944937608	q (°C/min)	5	ΔH	12.814672
137.03	0.8339	0.1661	0.002437954	-5.925625554	T (°C)	689.09	ΔS	-2.61E+02
142.32	0.8269	0.1731	0.002406913	-5.915169399	الوزن الكلي	1	ΔG	263.7133787

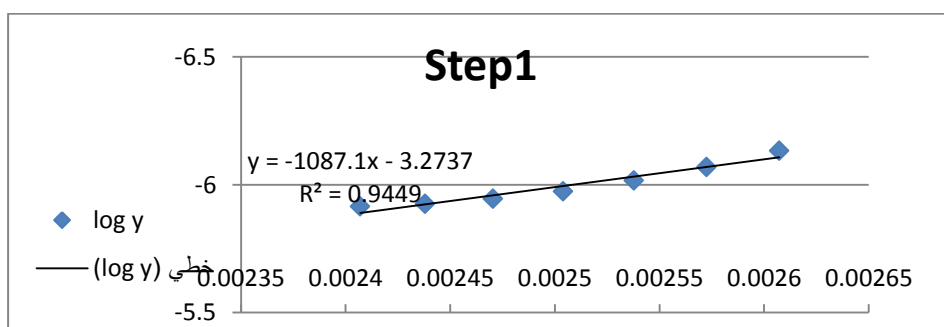
الجدول (4) : المعاملات الترموديناميكية ومرتبة تفاعل التفكك للمرحلة الأولى 10%

* - من أجل مرحلة التفكك الثانية لمتراكب كبريتات الزنك بنسبة 10% :

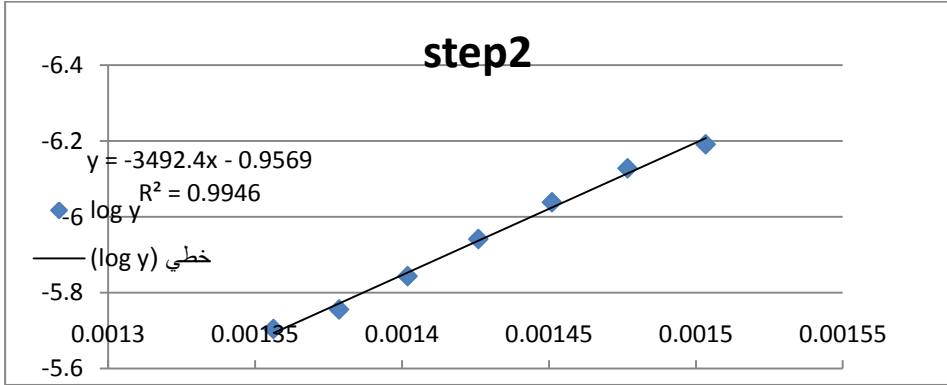
T (°C)	m (mg)	α	1/T (K ⁻¹)	log (y)	R ²	0.99462	m	-3492.403764
392.00	0.7359	0.2641	0.00150342	-6.190934983	n	0.5	l	-0.95690317
404.00	0.6882	0.3118	0.001476778	-6.127710474	المتحولات		التوابع الترموديناميكية	
416.02	0.6134	0.3866	0.001451021	-6.038472507	الحد الأدنى	0	Ea(KJ)	66.86955079
428.10	0.5173	0.4827	0.001426025	-5.941303302	الحد الأعلى	2	Z	97.29836776
440.16	0.4045	0.5955	0.001401915	-5.843376069	q (°C/min)	5	ΔH	58.86948743
452.21	0.2911	0.7089	0.001378626	-5.755845162	T (°C)	689.09	ΔS	-2.17E+02
464.16	0.2152	0.7848	0.001356282	-5.70399383	الوزن الكلي	1	ΔG	267.2778901

الجدول (5) : المعاملات الترموديناميكية ومرتبة تفاعل التفكك للمرحلة الثانية

- للتأكد من صحة النتائج السابقة تم رسم $[\text{Log}[(1-(1-\alpha)^{1-n})/T^2(1-n)]]$ مقابل مقلوب درجة الحرارة $1/T$ كما هو موضح بالشكل (5,6) بحيث لاحظنا بوضوح الخطية المثلى لكل من الخطين البيانيين لمرحلتى التفكك الأولى والثانية للمتراكب عند مرتبة التفاعل المحسوبة من البرنامج وهذا يشير بوضوح لصحة البرنامج والنتائج المستنتجة منه هذا وقد تمكنا من حساب طاقة التنشيط من ميل هذه المستقيمات كما هو وارد في الجداول السابقة.



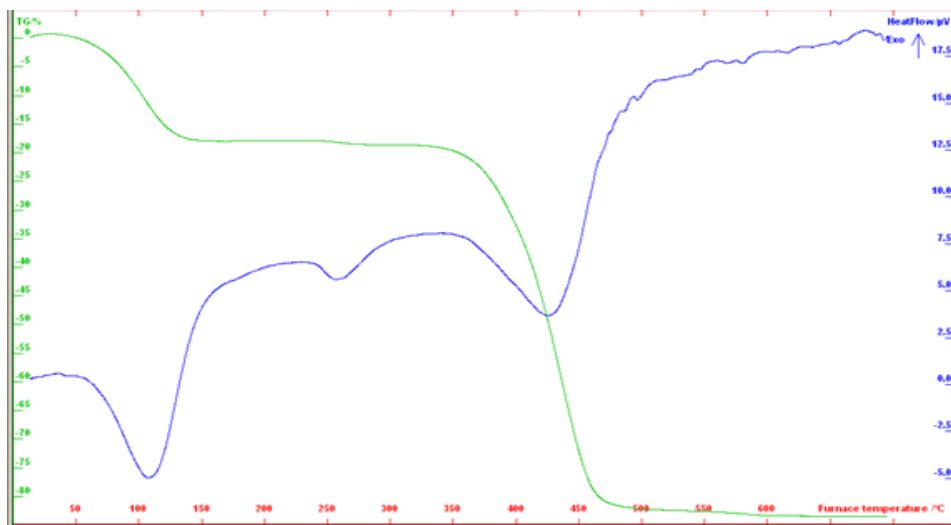
الشكل (5) $\log(y)$ مقابل $1/T$ لمرحلة التفكك الأولى



الشكل (6) $\log(y)$ مقابل $1/T$ لمرحلة التفكك الثانية

3-1-3 من أجل متراكب كبريتات الزنك - PVP بنسبة 15% :

حصلنا على الشكل (7) والذي نلاحظ من خلاله أن المتراكب يتفكك بشكل كامل عند درجة حرارة (480°C) تميز بظهور قفرتين في المنحني تشير إلى أن تفكك المتراكب كان وفق مرحلتين و يتم حساب المعاملات الترموديناميكية ($E_a, \Delta H, \Delta S, \Delta G$) وتحديد مرتبة التفاعل الموافقة لتفكك المتراكب بالاعتماد على علاقة Coats Redfern حيث أنه كانت مرتبة التفاعل لمرحلة التفكك الأولى ($n=2$) وكانت عند مرحلة التفكك الثانية ($n=0.5$) والمعاملات الترموديناميكية موضحة بالجدول (6,7) .



الشكل (7): مخطط التفكك الحراري TGA للمترابك (كبريتات الزنك/PVP) بنسبة وزنية 15%

- في الجدول (6,7) يمكن ملاحظة القيم المرتفعة لطاقة التنشيط E_a والتي توحي بالاستقرارية الحرارية العالية للمترابك المحضر بينما تشير القيم السالبة للاندروبية ΔS لعملية التفكك إلى أن المترابك الناتج ذو ترتيب أكثر انتظام من المتفاعلات، و الإشارة الموجبة ل ΔG توضح أن عملية تفكك المترابك في المرحلتين غير تلقائية والقيم الموجبة ل (ΔH) تشير إلى أن عملية التفكك ماصة للحرارة (endothermic).

*- من أجل مرحلة التفكك الأولى لمتراكب كبريتات الزنك بنسبة 15% :

T (°C)	m (mg)	α	1/T (K ⁻¹)	log (y)	R ²	0.944915	m	-1087.093591
110.39	0.9026	0.0974	0.00260729	-6.133452502	n	2	l	-3.273728783
115.58	0.8862	0.1138	0.00257248	-6.069591909	المتحولات		التوابع الترموديناميكية	
120.89	0.8703	0.1297	0.002537813	-6.016725464	الحد الأدنى	0	Ea(KJ)	20.81473536
126.23	0.8557	0.1443	0.002503881	-5.974751225	الحد الأعلى	2	Z	0.480242672
131.63	0.8435	0.1565	0.002470478	-5.944937608	q (°C/min)	5	ΔH	12.814672
137.03	0.8339	0.1661	0.002437954	-5.925625554	T (°C)	689.09	ΔS	-2.61E+02
142.32	0.8269	0.1731	0.002406913	-5.915169399	الوزن الكلي	1	ΔG	263.7133787

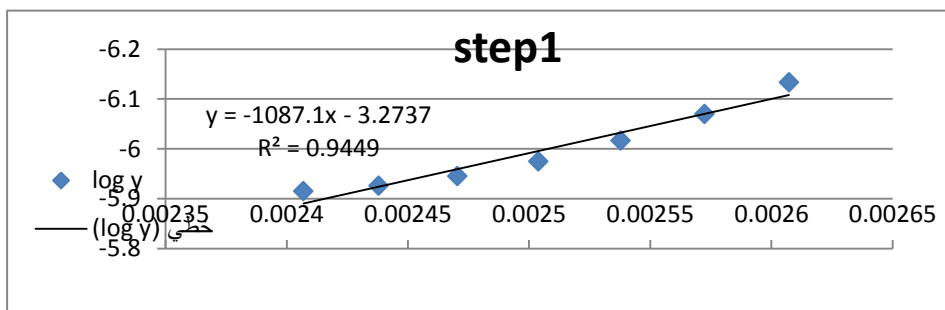
الجدول (6) : المعاملات الترموديناميكية ومرتبة تفاعل التفكك للمرحلة الأولى

*- من أجل مرحلة التفكك الثانية لمتراكب كبريتات الزنك بنسبة 15% :

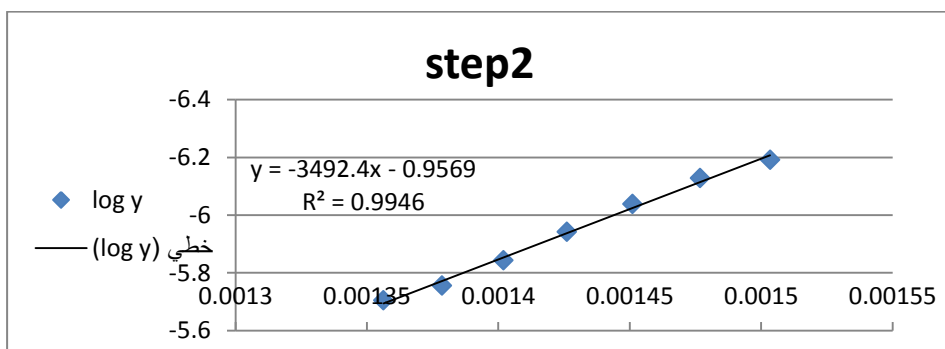
T (°C)	m (mg)	α	1/T (K ⁻¹)	log (y)	R ²	0.99462	m	-3492.403764
392.00	0.7359	0.2641	0.00150342	-6.190934983	n	0.5	l	-0.95690317
404.00	0.6882	0.3118	0.001476778	-6.127710474	المتحولات		التوابع الترموديناميكية	
416.02	0.6134	0.3866	0.001451021	-6.038472507	الحد الأدنى	0	Ea(KJ)	66.86955079
428.10	0.5173	0.4827	0.001426025	-5.941303302	الحد الأعلى	2	Z	97.29836776
440.16	0.4045	0.5955	0.001401915	-5.843376069	q (°C/min)	5	ΔH	58.86948743
452.21	0.2911	0.7089	0.001378626	-5.755845162	T (°C)	689.09	ΔS	-2.17E+02
464.16	0.2152	0.7848	0.001356282	-5.70399383	الوزن الكلي	1	ΔG	267.2778901

الجدول (7) : المعاملات الترموديناميكية ومرتبة تفاعل التفكك للمرحلة الثانية

- للتأكد من صحة النتائج السابقة تم رسم $[\text{Log}[(1-(1-\alpha)^{1-n})/T^2(1-n)]$ مقابل مقلوب درجة الحرارة $1/T$ كما هو موضح بالشكل (8، 9) بحيث لاحظنا بوضوح الخطية المثلى لكل من الخطين البيانيين لمرحلتي التفكك الأولى والثانية للمتراكب عند مرتبة التفاعل المحسوبة من البرنامج وهذا يشير بوضوح لصحة البرنامج والنتائج المستنتجة منه هذا وقد تمكنا من حساب طاقة التنشيط من ميل هذه المستقيمات كما هو وارد في الجداول السابقة.



الشكل (8) $\log(y)$ مقابل $1/T$ لمرحلة التفكك الأولى



الشكل (9) $\log(y)$ مقابل $1/T$ لمرحلة التفكك الثانية

مقارنة النتائج للنسب الوزنية الثلاثة :

تمت مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها لكل من المتراكبات المحضرة بالنسب الوزنية المختلفة من (بولي فينيل البيريليدون PVP / ملح كبريتات الزنك) وذلك بالنسبة لمرحلة التفكك الثانية لكل متراكب ، وتم الحصول على الجدول (8) الذي يوضح المقارنة بين المعاملات الترموديناميكية التي تم التوصل إليها .

(بولي فينيل البيريليدون PVP / ملح كبريتات الزنك)			
S2(%15)	S2(%10)	S2(%5)	المعاملات الترموديناميكية
689.09	689.09	689.09	T
6.69E+01	6.69E+01	1.41E+02	Ea
5.89E+01	5.89E+01	1.33E+02	ΔH
2.67E+02	2.67E+02	2.32E+02	ΔG
-2.17E+02	-2.17E+02	-1.03E+02	ΔS
9.73E+01	9.73E+01	8.39E+07	Z

الجدول (8) : مقارنة المعاملات الترموديناميكية لنسب الوزنية الثلاثة

لمرحلة التفكك الثانية للمتراكبات المحضرة

الاستنتاجات:

- تُم الحصول على درجة الحرارة التي يتفكك عندها المتراكب بالاعتماد على منحنى التحلل الحراري الوزني له وقمنا بالاستفادة من هذا المنحنى بتعيين المعاملات الترموديناميكية ومرتبة التفاعل لعملية التفكك باستخدام معادلة Coats-Redfern وباستعمال برنامج حاسوبي خاص.
- -توحي القيم المرتفعة لطاقة التنشيط توحي بالاستقرارية الحرارية العالية للمتراكبات المحضرة وهذا يعود إلى انتظام التركيب الجزيئي للمتراكبات المحضرة. وعملية تفكك المتراكب تحتاج لطاقة تنشيط مرتفعة وبالتالي تفاعلات تفكك المتراكبات غير تلقائية .
- -تشير القيم السالبة للانتروبية ΔS لعملية التفكك إلى أن المتراكبات المحضرة الناتجة ذات ترتيب أكثر انتظاما من النواتج عن التفاعل أي الجملة تصبح أقل انتظاما بعد عملية التفكك
- -تشير الإشارة الموجبة لـ ΔG أن الطاقة الحرة للناتج أعلى من المركبات البدائية، وإن كل خطوة من خطوات التفاعل هي غير تلقائية .

المراجع

- [1] K. J. Pascoe, "An Introduction to the Properties of Engineering Materials", Published by Van Nostr and Reinhold (U.K) CO. Ltd. 3rd Ed., (1978).
- [2] W. D. Callister and G. David, "Material Science and Engineering An Introduction", 9th Ed., John wiley and Sons Inc, (2014).
- [3] R. F. Gibson, "Principles of Composites Material Mechanics", Mc Graw Hill, Inc. , New York, (1994)
- [4] P. Ghosh, "Polymer Science and Technology of Plastics an Rubbers", Tata Mc Graw- Hill, New Delhi, (1990).
- [5] P. M. Jean, Z. Gérald and W. Kurz , "Introduction to Materials Science", Ch15 Polymer Structures, University of Tennessee, Dept. of Materials Science and Engineering, Elsevier, (2002).
- [6] G. A. Al.Adam and H. A. K. Al-kita'a, "Technology and Polymer Chemistry", University of Basra, College of Science, (1983).
- [7] P. A. Thernton and V. J. Colangelo, "Fundamentals of Engineering Materials", Prentice - Hall, Inc, (1985).
- [8] J. W. Weeton, M. P. Dean and L.T. Karyn, "Engineering's Guide to Composite Material", Published by American Society for Metals, U.S.A., (1987).
- [9] R. P. Sheldon, "Composite Polymeric Material", School of Materials Science Publishing, London, (1982).
- [10] M. Ravanbod, H. R. Pouretedal, M. K. Amini, R. Ebadpour; (2016), Kinetic study of the thermal descomposition of potassium using the non-isothermal TG/DSC technique. Cent Eur J Ener Mater, PP13-25.
- [11] H. H. Bui, K. Q. Tran, W. H. Chen; (2016), Pyrolysis of microalgae residues a kinetic study, Bioresoyr. Technol. Vol.199 ,PP 362-366.
- [12] A. Fernandez, G. Mazza, R. Ridriguez; (2018), Thermal decomposition under oxidative atmosphere of lignocellulosic wastes: Different kinetic methods application , Journal of Environmental Chemical Engineering. Vol6, 404-415.
- [13] C. Branca, D. B. Blasi; (2013), A unified mechanism of the combustion reactions of lig- nocellulosic fuels, Thermochem. Acta. No. 565.pp58-64

- [14] A. Bhavanam, R. C. Sastry; (2015), Kinetic study of solid waste pyrolysis using distributed activation energy model, *Bioresour. Technol.* Vol.178,pp126-131.
- [15] Q. V. Bach, W. H. Chen; (2017), A comprehensive study on pyrolysis Kinetics of microalgae iomass, *Energy Convers. Manag.* 131 109-116.
- [16] S. Wang, G. Dai, H. Yang, Z. Luo; (2017), Lignocellulosic Biomass Pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review, *prog. Energy Combust. Sci.* Vol.,62,pp33-86.
- [17] B. Boli, G. Gang Chen, H. Zhang, C. Sheng; (2014), Development of non-isothermal TGA-DSC for kinetics analysis of low temperature coal oxidation prior to ignition , *Fuel* Vol.118, 385-391.
- [18] R. E. Kahrizangi, M. H. Abbasi; (2008), Evaluation of reliability of Coats-Redfrn metod for kinetic analysis of non-isothermal TGA, *Trans. Non Ferrous Met. Soc. China*, Vol 18, pp 217-221.
- [19] A. C. R. Lim, B. F. L. Chin, Z. A. Jawad, K. Ling Hii; (2016), Kinetic analysis of rice husk pyrolysis using Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) metod , *Procedia Engineering*, Vol.147.1247-1251.
- [20] A. W. Coats, J. P. Redfern; (1964), Kinetic Parameters Form thermogravimetric data, *Nature* Vol. 201.pp68-69.
- [21] Johnson Jr, D. W., & Gallagher, P. K. (1972). Comparison of dynamic with isotherma techniques for the study of solid state decomposition kinetics. *The Journal of Physical Chemistry*, 76(10), 1474-1479.
- [22] Glasstone, S. (1974). *Textbook of Physical Chemistry*. Bomby,India,2nd edition,
- [23] Abdalsalam, T., Alghdir, J., Falah, A., & Gutuq, A. (2018). Naphthal Maleimide) and Preparation of Poly (N-1- Comparing the Activation Energy Values Calculated with Coats-Redfern Equation and Flynn-Wall Equation For the Second and Third Step. *Research Journal of Pharmacy and Disintegration Technology*, 11(12), 5431-5438.