

## دراسة مقارنة حركية تفاعل 4,4'ميتلن بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين) مع الحمض الديميري الدسم C<sub>36</sub> بوجود وسيط من حمض الفوسفور و ثنائي أكسيد المنغنيز

نديم المهنا<sup>(1)</sup> و حسن المحمد<sup>(2)</sup>

تاريخ الإيداع 2014/11/25

قبل للنشر في 2014/12/14

### الملخص

نفذت الدراسة الحركية على التفاعل بين 4,4' ميتلن بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين) والحمض الديميري الدسم C<sub>36</sub> في الحالة المنصهرة باستخدام وسيط من حمض الفوسفور وثنائي أكسيد المنغنيز، أنجز التفاعل عند درجة حرارة 150 °C، وجرى تعيين قرينة الحموضة للمنتج، وقد وجد أن تفاعل الأميدة كان من المرتبة الثانية حتى الوصول إلى حالة التوازن الكيميائي. كما وجد أن التفاعل أسرع باستعمال ثنائي أكسيد المنغنيز من وسيط حمض الفوسفور، وأن تفاعل الأميدة تلقائي إذ إن قيمة تغير الطاقة الحرة سالبة.

وتبع ذلك دراسة حركية التفكك الحراري باستخدام تقانة التحلل الحراري الكتلتي TGA، وهي تتبع حركية تفاعل من المرتبة الثانية. كما عيّنت الثوابت الترموديناميكية لتفاعل التفكك. أما درجات الانصهار والانتقال الزجاجي في حالة وجود وسيط فقد حددت باستخدام تقانة المسح الحراري التفاضلي DSC فوجد أنها كانت متقاربة.

وعيّنت درجة البلمرة وكل من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني خلال أزمنة مختلفة ولوحظ أن علاقة كل مما سبق بالزمن علاقة خطية حتى الوصول إلى حالة التوازن الكيميائي. كما أنّ البولي أميد المحضر يحوي مناطق متبلورة وأخرى غير متبلورة، وهذا ما وضحته أطياف الـ XRD.

الكلمات المفتاحية: الحمض الديميري الدسم، ثابت التوازن، الطاقة الحرة، الانتروبية، الانتالبية.

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

## Comparative study of kinetic reaction of 4,4'- Methylenebis (2-methylcyclohexylamine) with dimeric fatty acid C<sub>36</sub> by use of a catalyst of phosphoric acid and dioxide manganese

N. AL-Mohanna<sup>(1)</sup> and H. Al-Mohammad<sup>(2)</sup>

Received 25/11/2014

Accepted 14/12/2014

### ABSTRACT

Kinetic study was carried out on the reaction between 4,4'-Methylenebis (2-methylcyclohexylamine) and dimeric fatty acid C<sub>36</sub> in molten state by use a catalyst of phosphoric acid and dioxide manganese.

The reaction was performed at 150 °C, and followed by determining the acid value of the product. The polyamidation reaction was found to be of overall a second order until equilibrium state. Moreover, the reaction was faster in the presence of the dioxide manganese.

Polyamidation reaction was automatic where the value of free energy was negative.

The kinetics of thermal degradation was studied by use of thermogravimetric analysis (TGA), and was found to be of overall a second order, and was followed by determining the thermodynamic constants of the thermal degradation reaction. Melting points and transitional glass in the presence of the catalyst were determined by use of differential calorimetry scanning (DSC), and was found to be close.

The Degree of Polymerization, Number Average Molecular Weight and Weight Average Molecular Weight have been calculated during different times. We noticed that the relationship between Degree of Polymerization and Number Average Molecular Weight, Weight Average Molecular Weight with time is linear until equilibrium state.

The prepared polyamide involve crystallization and amorphous area. This was shown by XRD spectra.

**Key words:** Dimeric fatty acid, Constant of equilibrium, Free Energy, Entropy, Enthalpy

<sup>(1)</sup>Professor, <sup>(2)</sup> Member of Technical Staff, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria.

## المقدمة

تعدُّ ريزينات البولي أميد التي أساسها الحمض الليميري بولي أميدات دسمة إذ تكتسب خواصها الفيزيائية المميزة من الحموض الليميرية المستخدمة في إنتاجها، تصنف البولي أميدات الدسمة في صنفين، هما: بوليميرات فعالة كيميائياً، وبوليميرات خاملة كيميائياً. تحوي البولي أميدات الخاملة عدداً اقل من مجموعات الأمين الخطية والمتفرعة لتتفاعل مع راتجات الأيبوكسي مقارنة بالبولي أميدات الفعالة. تختلف البولي أميدات هذه في خواصها، وكذلك في استعمالاتها النهائية. البولي أميدات الخاملة معظمها مواد صلبة تستخدم في أحبار الطباعة والعوازل الحرارية (Brydson, J, A (1999). أما البولي أميدات الفعالة فهي ذات طبيعة سائلة تستخدم في صناعة اللواصق والأغطية السطحية [Fan, XD, et al., (1998) and Chen, X, et al., (2002)]. إن تحضير البولي أميدات التي أساسها الحمض الليميري التي تحتوي على متبادلات أحادية الوظيفة ودراسة سلوكها الذوباني يعود إلى أهميتها التجارية [US Patent 4 (1992)]. تناولت العديد من المراجع (Deng, Y, et al., (1999) [Brydson, J, A (1999) and Ebewele (1996)] طرائق تحضير البولي أميدات الدسمة.

درس السلوك الحراري والانتفاخ للبولي أميدات التي أساسها الصويا المحضرة بوجود الحمض الأميني L-Tyrosine (L- تيروسين) وغيابه فقد وجد أن درجة الانتقال الزجاجي ودرجة الانصهار والأثر الحراري ودرجة التبلور للبولي أميدات المشتركة قد تتناقص تناقصاً ملحوظاً بازدياد محتوى L- تيروسين [Fan, et al., (1999)]. كما حُضرت بولي أميدات دسمة بوجود سلسلة من حموض أمينية مثل حمض L- تيروسين والفينيل آلانين وحمض الغلوتاميك، ودرس تأثير المجموعات الوظيفية في الخواص الفيزيائية للبولي أميدات التي أساسها الصويا. كما وجد أن إدخال الحمض الأميني في الهيكل الأساسي للبولي أميد ينقص بشكل ملحوظ من قيم درجات الانتقال الزجاجي ودرجات الانصهار للبولي أميدات [Deng, et al., (1999)]. تظهر المقارنة بين البولي أميدات التقليدية والبولي أميدات التي أساسها الحمض الليميري نقصاناً في التبلور والالتصاق ونقاط تلين منخفضة نسبياً، وهي أكثر ذوباناً في الكحول وأكثر مرونة. فضلاً عن أنه لديها درجات انصهار منخفضة وأوزان جزيئية منخفضة وتوافق عال مع الريزينات الأخرى. لذلك فإن هذه البولي أميدات قد تجد تنوعاً واسعاً في أحبار الطباعة ومركبات الغلاف المقوى والأغطية السطحية، كما أنها تتحلل في المحاليل العضوية [Chen, X. (2002)].

حضر كل من [Matadi, R, et al., (2011) and Vaudemond, R, et al., (2010)]  
[Averous, L, et al., (2010)] كوبوليميرات متحللة حيويًا من السيللوز وبولي أميدات  
دسمة أساسها الحمض الليميري وسداسي ميثلن ثنائي أمين ودرست خواصها الميكانيكية  
والحرارية.

كما درس [Cavus, S. and Gurkaynak, M. A (2006)] تأثير تفاعلات أحادية  
الوظيفة مثل حمض الخل وحمض الزيت وبروبيل أمين في الخواص الفيزيائية للبولى  
أميدات الدسمة التي أساسها الحمض الليميري، مثل درجة الانتقال الزجاجي والأثر  
الحراري ودرجة الانصهار ودرجة البلمرة ومعدل الوزن الجزيئي العددي. وهناك أعمال  
[Guidici, R (1999)] درست حركية هذه التفاعلات مثل تفاعل تحضير النايلون  
6 والنايلون 6,6 وتفاعل الأثيلين ثنائي أمين مع الحموض الليميرية في الحالة المنصهرة  
عند درجات حرارة 124-190°C. [Kale, V, et al., (1988)]، وهناك دراسة  
[Vedanayagam, H.S, et al., (1992)] لحركية تفاعل الأثيلين ثنائي أمين مع  
الحموض الليميرية في المحلول باستخدام الكحول البنزيلي كوسط للتفاعل عند درجات  
حرارة 160-190°C، ثم أجريت دراسة أخرى لحركية التفاعل السابق  
[Heidarian, J, et al., (2003)] باستخدام برنامج حاسوبي، وقد درست  
[Heidarian, J, et al., (2004)] حركية تفاعل الأثيلين ثنائي أمين مع الحموض  
الليميرية في الحالة المنصهرة باستخدام وسيط من حمض الفسفور ضمن مجال حراري  
132-202 °C باستخدام برنامج حاسوبي. وثمة دراسة [Heidarian, J, et al., (2005)]  
لحركية تفاعل الأثيلين ثنائي أمين مع الحموض الليميرية في الحالة المنصهرة ضمن  
مجال حراري 162-202°C فوق درجة تحول 90%. لم نجد في الدراسات السابقة دراسة  
لحركية تفاعل 4,4 ميثلن بيس (2- ميثيل سيكلوهكسيل أمين) مع الحمض الليميري الدسم  
C36 باستخدام وسيط من حمض الفوسفور وثنائي أكسيد المنغنيز وتحديد ثوابت التوازن  
والثوابت الترموديناميكية لتفاعل الأميدة، وكذلك دراسة حركية تفاعل التفكك، وتحديد  
درجة الانصهار والانتقال الزجاجي. وتحديد الخواص البلورية.

### الهدف من البحث

هدف البحث إلى دراسة حركية تفاعل 4,4 ميثلن بيس (2- ميثيل سيكلوهكسيل أمين)  
مع الحمض الليميري الدسم C36 بوجود وسيط من حمض الفوسفور وثنائي أكسيد  
المنغنيز وتحديد ثابت التوازن والثوابت الترموديناميكية للتفاعل، ومن ثم درست حركية  
التفكك الحراري للبولى أميد الناتج وحددت الثوابت الترموديناميكية للتفكك. وحددت قيم  
درجات الانصهار وانتالبية الانصهار. ودرست الخواص البلورية.

## مواد البحث وطرائقه

- 1- الحمض الليميري  $C_{36}$  المستخدم ذو نقاوة فوق 97% (حمض الليميري مهدرج (سائل) كثافته 0.95 g/ml مستورد من شركة Sigma - Aldrich ألمانيا).
- 2- 4,4 ميتان بييس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين) عبارة عن سائل عديم اللون كثافته 0.94 g/ml نقاوته فوق 98% مستورد من شركة Sigma - Aldrich ألمانيا).
- 3- حمض الفوسفور.
- 4- ثنائي أكسيد المنغنيز.

## المشعرات والمحاليل القياسية

- 1- محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (0.1N) KOH
- 2- مشعر الفينول فتالين

## الأجهزة المستخدمة

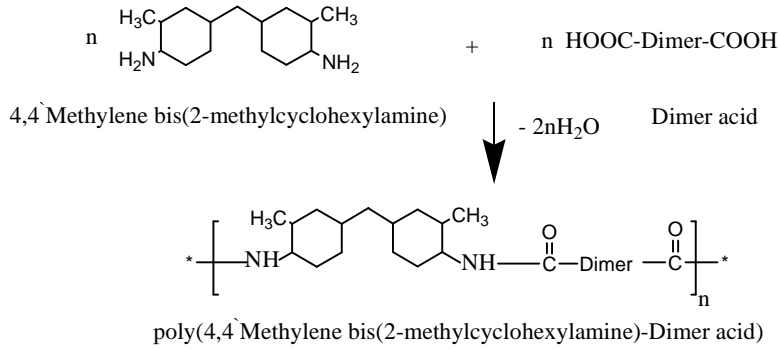
- 1- مفاعل زجاجي لتحضير البولي أميد.
  - 2- جهاز التحلل الحراري الكتلتي TGA نموذج TGAI-LI-R2.
  - 3- جهاز المسح الحراري التفاضلي DSC نموذج DSC131.
- طريقة تحضير بولي الحمض الليميري  $C_{36}$  مع 4,4 ميتان بييس**

### (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين)

نضع 0.03 مولاً (17.1 غراماً) من الحمض الليميري في ورق التفاعل الموضوع ضمن حمام زيتي من زيت السيليكون، ونثبت درجة الحرارة عند الدرجة  $150^{\circ}\text{C}$ . وسرعة تدوير 600 دورة بالدقيقة. في جو خامل من الأزوت، وعند ثبات درجة الحرارة عند الدرجة المطلوبة نضيف 0.03 مولاً من 4,4 ميتان بييس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين) فوق الحمض الليميري ثم نضيف الوسيط المستخدم، وبعده 5 دقائق من بدء التفاعل نسحب عينة من المزيج المتفاعل المصهور مثلاً 0.23 غراماً ونحلها بـ 10 مل من مزيج النتراهدروفوران والميتانول (50-50 V/V) وبعد الانحلال التام نضيف قطرتين من مشعر الفينول فتالين ونعاير بهيدروكسيد البوتاسيوم 0.1 نظامي حتى ظهور اللون الزهري. ثم نسجل الحجم المستهلك لمعايرة العينة ونحسب العدد الحمضي من العلاقة (1). وتستمر المعايرة عند أزمنة مختلفة حتى نصل إلى حالة التوازن، وبعد ذلك يسحب البولي أميد المتشكل باستخدام سبيتول معدني ويحفظ للاختبارات الأخرى. ونرسم

منحنيات تغيرات العدد الحمضي بدلالة الزمن، ومقلوب العدد الحمضي بدلالة الزمن. ومنها نستنتج مرتبة التفاعل.

اصطنعَ البولي أميد من الحمض الليميري C<sub>36</sub> مع 4,4-ميتلن بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين) وفق المعادلة:



### العلاقات المستخدمة

#### 1- العدد الحمضي

يعرف العدد الحمضي بأنه كمية KOH مقدره بالمليغرام اللازمة لتعديل الوظائف الكربوكسيلية لواحد غرام من المادة المختبرة [Braun, D, et al., (2001)] ويحسب من العلاقة:

$$A_v = \frac{(V_2 - V_1)56.1N}{W} \quad (1')$$

N: تركيز محلول KOH مقدرًا بالـ (mol.L<sup>-1</sup>).

V<sub>2</sub>: حجم محلول KOH اللازم لمعايرة العينة مقدرًا بالـ (ml).

V<sub>1</sub>: حجم محلول KOH اللازم لمعايرة الشاهد مقدرًا بالـ (ml).

W: وزن العينة المأخوذ مقدرًا بالـ (g).

#### 2- ثابت التوازن

يعطى ثابت التوازن في حالة تفاعلات البلمرة [Odiان. K. 2004] بالعلاقة الآتية:

$$X_n - 1 = K_{eq} \frac{1}{2} \quad (2)$$

X<sub>n</sub>: درجة البلمرة.

### 3- تغيير الطاقة الحرة:

يحسب تغيير الطاقة الحرة  $\Delta G^0$  بعد معرفة قيمة ثابت التوازن من العلاقة الآتية:

$$\Delta G^0 = -R.T \ln K_{eq} \quad (3)$$

### 4- تعيين درجة التحول

عُيِّنَت درجة التحول كنسبة [Ebewele (1996)] وفق العلاقة الآتية:

$$P = \frac{A_{v_0} - A_v}{A_{v_0}} \times 100 \quad (4)$$

إذ إن:

P : نسبة التحول

$A_{v_0}$ : العدد الحمضي في اللحظة  $t_0$  (قبل إجراء التفاعل).

$A_v$ : العدد الحمضي في اللحظة t.

### 5- تعيين معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني:

عُيِّنَ معدل الوزن الجزيئي العددي [Ebewele (1996)]  $M_n$  وفق العلاقة الآتية:

$$M_n = X_n M_0 = \frac{M_0}{(1-p)} \quad (5)$$

$$X_n = \frac{M_0}{(1-p)}$$

P: درجة التحول كنسبة من الواحد.

$M_0$ : الوزن الجزيئي للمونومر.

في حين يعين معدل الوزن الجزيئي الوزني [Ebewele (1996)]  $M_w$  وفق العلاقة الآتية:

$$M_w = M_0 X_w \quad (6)$$

$$X_w = \frac{1+P}{1-P}$$

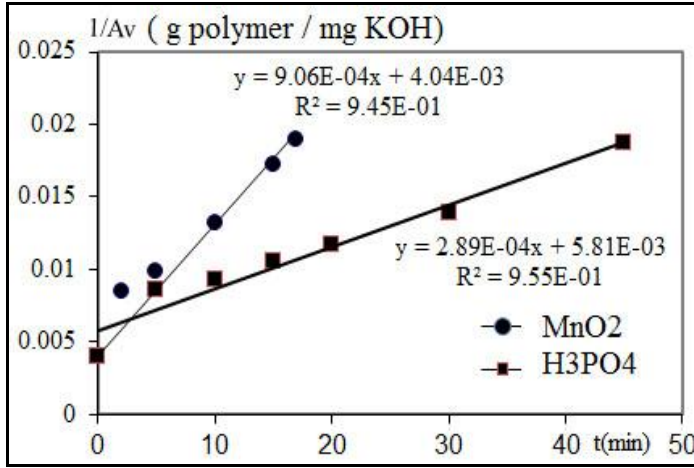
## 6- تعيين درجة البلمرة

عُيِّنَتْ وحُسِبَتْ درجة البلمرة [Ebewele (1996)] وفق العلاقة الآتية:

$$X_n = \frac{M_n}{M_0} \quad (7)$$

### المناقشة

جرى تفاعل الأמידة في الحالة المنصهرة عند الدرجة 150°C متبوعاً بتحديد قيم العدد الحمضي (Av) للمنتج عند كل درجة حرارة، وجرت مراقبة سير التفاعل عن طريق انخفاض قيم العدد الحمضي [Subbarao, et al., (1992)][Hassan, et al., (2013)] [Ghasem, et al., (2003)]، استندت الطريقة المستخدمة في التحليل من أجل دراسة حركية التفاعل إلى الحقائق المتوافرة من المراجع [Ghasem, et al., (2003), Kale, et al., (1992), Subbarao, et al., (1988)] على حركية تفاعلات الأמידة الأخرى؛ وذلك بملاحظة الاتجاه غير الخطي لانخفاض قيم العدد الحمضي مع الزمن، إذ قمنا برسم العلاقة بين مقلوب قيم العدد الحمضي مع الزمن (الشكل 1):



الشكل (1) تحولات مقلوب قيم العدد الحمض بدلالة زمن التفاعل عند الدرجة 150°C.

نلاحظ من الشكل السابق أن العلاقة بين مقلوب العدد الحمضي مع الزمن هي علاقة خطية، ومن ثم فإن مرتبة التفاعل الكلية هي من المرتبة الثانية التي هي مرتبة أولى بالنسبة إلى كل من تركيز مجموعات الأمين ومجموعات الكربوكسيل، إذ إن تراكيز



الحمض والأمين التي أخذت في بداية التفاعل كانت متساوية، كما أن التفاعل كان متجانساً، وتبين المعادلة الآتية حركية التفاعل من المرتبة الثانية:

$$\frac{1}{A_V} - \frac{1}{A_{V_0}} = kt \quad (8)$$

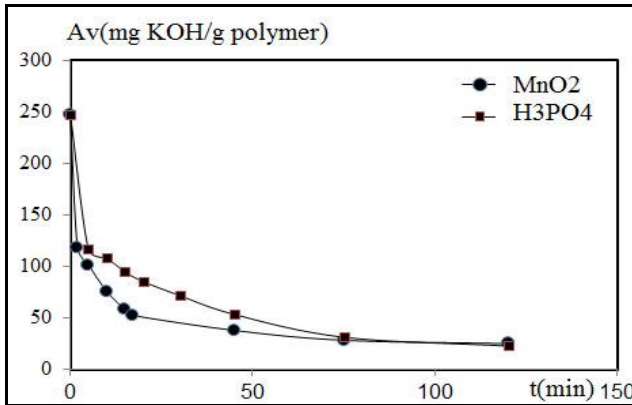
حسبت ثوابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية من ميلي المستقيمين في الشكلين (1) و(2)، وقد أدرجت في الجدول (1).

الجدول (1) ثوابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية عند درجة الحرارة المدروسة

الوسيط	ثابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية عند الدرجة 150°C (mg KOH/g polymer) <sup>-1</sup> (min) <sup>-1</sup>
MnO <sub>2</sub>	6.09 × 10 <sup>-4</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.89 × 10 <sup>-4</sup>

نلاحظ من الجدول السابق أن قيمة ثابت السرعة للتفاعل تزداد بوجود وسيط من ثنائي أكسيد المنغنيز أكثر من حمض الفوسفور كوسيط، إذ إنه يخفض من طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل، ومن ثم يكون التفاعل أسرع بوجود ثنائي أكسيد المنغنيز؛ وذلك قد يعود إلى السطح النوعي الكبير لثنائي أكسيد المنغنيز الذي يجري عنده التفاعل.

رسمت العلاقة بين العدد الحمضي مع الزمن كما في الشكل (2) إذ لوحظ أن العدد الحمضي يتناقص مع الزمن، وهذا من ميزات تفاعلات المرتبة الثانية.



الشكل (2) تحولات قيم العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل عند الدرجة 150°C.

نلاحظ من الشكل السابق انخفاضاً سريعاً في قيم العدد الحمضي بمرور الزمن حتى الوصول إلى مرحلة ثبات قيم العدد الحمضي مع الزمن، وهي مرحلة التوازن الكيميائي، أي تكون تراكيز المواد المتفاعلة والنواتج ثابتة مع الزمن، قمنا بحساب ثابت التوازن عند درجة الحرارة المدروسة من العلاقة (2) إذ كانت قيمة  $X_n=9.89$  عند درجتي الحرارة المدروسة، وبعدها حسب تغير الطاقة الحرة القياسية ( $\Delta G^\circ$ ) من العلاقة (3).

الجدول (2) قيم كل من ثوابت التوازن و تغير الطاقة الحرة القياسية

$\Delta G^\circ$ Kj/mol	$K_{eq}$	T (K)	بولي أميد الحمض الليميري مع 4,4ميتلن بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين)
-15.37	79	423	

نلاحظ من الجدول السابق أن تغير الطاقة الحرة سالبة، أي أن التفاعل تلقائي،

#### دراسة حركية التفكك

تدرس حركية التفكك للبولي أميد المحضر باستخدام تقانة التحليل الحراري الكتلي TGA، إذ تستخدم معادلة Coats-Redfern [S. Maitra (2008), Y. Tonbul (2001), Coats-Redfern (2008)], [R. Ebrahimi-Kahrizangi (2008)] [A.M. Shehap (2008)] وذلك في الحالتين الآتيتين:

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

$$\text{Log} \left[ \frac{1-(1-a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \text{Log} \frac{ZR}{qE_a} \left[ 1 - \frac{2RT}{E_a} \right] - \frac{E_a}{2.303RT} \quad (9)$$

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

$$\text{Log} \left[ \frac{-\text{Log} (1-a)}{T^2} \right] = \text{Log} \frac{ZR}{qE_a} \left[ 1 - \frac{2RT}{E_a} \right] - \frac{E_a}{2.303 RT} \quad (10)$$

إذ إن  $\alpha$  كسر خسارة الوزن، (T) درجة الحرارة ( $K^0$ )، (n) مرتبة التفاعل، (z) ثابت ارينوس، (Ea) طاقة التنشيط، (R) ثابت الغازات العام، (q) معدل سرعة التسخين (heating rate) والمنحنى الناتج عن رسم  $\log \left[ \frac{1-(1-a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$  بدلالة  $1/T$  يعطي الميل الذي منه تحسب طاقة التنشيط أما ثابت ارينوس Z فيُعيّن من القاطع لمحور العينات وتختبر هذه المنحنيات بفرض مراتب تفاعل مختلفة (n) والمنحنى الأفضل يتم الحصول عليه من أفضل مرتبة تفاعل، بعد

معرفة ميل المستقيم الممثل لتحويلات  $\log \left[ \frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$  بدلالة مقلوب درجات الحرارة تُحسب طاقة التنشيط (Ea) من العلاقة:  $Ea = 2.303 mRT$ . ويُحسب ثابت أرينوس من القاطع، ويُحسب تغير الانتروبية ( $\Delta S$ ) باستخدام العلاقة:

$$\Delta S^* = R \left[ \ln \left[ \frac{Zh}{kT_s} \right] \right] \quad (11)$$

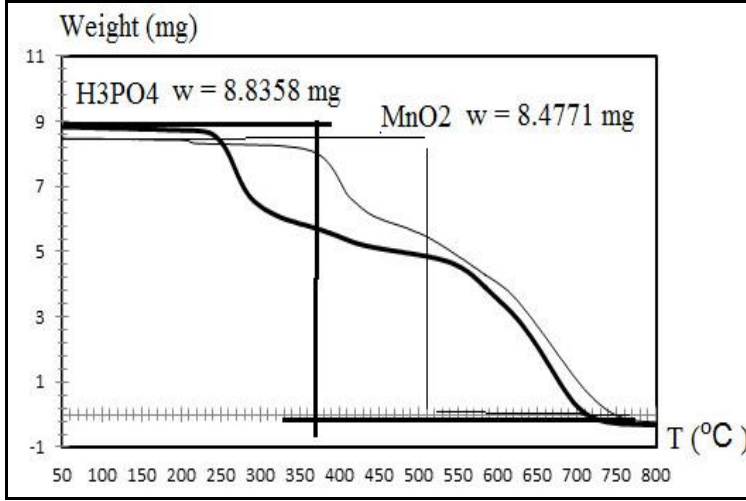
إذ إن  $h$  و  $k$  هما ثابتا بلانك وبولتزمان على التوالي  $T_s$  درجة حرارة الذروة من منحني TGA .

أما تغير طاقة جيبس الحرة ( $\Delta G^\circ$ ) وتغير الانتالبية ( $\Delta H^\circ$ ) فتحسب باستخدام العلاقات الآتية [Ibrahim. KM. *et al.*, (2011)]:

$$\Delta H^* = E_a - RT_s \quad (12)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T_s \Delta S^* \quad (13)$$

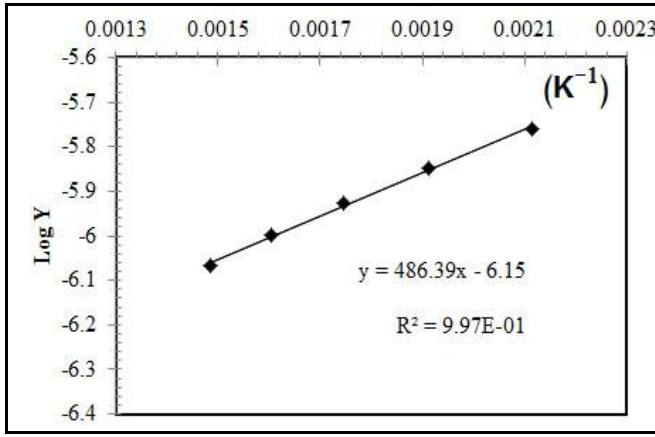
توزن في هذه التقانة كمية صغيرة جداً من البوليمر في بوتقة صغيرة من الألمنيوم خاص بالجهاز وتوضع في الفرن الخاص بجهاز التحلل الحراري، ويبرمج الجهاز حرارياً بحيث تساوي سرعة التسخين (10 °C/min) ويُسجل التغير المستمر للكتلة بالنسبة إلى درجة الحرارة تحت ضغوط مضبوطة بوجود غاز الأزوت. إذ تزداد درجة الحرارة بشكل خطي مبرمج، فنحصل على منحني الـ TGA الذي يوضح الخسارة في الوزن نتيجة حدوث تفكك للعينة مع درجة الحرارة. فالشكل (3) يوضح منحني الـ TGA لبولي أميد الحمض الديميري مع 4,4 ميتلن بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين) بوجود وسيط من حمض الفوسفور وثنائي أكسيد المنغنيز:



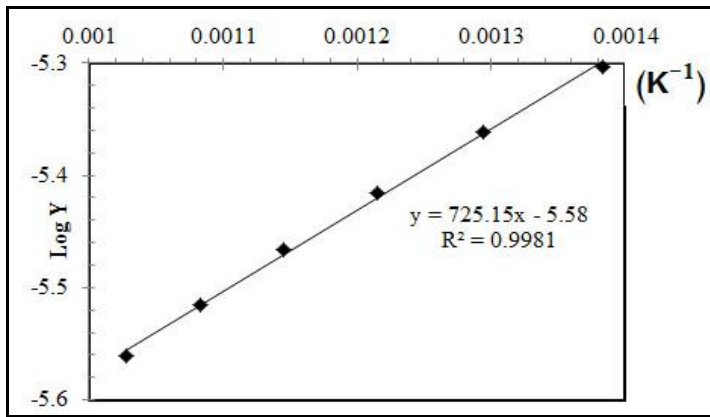
الشكل (3) منحنى الـTGA لبولي أميد الحمض الليميري مع 4,4' ميتلن بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين).

نلاحظ أن البولي أميد المحضر بوجود وسيط من ثنائي أكسيد المنغنيز يتمتع باستقراره حرارية أكثر من البولي أميد المحضر بوجود وسيط من حمض الفوسفور، وهذا قد يعود إلى ازدياد الوزن الجزيئي في حالة ثنائي أكسيد المنغنيز، إذ يزداد الثبات الحراري للبوليمرات بازدياد الأوزان الجزيئية.

ندرس حركية التفكك باستخدام معادلة Coats-Redfern العلاقة (11)، وذلك بفرض أن التفاعل من المرتبة الثانية أي  $n=2$ ، من الشكل السابق قمنا بتحديد  $\alpha$  وحُسبت قيم  $\log\left[\frac{1-(1-a)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right]$  المقابلة لمقلوب درجات الحرارة  $1/T$  لمرحلتي التفكك الأولى والثانية. وبعد الحساب رُسمت العلاقة بين  $\log\left[\frac{1-(1-a)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right]$  ومقلوب درجة الحرارة  $1/T$  فتوصلنا في حالة استخدام ثنائي أكسيد المنغنيز إلى الشكلين الآتيين:

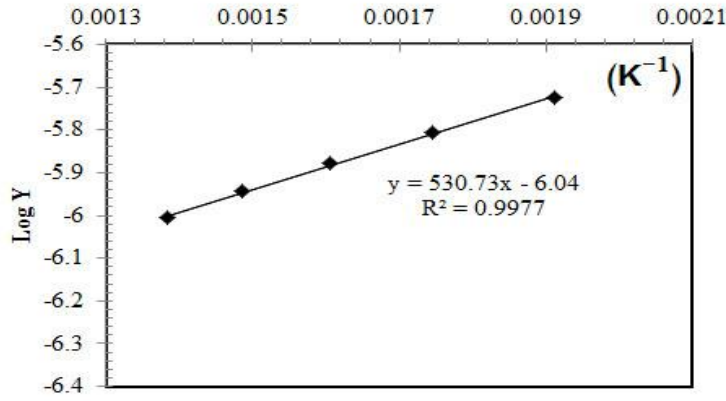


الشكل (4) تحولات  $\log \left[ \frac{1-(1-a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$  بدلالة مقلوب درجات الحرارة  $1/T$  لمرحلة التفكك الأولى

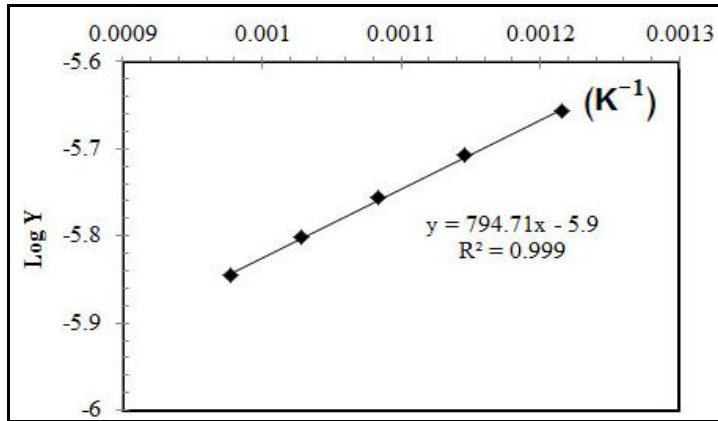


الشكل (5) تحولات  $\log \left[ \frac{1-(1-a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$  بدلالة مقلوب درجات الحرارة  $1/T$  لمرحلة التفكك الثانية

نلاحظ من الشكلين السابقين أن  $(R^2=0.997)$  من أجل تفكك المرحلة الأولى و  $(R^2=0.9981)$  من أجل تفكك المرحلة الثانية، أي في كلتا الحالتين فإن حركية التفكك تتبع مرتبة ثانية. وفي حالة استخدام حمض الفوسفور توصلنا إلى الشكلين الآتيتين:



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



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

نلاحظ من الشكلين السابقين أن  $(R^2=0.9977)$  من أجل تفكك المرحلة الأولى و  $(R^2=0.999)$  من أجل تفكك المرحلة الثانية، أي في كلتا الحالتين فإن حركية التفكك تتبع مرتبة ثانية.

حُسبت كل من طاقة التنشيط والثوابت الترموديناميكية وفق العلاقات (11)، (12)، (13) ويوضح الجدول الآتي قيمها:

الجدول (3) قيم كل من طاقة التنشيط والثوابت الترموديناميكية

بولي أميد الحمض الديميري		$T_s$ (K)	$\alpha$ (%)	Ea Kj/mol	$\Delta S$ Kj/mol K	$\Delta H$ Kj/mol	$\Delta G$ Kj/mol
وسيط من ثنائي أكسيد المنغنيز	Step(1)	648	28.203	6034.81	-0.0263	6029.423	6046.463
	Step(2)	919	72.241	12759.9	-0.02675	12752.26	12776.84
	Step(1+2)	-	-	18794.71	-0.05304	18781.68	18823.3
وسيط من حمض الكبريت	Step(1)	545	34.019	5538.27	-0.02614	5533.739	5547.987
	Step(2)	916	59.857	13938.25	-0.02669	13930.63	13955.08
	Step(1+2)	-	-	19476.52	-0.05283	19464.37	19503.06

نلاحظ من الجدول السابق قيماً مرتفعة نوعاً ما لطاقة التنشيط التي توحى بالاستقرارية العالية [Taakeyama. T. *et al.*, (1994)] للبولي أميدات المحضرة، وهذا يعود إلى انتظام التركيب الجزيئي للسلاسل فضلاً عن وجود تراكيب بلورية. أما القيم السالبة للانتروبية  $\Delta S$  لعملية التفكك فتشير إلى أن البولوي أميدات الناتجة ذات ترتيب أكثر انتظاماً من المتفاعلات [Frost. AA. *et al.*, (1961)]، أي إن المركب الناتج صلب. ولو كان تغير الانتروبية موجباً لم تكن العينة صلبة فضلاً عن أن التفاعل بطيء. الإشارة الموجبة لـ  $\Delta G$  توحى أن الطاقة الحرة للناتج أعلى من المركبات البدائية وأن كل خطوة من خطوات التفاعل هي غير تلقائية، المقدار  $\Delta G$  يزداد ازدياداً ملحوظاً من أجل مراحل التفكك المتلاحقة للبولوي أميدات المحضرة وهذا يعود إلى زيادة قيم  $T\Delta S$  زيادة ملحوظة من خطوة إلى أخرى التي تهيمن على قيم  $\Delta H$ , [Maravalli. PB. *et al.*, (1999)]، [Kandil. SS. *et al.*, (2004)] إذ إن التفاعل ماص للحرارة، وهذا ما توضحه قيم  $\Delta H$  موجبة التي حصلنا عليها في الجدول السابق. كما نلاحظ أن البارامترات الترموديناميكية في حال استخدام وسيط هي أكبر منها في حال عدم استخدام وسيط.

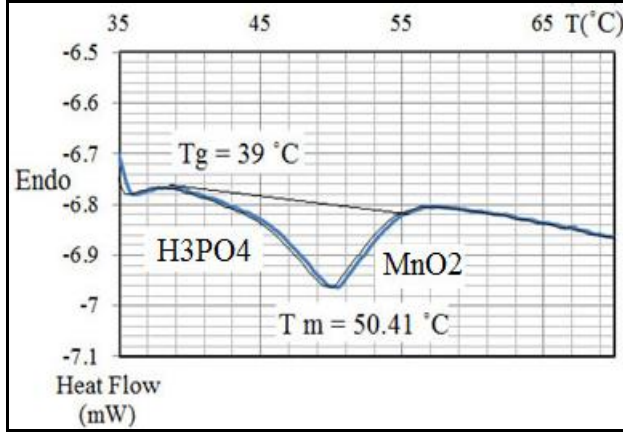
#### تعيين درجة الانصهار والانتقال الزجاجي

تعدّ 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 ولزوجة البوليمر. 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، ونبدأ بنسخين العينة تدريجياً من درجات الحرارة المنخفضة إلى درجات الحرارة العالية بوجود

جو خامل من الآزوت، ثم ترسم العلاقة بين تدفق الحرارة بدلالة درجة الحرارة فنحصل على منحنى الـDSC، إذ تمثل بداية القمة لمنحنى الـDSC المتجهة نحو الأسفل درجة الانتقال الزجاجي والقمة درجة الانصهار، أما انتالية الانصهار فتحسب من تكامل المساحة أسفل المنحنى.

رُسم منحنى الـDSC للبولي أميد المحضر الشكل (8):



الشكل (8) منحنى الـDSC لبولي أميد الحمض الـ4,4- ميتان بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين).

من الشكل السابق نحصل على كل من درجة الانصهار والانتقال الزجاجي وتغير الانتالية للانصهار. ويوضح الجدول (4) قيم كل من درجة الانصهار والانتقال الزجاجي وتغير الانتالية للانصهار

الجدول (4) قيم الثوابت الترموديناميكية للانصهار البولي أميد المحضر

Thermodynamic constants	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (j /g)
وسيط من MnO <sub>2</sub>	39	50.41	2.45
بوجود وسيط H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	59.57	50.41	2.03

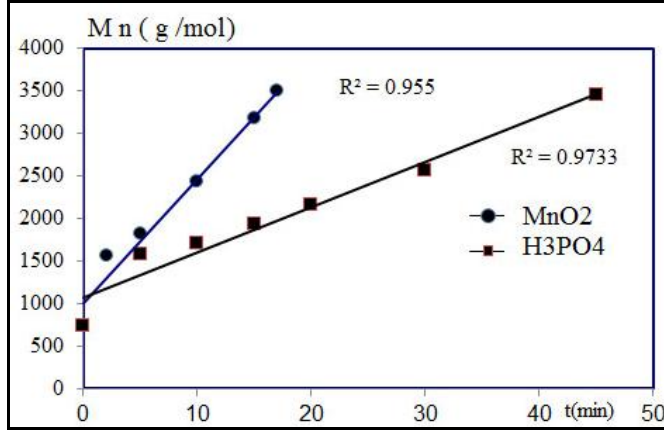
نلاحظ من الجدول السابق أن قيم كل من درجات الانصهار والانتقال الزجاجي متقاربة من أجل الوسيطين المستخدمين.

تعيين الأوزان الجزيئية للبولي أميدات المحضرة

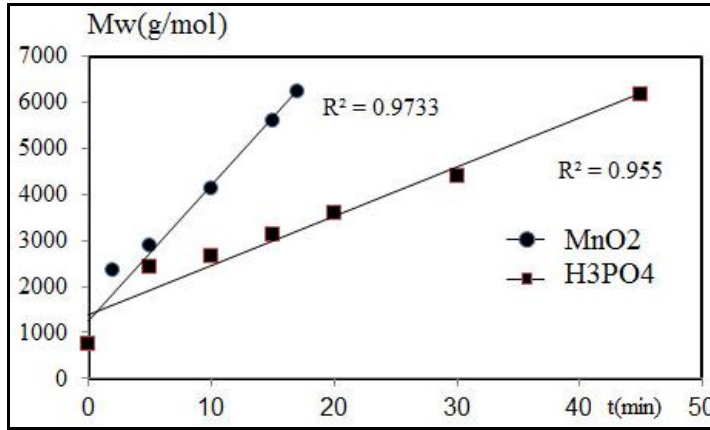
بعد حساب كل من معدل الوزن الجزيئي العددي ومعدل الوزن الجزيئي الوزني ودرجة البلمرة وفق العلاقات (7)، (8)، (9) رسمت العلاقة بين كل من معدل الوزن



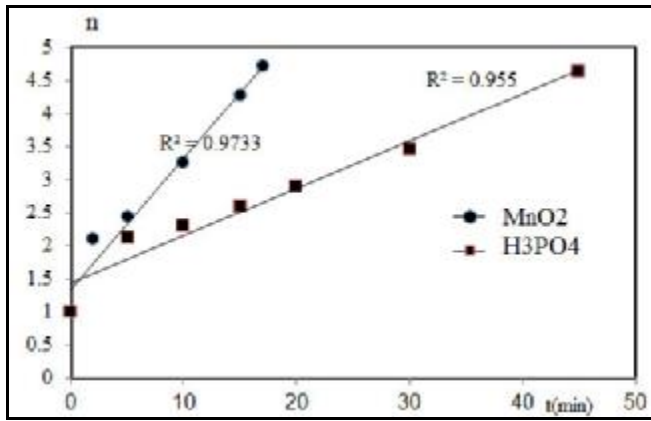
الجزئي العددي ومعدل الوزن الجزيئي الوزني ودرجة البلمرة مع الزمن، فوجد أن هذه العلاقة خطية حتى الوصول إلى حالة التوازن وذلك عند درجات الحرارة المدروسة جميعها، إذ إنَّ التفاعل عند حالة التوازن يصبح بطيئاً جداً. وتوضَّح الأشكال (9) و(10) و(11) علاقة كل من معدل الوزن الجزيئي العددي ومعدل الوزن الجزيئي الوزني ودرجة البلمرة بالزمن:



الشكل (9) تحولات معدل الوزن الجزيئي العددي بدلالة زمن التفاعل عند الدرجة  $150^{\circ}\text{C}$ .



الشكل (10) تحولات معدل الوزن الجزيئي الوزني بدلالة زمن التفاعل عند الدرجة  $150^{\circ}\text{C}$ .

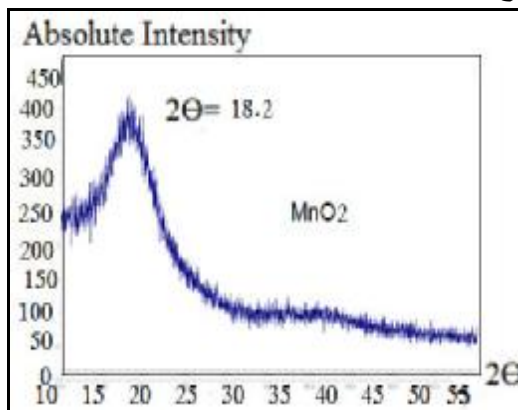


الشكل (11) تحولات درجة البلورة بدلالة زمن التفاعل عند الدرجة  $150^{\circ}\text{C}$ .

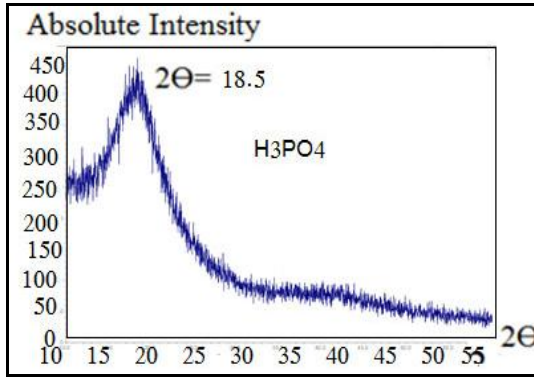
نلاحظ من الأشكال السابقة ازدياد كل من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلورة مع الزمن، كما نجد أيضاً أن الازدياد في القيم السابقة يكون بشكل أكبر في حالة استخدام ثنائي أكسيد المنغنيز من حمض الفوسفور كوسيط.

#### الخواص البلورية

تحوي البوليميرات على مناطق متبلورة وأخرى غير متبلورة، إذ إن أي تغيير في المناطق المتبلورة يؤدي إلى تغيير في الخواص النهائية للبوليمر. تُرست الخواص البلورية للكوبوليمير المحضر باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية XRD، وتوضح الأشكال الآتية منحنيات انعراج الأشعة السينية للبوليمير المحضر:



الشكل (12) منحنى الـ XRD للبوليمير المحضر باستخدام وسيط  $\text{MnO}_2$



الشكل (13) منحنى الـXRD للبوليمير المحضر باستخدام وسيط  $H_3PO_4$

نلاحظ من الأشكال السابقة وجود مناطق متبلورة (قمم حادة) عند  $(\theta = 18.2, 18.5^\circ)$  ومناطق غير متبلورة (انحناء) عند  $(\theta = 40^\circ)$ . أي إن البوليمير المحضر يمتلك بنية بلورية.

### الخاتمة

نفذ تفاعل الأמידة في الحالة المنصهرة بين الحمض الديميري الدسم  $C_{36}$  و 4,4-ميتلن بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين) عند درجة حرارة  $150^\circ C$  بوجود وسيط من حمض الفوسفور وثنائي أكسيد المنغنيز، وقد تبين أن هذا التفاعل من المرتبة الثانية حتى الوصول إلى حالة التوازن. كما وجد أن التفاعل في حالة وجود وسيط من ثنائي أكسيد المنغنيز يكون أسرع من حمض الفوسفور كوسيط يخفض من طاقة التنشيط اللازمة لحدوث التفاعل. كما لوحظ أيضاً أن قيمة تغير الطاقة الحرة سالبة أي إن التفاعل تلقائي.

أما حركية التفكك باستخدام التحليل الحراري الكتلّي فهي تتبع حركية تفاعل من المرتبة الثانية. وقد كانت قيم الثوابت الترموديناميكية ودرجات الانتقال الزجاجي والانصهار متقاربة.

كما وجد أن العلاقة بين كل من معدل الوزن الجزيئي العددي ومعدل الوزن الجزيئي الوزني ودرجة البلمرة مع الزمن هي علاقة خطية حتى الوصول إلى حالة التوازن. وقد بينت أطياف الـ XRD أن البوليمير المحضر يتمتع بخواص بلورية.

## References

- AlMohammad, H. Falah, A. (October 2013). Kinetics Study of The Reaction of Hydrogenated Dimer Fatty Acid C36 with 1,7-Diamino Heptane: Determination of Thermodynamic Constants, Yanbu Journal of Engineering and Science. 7(6):42-55.
- Averous, L. Hablot, E. Matadi, R. Ahzi, S. (2010). Renewable biocomposites of dimer fatty acid –based polyamides with cellulose fibres: thermal, physical and mechanical properties, Compos Sci and Technol,70:504-509.
- Brandrup, J. Immergut, EH. Grulke, EA. Abe, A. Bloch, DR. (1999). Polymer handbook.. Wiley-Interscience: 4th ed. New-york.
- Braun, D. Cherdron, H, Ritter, H. (2001). Polymer synthesis: theory and practice, Springer –verlag berlin Heidelberg , New York, p.221.
- Brydson, J, A. (1999). Plastics Materials, University of North London, p478- 480
- Cavus, S. Gurkaynak, M. A. (2006). Influence of monofunctional reactants on the physical properties of dimer acid-based polyamides, polym. Adv. Technol, 17: 30-36 .
- Chen, X. Zhong, H. Jia, L. Ning, J. Tang, R. Qiao, J. Zhang, Z. (2002). Polyamides derived from piperazine and used for hot-melt adhesives; Synthesis and properties. Int , J. Adhes,22:75-79.
- Deng, Y. Fan, XD. Waterhouse, J. (1999). Synthesis and characterization of soy-based copolyamides with different  $\alpha$ -amino acids. J. Appl. Polym. Sci, 73:1081-1088.
- Ebewele, R. O. (1996). Polymer science and technology, University of Benin. Nigeria. P161.
- Ebrahimi-Kahrizsangil. R, Abbasi. 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.
- Fan, XD. Deng, Y. Waterhouse, J. Pfromm, P. (1998). Synthesis and characterization of polyamide resins from soy-based dimer acids and different amides. J. Appl. Polym. Sci, 68(2):305-314.
- Frost AA, Pearson RG. Kinetics and Mechanisms Wiley New York, 1961.
- Guidici, R. (1999). Mathematical modeling of an industrial process of nylon-66 polymerization in a two phase flow tubular reactor, Chemical Engineering Science, 54:3243.
- Hablot, E. Donnio, B. Bouquey, M. Averous, A. (2010). Dimer acid-based thermoplastic bio-polyamides: reaction kinetics, properties and structure, polymer .J :51;5895.
- Heidarian, J. Ghasem, N. M. Daud, W. (2003). Kinetic model for polymerization of dimer fatty acids with ethylenediamine, University of Malaya pada, 45: 135.
- Heidarian, J. Ghasem, N. M. Ashri, M. Daud, W. (2004). Study on kinetics of polymerization of dimer fatty acids with ethylenediamine in the presence of catalyst, J. Appl. Polym. Sci.100: 85- 93.
- Heidarian, J. Ghasem, N. M. Ashri, M. Daud, W. (2005). Kinetics of Polymerization of Dimer Fatty Acid with Ethylenediamine After 90% Conversion, J. polym. Sci, 206 (6): 658-663.

- 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
- Kale, V. Vedanayagam, H. S. Rao, M. B. Devi, K. S. Rao, S. V. Lakshminarayana, G. (1988). Kinetics of reaction of ethylenediamine and dimeric fatty acids, J. Appl. Polym. Sci., 36:1517-1524.
- Kandil SS, El-Hefnawy GB, Baker EA. (2004). Thermochim Acta; 414: 105-13.
- Maitra. S, Chakvabarty. N, Pramanik. J, (2008). Decomposition Kinetics of alkaline earth carbonates by integral approximation method, ceramic, 54:268-272.
- Maravalli PB, Goudar TR. (1999). Thermochima Acta; 325: 35-41
- Matadi, R. Hablot, E. Wang, K. Bahlouli, N. Ahzi, S. Averous, L. (2011). High Strain rate Behavior of Renewable biocomposites based on dimer fatty acid polyamides and cellulose fibres: Compos Sci and Technol, 71:674-682.
- Shehap. A. M. (2008). Thermal and Spectroscopic studies of polyvinyl Alcohol / Carboxy Methyl celluloses Blends. Egypt. J. solids, 31(1): 75-91.
- Taakeyama T, Quinn FX. (1994). Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science, Joh Wiley and Sons, Chichester,
- Tonbul. Y, Yurdakoj. K, (2001). Thermogravimetric investigation of the Dehydration ,Turkish bentonite, Turk . J. Chem, 25: 33-339.
- Van Beek DA. Henkel Co., US Patent 5, 138, 027, August 11, 1992
- Vaudemond, R. Hablot, E. Matadi, R. Ahzi, S. Ruch, D. Averous, L. (2010). Yield Behavior of Renewable bio composites of dimer fatty acid –based polyamides with cellulose fibres : Compos Sci Technol,70:525-529.
- Vedanayagam, H, S. Kale, V. (1992). Non-reactive polyamides from C<sub>36</sub> dimer acids: preparation and properties, Ind. Inst. Chem, Technol, 33(16)3495-3499.
- Vedanayagam, H.S. Kale, V. Subbarao, R. (1992). Kinetics of reaction of C<sub>36</sub> dimeric fatty acids and ethylenediamine in solution, J. Appl. Polym. Sci. 45: 2245-2248.