

حركية تفاعل 2 - ميتيل 5,1 بنتان ثنائي أمين مع الحمض الديميري الدسم C_{36}

حسن المحمد وأحمد فلاح ومنال الحموي

قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية

تاريخ الإبداع 2011/10/30

قبل للنشر في 2012/04/02

الملخص

نفذت الدراسة الحركية على التفاعل بين 2 - ميتيل 5,1 بنتان ثنائي أمين و الحمض الديميري الدسم C_{36} في الحالة المنصهرة، أنجز التفاعل عند الدرجات (113, 130, 140, 155, 164 °C). وجرى تعيين قرينة الحموضة للمنتج. وقد وجد أن تفاعل الأميدة كان من المرتبة الثانية مع طاقة تنشيط 45.48 k j/g mol حتى نسب تحول % (52, 57, 79, 80, 86) عند درجات حرارة (113, 130, 140, 155, 164 °C). على الترتيب، ثم يتحول التفاعل من المرتبة الثانية إلى المرتبة الثالثة بطاقة تنشيط 43.73 k j/ g mol .

قمنا بتعيين درجة البلمرة وكل من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني خلال أزمنة مختلفة، ولوحظ أن علاقة كل مما سبق مع الزمن علاقة خطية حتى نسب تحول % (52, 57, 79, 80, 86) عند درجات حرارة (113,130,140,155,164 °C) على الترتيب.

الكلمات المفتاحية: الحمض الديميري، ثنائيات الأمين، حركية تفاعل الأميدة، درجة البلمرة، معدل الوزن الجزيئي العددي، معدل الوزن الجزيئي الوزني.

Kinetics Of Reaction Of 2-Methyl 1,5 diaminopentane and Dimeric Fatty Acids

H .Mohammad; A .Falah
and M . Hammoy

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria.

Received 30/10/2011
Accepted 02/04/2012

ABSTRACT

Kinetic studies were carried out on the reaction between 2-Methyl 1,5 diaminopentane and dimeric fatty acids in melt phase. The reaction was performed at 113, 130, 140, 155, and 164 °C and followed by determining the acid value of the product. The polyamidation reaction was found to be of overall second order with an activation energy of 45.48 k cal/g mol up to (52, 57, 79, 80, 86)% conversion at (113, 130, 140, 155, 164) °C and overall third order with an activation energy of 43.73 k cal/g mol above (52, 57, 79, 80, 86)% conversion at (113, 130, 140, 155, 164) °C. The Degree of Polymerization, Number Average Molecular Weight and Weight Average Molecular Weight have been calculated during different times, the relationships between the Degree of Polymerization, Number Average Molecular Weight, Weight Average Molecular Weight and the times are linear until (52, 57, 79, 80, 86)% conversion at (113, 130, 140, 155, 164) °C.

Key words: Dimeric fatty acids, Diamines, Kinetic of polyamidation reaction, Degree of Polymerization, Number Average Molecular Weight, Weight Average Molecular Weight.

المقدمة

البولي أميدات الدسمة هي منتجات تكاثف لثنائيات أو متعددات الأمين مع ثنائيات أو متعددات الحموض الدسمة [8]. الأخيرة يستحصل عليها من بلمرة الحموض الدسمة غير المشبعة أو استراتها، تستخدم البولي أميدات الدسمة كلدائن حرارية أو لواصل حرارية أو أغشية سطحية أو أحبار طباعة [1].

تناول العديد من المراجع [1,8] طرائق تحضير البولي أميدات الدسمة، ولكن لا يوجد عمل قد سجل حركية هذه التفاعلات باستثناء تفاعل الأيتان ثنائي أمين مع الحموض الدسمة الديميرية [7].

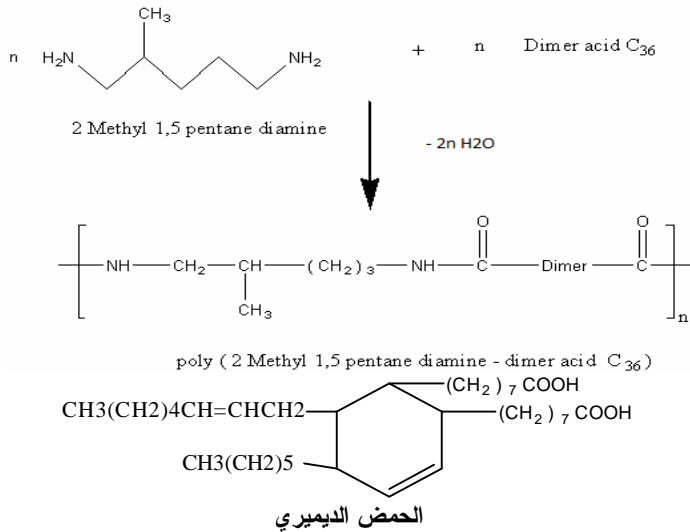
الهدف من البحث

دراسة حركية تفاعل الأميدة في الحالة المنصهرة عند تحضير بولي أميدات أساسها الحمض الديميري C_{36} مع 2 - ميتيل 5,1 بنتان ثنائي أمين، ودراسة علاقة كل من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة مع الزمن.

مواد البحث وطرائقه

الحمض الديميري C_{36} المستخدم ذو نقاوة فوق 97% (حمض ديميري مهدرج (سائل) كثافته 0.95 g/ml مستورد من شركة Sigma -Aldrich ألمانيا) وثنائي الأمين ذو نقاوة فوق 98% (بتميز 2 - ميتيل 5,1 بنتان ثنائي أمين بأنه سائل أبيض اللون مائل للصفرة كثافته 0.86 g/ml مستورد من شركة Sigma -Aldrich ألمانيا).

تحضير بولي (الحمض الديميري C_{36} مع 2-ميتيل 5,1 بنتان ثنائي أمين) جرى اصطناع البولي أميد من الحمض الديميري C_{36} مع 2-ميتيل 5,1 بنتان ثنائي أمين وفق المعادلة الآتية:



طريقة العمل: نضع في حوالة مصنفة ذات ثلاث فتحات [6] مزودة بخلاط ومدخل لأنبوب الآزوت ومنظم حراري وزناً معروفاً من الحمض الديميري من خلال قمع ويسخن، تضاف الكميات الجزئية المكافئة من ثنائي الأمين خلال دقيقتين في أثناء عمل الخلائط، وينظم التسخين للحصول على درجة الحرارة المطلوبة في المجال °C 113-164، ضمن مجال درجة الحرارة هذه الكتلة تبقى في الحالة المنصهرة. يزال الماء الناتج خلال التفاعل من وعاء التفاعل بدفعه مع فقاعات الآزوت ويجمع في وعاء خاص، هذا يساعد التفاعل للمضي نحو تشكل البولي أميد في أثناء سير التفاعل [4]، تسحب العينات خلال مدد زمنية مختلفة ويعين العدد الحمضي [5]، جرى حل العينات باستخدام محلول ميثانول - تتراهيدروفوران (25-75 V/V)، ومن ثم حُسبت علاقة كل من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة مع الزمن.

تعيين درجة التحول

جرى تعيين درجة التحول كنسبة مئوية [8] وفق العلاقة الآتية:

$$p = \frac{A_{v0} - A_v}{A_{v0}} \times 100 \quad (7)$$

حيث إن:

A_{v0} العدد الحمضي في اللحظة t_0 (قبل إجراء التفاعل)
 A_v العدد الحمضي في اللحظة t

تعيين معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني

جرى تعيين معدل الوزن الجزيئي العددي M_n [8] وفق العلاقة الآتية:

$$M_n = n M_0 = M_0 / (1 - p) \quad (8)$$

$$n = 1 / (1 - p)$$

P : درجة التحول كنسبة من الواحد

M_0 : الوزن الجزيئي للمونومر

في حين يعين معدل الوزن الجزيئي الوزني M_w [8] وفق العلاقة الآتية:

$$M_w = M_0 X_w \quad (9)$$

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

تعيين درجة البلمرة

جرى تعيين وحساب درجة البلمرة [8] وفق العلاقة الآتية:

$$n = M_n / M_0 \quad (10)$$

النتائج والمناقشة

جرى تفاعل الأמידة في الحالة المنصهرة عند درجات حرارة مختلفة (113,130,140,155,164 °C). متبوعاً بتحديد قيم العدد الحمضي للمنتج عند كل درجة حرارة وفق العلاقة:

$$A_v = \frac{(V_2 - V_1)(0.056)(1000)}{W} N \quad (1)$$

N: تركيز محلول KOH مقدراً بالـ (mol.L⁻¹)

V₂: حجم محلول KOH اللازم لمعايرة العينة مقدراً بالـ (ml)

V₁: حجم محلول KOH اللازم لمعايرة الشاهد مقدراً بالـ (ml)

W: وزن العينة المأخوذ. مقدراً بالـ (g)

وجرت مراقبة سير التفاعل عن طريق انخفاض قيم العدد الحمضي [2-3]، وتوضح الجداول (1، 2) اختلاف قيم العدد الحمضي باختلاف زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة.

الجدول (1) اختلاف قيم العدد الحمضي باختلاف زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة.

درجة الحرارة (°C)	زمن التفاعل (دقيقة)	العدد الحمضي Av (mg KOH/g polymer)	مقلوب العدد الحمضي (1 / Av) (g polymer/mg KOH)	مقلوب مربع العدد الحمضي (mg KOH/g polymer) ²
113	0	247.775	0.004036	1.63 . 10 ⁻³
	2	196.35	0.005093	2.59. 10 ⁻³
	5	190.74	0.005243	2.75. 10 ⁻³
	10	188.7	0.005299	2.81E-05
	20	183.8833	0.005438	2.96. 10 ⁻³
	35	177.65	0.005629	3.17. 10 ⁻³
	55	168.3	0.005942	3.53. 10 ⁻³
	85	137.7	0.007262	5.27. 10 ⁻³
	130	119.2125	0.008388	7.04. 10 ⁻³
	175	93.5	0.010695	0.000114
	230	66.3	0.015083	0.000227
	290	56.1	0.017825	0.000318
	350	42.075	0.023767	0.000565
	410	42.075	0.023767	0.000565
130	0	247.775	0.004036	1.63. 10 ⁻³
	2	187	0.005348	2.86. 10 ⁻³
	5	182.325	0.005485	3.01. 10 ⁻³
	10	158.95	0.006291	3.96. 10 ⁻³
	35	127.5	0.007843	6.15. 10 ⁻³
	55	121.55	0.008227	6.77. 10 ⁻³
	85	107.525	0.0093	8.65. 10 ⁻³
	130	99.73333	0.010027	0.000101
	175	72.12857	0.013864	0.000192
	230	56.1	0.017825	0.000318
	290	49.86667	0.020053	0.000402
	350	49.86667	0.020053	0.000402

الجدول (2) اختلاف قيم العدد الحمضي باختلاف زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة

درجة الحرارة (°C)	زمن التفاعل (دقيقة)	العدد الحمضي (mg KOH/g polymer)	مقلوب العدد الحمضي (1 / Av) (g polymer / mg KOH)	مقلوب مربع العدد الحمضي (mg KOH/g polymer) ²
140	0	247.775	0.004036	1.63. 10 ⁻³
	5	185.13	0.005402	2.92. 10 ⁻³
	10	184.3286	0.005425	2.94. 10 ⁻³
	20	112.2	0.008913	7.94. 10 ⁻³
	35	105.1875	0.009507	9.04. 10 ⁻³
	55	93.5	0.010695	0.000114
	85	52.59375	0.019014	0.000362
	130	43.15385	0.023173	0.000537
	175	35.0625	0.02852	0.000813
	230	28.05	0.035651	0.001271
155	0	247.775	0.004036	1.63. 10 ⁻³
	2	179.52	0.00557	3.1. 10 ⁻³
	5	119.2125	0.008388	7.04. 10 ⁻³
	10	112.2	0.008913	7.94. 10 ⁻³
	20	74.8	0.013369	0.000179
	35	49.0875	0.020372	0.000415
	55	46.75	0.02139	0.000458
	85	37.4	0.026738	0.000715
	130	28.05	0.035651	0.001271
	160	28.05	0.035651	0.001271
164	2	120.2143	0.004036	1.63. 10 ⁻³
	5	84.15	0.008318	6.92. 10 ⁻³
	10	56.1	0.011884	0.000141
	20	33.66	0.017825	0.000318
	35	21.0375	0.029709	0.000883
	55	20.03571	0.047534	0.002259
	85	16.83	0.049911	0.002491

استندت الطريقة المستخدمة في التحليل من أجل دراسة حركية التفاعل إلى الحقائق المتوافرة في المراجع [2-3-7] على حركية تفاعلات الأميده الأخرى وذلك بملاحظة الاتجاه غير الخطي لانخفاض قيم العدد الحمضي مع الزمن، كما لوحظ أن مرتبة التفاعل الكلية هي من المرتبة الثانية التي هي مرتبة أولى بالنسبة إلى كل من تركيز مجموعات الأمين ومجموعات الكربوكسيل إذ إن كميات الحمض والأمين التي أخذت في بداية التفاعل كانت متساوية، كما أن التفاعل كان متجانساً. المعادلة الآتية من أجل حركية تفاعل المرتبة الثانية:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = kt \quad (2)$$

حيث إن:

C_A, C_{A_0} : تركيز مجموعات الكربوكسيل عند الأزمنة t, t_0 . مقدرًا بـ m.mol Kg^{-1} .

k : ثابت سرعة التفاعل المرتبة الثانية.

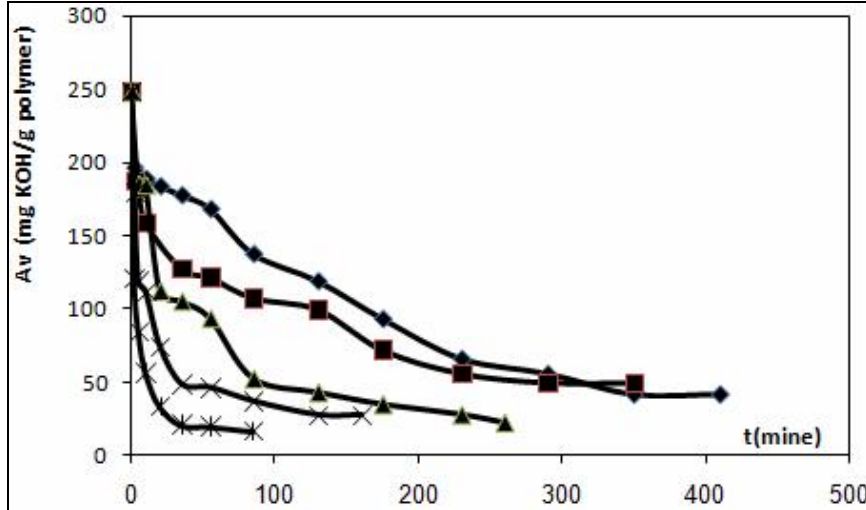
t : زمن التفاعل

$$CA = \frac{10^3 (Av)}{56.1} \quad CA_0 = \frac{10^3 (Av)_0}{56.1}$$

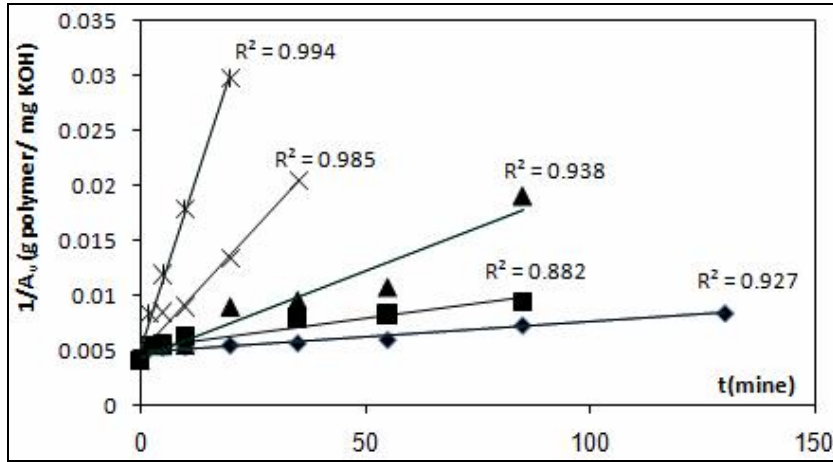
وإذا كانت A_v, A_{v_0} هي قيم العدد الحمضي عند الأزمنة t, t_0 . فيمكن أن تأخذ العلاقة (2) الصيغة الآتية:

$$\frac{1}{A_v} - \frac{1}{A_{v_0}} = \frac{kt}{0.0561} \quad (3)$$

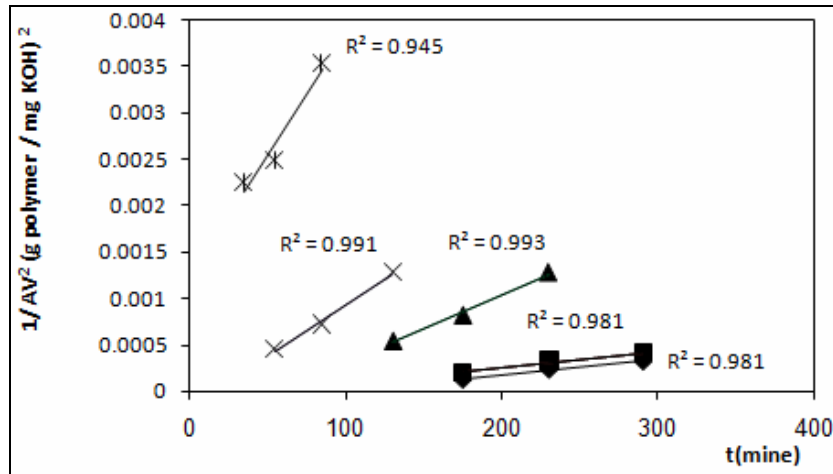
باستخدام المعادلة (3) نجد أن التفاعل يكون من المرتبة الثانية حتى نسب تحول $(52, 57, 79, 80, 86)\%$ عند درجات حرارة $(113, 130, 140, 155, 164^\circ\text{C})$ على الترتيب. أي إن تفاعل الأميده يتبع حركية من المرتبة الثانية حتى النسب المذكورة.



الشكل (1) تحولات قيم العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة $(113(^\circ), 130(\blacksquare), 140(\blacktriangle), 155(\triangle), 164(*))$



الشكل (2) تحولات مقلوب قيم العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة (113(○), 130(■), 140(▲), 155(△), 164(*))



الشكل (3) تحولات مربع مقلوب قيم العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة.

(113(○), 130(■), 140(▲), 155(△), 164(*))

أما فوق النسب المذكورة % (52, 57, 79, 80, 86) فإن مرتبة التفاعل الكلية هي من المرتبة الثالثة الذي هو مرتبة ثانية بالنسبة إلى تركيز المجموعات الحمضية، ومرتبة أولى بالنسبة إلى تركيز مجموعات الأمين. معادلة السرعة بالنسبة إلى هذا التفاعل تكتب بالشكل:

$$\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A_0}^2} = 2k't' \quad (4)$$

C_{A0} : تركيز المجموعات الحمضية عند نسب التحول من المرتبة الثانية إلى المرتبة الثالثة.

C_A : تركيز المجموعات الحمضية عند الزمن t فوق نسب التحول من المرتبة الثانية إلى المرتبة الثالثة.

k : ثابت سرعة التفاعل المرتبة الثالثة.

إذا كان A_{V0} ، A_V هي قيم العدد الحمض عند الأزمنة t_0 ، t نكتب المعادلة (4) على الشكل الآتي:

$$\frac{1}{(A_V)^2} = \frac{2k't'}{(0.056)^2} + \frac{1}{(A_{V_0})^2} \quad (5)$$

حسبت ثوابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية والثالثة؛ وذلك من خلال الأشكال (2)، (3)، وهي مدرجة في الجدول (3). كما وجد أن ثوابت سرعة التفاعل تلائم معادلة أرينوس:

$$k = k_e e^{-E_a/RT} \quad (6)$$

(k): ثابت سرعة التفاعل [$(\text{m.mol Kg}^{-1} \cdot \text{mine})^{-1}$]

(E_a): طاقة التنشيط [k cal/g mol]

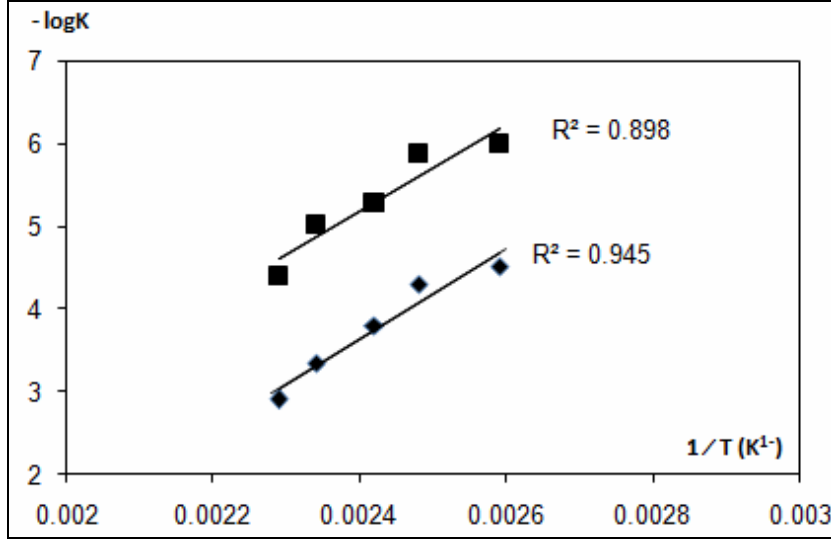
(R): ثابت الغازات [$R=8.314 \text{ j/k. mol}$]

(T): درجة الحرارة المطلقة بالكلفن (K)

(k_e): معامل أرينوس [$(\text{m.mol Kg}^{-1} \cdot \text{mine})^{-1}$]

الجدول (3) ثوابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية عند درجات الحرارة المدروسة

درجة الحرارة °C	درجة الحرارة k	مقلوب درجة الحرارة (k^{-1})	ثابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية [$(\text{m.mol Kg}^{-1} \cdot \text{mine})^{-1}$]	ثابت سرعة تفاعل المرتبة الثالثة [$(\text{m.mol Kg}^{-1} \cdot \text{mine})^{-1}$]
113	386	0.0025906	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
130	403	0.0024813	$5 \cdot 10^{-5}$	$1.32 \cdot 10^{-6}$
140	413	0.0024213	$1.59 \cdot 10^{-4}$	$5.25 \cdot 10^{-6}$
155	428	0.0023364	$4.44 \cdot 10^{-4}$	$9.54 \cdot 10^{-6}$
164	437	0.0022883	$1.24 \cdot 10^{-3}$	$4.01 \cdot 10^{-5}$



الشكل (4) تحولات - لوغاريتم ثابت سرعة التفاعل بدلالة مقلوب درجة الحرارة
(♦ ثابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية، ■ ثابت سرعة تفاعل المرتبة الثالثة)

حسبت طاقة التنشيط E_a لتفاعل الأميده من خلال الشكل (4)، وكانت تساوي 45.48 kJ/g mol من أجل تفاعل المرتبة الثانية، و 43.73 kJ/g mol من أجل تفاعل المرتبة الثالثة.

تعيين الأوزان الجزئية للبولي اميدات المحضرة:

يعدُّ الوزن الجزئي للبوليميرات من الخصائص المهمة جداً لها وتعتمد عليه معظم خواص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية فضلاً عن الاستخدامات التكنولوجية الأخرى. إن قوة البوليميرات ومرونتها تعود إلى تداخل السلاسل البوليميرية الطويلة وتشابكها مع بعضها. البوليميرات المطاطية يجب أن تكون أوزانها الجزئية عالية، في حين اللواصق تكون أوزانها أقل نسبياً، لذلك تكون السيطرة على الوزن الجزئي في أثناء إنتاجها مهمة جداً.

توضح الجداول (4)، (5)، (6)، (7)، (8) قيم كل من درجة التحول ومعدل الوزن الجزئي العددي والوزني ودرجة البلمرة خلال الزمن عند درجات الحرارة المدروسة.

الجدول (4) قيم درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة خلال الزمن عند درجة حرارة 113 °C.

الزمن (دقيقة)	معدل الوزن الجزيئي الوزني Mw	معدل الوزن الجزيئي العددي Mn	درجة التحول p%	درجة البلمرة n
0	650.21	650.21	0.0000000	1
2	990.7962	820.5031	0.2075472	1.261905
5	1039.061	844.6355	0.2301887	1.29902
10	1057.323	853.7667	0.2384220	1.313063
20	1102.051	876.1304	0.2578616	1.347458
35	1163.534	906.8718	0.2830189	1.394737
55	1264.297	957.2536	0.3207547	1.472222
85	1689.743	1169.977	0.4442539	1.799383
130	2052.624	1351.417	0.5188679	2.078431
175	2795.903	1723.057	0.6226415	2.65
230	4209.693	2429.951	0.7324185	3.737179
290	5093.312	2871.761	0.7735849	4.416667
350	7007.819	3829.014	0.8301887	5.888889
410	7007.819	3829.014	0.8301887	5.888889

الجدول (5) قيم درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة خلال الزمن عند درجة حرارة 130 °C.

الزمن (دقيقة)	معدل الوزن الجزيئي الوزني Mw	معدل الوزن الجزيئي العددي Mn	درجة التحول p%	درجة البلمرة n
0	650.21	650.21	0.0000000	1
2	1072.847	861.5283	0.2452830	1.325000
5	1117.027	883.6187	0.2641509	1.358974
10	1376.915	1013.563	0.3584906	1.558824
35	1876.94	1263.575	0.4854202	1.943333
55	2000.646	1325.428	0.5094340	2.038462
85	2346.41	1498.31	0.5660377	2.304348
130	2580.521	1615.365	0.5974843	2.484375
175	3816.974	2233.592	0.7088949	3.435185
230	5093.312	2871.761	0.7735849	4.416667
290	5811.252	3230.731	0.7987421	4.96875
350	5811.252	3230.731	0.7987421	4.96875

الجدول (6) قيم درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي و الوزني ودرجة البلمرة خلال الزمن عند درجة حرارة 140 °C.

الزمن (دقيقة)	معدل الوزن الجزيئي الوزني Mw	معدل الوزن الجزيئي العددي Mn	درجة التحول p%	درجة البلمرة n
0	650.21	650.21	0.0000000	1
5	1090.251	870.2306	0.2528302	1.338384
10	1097.818	874.0142	0.2560647	1.344203
20	2221.551	1435.88	0.5471698	2.208333
35	2413.002	1531.606	0.5754717	2.355556
55	2795.903	1723.057	0.6226415	2.650000
85	5476.213	3063.212	0.7877358	4.711111
130	6816.368	3733.289	0.8258345	5.741667
175	8539.425	4594.817	0.8584906	7.066667
230	10836.83	5743.522	0.8867925	8.833333
260	13708.59	7179.402	0.9094340	11.04167

الجدول (7) قيم درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي و الوزني ودرجة البلمرة خلال الزمن عند درجة حرارة 155 °C.

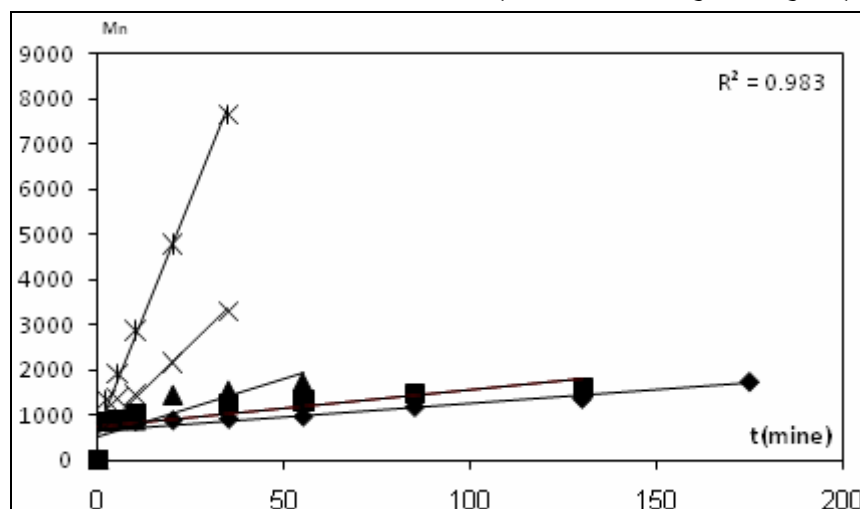
الزمن (دقيقة)	معدل الوزن الجزيئي الوزني Mw	معدل الوزن الجزيئي العددي Mn	درجة التحول p%	درجة البلمرة n
0	650.21	650.21	0.0000000	1
2	1144.641	897.4253	0.2754717	1.380208
5	2052.624	1351.417	0.5188679	2.078431
10	2221.551	1435.88	0.5471698	2.208333
20	3657.431	2153.821	0.6981132	3.3125
35	5913.815	3282.012	0.8018868	5.047619
55	6242.016	3446.113	0.8113208	5.300000
85	7965.073	4307.641	0.8490566	6.625000
130	10836.83	5743.522	0.8867925	8.833333
160	10836.83	5743.522	0.8867925	8.833333

الجدول (8) قيم درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي و الوزني ودرجة البلمرة خلال الزمن عند درجة حرارة 164 °C

الزمن (دقيقة)	معدل الوزن الجزيئي الوزني Mw	معدل الوزن الجزيئي العددي Mn	درجة التحول p%	درجة البلمرة n
0	650.21	650.21	0.000000	1
2	2030.1	1340.155	0.5148248	2.061111
5	3178.804	1914.507	0.6603774	2.944444
10	5093.312	2871.761	0.7735849	4.416667
20	8922.326	4786.268	0.8641509	7.361111
35	14665.85	7658.029	0.9150943	11.77778
55	15431.65	8040.93	0.9191375	12.36667
85	18494.86	9572.536	0.9320755	14.72222

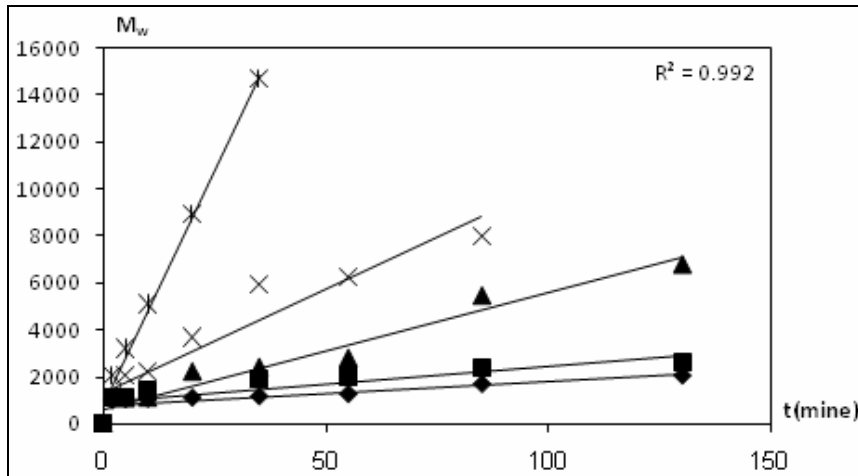
نلاحظ من الجداول السابقة أنه تم الوصول إلى درجة بلمرة 14.72222 ومعدل وزن جزيئي عددي 9572.536 ومعدل وزن جزيئي وزني 18494.86؛ وذلك عند درجة حرارة 164 °C. أمّا درجات البلمرة فراوحت بين 4.96875 و 14.72222.

رسمت العلاقة بين كل من معدل الوزن الجزيئي العددي ومعدل الوزن الجزيئي الوزني ودرجة البلمرة مع الزمن فوجد أن هذه قريبة من العلاقة الخطية حتى نسب تحول (52, 57, 79, 80, 86)% عند درجات حرارة (113,130,140,155,164 °C) على الترتيب. وهذا ما توضحه الأشكال الآتية:



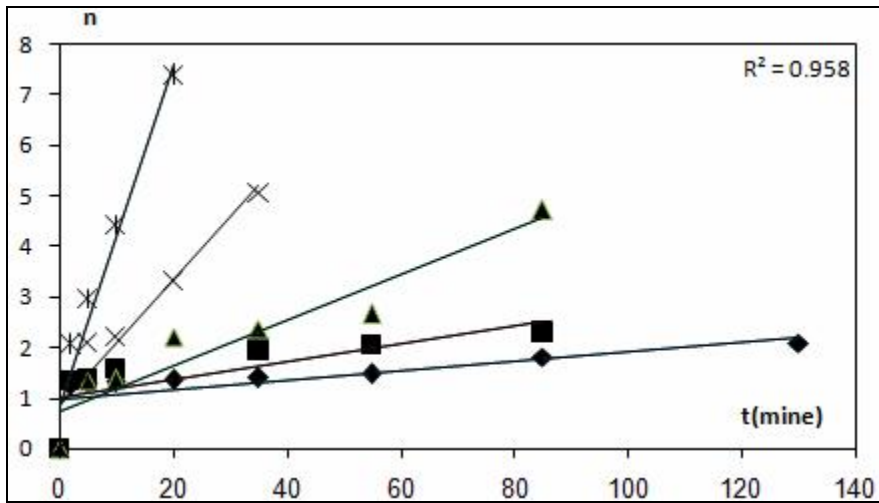
الشكل (5) تحولات معدل الوزن الجزيئي العددي بدلالة زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة.

(113(°), 130(■), 140(▲), 155(△), 164(*))



الشكل (6) تحولات - معدل الوزن الجزيئي الوزني بدلالة زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة.

(113(°),130(■),140(▲),155(△),164(*))



الشكل (7) تحولات درجة البلمرة بدلالة زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة

(113(°),130(■),140(▲),155(△),164(*))

الاستنتاجات

تفاعل الأميدة في الحالة المنصهرة بين الحمض الليميري الدسم C_{36} و 2 - ميتيل 5,1 بنتان ثنائي أمين يتبع حركية مرتبة ثانية كلية حتى نسب تحول % (52, 57, 79, 80, 86) عند درجات حرارة ($113, 130, 140, 155, 164$ °C) على الترتيب.

مع طاقة تنشيط $45.48 \text{ K cal/g mol}$ ثم يتحول من المرتبة الثانية إلى المرتبة الثالثة بطاقة تنشيط $43.73 \text{ k cal/g mol}$. ويظهر أن الزيادة في مرتبة تفاعل الأميدة فوق نسب التحول المذكورة بسبب أن تفاعل المرتبة الثالثة الحفزي الكربوكسيلي أصبح هو المسيطر.

هذه النتائج تتفق مع النتائج المسجلة في المراجع [2-3-7] من أجل تفاعل البولي أميدات الأخرى.

وجد أن العلاقة بين كل من معدل الوزن الجزيئي العددي ومعدل الوزن الجزيئي الوزني ودرجة البلمرة مع الزمن هي بالتقريب علاقة خطية حتى نسب تحول % (52, 57, 79, 80, 86) عند درجات حرارة ($113, 130, 140, 155, 164$ °C) على الترتيب.

تم الوصول إلى معدل وزن جزيئي عددي 9572.536 ومعدل وزن جزيئي 18494.86، وذلك عند درجة حرارة 164 °C. أما درجات البلمرة فراوحت بين 4.96875 و 14.72222.

المراجع REFERENCES

- [1] Brydson, J. A. (1999). *Plastics Materials*, University of North London, 7 th ed, p. 478- 480.
- [2] Vedanayagam, H. S. Kale, V. Subbarao, R. (1992). Kinetics of reaction of C_{36} dimeric fatty acids and ethylenediamine in solution, *J. Appl. Polym. Sci.* V. 45, P.2245-2248.
- [3] Heidarian, J. Ghasem, N. M. Daud, W. (2003). Kinetic model for polymerization of dimer fatty acids with ethylenediamine, University of Malaya, F. 0135, p. 45.
- [4] Heidarian, J. Ghasem, N. M. Ashri, W. M. Daud, W. (2004). Study on kinetics of polymerization of dimer fatty acids with ethylenediamine in the presence of catalyst, *J. Appl. Polym. Sci*, V.100, P.85- 93.
- [5] Vedanayagam, H. S. Kale, V. (1992). Non-reactive polyamides from C_{36} dimer acids: preparation and properties, *Ind .Inst. Chem, Technol*, V.33, N.16, p.3495-3499.
- [6] Cavus, S. Gurkaynak, M. A. (2006). Influence of monofunctional reactants on the physical properties of dimer acid-based polyamides, *polym. Adv. Technol*, V.17, N.1, P. 30-36.
- [7] 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.*, V.36, P. 1517.
- [8] Ebebele, R. O. (1996). *Polymer science and technology*, University of Benin. Nigeria. P.161.