

الدراسة الحركية والحرارية المقارنة للبولي أميد الناتج عن تفاعل 4,4' ميتلن بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين) مع الحمض الديميري الدسم C₃₆ بوجود وسيط من حمض الكبريت أو عدم وجوده

أحمد فلاح⁽¹⁾

تاريخ الإيداع 2013/04/14

قبل للنشر في 2013/06/19

المخلص

نُفذت أولاً الدراسة الحركية على التفاعل بين 4,4' ميتلن بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين) والحمض الديميري الدسم C₃₆ في الحالة المنصهرة باستخدام وسيط من حمض الكبريت وقورنت بحركية التفاعل نفسه وذلك دون استخدام وسيط، أنجز التفاعل في درجتي حرارة (160.150 °C) وجرى تعيين قرينة الحموضة للمنتج، وقد وجد أن تفاعل الأميدة كان من المرتبة الثانية حتى الوصول إلى حالة التوازن الكيميائي. كما أن الوسيط زاد من سرعة التفاعل. تفاعل الأميدة تلقائي إذ إن قيمة تغير الطاقة الحرة سالبة وهو ماص للحرارة، وهذا ما توضحه قيم تغير الانتالبية الموجبة. وتبع ذلك دراسة حركية التفكك الحراري باستخدام تقانة التحلل الحراري الكتلتي TGA، وهي تتبع حركية تفاعل من المرتبة الثانية. كما عُنيت الثوابت الترموديناميكية لتفاعل التفكك بوجود الوسيط ف لوحظ أنها أكبر من قيم الثوابت الترموديناميكية في حالة عدم وجود وسيط. أما درجات الانصهار والانتقال الزجاجي في حالة وجود وسيط فقد حددت باستخدام تقانة المسح الحراري التفاضلي DSC فوجد أنها أكبر من قيم درجات الانصهار والانتقال الزجاجي دون وجود وسيط. عُنيت 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.

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

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

Kinetic And Thermal Study Of Resulted Poly Amide of Reaction Of 4,4'- M Ethylenebis (2-Methylcyclohexylamine) With Dimeric Fatty Acid C₃₆ In The Precence and Absence Of Sulpheric Acid

A. Falah⁽¹⁾

Received 14/04/2013

Accepted 19/06/2013

ABSTRACT

Kinetic studies were carried out on the reaction between 4,4-Methylenebis (2-methylcyclohexylamine) and dimeric fatty acid C₃₆ in molten state by using a catalyst of sulpheric acid compared with the same kinetic of reaction without catalyst.

The reaction was performed at 150, and 160 °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 catalyst increases speed of the reaction. Polyamidation reaction was automatic whereas the value of free energy was negative and the reaction was endothermic, and this is shown in change of positive enthalpy values. 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 of the product received in the presence of catalyst. We noticed that thermodynamic constants were lower than in the absence of catalyst. 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 higher from that in the absence of the catalyst. 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.

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

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

مقدمة

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 إلى صنفين هما بوليميرات فعالة كيميائياً وبوليميرات خاملة كيميائياً. تحوي البولي أميدات الخاملة عدداً أقل من مجموعات الأمين الخطية والمتفرعة لتتفاعل مع راتنجات الايبوكسي مقارنة بالبولي أميدات الفعالة. تختلف البولي أميدات هذه في خواصها وكذلك في استعمالاتها النهائية. البولي أميدات الخاملة معظمها مواد صلبة تستخدم في أحبار الطباعة والمواد اللاصقة والعوازل الحرارية (Brydson, J, A., 1999). أما البولي أميدات الفعالة فهي ذات طبيعة سائلة تستخدم في صناعة اللواصق والأغشية السطحية (Fan, XD, et al., 1998; Chen, X, et al., 2002). إن تحضير البولي أميدات التي أساسها الحمض الليميري والتي 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; Ebewe, 1996) طرائق تحضير البولي أميدات الدسمة. فقد درس السلوك الحراري والانتفاخ للبولي أميدات التي أساسها الصويا والمحضرة بوجود الحمض الأميني L-Tyrosine أو بغيابه (تيروسين-L) فقد وجد أن درجة الانتقال الزجاجي ودرجة الانصهار والأثر الحراري ودرجة التبلور للبولي أميدات المشتركة قد تتناقص بشكل ملحوظ بازدياد محتوى L-Tyrosine (Fan, et al., 1999). كما حُضِر بولي أميدات دسمة بوجود سلسلة من حموض أمينية مثل حمض تيروسين-L والفينيل الأنين 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 أن لديها درجات انصهار منخفضة وأوزاناً جزيئية منخفضة وتوافقاً عالياً مع الريزينات الأخرى. لذلك فإن هذه البولي أميدات قد تجد تنوعاً واسعاً في أحبار الطباعة ومركبات الغلاف المقوى والأغشية السطحية، كما أنها تتحلل في المحاليل العضوية (Chen, X, 2002).

حضرت (Averous, L, *et al.*, 2010; Matadi, R, *et al.*, 2011; Vaudemond, R, *et al.*, 2010) كوبوليميرات متحللة حيويًا من السيللوز وبولي أميدات دسمة ساسها الحمض الليميري وسداسي ميتلان ثنائي أمين، ودرست خواصها الميكانيكية والحرارية. كما درس (Cavus, S. and Gurkaynak, M. A. 2006) تأثير متفاعلات أحادية الوظيفة مثل حمض الخل وحمض الزيت وبروبيل أمين في الخواص الفيزيائية للبولي أميدات الدسمة التي أساسها الحمض الليميري مثل درجة الانتقال الزجاجي والأثر الحراري ودرجة الانصهار ودرجة البلمرة و معدل الوزن الجزيئي العددي. وهناك أعمال قد سجلت حركية هذه التفاعلات مثل النايلون 6 والنايلون 6.6 (Guidici, R. 1999) وتفاعل الأثيلين ثنائي أمين مع الحموض الليميرية في الحالة المنصهرة (Kale, V, *et al.*, 1988) عند درجات حرارة °C (124-190)، 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 °C (160-190)، 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 °C (132-202) باستخدام برنامج حاسوبي. وثمة دراسة (Heidarian, J, *et al.*, 2005) لحركية تفاعل الأثيلين ثنائي أمين مع الحموض الليميرية في الحالة المنصهرة ضمن مجال حراري °C (162-202) فوق درجة تحول 90%. لم نجد في الدراسات السابقة دراسة لحركية تفاعل 4,4' ميتلان بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين) مع الحمض الليميري الدسم C₃₆ باستخدام وسيط وتحديد ثوابت التوازن والثوابت الترموديناميكية لتفاعل الأميدة، ودراسة حركية تفاعل التفكك وتحديد درجة الانصهار والانتقال الزجاجي. ومقارنة هذا التفاعل من دون وجود وسيط.

الهدف من البحث

هدف البحث إلى دراسة حركية تفاعل 4,4' ميتلان بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين) مع الحمض الليميري الدسم C₃₆ بوجود وسيط من حمض الكبريت أو عدمه وتحديد ثوابت التوازن والثوابت الترموديناميكية للتفاعل، ومن ثم هدف إلى دراسة حركية التفكك الحراري للبولي أميد الناتج وتحديد الثوابت الترموديناميكية للتفكك.

مواد البحث وطرقه

المواد المستخدمة

- الحمض الليميري C₃₆ المستخدم ذو نقاوة فوق 97% (حمض ديميري مهدرج (سائل) كثافته 0.95 g/ml مستورد من شركة Sigma -Aldrich ألمانيا)

4,4- ميتلن بيس (2-ميتيل سيكلوهكسيل أمين): عبارة عن سائل عديم اللون كثافته 0.94 g/ml نقاوته فوق 98% مستورد من شركة Sigma-Aldrich (ألمانيا).

المشعرات والمحاليل القياسية

- محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (0.1N) KOH: يحضر بإذابة 5.61 غراماً من هيدروكسيد البوتاسيوم في قليل من الماء المقطر، ثم يكمل الحجم إلى لتر.

- مشعر الفينول فتالين: يُحضّر بإذابة غرام من الفينول فتالين في قليل من الكحول، ثم يكمل الحجم إلى 100 ml.

الأجهزة المستخدمة

1- جهاز تحضير البولي أميد: يتألف من دورق زجاجي سعة 100ml مزود بخلاط ومدخل لأنبوب الآزوت ومنظم حراري ومدخل للمواد المتفاعلة ومكثف.

2- جهاز التحلل الحراري الكتلتي TGA نموذج TGAI-LI-R2.

3- جهاز المسح الحراري التفاضلي DSC نموذج DSC131.

طريقة العمل:

1- نضع 20 غراماً أي ما يعادل 0.035 مولاً من الحمض الليميري، وهو عبارة عن سائل لزج في دورق التفاعل الموضوع ضمن حمام زيتي من زيت السيليكون ونثبت درجة الحرارة عند الدرجة 150 مئوية. وسرعة تدوير 600 دورة بالدقيقة. في جو خامل من الآزوت.

2- عند ثبات درجة الحرارة عند الدرجة المطلوبة نضيف 8.344 غراماً أي ما يعادل 0.035 مولاً من 4,4- ميتلن بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين) فوق الحمض الليميري في جو خامل من الآزوت.

3- بعد 5 دقائق من بدء التفاعل نسحب عينة من المزيج المتفاعل المصهور مثلاً 0.13 غراماً ونذيبها بـ 10 مل من المحل (مزيج من النتراهدروفوران والميتانول [50-50] (IV/V

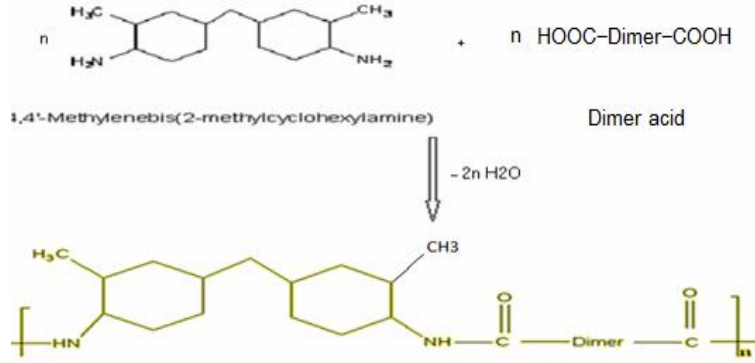
4- بعد الذوبان التام نضيف قطرتين من مشعر الفينول فتالين ونعاير بهيدروكسيد البوتاسيوم 0.1 نظامياً حتى ظهور اللون الزهري. ثم نسجل الحجم المستهلك لمعايرة العينة، ثم نقوم بحساب العدد الحمضي من العلاقة (1). وهكذا عند أزمنة مختلفة حتى نصل إلى حالة التوازن التي تختلف من بولي أميد إلى آخر ومن درجة حرارة إلى

أخرى. وبعد ذلك يسحب البولوي أميد المتشكل باستخدام سبيبتول معدني ويحفظ للاختبارات الأخرى.

5- ثم نرسم منحنيات تغيّرات العدد الحمضي بدلالة الزمن، ومقلوب العدد الحمضي بدلالة الزمن. ومنها نستنتج مرتبة التفاعل.

تحضير بولي (الحمض الديقيري C₃₆ مع 4,4' ميتان بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين):

جرى اصطناع البولوي أميد من الحمض الديقيري C₃₆ مع 4,4' ميتان بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين) وفق المعادلة:



العلاقات المستخدمة في الحساب

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:

$$A_v = \frac{(V_2 - V_1)(0.0561)(1000)N}{W} \quad (1')$$

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)

2- ثابت التوازن

يعطى ثابت التوازن في حالة تفاعلات البلمرة (Odiان. K 2004) بالعلاقة الآتية:

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

Xn: درجة البلمرة

3- تغيّر الانتالبية:

يمكن حساب تغيّر الانتالبية القياسية ΔH^0 ؛ وذلك بعد معرفة قيمة ثابتي التوازن عند درجتين حرارة مختلفتين من العلاقة الآتية:

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{2.302 R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3)$$

4- تغيّر الطاقة الحرة :

يحسب تغيّر الطاقة الحرة ΔG^0 بعد معرفة قيمة ثابت التوازن من العلاقة الآتية:

$$\Delta G^0 = -R.T \ln K_{eq} \quad (4)$$

4- تغيّر الانتروبية: يحسب تغيّر الانتروبية ΔS^0 بعد معرفة قيمة تغيّر الانتالبية من العلاقة الآتية:

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta G^0 - \Delta H^0}{-T} \quad (5)$$

تعيين درجة التحول

جرى تعيين درجة التحول كنسبة (Ebewele, 1996) وفق العلاقة الآتية:

$$P = \frac{A_{v_0} - A_v}{A_{v_0}} \times 100 \quad (6)$$

إذ إنّ:

P: نسبة التحول

A_{v_0} : 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 (Ebewele, 1996) وفق العلاقة الآتية:

$$M_n = X_n M_0 = \frac{M_0}{(1-p)} \quad (7)$$

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

P: درجة التحول كنسبة من الواحد.

M_0 : الوزن الجزيئي للمونومر.

في حين يعين معدل الوزن الجزيئي الوزني M_n (Ebewele, 1996) وفق العلاقة الآتية:

$$M_w = M_0 X_w \quad (8)$$

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

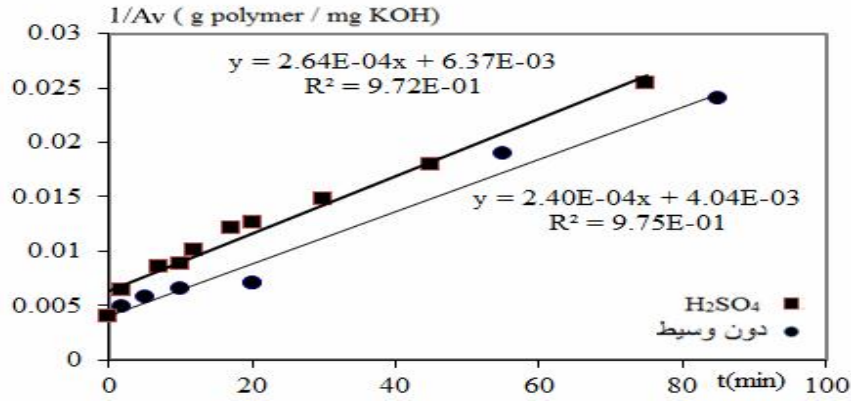
تعيين درجة البلمرة

جرى تعيين درجة البلمرة وحسابها (Ebewele, 1996) وفق العلاقة الآتية:

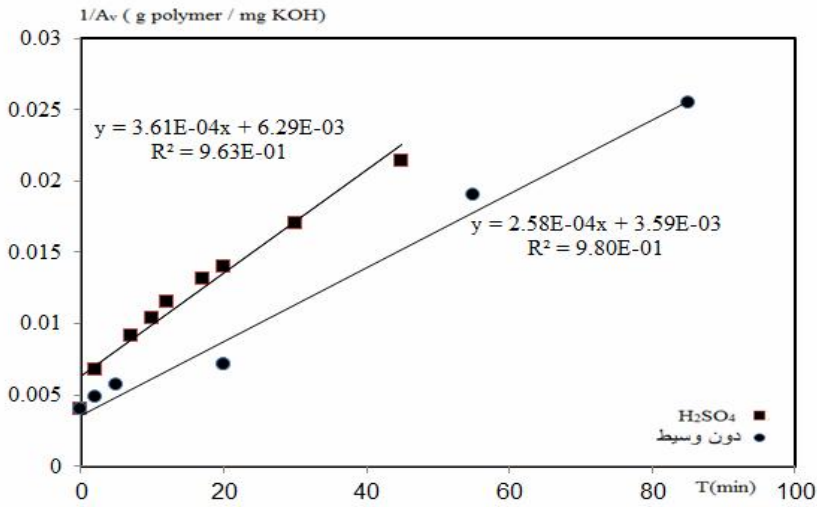
$$X_n = \frac{M_n}{M_0} \quad (9)$$

المناقشة

جرى تفاعل الأמידة في الحالة المنصهرة عند الدرجتين (160,150)°C متبوعاً بتحديد قيم العدد الحمضي (Av) للمنتج عند كل درجة حرارة، وجرت مراقبة سير التفاعل عن طريق انخفاض قيم العدد الحمضي (Ghasem, *et al.*, 2003; Subbarao, *et al.*, 1992)، استندت الطريقة المستخدمة في التحليل من أجل دراسة حركية التفاعل إلى الحقائق المتوافرة من المراجع (Ghasem, *et al.*, 2003; Kale, *et al.*, 1988; Subbarao, *et al.*, 1992) 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 فتوصلنا إلى المنحنيين الآتيين:



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



الشكل (2) تحولات مقلوب قيم العدد الحمض بدلالة زمن التفاعل عند الدرجة 160°C

نلاحظ من الشكلين السابقين 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، تبيّن المعادلة الآتية حركية التفاعل من المرتبة الثانية:

$$\frac{1}{A_V} - \frac{1}{A_{V_0}} = kt \quad (10)$$

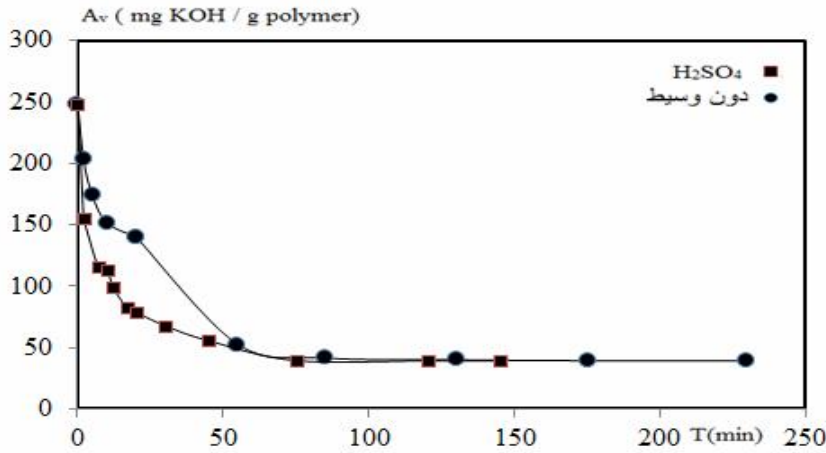
حسبت ثوابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية من ميلي المستقيمين في الشكلين (1)، (2) وقد أدرجت في الجدول (1).

الجدول (1) ثوابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية عند درجتَي الحرارة المدروستين

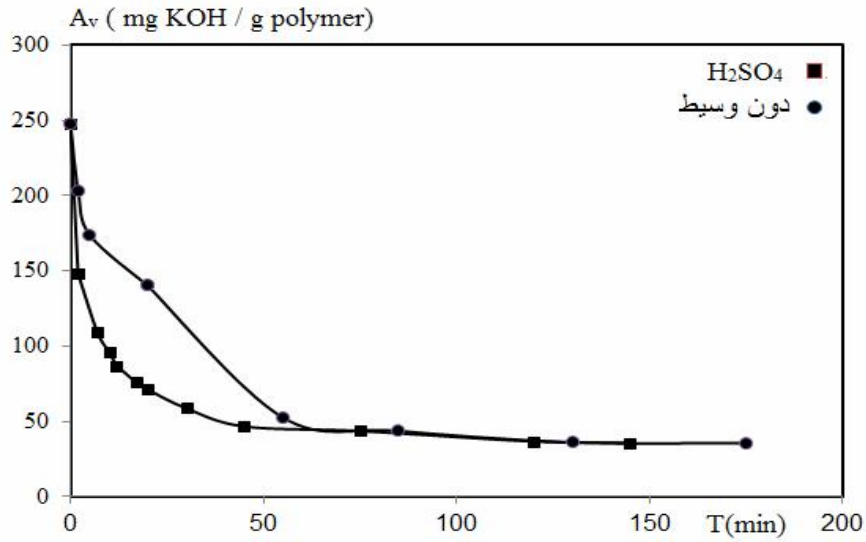
الوسيط	ثابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية عند الدرجة 150°C (mg KOH/g polymer) ⁻¹ (min) ⁻¹	ثابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية عند الدرجة 160°C (mg KOH/g polymer) ⁻¹ (min) ⁻¹
دون وسيط	2.4 × 10 ⁻⁴	2.58 × 10 ⁻⁴
H ₂ SO ₄	2.64 × 10 ⁻⁴	3.61 × 10 ⁻⁴

نلاحظ من الجدول السابق أن قيم ثوابت السرعة للتفاعل تزداد بوجود الوسيط، إذ إنه يخفض من طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل، ومن ثمّ التفاعل أسرع.

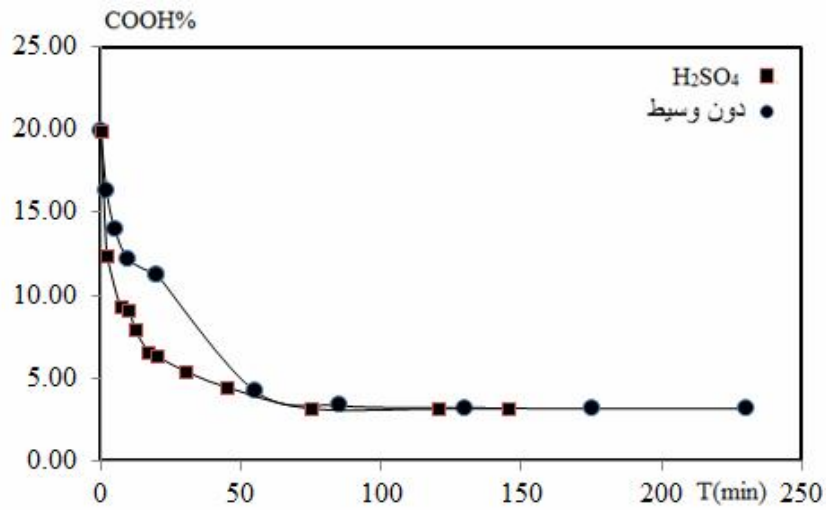
رُسمت العلاقة بين العدد الحمضي مع الزمن وعلاقة النسبة المئوية للوظائف الكربوكسيلية بدلالة الزمن كما في الأشكال (3) و(4) و(5) و(6) إذ لوحظ أن كلاً من العدد الحمضي والنسبة المئوية للوظائف الكربوكسيلية تتناقص مع الزمن، وهذا من ميزات تفاعلات المرتبة الثانية.



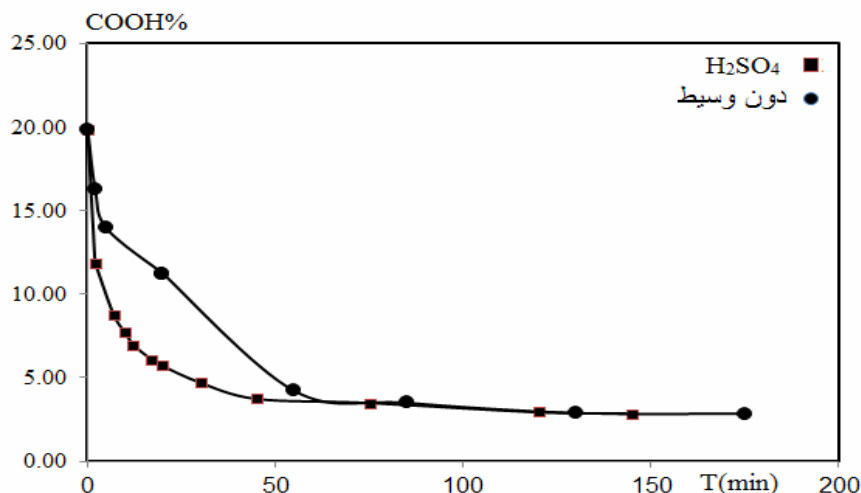
الشكل (3) تحولات قيم العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل عند الدرجة 150°C



الشكل (4) تحولات قيم العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل عند الدرجة 160°C



الشكل (5) تحولات النسبة المئوية للوظائف الكربوكسيلية بدلالة زمن التفاعل عند الدرجة 150°C



الشكل (6) تحولات النسبة المئوية للوظائف الكربوكسيلية بدلالة زمن التفاعل عند الدرجة 160°C

نلاحظ من الأشكال السابقة انخفاضاً سريعاً في قيم العدد الحمضي والنسبة المئوية للوظائف الكربوكسيلية بمرور الزمن حتى الوصول إلى مرحلة ثبات قيم العدد الحمضي والنسبة المئوية للوظائف الكربوكسيلية مع الزمن، وهي مرحلة التوازن الكيميائي، أي تكون تراكيز المواد المتفاعلة والنتيجة ثابتة مع الزمن، كما نلاحظ أيضاً أن الانخفاض في قيم كل من العدد الحمضي والنسبة المئوية للحموض الكربوكسيلية يكون أكثر حدة في حالة وجود الوسيط وبازدياد درجة الحرارة. قمنا بحساب ثوابت التوازن عند درجتني الحرارة المدروستين من العلاقة (2) إذ كانت قيمة $X_n=6.31, 6.97$ عند درجتني الحرارة المدروستين 150, 160°C على الترتيب، وبعدها حسب تغير الطاقة الحرة القياسية (ΔG°) من العلاقة (4).

حُسب تغير الانتالبية من العلاقة (3)؛ وذلك بعد معرفة قيمة كل من ثابتي التوازن عند درجتني الحرارة المدروستين. وبعد معرفة تغير الانتالبية بحسب تغير الانتروبية من العلاقة (5). يوضح الجدول (1) قيم كل من ثوابت التوازن وتغير الطاقة الحرة القياسية وتغير الانتالبية وتغير الانتروبية عند درجتني الحرارة المدروستين.

الجدول (1) قيم كل من ثوابت التوازن وتغير الطاقة الحرة القياسية وتغير الانتالبية وتغير الانتروبية

بولي أميد الحمض الديقيري مع	T (K)	K_{eq}	ΔS° KJ/mol K	ΔH° KJ/mol	ΔG° KJ/mol
4,4'-ميتلن بيس (2ميتيل سيكلو هكسيل أمين)	423	28.20	0.11	35.69	-11.74
	433	35.64			-12.86

نلاحظ من الجدول السابق أن ثابت التوازن يزداد بازدياد درجة الحرارة أي إنَّ التفاعل ماص للحرارة، وهذا ما تبيّنه قيمة تغيّر الانتالبية الموجبة. كما أن تغيّر الطاقة الحرة سالبة، أي إنَّ التفاعل تلقائي.

دراسة حركية التفكك

تُدرس حركية التفكك للبولي أميد المحضّر باستخدام تقانة التحليل الحراري الكتلّي TGA، إذ تُستخدم معادلة Coats-Redfern (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:

$$\text{Log} \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2 (1 - n)} \right] = \text{Log} \frac{ZR}{qE_a} \left[1 - \frac{2RT}{E_a} \right] - \frac{E_a}{2.303RT} \quad (11)$$

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

$$\text{Log} \left[\frac{-\text{Log}(1 - a)}{T^2} \right] = \text{Log} \frac{ZR}{qE_a} \left[1 - \frac{2RT}{E_a} \right] - \frac{E_a}{2.303RT} \quad (12)$$

إذ إنَّ α كسر خسارة الوزن، (T) درجة الحرارة (K^0)، (n) مرتبة التفاعل، (z) ثابت ارينوس، (E_a) 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 أمّا ثابت ارينوس Z فيُعيّن من القاطع لمحور العينات، وتُختبر 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 (E_a) من العلاقة: $E_a = 2.303mRT$. ويُحسب ثابت ارينوس من القاطع، يُحسب تغيّر الانتروبية (ΔS) باستخدام العلاقة:

$$\Delta S^* = R \left[\ln \left[\frac{Zh}{KT_s} \right] \right] \quad (13)$$

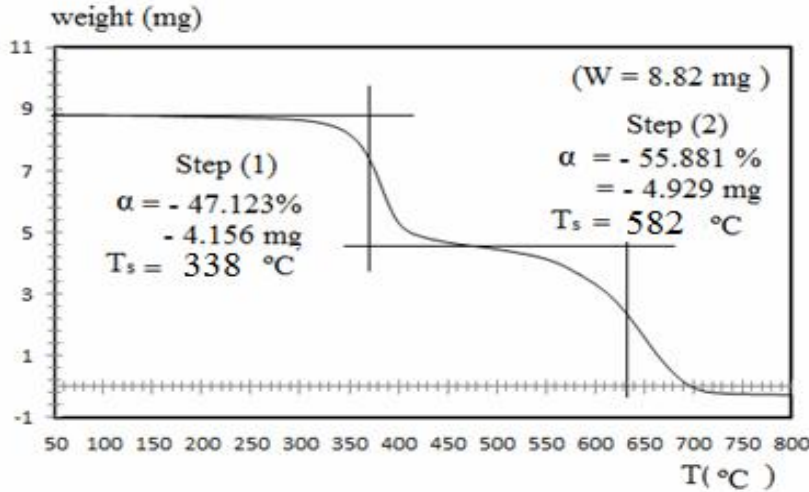
إذ إن h و k هما ثابتا بلانك وبولتزمان على التوالي T_s درجة حرارة الذروة من منحنى TGA.

أما تغيّر طاقة جيبس الحرة (ΔG°) وتغيّر الانتالبية (ΔH°) فتحسب باستخدام العلاقات الآتية (Ibrahim. KM. et al., 2011):

$$\Delta H^* = E_a - RT_s \quad (14)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T_s \Delta S^* \quad (15)$$

تُوزن في هذه التقانة كمية صغيرة جداً من البوليمر في بوتقة صغير من الألمنيوم خاص بالجهاز وتوضع في الفرن الخاص بجهاز التحلل الحراري، ويبرمج الجهاز حرارياً بحيث تساوي سرعة التسخين (10 °C/min)، ويُسجّل التغيّر المستمر للكتلة بالنسبة إلى درجة الحرارة تحت ضغوط مضبوطة بوجود غاز الأزوت. إذ تزداد درجة الحرارة بشكل خطي مبرمج، فنحصل على منحنى الـ TGA الذي يوضح الخسارة في الوزن نتيجة حدوث تفكك للعينة مع درجة الحرارة. فالشكل (7) يوضّح منحنى الـ TGA لبولي أميد الحمض الـ ديميري مع 4,4 ميتلن بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين):



الشكل (7) منحنى الـ TGA لبولي أميد الحمض الـ ديميري مع 4,4 ميتلن بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين).

ندرس حركية التفكك باستخدام معادلة Coats-Redfern العلاقة (11)؛ وذلك بفرض أن التفاعل من المرتبة الثانية أي $n = 2$ ، من الشكل السابق قمنا بتحديد α وحسبنا قيم $\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ المقابلة لمقلوب درجات الحرارة $1/T$ لمرحلتسي التفكك الأولى والثانية الموضحة في الجدولين (2) و(3).

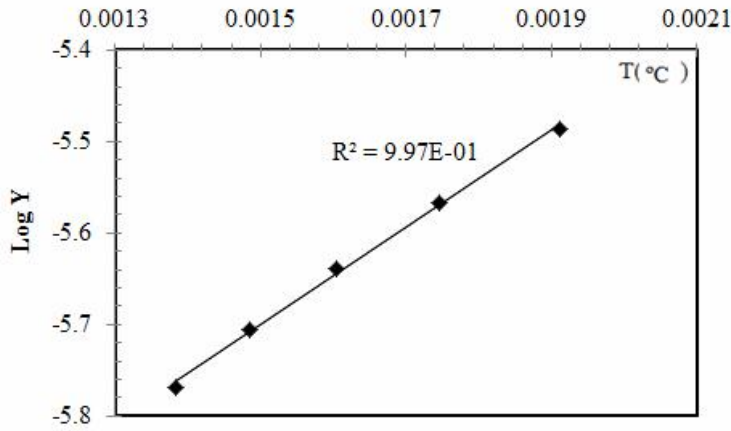
الجدول (2) قيم $\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ المقابلة لمقلوب درجات الحرارة $1/T$ لمرحلة التفكك الأولى ($\alpha = -47.123\%$):

T(K)	1/T(K-1)	$\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$	Slope
523	0.001912	-5.48704	531.788
573	0.001745	-5.56634	
623	0.001605	-5.63901	
673	0.001486	-5.70606	
723	0.001383	-5.76831	

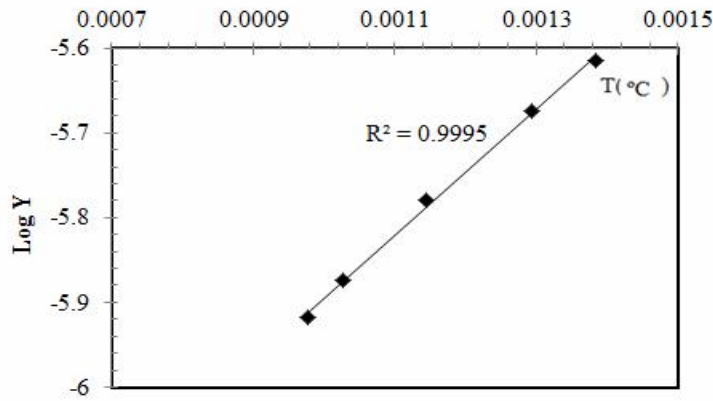
الجدول (3) قيم $\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ المقابلة لمقلوب درجات الحرارة $1/T$ لمرحلة التفكك الثانية ($\alpha = -55.881\%$):

T(K)	1/T(K-1)	$\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$	Slope
723	0.001383	-5.61564	743.265
773	0.001294	-5.67372	
873	0.001145	-5.77939	
973	0.001028	-5.87359	
1023	0.000978	-5.91711	

وبعد الحساب قمنا برسم العلاقة بين $\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ ومقلوب درجة الحرارة $1/T$ فتوصلنا إلى الشكلين الآتيين:



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



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

نلاحظ من الشكلين السابقين أن ($R^2=0.997$) من أجل تفكك المرحلة الأولى و ($R^2=0.9995$) من أجل تفكك المرحلة الثانية، أي في كلتا الحالتين إن حركية التفكك تتبع مرتبة ثانية.

حُسب كل من طاقة التنشيط والثابت الترموديناميكية وفق العلاقات (13)، (14)، (15) ويوضح الجدول الآتي قيمها:

الجدول (4) قيم كل من طاقة التنشيط والثوابت الترموديناميكية

بولي أميد الحمض الديميري		T_s (K)	α (%)	E_a KJ/mol	ΔS KJ/mol K	ΔH KJ/mol	ΔG KJ/mol
دون وسيط	Step(1)	621	3.980	10.329	-0.240	5.166	154.375
	Step(2)	730.5	96.806	12.153	-0.192	6.076	146.443
	Step(1+2)	-	-	22.482	-0.432	11.246	300.818
وسيط من حمض الكبريت	Step(1)	338	47.123	10.182	-0.233	5.102	147.504
	Step(2)	582	55.881	14.231	-0.234	7.123	207.258
	Step(1+2)	-	-	24.414	-0.467	12.225	354.762

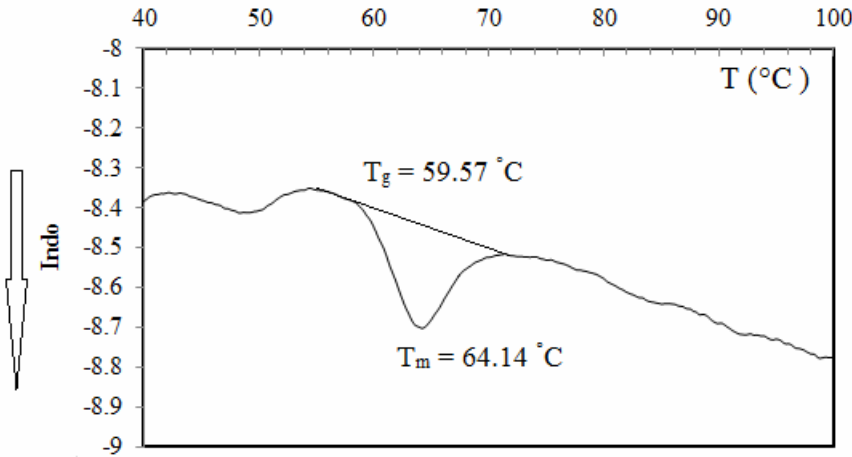
نلاحظ من الجدول السابق قيمة مرتفعة نوعاً ما لطاقة التنشيط التي توحي بالاستقرارية العالية (Taakeyama. T. *et al.*, 1994) للبولي أميدات المحضرة، وهذا يعود إلى انتظام التركيب الجزيئي للسلاسل فضلاً عن وجود تراكيب بلورية. تدل عليها القيم السالبة للانتروبية ΔS لعملية التفكك التي تشير إلى أن البولي أميدات الناتجة ذات ترتيب أكثر انتظاماً من المتفاعلات (Frost. A A. *et al.*, 1961)، أي إن المركب الناتج صلب. ولو كان تغير الانتروبية موجباً لم تكن العينة صلبة ففضلاً عن أن التفاعل بطيء. الإشارة الموجبة لـ ΔG توحي أن الطاقة الحرة للناتج أعلى من المركبات البدائية، وأن كل خطوة من خطوات التفاعل هي غير تلقائية، المقدار ΔG يزداد بشكل ملحوظ من أجل مراحل التفكك المتلاحقة للبولي أميدات المحضرة؛ وهذا يعود إلى زيادة قيم $T\Delta S$ بشكل ملحوظ من خطوة إلى أخرى والتي تهيمن على قيم ΔH (Maravalli .PB. *et al.* 1999; Kandil. SS. *et al.*, 2004) إذ إن التفاعل ماص للحرارة وهذا ما توضحه قيم ΔH التي حصلنا عليها في الجدول السابق. كما نلاحظ أن قيم ΔH بالخطوة الثانية لا تختلف كثيراً بوجود الوسيط أو عدم وجوده مما يتوافق مع المبدأ الأول للترموديناميك.

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 تغيّرات كبيرة في الخصائص الفيزيائية للبوليمر مثل تغيّر الحجم النوعي والسعة الحرارية ولزوجة البوليمر. ومن هنا يمكن استخدام تغيّر هذه الخصائص كوسائل لقياس درجة انصهار البوليمر المتبلور.

هناك طرائق عدة لقياس درجة الانصهار منها المسح الحراري التفاضلي (DSC)، وهي الطريقة المستخدمة في دراستنا التي تستخدم أيضاً لتحديد درجة الانتقال الزجاجي؛ إذ يوضع وزن دقيق من العينة في بوتقة خاصة بالجهاز، ثم يبرمج الجهاز حرارياً، ونبداً بتسخين 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.

إذ رُسم منحنى الـDSC للبولي أميد المحضر، وهذا ما يوضّحه الشكل الآتي:



Heat Flow (mW)

الشكل (10) منحنى الـDSC لبولي أميد الحمض الديميري-4,4' ميتان بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين).

من الشكل السابق نحصل على كل من درجة الانصهار والانتقال الزجاجي وتغير الانتالبية للانصهار. ويوضح الجدول (5) قيم كل من درجة الانصهار والانتقال الزجاجي وتغير الانتالبية للانصهار.

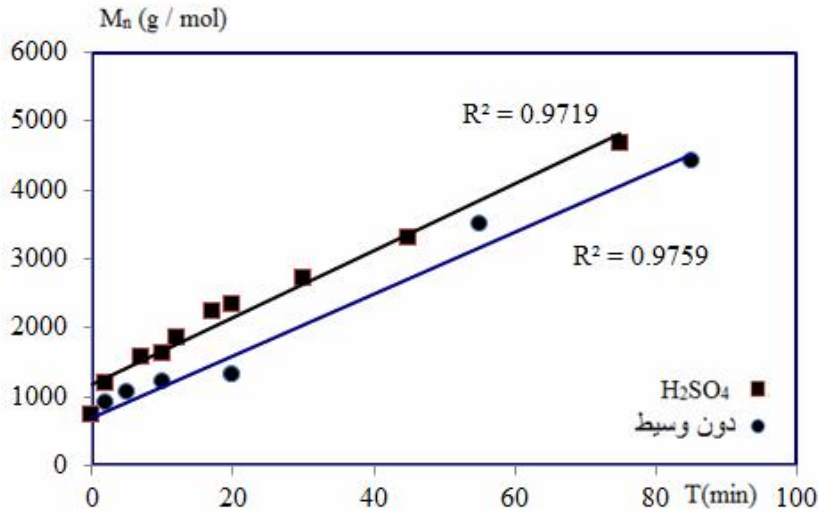
الجدول (5) قيم الثوابت الترموديناميكية للانصهار البولي أميد المحضر

Thermodynamic constants	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (j/g)
دون وسيط	56.55	62.45	7.0038
بوجود وسيط H_2SO_4	59.57	64.14	4.131

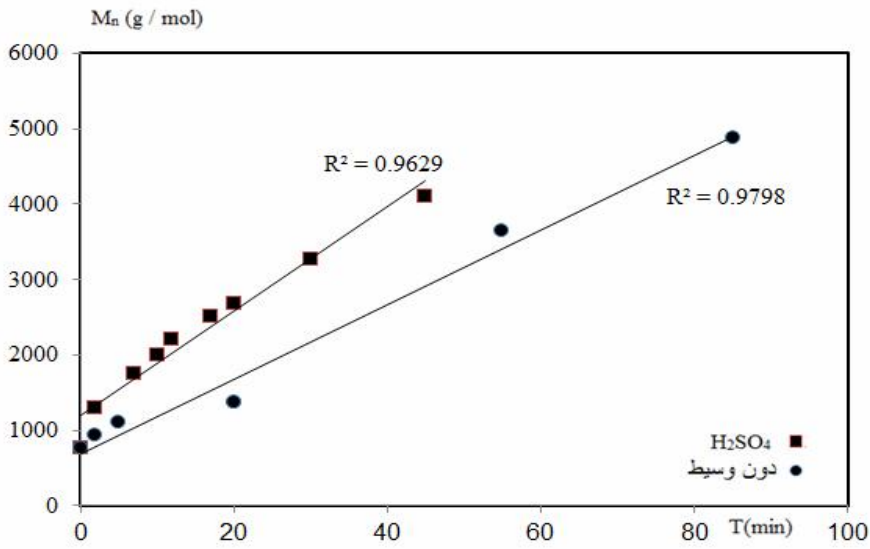
نلاحظ من الجدول السابق أن قيم كل من درجات الانصهار والانتقال الزجاجي في حالة وجود الوسيط أكبر منها في حالة عدم وجود وسيط، وهذا يعود إلى ازدياد الوزن الجزيئي للبولي أميد المتشكل بوجود الوسيط.

تعيين الأوزان الجزيئية للبولي أميدات المحضرة:

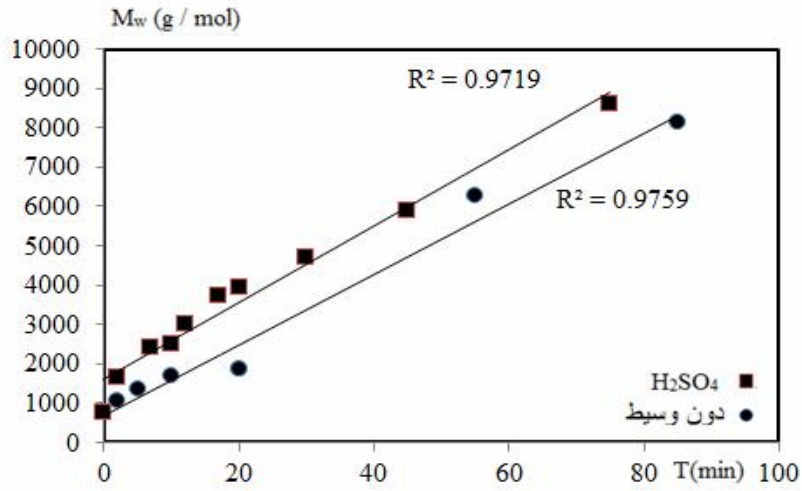
بعد حساب كل من معدل الوزن الجزيئي العددي و معدل الوزن الجزيئي الوزني ودرجة البلمرة وفق العلاقات (7)، (8)، (9) رسمت العلاقة بين كل من معدل الوزن الجزيئي العددي ومعدل الوزن الجزيئي الوزني ودرجة البلمرة مع الزمن فوجد أن هذه العلاقة خطية حتى الوصول إلى حالة التوازن؛ وذلك عند درجات الحرارة المدروسة كلها، إذ إن التفاعل عند حالة التوازن يصبح بطيئاً جداً. وتوضح الأشكال (11)، (12)، (13)، (14)، (15)، (16)، علاقة كل من معدل الوزن الجزيئي العددي ومعدل الوزن الجزيئي الوزني ودرجة البلمرة مع الزمن:



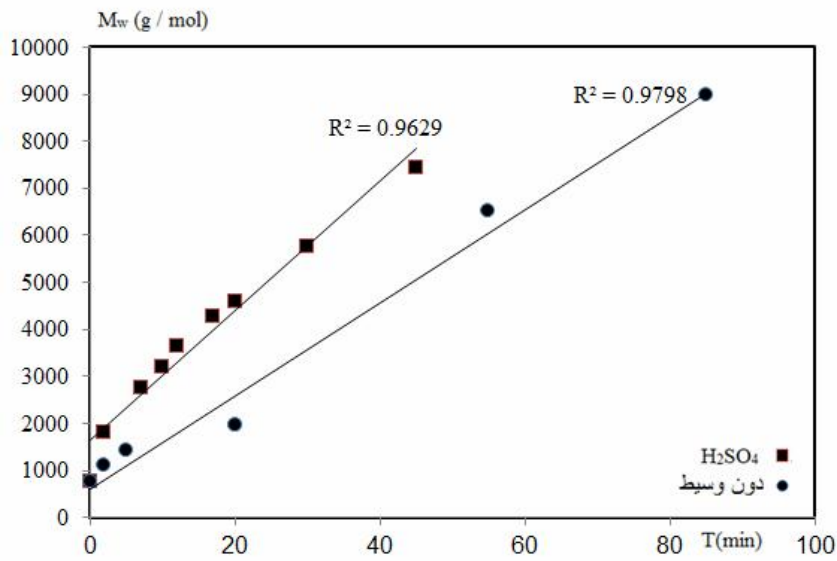
الشكل (11) تحولات معدل الوزن الجزيئي العددي بدلالة زمن التفاعل عند الدرجة 150°C



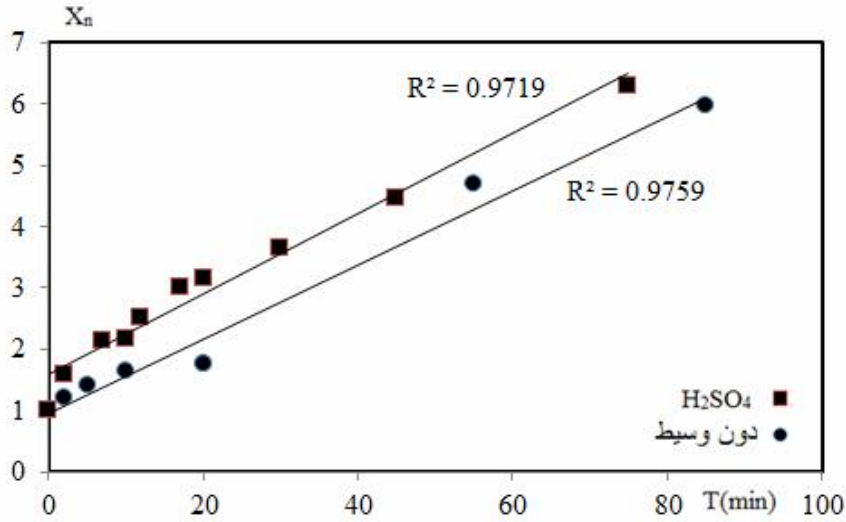
الشكل (12) تحولات معدل الوزن الجزيئي العددي بدلالة زمن التفاعل عند الدرجة 160°C



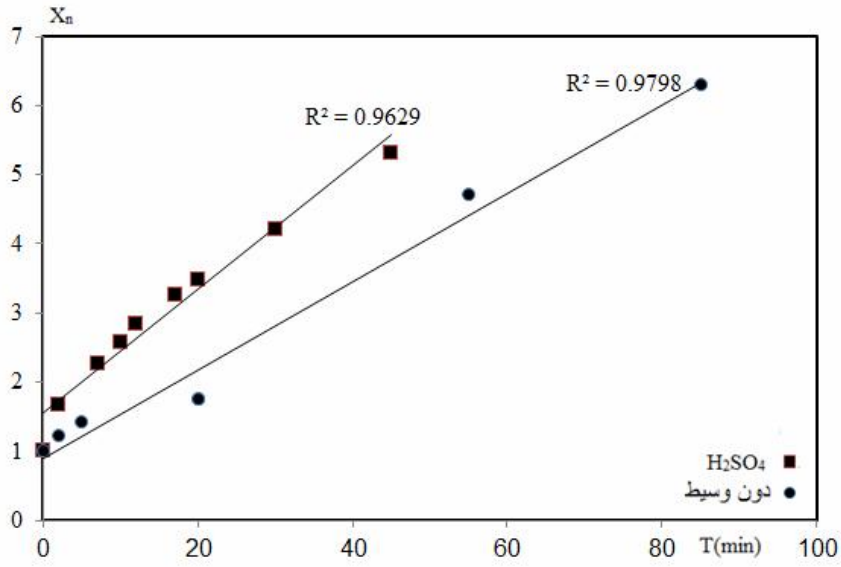
الشكل (13) تحولات معدل الوزن الجزيئي الوزني بدلالة زمن التفاعل عند الدرجة 150°C



الشكل (14) تحولات معدل الوزن الجزيئي الوزني بدلالة زمن التفاعل عند الدرجة 160°C



الشكل (15) تحولات درجة البلمرة بدلالة زمن التفاعل عند الدرجة 150°C



الشكل (16) تحولات درجة البلمرة بدلالة زمن التفاعل عند الدرجة 160°C

نلاحظ من الأشكال السابقة ازدياد كل من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة مع الزمن. كما نجد أيضاً أن الازدياد في القيم السابقة يكون بشكل أكبر في حالة وجود الوسيط وازدياد درجة الحرارة.

الخاتمة

نفذ تفاعل الأميدة في الحالة المنصهرة بين الحمض الليميري الدسم C_{36} و 4,4' ميتلن بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين) عند درجتي حرارة $160.150^{\circ}C$ بوجود وسيط من حمض الكبريت ومن دون وسيط. وقد تبين أن هذا التفاعل من المرتبة الثانية حتى الوصول إلى حالة التوازن. كما وجد أن التفاعل في حالة وجود الوسيط يكون أسرع، إذ إن الوسيط يخفض من طاقة التنشيط اللازمة لحدوث التفاعل. ووجد أيضاً أن تغير الانتالبية موجب، أي إن تفاعل الأميدة ماص للحرارة، وقد زادت قيمة ثابت التوازن بارتفاع درجة الحرارة. 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 في حالة وجود وسيط هي أكبر منها في حالة عدم وجوده.

كما وجد أن العلاقة بين كل من معدل الوزن الجزيئي العددي و معدل الوزن الجزيئي الوزني ودرجة البلمرة مع الزمن هي علاقة خطية حتى الوصول إلى حالة التوازن.

References

- [1]Shehap. A. M. (2008). Thermal and Spectroscopic studies of polyvinyl Alcohol/ Carboxy Methyl celluloses Blends. Egypt. J. solids, vol (31). No (1) (75-91).
- [2]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.
- [3]Brandrup, J. Immergut, EH. Grulke, EA. Abe, A. Bloch, DR. (1999). Polymer hand book; Wiley-Interscience: 4thed. New-york.
- [4]Braun, D. Cherdron, H, Ritter, H. (2001). Polymer synthesis: theory and practice, Springer –verlag berlin Heidelberg New York, p221.
- [5]Brydson, J, A. (1999). Plastics Materials, University of North London, p478- 480.
- [6]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 .
- [7]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.
- [8]Deng, Y. Fan, XD. Waterhouse, J. (1999). Synthesis and characterization of soy-based copolyamides with different α -amino acids. J. Appl. Polym. Sci, 73:1081-1088.
- [9]Ebewele, R. O. (1996). Polymer science and technology, University of Benin. Nigeria. P161.
- [10]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.
- [11]Frost AA, Pearson RG. 1961. Kinetics and Mechanisms. Wiley New York.
- [12]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.
- [13]Hablot, E. Donnio, B. Bouquey, M. Averous, A. (2010). Dimer acid-based thermoplastic bio-polyamides: reaction kinetics, properties and structure, polymer. J :51;5895.
- [14]Heidarian, J. Ghasem, N. M. Daud, W. (2003). Kinetic model for polymerization of dimer fatty acids with ethylenediamine, University of Malaya pada, 45: 135.

- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] Kandil, S. S., El-Hefnawy, G. B., Baker, E. A. (2004). Thermal and spectral studies of 5-(phenylazo)-2-thiohydantoin and 5-(2-hydroxyphenylazo)-2-thiohydantoin complexes of cobalt(II), nickel(II) and copper(II). *Thermochimica Acta*, 414(2): 105-113.
- [19] 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
- [20] Maravalli PB, Goudar TR. (1999). Thermal and spectral studies of 3-N-methyl-morpholino-4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole and 3-N-methyl-piperidino-4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole complexes of cobalt(II), nickel(II) and copper(II), *Thermochimica Acta*, Volume 325, Issue 1,4 January, P. 35-41.
- [21] 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.
- [22] Ebrahimi-Kahrizsangi. 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
- [23] Maitra. S, Chakvabarty. N, Pramanik. J. (2008). Decomposition Kinetics of alkaline earth carbonates by integral approximation method, *Ceramic*, V (54) P(268-272) .
- [24] Taakeyama, T, Quinn FX. (1994). *Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science*, Joh Wiley and Sons, Chichester,
- [25] Van Beek DA. Henkel Co., US Patent 5, 138, 027, August 11, 1992
- [26] 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.

- [27]Vedanayagam, H, S. Kale, V. (1992). Non-reactive polyamides from C36 dimer acids: preparation and properties, *Ind. Inst. Chem, Technol*, 33(16) 3495-3499.
- [28]Vedanayagam, H. S. Kale, V. Subbarao, R. (1992). Kinetics of reaction of C₃₆ dimeric fatty acids and ethylenediamine in solution, *J. Appl. Polym. Sci.* 45: 2245-2248.
- [29]Tonbul. Y, Yurdakoj. K. (2001). Thermogravimetric investigation of the Dehydration, Turkish bentonite, *Turk . J. Chem*, V25,P33-339.