

حركية تفاعل الحمض الليميري C_{36} مع 9،1 - ثنائي أمينو نونان وتعيين الثوابت الترموديناميكية باستخدام تقنية التحليل الحراري الكتلي TGA وتعيين الثوابت الريولوجية للبولي أميد الناتج

حسن المحمد⁽¹⁾ وأحمد فلاح⁽²⁾ ومنال الحموي⁽³⁾

تاريخ الإيداع 2012/07/25

قبل للنشر في 2013/01/16

الملخص

أجريت دراسة حركية لتفكك البولي (الحمض الليميري C_{36} مع 9،1 - ثنائي أمينو نونان) باستخدام التحليل الحراري TGA، وعُيِّنَت الثوابت الترموديناميكية وثوابت التوازن، كما نفذت الدراسة الحركية على التفاعل بين 9،1 - ثنائي أمينو نونان والحمض الليميري الدسم C_{36} في الحالة المنصهرة، أنجز التفاعل عند الدرجة (160 °C) وعُيِّنَت قرينة الحموضة للمنتج وحُدِّدَت النسبة المئوية للوظائف الكربوكسيلية. وقد وجد أن تفاعل الأميدة كان من المرتبة الثانية حتى نسب تحول % (97) عند درجة الحرارة المدروسة، ثم تتغير مرتبة التفاعل،

قمنا بتعيين درجة التبعر وكل من الوزن الجزيئي الوسطي العددي والوزني واللزوجي خلال أزمنة مختلفة، ولوحظ أن علاقة كل من الوزن الوسطي الجزيئي العددي والوزني واللزوجي مع الزمن علاقة خطية عند درجة الحرارة المدروسة، كما أجريت الدراسة المطيافية باستخدام مطيافيتي ماتحت الأحمر وفوق البنفسجي.

الكلمات المفتاحية: الحمض الليميري الدسم C_{36} ، ثنائيات الأمين، حركية تفاعل الأميدة، ثوابت ترموديناميكية، الوزن الجزيئي الوسطي العددي، الوزن الجزيئي الوسطي الوزني، الوزن الجزيئي الوسطي اللزوجي.

(1) طالب دكتوراه، (2) (3) أستاذ، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، سورية.

Kinetics of reaction dimer fatty acid C₃₆ with 1,9 diamino nonane and determination of thermodynamic constants by use of thermogravimetric analysis tga, and rheological constants for the resulted polyamide

H .Mohammad⁽¹⁾; A. Falah⁽²⁾ and M . Hammoy⁽³⁾

Received 25/07/2012

Accepted 16/01/2013

ABSTRACT

Study the kinetics degradation of poly (dimeric acid C₃₆ with 1.9 – diamino nonane) was carried out by thermal analysis (TGA), and thermodynamic and equilibrium constants have been defined, moreover, study the kinetics of reaction between 1.9 – diamino nonane and dimer fatty acid C₃₆ was carried out in molten state, the reaction was performed at 160 °C, the acid value, and percentage of carboxylic functions of the product were determined. The polyamidation reaction was found to be of overall second order until conversion of 97% at 160 °C, then the order of reaction changes. The degree of dispersion, number molecular weight, weight molecular weight ,and viscosity molecular weight have been calculated during different times. The relationships between degree of dispersion, number Average molecular weight, weight average molecular weight, and viscosity molecular weight with time is linear at 160 °C. Spectroscopy studies were carried out by infra-red and ultraviolet spectroscopy.

Key Words: Dimeric fatty acid C₃₆, Diamines, Kinetic of polyamidation reaction, Thermodynamic constants, Number Average Molecular Weight, Weight Average Molecular Weight, Viscosity molecular weight

⁽¹⁾PhD. Student, ^{(2),(3)}Prof., Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria.

المقدمة

عُرف التحليل الحراري Thermal Analysis من قبل الاتحاد العالمي للتحليل الحراري والمسعري بأنه مجموعة من التقنيات التي تراقب خواص العينة بالنسبة إلى الزمن أو درجة حرارة العينة والضغط المحيط بالعملية الخاضعة للتحكم المبرمج. أي إن درجة حرارة الفرن الذي يحوي العينة مبرمجة في حين درجة حرارة العينة - في أغلب 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. هناك العديد من طرائق التحليل الحراري ولكن المناقشة الحالية سوف تكون محصورة فقط في تقنية التحليل الحراري الكتلّي Thermogravimetric analysis (TGA)، من تطبيقات الـ TGA دراسة حركية التفكك، وسوف نقوم في عملنا بتطبيق هذه التقنية على بولي أميد أساسه الحمض الليميري و 9،1 - ثنائي أمينو نونان، أمّا البولي أميدات الدسمة فهي منتجات تكاثف لثنائيات أو متعددات الأمين مع ثنائيات أو متعددات الحموض الدسمة [2]. يستحصل على الأخيرة من بلمرة الحموض الدسمة غير المشبعة أو أسترانها، تصنف البولي أميدات الدسمة إلى صنفين تفاعلية وغير تفاعلية. تحوي البولي أميدات غير التفاعلية عدداً أقل من مجموعات الأمين الرئيسية والثانوية لتتفاعل مع راتنجات الايبوكسي مقارنة بالبولي أميدات التفاعلية. تختلف البولي أميدات هذه في خواصها، وكذلك في استعمالاتها النهائية. تستخدم البولي أميدات غير التفاعلية معظمها مواد صلبة في أحبار الطباعة والمواد اللاصقة والعوازل الحرارية. أمّا البولي أميدات التفاعلية فهي ذات طبيعة سائلة فتستخدم في صناعة اللواصق والأغطية السطحية [3,4].

تناولت العديد من المراجع [2,5-12] طرائق تحضير البولي أميدات الدسمة، ولكن لا توجد دراسة حركية لهذه التفاعلات باستثناء النايلون [13] 6,6 تفاعل الأيتلن ثنائي أمين مع الحموض الدسمة ثنائية الكربوكسيل [14-18]

الهدف من البحث

دراسة حركية التفكك باستخدام التحليل الحراري TGA لبولي أميدات أساسها الحمض الليميري C₃₆ مع 9،1 - ثنائي أمينو نونان وتحديد الثوابت الترموديناميكية للتفكك، وتعيين كل من الوزن الجزيئي الوسطي العددي والوزني واللزوجي ودرجة التبعثر.

مواد البحث وطرائقه

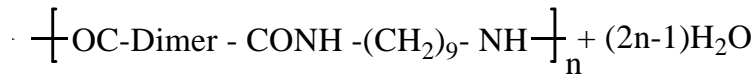
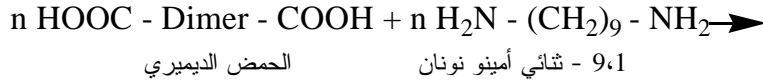
الحمض الليميري C₃₆ المستخدم ذو نقاوة فوق 97% [حمض ديميري مهارج (سائل) كثافته 0.95 g/ml مستورد من شركة Sigma -Aldrich ألمانيا] وثنائي الأمين ذو نقاوة

فوق 98% (بتميز 1، 9 - ثنائي أمينو نونان بأنه بلوري عديم اللون درجة انصهاره 35-37 °C مستورد من شركة Sigma-Aldrich ألمانيا).

حُضِر بولي أميد (الحمض الليميري C₃₆ مع 1، 9 - ثنائي أمينو نونان) في مختبر الكيمياء الفيزيائية في قسم الكيمياء في جامعة دمشق، أمّا التحليل الحراري باستخدام تقانة الـTGA والدراسة الطيفية (UV,FTIR) فقد أجريت في هيئة الطاقة الذرية في دمشق.

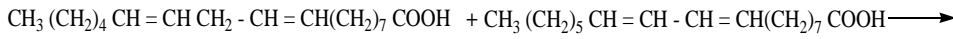
تحضير بولي (الحمض الليميري C₃₆ مع 1، 9 - ثنائي أمينو نونان)

جرى اصطناع البولي أميد من الحمض الليميري C₃₆ مع 1، 9 - ثنائي أمينو نونان وفق المعادلة الآتية:



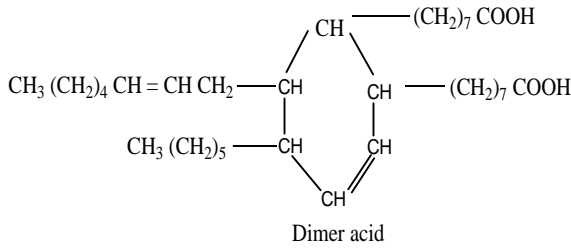
بولي (الحمض الليميري مع 1، 9 - ثنائي أمينو نونان)

يصنع الحمض الليميري من 12،9 حمض اللينوليك و 11،9 حمض اللينوليك وفق المعادلة:



9.12-Linoleic Acid

9.11-Linoleic Acid



(HOOC - D - COOH)

طريقة العمل: نضع في حوجلة مصنفرة ذات ثلاث فتحات مزودة بخلاط ومدخل لأنبوب الأزوت ومنظم حراري كمية محددة من الحمض الليميري من خلال قمع ويسخن ثم تضاف الكميات الجزئية المكافئة من ثنائي الأمين خلال دقيقتين وينظم التسخين للحصول في درجة الحرارة المطلوبة. عند درجة الحرارة هذه تبقى الكتلة في الحالة المنصهرة. يزال الماء الناتج خلال التفاعل من وعاء التفاعل بتيار من الأزوت ويجمع في وعاء خاص. وهذا يؤدي إلى تشكل البولي أميد في أثناء سير التفاعل. تسحب العينات

وذلك خلال مدد زمنية مختلفة ويعين العدد الحمضي، ويحسب كل من الوزن الجزيئي الوسطي العددي والوزني والزوجي ودرجة التبخر مع الزمن، بعد انتهاء التفاعل يؤخذ الناتج ويجرى له عملية التحليل الحراري باستخدام تقانة الـ TGA ومن ثم تحسب الثوابت الترموديناميكية، جرى حل العينات باستخدام محلول ميتانول-تتراهدروفوران (50-50 V/V)، ومن ثم أُجريت الدراسة الطيفية.

تعيين درجة التحول

عُيِّنَت درجة التحول كنسبة [2] وفق العلاقة الآتية:

$$P = \frac{A_{v_0} - A_v}{A_{v_0}} \times 100 \quad (1)$$

إذ إن:

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

A_v العدد الحمضي في اللحظة t

تعيين الوزن الجزيئي الوسطي العددي والوزني

عُيِّنَ الوزن الجزيئي الوسطي العددي M_n [2] وفق العلاقة الآتية:

$$M_n = X_n M_o = M_o / (1 - p) \quad (2)$$

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

P : درجة التحول كنسبة من الواحد M_0 : الوزن الجزيئي للمونومر

في حين عيّن الوزن الجزيئي الوسطي الوزني M_w [2] وفق العلاقة الآتية:

$$M_w = M_o X_w \quad (3)$$

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

تعيين الوزن الجزيئي الوسطي اللزوجي M_v :

عُيِّنَ الوزن الجزيئي الوسطي اللزوجي M_v بطريقة اللزوجة، لأنها طريقة دالة على لزوجة محلول البوليمر، ويعبر عنها بدلالة النسبة بين الزمن اللازم لمرور كمية معينة من المحلول عبر أنبوب شعري في مقياس لابل هود، وبين الزمن اللازم لمرور المحلل في درجة الحرارة نفسها، وتدعى هذه النسبة باللزوجة النسبية:

$$h_{rel} = \frac{h_1}{h_2} = \frac{t_1}{t_2} \quad (4)$$

في حين أن اللزوجة النوعية $[\eta]_{sp}$ تساوي:

$$h_{sp} = h_{rel} - 1 = \frac{h_1}{h_2} - 1 \quad (5)$$

ومن اللزوجة المختزلة η_{sp}/C بدلالة التركيز C يمكن تعيين اللزوجة المميزة $[\eta]$ ، ومن علاقة مارك وهوينغ يمكن تعيين الوزن الجزيئي الوسطي اللزوي M_v [2]:

$$[h] = KM_v^a \quad (6)$$

إذ إن α و K ثوابت خاصة لكل بوليمر في محل معين وعند درجة حرارة ثابتة ومعينة، وسنبتين لاحقاً قيم كل من α و K وتعبّر α عن درجة التفاف الجزيئات الضخمة في المحلول ويبلغ مقدارها بين (1-0.2). ويمكن تعيين α و K بأخذ نماذج من البوليمر الذي يجب أن يكون له وزن جزيئي حاد التوزيع التي يمكن الحصول عليها من تجزئة البوليمر بالطرائق الشائعة وتعيين اللزوجة الداخلية لقطرات التجربة ووزنها الجزيئي، وبرسم العلاقة (التابع) $\log[\eta]$ بدلالة $\log M$ يتم الحصول على خط مستقيم، وبالاستقراء نحصل على $\log K$ وميل المستقيم يمثل $[\eta]$ α . كما تعين اللزوجة المميزة $[\eta]$ من قيمة فريدة لـ η_{rel} وفق العلاقة الآتية:

$$[h] = \frac{0.25 \times (h_{rel} - 1) + 1.725 \times \log h_{rel}}{C} \quad (7)$$

إذ إن:

η_{rel} : اللزوجة النسبية.

C : التركيز (ويساوي عدد الغرامات المنحلة من المادة في 100ml من المحلول)

وهكذا فاللزوجة المميزة $[\eta]$ تسمح بتعيين الوزن الجزيئي الوسطي اللزوي M_v وفق علاقة مارك وهوينغ (Mark-Houwling):

$$[h] = KM_v^a$$

الطرائق جميعها التي تعتمد على تعيين الوزن الجزيئي الوسطي اللزوي M_v والتي تستند إلى تقانة اللزوجة تستخدم في الحالة السائلة.

النتائج والمناقشة

الدراسة الحرارية للبولي أميد المتشكل وحساب البارامترات الحركية الترموديناميكية:

نظراً إلى أن الحصول على الثوابت الترموديناميكية (ΔH , ΔG , ΔS) يجري عن طريق إجراء التفاعلات في درجات حرارة مختلفة فإننا لجأنا إلى دراسة التفكك الحراري

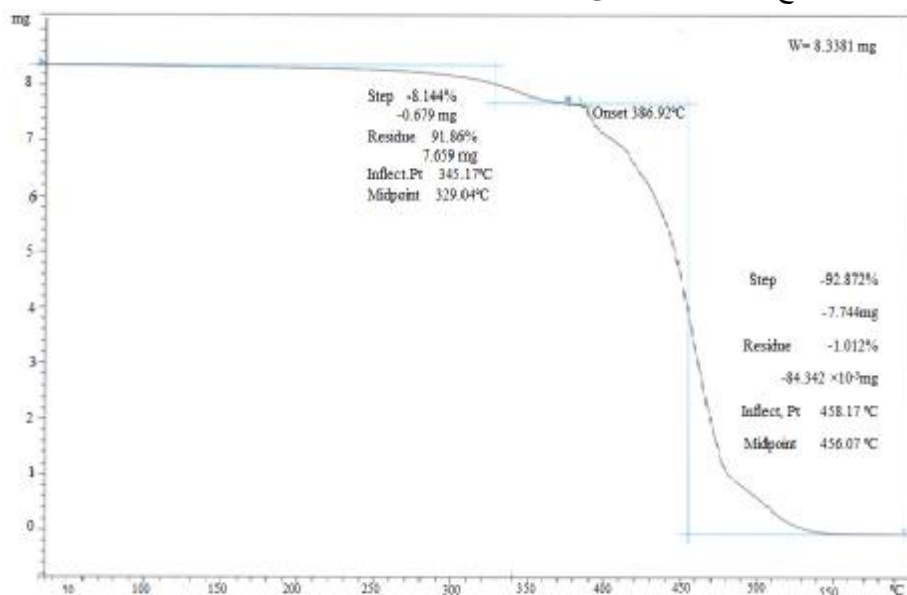
باستخدام تقنية التحليل الحراري الوزني (TGA). فمن منحنيات TGA المسجلة للخطوات المتعاقبة لعمليات التفكك الحراري للبولي أميد يمكن لنا تعيين البارامترات الحرارية لكل خطوة في التفاعل، وهي:

(T_i) وهي درجة الحرارة التي يبدأ عندها التفكك في الخطوة الواحدة. (الدرجة التي يبدأ عندها منحنى TGA بالانحراف عن الخط الأساسي).

(T_f) وهي درجة الحرارة التي ينتهي عندها التفكك في الخطوة الواحدة. (الدرجة التي يعود عندها منحنى TGA إلى الخط الأساسي).

(T_{max}) وهي درجة الحرارة القصوى للخسارة في الكتلة. وتُعيَّن من تقاطع المماس مع منحنى TGA.

وُزنت كمية صغيرة جداً من البوليمر (8.3381 ± 1 mg) في قدر صغير من الألمنيوم خاص بالجهاز، ووضعت في الفرن الخاص بجهاز التحليل الحراري وبرمج الجهاز حرارياً بحيث كانت سرعة التسخين تساوي (10 °C/min)، وسُجِّل التغيُّر المستمر للكتلة بالنسبة إلى درجة الحرارة تحت ضغوط مضبوطة بوجود غاز الأزوت. إذ تزداد درجة الحرارة بشكل خطي ميرمج، يوضح المنحنى الحراري خسارة الوزن نتيجة حدوث تفكك للعينة. يوضح الشكل (1) منحنى الـ TGA للبوليمر المدروس:



الشكل (1) منحنى الـ TGA للبوليمر المدروس

من تطبيقات الـ TGA دراسة حركية التفكك، حيث تستخدم معادلة Coats-Redfern [20-19] وذلك في الحالتين الآتيتين:

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

$$\text{Log} \left[\frac{1 - (1-a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \text{Log} \frac{ZR}{qE_a} \left[1 - \frac{2RT}{E_a} \right] - \frac{E_a}{2.303RT} \quad (8)$$

– عندما يكون التفاعل من المرتبة الأولى $n=1$ نستخدم المعادلة الآتية:

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

إذ إن:

α كسر خسارة الوزن، (T) درجة الحرارة (K)، (n) مرتبة التفاعل، (z) ثابت اربنوس، (E_a) طاقة التنشيط، (R) ثابت الغازات العام، (q) معدل سرعة التسخين (heating rate) والمنحنى الناتج عن رسم $\log \left[\frac{1 - (1-a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ مقابل $1/T$ يعطي الميل الذي منه تحسب طاقة التنشيط Z ثابت اربنوس يتم يُعَيَّن من القاطع لمحور العيّنات، واختبرت هذه المنحنيات بفرض رتب تفاعل مختلفة (n) والمنحنى الأفضل يتم الحصول عليه من أفضل مرتبة تفاعل.

يوضح الجدولان (1) (2) قيم $\log \left[\frac{1 - (1-a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ المقابلة لمقلوب درجات الحرارة من

أجل $n=2$:

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

($\alpha=8.144\%$).

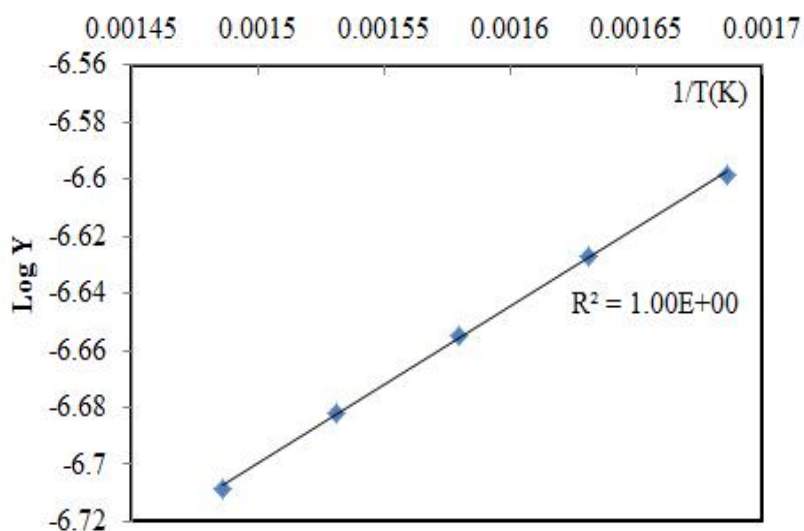
الميل	$\log \left[\frac{1 - (1-a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$	$1/T(K^{-1})$	T(K)
539.46	-6.56858	0.001745	573
	-6.59838	0.001686	593
	-6.62719	0.001631	613
	-6.65508	0.00158	633
	-6.6821	0.001531	653
	-6.7083	0.001486	673

الجدول (2) قيم $\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ المقابلة لمقلوب درجات الحرارة لمرحلة التفكك الثانية
($\alpha = \% 92.872$)

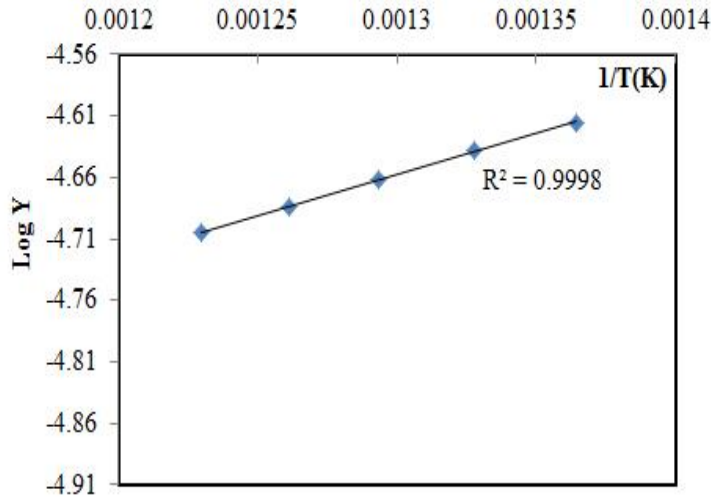
الميل	$\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$	1/T(K ⁻¹)	T(K)
658.96	-4.59126	0.001403	713
	-4.61529	0.001364	733
	-4.63867	0.001328	753
	-4.66144	0.001294	773
	-4.68363	0.001261	793
	-4.70526	0.00123	813

رسمت العلاقة بين $\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ ومقلوب درجة الحرارة فتوصلنا إلى

الشكلين الآتيين:



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



الشكل (3) تحولات $\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ بدلالة مقلوب درجات الحرارة لمرحلة التفكك الثانية

بعد معرفة ميل المستقيم الممثل لتحولات $\log \left[\frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ بدلالة مقلوب

درجات الحرارة حُسبت طاقة التنشيط (E_a) من العلاقة: $Ea=2.303 mRT$ وحُسب ثابت أرينوس من التقاطع، نلاحظ من الشكلين السابقين أن ($R^2=1$) من أجل تفكك المرحلة الأولى و($R^2=0.9998$) من أجل تفكك المرحلة الثانية أي في كلتا الحالتين فإن حركية التفكك تتبع مرتبة ثانية ثم يحسب ثابت سرعة التفاعل من علاقة أرينوس:

$$k = Z \exp\left(-\frac{E_a}{RT_s}\right) \quad (10)$$

حسبت الانتروبية (ΔS) باستخدام العلاقة [21]:

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

إذ إن:

h و k عبارة عن ثابت بلانك وبولتزمان على التوالي، T_s درجة حرارة الذروة من منحنى TGA.

أما طاقة جيبس الحرة (ΔG) والانتالبية (ΔH) فتحسب باستخدام العلاقات الآتية [21]:

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

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

تعطى العلاقة التي تربط ثابت توازن التفاعل بالطاقة الحرة بالشكل:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} \quad (14)$$

إذ: R ثابتة الغازات و T درجة الحرارة (كلفن) و K_{eq} ثابت التوازن.

أما ثابت التوازن للتفكك الكلي لمرحلتى التفكك فيحسب من العلاقة الآتية:

$$K_{eq} = (K_{eq1} K_{eq2})^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

حُسبت كل من ثوابت السرعة وطاقة التنشيط والثوابت الترموديناميكية وثوابت التوازن وفق العلاقات السابقة، ويوضح الجدول (3) قيمها.

الجدول (3) قيم ثوابت السرعة وطاقة التنشيط والثوابت الترموديناميكية وثوابت التوازن

مرحلة التفكك الثانية	مرحلة التفكك الأولى	ثوابت السرعة والثوابت الترموديناميكية
729	602.04	T_s (K)
92.872	8.144	α (% كسر خسارة الوزن)
12.61	10.329	طاقة التنشيط (Ea (Kj/mol))
7.3426	0.07487	ثابت أرينوس (A (mol ⁻¹ . min ⁻¹))
0.9158	0.0095	ثابت سرعة التفاعل (k (mol ⁻¹ . min ⁻¹))
-0.236	-0.272	الانتروبية (ΔS (Kj/mol K))
6.556	5.324	الانتالبية (ΔH (Kj/mol))
178.432	169.259	الطاقة الحرة (ΔG (Kj/mol))
1.64×10^{-13}	2.06×10^{-15}	ثابت التوازن (K_{eq})

الجدول (4) قيم طاقة التنشيط والثوابت الترموديناميكية وثوابت التوازن للتفكك الكلي

التفكك الكلي	ثوابت السرعة والثوابت الترموديناميكية
22.939	طاقة التنشيط (Ea (Kj/mol))
-0.508	الانتروبية (ΔS (Kj/mol K))
11.88	الانتالبية (ΔH (Kj/mol))
347.691	الطاقة الحرة (ΔG (Kj/mol))
1.84×10^{-14}	ثابت التوازن (K_{eq})

لما كان التفاعل ماصاً للحرارة وهذا ما توضحه قيم (ΔH) موجبة) التي حصلنا عليها في الجدول السابق كما أن التفكك يحصل بالتسخين أي إعطاء حرارة وهذا أعطى جزيئات أكثر انتظاماً (ΔS سالبة) نلاحظ قيمها السالبة في الجدول، أي إن المركب الناتج صلب لو كان تغير الانتروبية موجباً لم تكن العينة صلبة، ومن ثم يميل التفاعل ليكون غير تلقائي أي (ΔG) موجبة) وبالفعل التفكك أجبر على الحدوث بالتسخين أي إنه غير تلقائي أي إن تغير الطاقة الحرة موجب، ولما كان التفاعل ماصاً للحرارة أي يكاد يكون تاماً، من ثم حصلنا على ثابت توازن صغير جداً، وهذا ما حصلنا عليه وسرعته كبيرة لأنه يحدث في درجات حرارة عالية.

حركية التفاعل في الحالة المنصهرة

جرى تفاعل الأميدة في الحالة المنصهرة عند درجات حرارة مختلفة (138.160)°C متبوعاً بتحديد قيم العدد الحمضي للمنتج عند كل درجة حرارة، يعرف العدد الحمضي بأنه كمية KOH مقدره بالمليغرام اللازمة لتعديل الوظائف الكربوكسيلية لواحد غرام من المادة المختبرة. ويحسب من العلاقة [22]:

$$A_v = \frac{(V_2 - V_1)(0.056)(1000)N}{W} \quad (16)$$

أما النسبة المئوية للحموض الكربوكسيلية [22] فتحسب من العلاقة:

$$COOH \% = \frac{(V_2 - V_1)N \times 45 \times 10^{-3} \times 100}{W} \quad (17)$$

A_v : العدد الحمضي مقدرًا بالـ (mg KOH/g polymer).

N : تركيز محلول KOH مقدرًا بالـ (mol.L^{-1})

V_2 : حجم محلول KOH اللازم لمعايرة العينة مقدرًا بالـ (ml)

V_1 : حجم محلول KOH اللازم لمعايرة الشاهد مقدرًا بالـ (ml)

W : وزن العينة المأخوذ مقدرًا بالـ (g)

45: الوزن المكافئ للزمرة COOH

وجرت مراقبة سير التفاعل عن طريق انخفاض قيم العدد الحمضي [13-18]، ويوضح الجدول (5) اختلاف قيم العدد الحمضي باختلاف زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة.

الجدول (5) تغير قيم العدد الحمضي ودرجة التحول والنسبة المئوية للوظائف الكربوكسيلية باختلاف زمن التفاعل.

زمن التفاعل (دقيقة)	العدد الحمضي (mg KOH/g polymer)	مقلوب العدد الحمضي (g polymer/mg KOH)	P%	COOH%	لوغاريتم العدد الحمضي
0	247.775	0.00404	0.000	19.875	2.394
2	173.317	0.00577	0.301	13.902	2.239
5	151.436	0.00660	0.389	12.147	2.180
15	87.656	0.01141	0.646	7.031	1.943
20	58.559	0.01708	0.764	4.697	1.768
30	43.877	0.02279	0.823	3.520	1.642
45	29.526	0.03387	0.881	2.368	1.470
75	15.378	0.06503	0.938	1.234	1.187
120	8.056	0.12413	0.967	0.646	0.906
180	7.964	0.12557	0.968	0.639	0.901

استندت الطريقة المستخدمة في التحليل من أجل دراسة حركية التفاعل إلى الحقائق المتوافرة في المراجع [13-18] إلى 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 والمركب الكربوكسيلي، 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:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = kt \quad (18)$$

إذ إن:

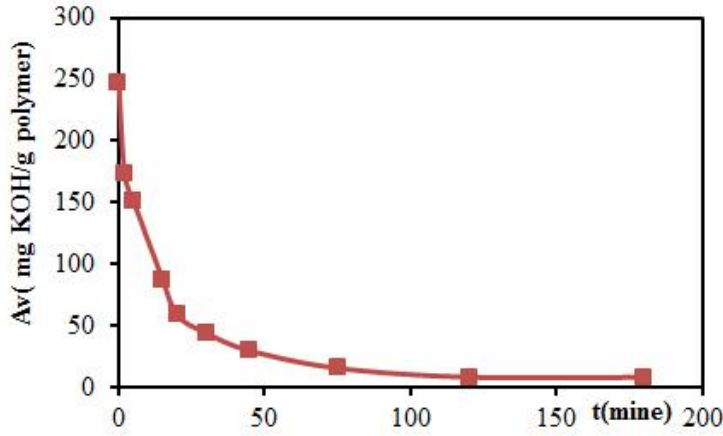
C_A, C_{A_0} : تركيز مجموعات الكربوكسيل عند الأزمنة t, t_0 مقدراً بـ m.mol Kg^{-1} .
 k : ثابت سرعة التفاعل المرتبة الثانية $\text{min}^{-1} (\text{m.mol Kg}^{-1})^{-1}$.
 t : زمن التفاعل (min)

$$C_A = \frac{10^3 (Av)}{56.1} \quad C_{A_0} = \frac{10^3 (Av)_0}{56.1}$$

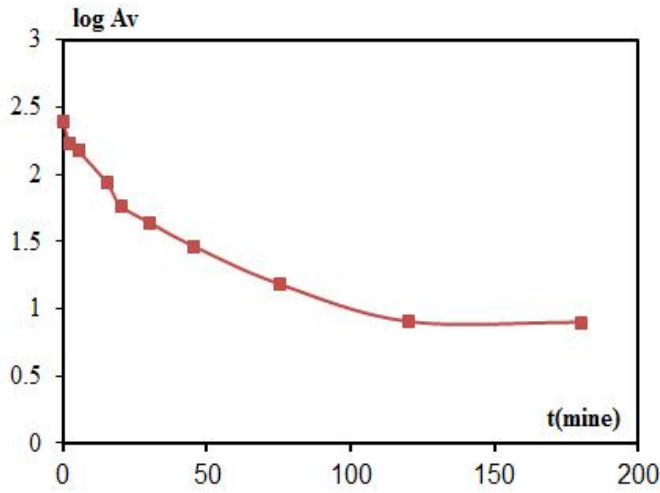
وإذا كانت A_v, A_{v_0} هي قيم العدد الحمضي عند الأزمنة t, t_0 . يمكن أن تأخذ العلاقة (2) الصيغة الآتية:

$$\frac{1}{A_v} - \frac{1}{A_{v_0}} = \frac{kt}{0.0561} \quad (19)$$

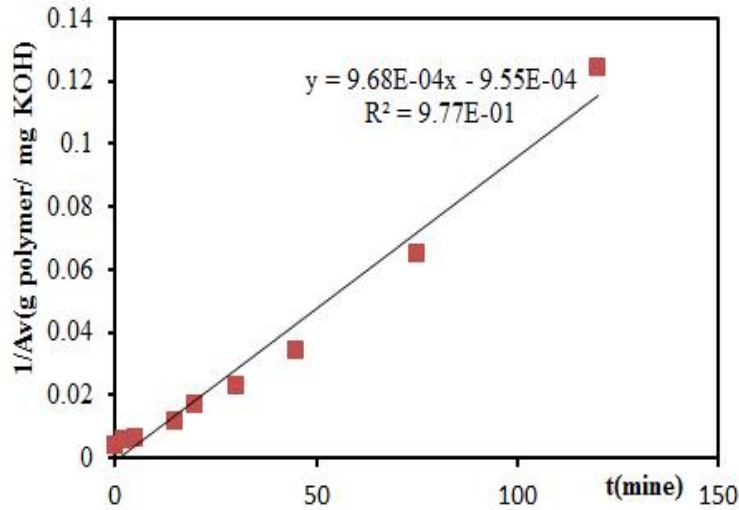
باستخدام المعادلة (3) نجد أن التفاعل يكون من المرتبة الثانية حتى نسبة تحول 97 % عند درجة حرارة 160 °C. أي إن تفاعل الأميدة يتبع حركية من المرتبة الثانية حتى نسب تحول 97 % عند درجات حرارة 160 °C.



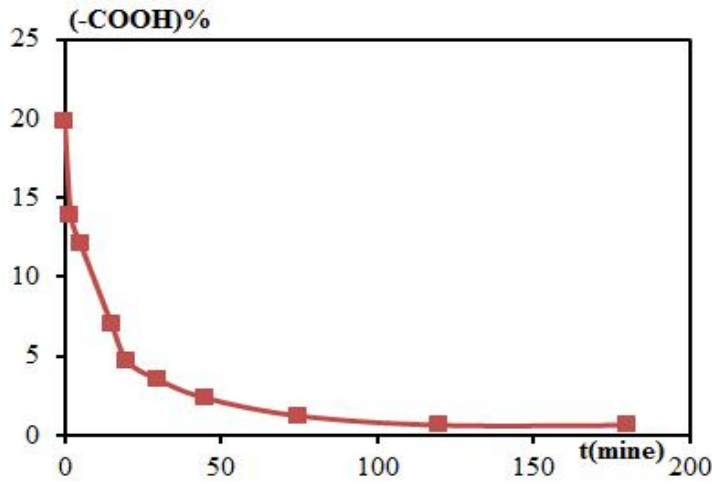
الشكل (4) تحولات قيم العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل عند درجة الحرارة المدروسة



الشكل (5) تحولات لوغاريتم قيم العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل عند درجة الحرارة المدروسة

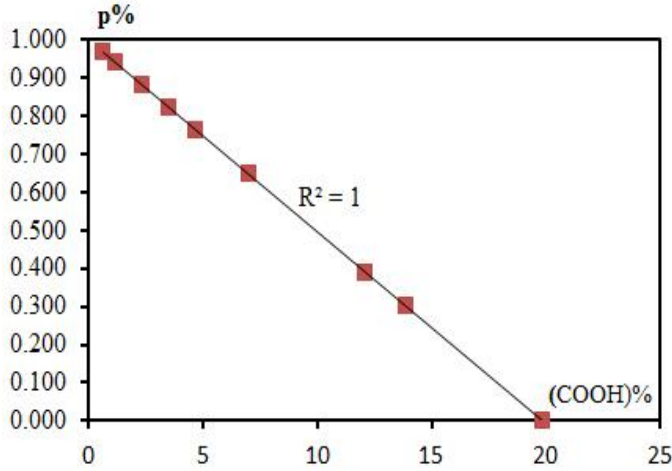


الشكل (6) تحولات مقلوب قيم العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل عند درجة الحرارة المدروسة



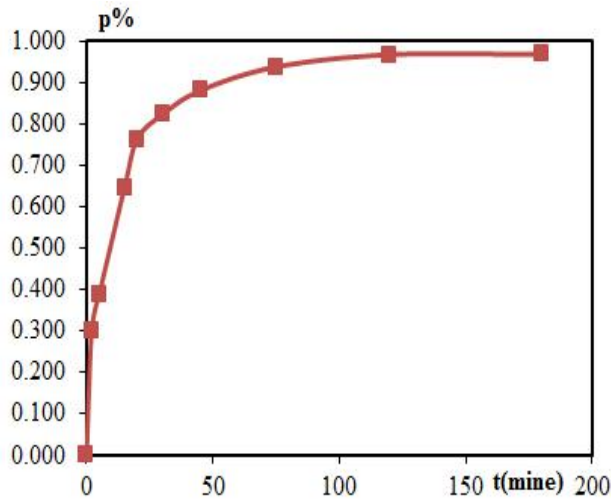
الشكل (7) تحولات النسبة المئوية للوظائف الكربوكسيلية بدلالة زمن التفاعل عند درجة الحرارة المدروسة.

رسمت العلاقة بين درجة التحول والنسبة المئوية للوظائف الكربوكسيلية والشكل الآتي يوضح هذه العلاقة:



الشكل (8) تحولات درجة التحول بدلالة النسبة المئوية للوظائف الكربوكسيلية عند درجة الحرارة المدروسة.

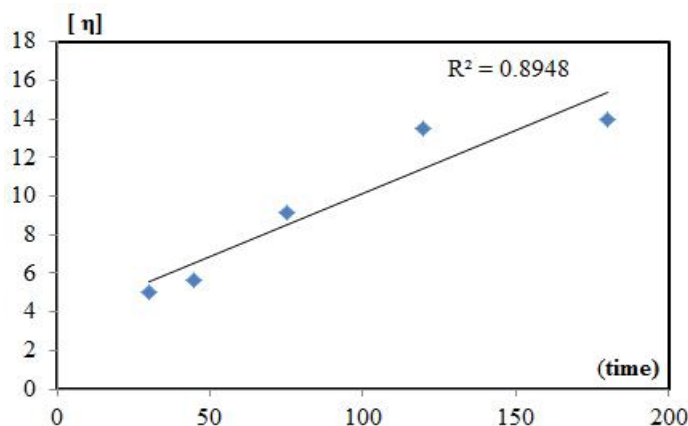
نلاحظ من الشكل (8) أنه بازياد درجة التحول تتخفص النسبة المئوية للوظائف الكربوكسيلية، إذ إنه في بداية التفاعل تكون النسبة للوظائف الكربوكسيلية مرتفعة. رسمت العلاقة بين درجة التحول مع الزمن فوجد أن هذه العلاقة أقرب إلى منحنى توازني، وهذا ما يوضحه الشكل (9).



الشكل (9) تحولات درجة التحول بدلالة زمن التفاعل عند درجة الحرارة المدروسة

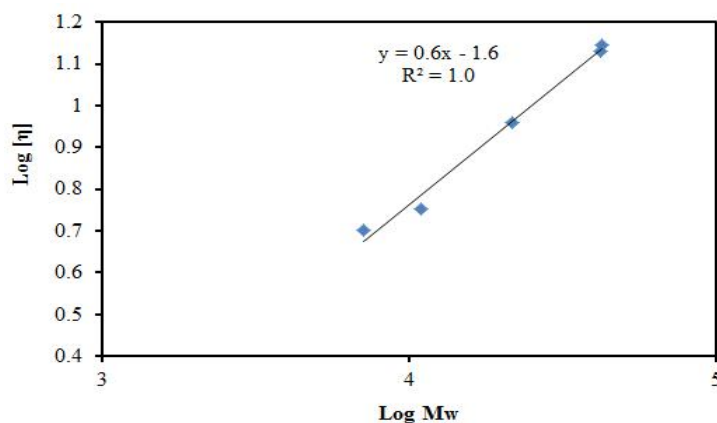
تعيين الأوزان الجزيئية للبولي أميدات المحضرة :

من أجل حساب كل من (M_v , K , α) جرى حساب اللزوجة المميزة من العلاقة (7) بعد حساب اللزوجة النسبية وفق العلاقة (4) حيث حُضرت محاليل من البوليمر خلال زمن التفاعل بتركيز معينة [المحل المستخدم هو مزيج: ميتانول-تتراهدروفوران (50-50 V/V)]، وحسبت اللزوجة النسبية ومنها حُسبت اللزوجة المميزة، ورسمت العلاقة بين اللزوجة المميزة وزمن التفاعل ويوضح الشكل (10) هذه العلاقة.



الشكل (10) تحولات اللزوجة المميزة بدلالة زمن التفاعل عند درجة الحرارة المدروسة

نلاحظ من الشكل (10) أنّ اللزوجة المميزة تزداد مع الزمن، كما حُسبت الوزن الجزيئي الوسطي الوزني وفق العلاقة (3) وبالرسم البياني للعلاقة $\log[\eta]$ بدلالة $\log M$ يتم الحصول على خط مستقيم، وبالاستقراء نحصل على $\log K$ وميل المستقيم يمثل α



الشكل (11) تحولات $\log[\eta]$ بدلالة $\log M$ عند درجات الحرارة المدروسة

نلاحظ من الشكل (11) أن ميل المستقيم $m=0.6$ وهو يمثل α ، والقاطع $\text{Log } K = -1.6$ ، ومن ثمّ قيمة $K=0.0251$ ، بتعويض قيم كل من α و K واللزوجة المميزة في علاقة مارك وهوينغ نحصل على الوزن الجزيئي الوسطي اللزوجي:

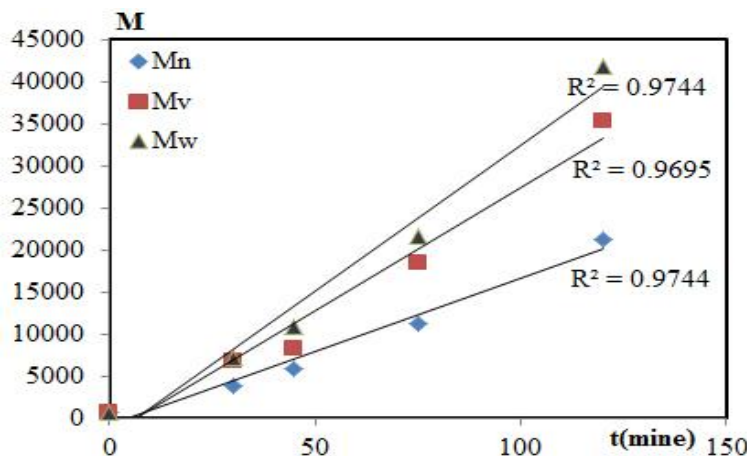
يوضّح الجدول (6) قيم كل من الوزن الجزيئي الوسطي العددي والوزني واللزوجي واللزوجة المميزة ودرجة التبعثر خلال الزمن عند درجات الحرارة المدروسة.

الجدول (6) قيم اللزوجة المميزة والوزن الجزيئي الوسطي والوزني واللزوجي والعددي ودرجة التبعثر

M_w/M_n	M_w	M_v	M_n	$[\eta]$	t(mine)
1	692	692	692	0	0
1.823	7123.481	6856.311	3907.74	5.031	30
1.881	10922.07	8294.658	5807.033	5.64	45
1.938	21607.01	18545.72	11149.5	9.14	75
1.967	41874.39	35395.33	21283.19	13.47	120
1.968	42362	37746.79	21530.17	14	180

نلاحظ من الجدول السابق أنه تم الوصول إلى وزن جزيئي وسطي عددي 21530.17 ووزن جزيئي وسطي لزوجي 37746.79 ووزن جزيئي وسطي وزني 42368.34 وذلك عند درجة الحرارة °C (160)

رسمت العلاقة بين كل من الوزن الجزيئي الوسطي العددي و الوزن الجزيئي الوسطي الوزني والوزن الجزيئي اللزوجي مع الزمن فوجد أنها قريبة من العلاقة الخطية عند درجة الحرارة المدروسة، وهذا ما يوضّحه الشكل (12).



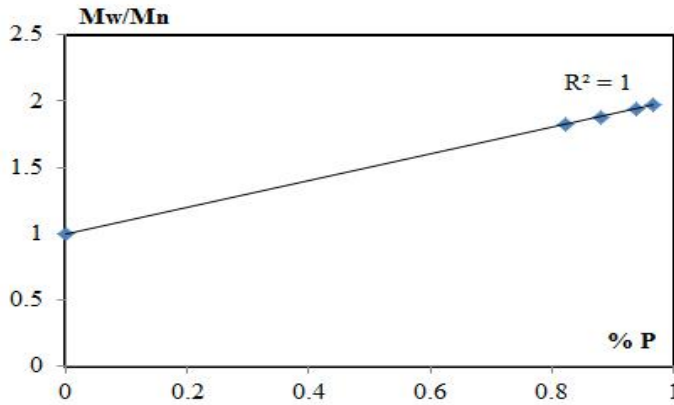
الشكل (12) تحولات الوزن الجزيئي العددي والوزني واللزوجي بدلالة زمن التفاعل عند درجة الحرارة المدروسة.

حساب درجة التبعثر (M_w/M_n):

البوليميرات التي تتألف من جزيئات ذات أوزان جزيئية مختلفة تكون الأوزان الجزيئية الوسطية لها غير متساوية فيما بينها ولمعرفة توزيع الجزيئات يكفي بقياس M_n واحد المقدارين M_w أو M_v ، وفي معظم الأحيان يستخدم الوزن الجزيئي الوسطي العددي M_n والوزن الجزيئي الوسطي الوزني M_w إذ يكون الأول منهما M_n أكثر حساسية بالنسبة إلى الجزيئات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة، أما الثاني M_w فيكون حساساً بالنسبة إلى الجزيئات ذات الأوزان الجزيئية المرتفعة. وجرى دراسة تغير النسبة M_w/M_n مع درجة تحول المونومرات؛ وذلك للدلالة على درجة التبعثر المتعدد أي درجة تباين الأوزان الجزيئية لجزيئات البوليمر. في المواد البوليميرية المتبعثرة (أي المختلفة الأوزان الجزيئية) فإن $M_n < M_v < M_w$ ، وهذا ما نلاحظه من الشكل (12). بالحصول على درجة تبعثر (P_D) للبوليمر المعين

$$\text{Polydispersity } P_D = \frac{M_w}{M_n}$$

وتتغير درجة التبعثر مع تغير درجة التحول إذ يتبين من درجة التبعثر التي تراوح بين 1-1.968 أن الوزنين الجزيئيين للبوليميرات المحضرة متقاربان، وهذا مؤشر على سهولة التحكم بعملية البلمرة، ويوضح الشكل (13) العلاقة بين درجة التبعثر ودرجة التحول:

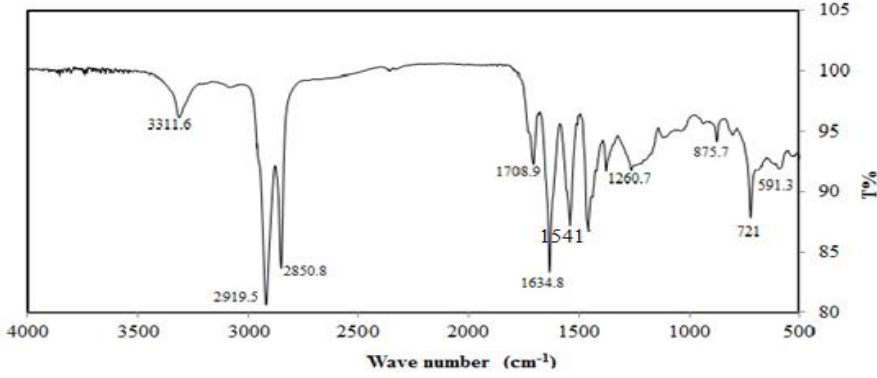


الشكل (13) تحولات درجة التبعثر بدلالة درجة التحول عند درجة الحرارة المدروسة.

نلاحظ من الشكل (13) أنّ درجة التبعثر تزداد تدريجياً بازدياد درجة التحول .

الدراسة المطيافية

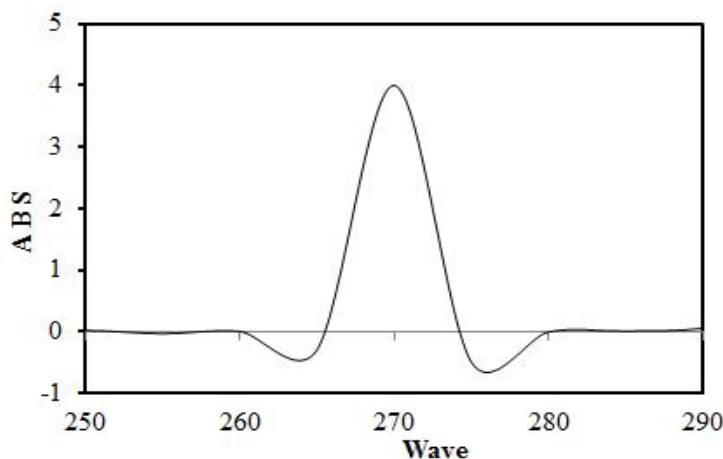
1- مطيافية ماتحت الأحمر: سُجِّل طيف ماتحت الأحمر للبولي أميد الناتج الذي أساسه الحمض الليميري C₃₆ و 1، 9- ثنائي أمينو نونان باستخدام جهاز (FTIR)، ويوضّح الشكل (14) طيف ماتحت الأحمر للبولي أميد الناتج:



الشكل (14) طيف ماتحت الأحمر للبولي أميد الناتج

نلاحظ من الشكل (14) عصابة امتطاط عند (1634.8 Cm^{-1}) عائدة للزمرة (C=O)، كما أنّ الروابط N-H نلاحظ لها عصابة تشوه عند (1541 Cm^{-1})، أمّا عصابة الامتصاص العائدة لـ N-H الأמידية فهي تظهر بشكل حاد عند عدد موجي (3311 Cm^{-1}) [23-26].

2- مطيافية ما فوق البنفسجي: سُجِّل طيف ما فوق البنفسجي للبولي أميد الناتج الذي أساسه الحمض الليميري C₃₆ و 1، 9- ثنائي أمينو نونان باستخدام جهاز (OPTIZEN320UV)، إذ جرى حل البولمي أميد باستخدام الكحول البنزيلي. ويبين الشكل (15) طيف الـ UV للبولمي أميد الناتج:



الشكل (15) طيف امتصاص الـUV للبولي أميد الناتج

إنّ الميزتين الأساسيتين لعصابة الامتصاص هما: موقع عصابة الامتصاص وشدتها. يوافق الموقع الأعظمي للامتصاص ($\lambda_{max} = 270 \text{ nm}$) طول موجة الإشعاع التي يتم عندها الانتقال القفزي $\pi \rightarrow n$ لـ C=O إذ يؤدي الانتقال القفزي المحتمل إلى نقل الإلكترون (n) من محط غير رابط n على الأكسجين إلى المحط المضاد للرابط π^* . والامتصاصية ($ABS = 4$).

الاستنتاجات

- 1- يتبع تفاعل التفكك لبولي (الحمض الليميري الدسم C_{36} و 9،1 - ثنائي أمينو نونان) حركية مرتبة ثانية، كما أن تفاعل التفكك غير تلقائي.
- 2- تفاعل الأמידة في الحالة المنصهرة بين الحمض الليميري الدسم C_{36} و 9،1 - ثنائي أمينو نونان يتبع حركية من المرتبة الثانية حتى نسبة تحول 97 % عند درجة الحرارة 160°C ، ثم تتغير مرتبة التفاعل.
- 3- وجد أن العلاقة بين كل من الوزن الجزيئي الوسطي العددي و الوزن الجزيئي الوسطي الوزني والوزن الجزيئي الوسطي اللزوجي مع الزمن هي علاقة خطية حتى نسبة تحول 97 % عند درجة الحرارة المدروسة.
- 4- تم الوصول إلى وزن جزيئي وسطي عددي 21530.17 و وزن جزيئي وسطي وزني 42368.34 ووزن جزيئي وسطي لزوجي 37746.79؛ وذلك عند درجة الحرارة المدروسة.

المراجع References

- [1] Chermisinoff, N. P. 1996. Polymer Characterization Laboratory techniques and Analysis, Westwood, New Jersey, U.S.A,07675, P :17-23.
- [2] Ebewele, R. O. 1996. Polymer science and technology, University of Benin .Nigeria. P161.
- [3]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
- [4]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
- [5] A-Brydson. J. 1999. Plastics Materials, University of North London, 7th ed, p 478- 480.
- [6]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.
- [7]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 ..
- [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]Hablot, E. Donnio, B. Bouquey, M. Averous, A. 2010. Dimer acid - based thermoplastic bio-polyamides: reaction kinetics, properties and structure, polymer . *J* :51;5895.
- [10]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
- [11]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.
- [12]Vedanayagam, H, S. Kale, V. 1992. Non-reactive polyamides from C36 dimer acids: preparation and properties, *Ind. Inst. Chem, Technol*, 33(16)3495-3499.
- [13]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
- [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]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.
- [19] Maitra, S., Chakvabarty, N., Pramanik. J. 2008. Decomposition Kinetics of alkaline earth carbonates by integral approximation method, *ceramic*,V (54) P(268-272) .
- [20] Tonbul, Y., Yurdakoj. K. 2001. Thermogravimetric investigation of the Dehydration, Turkish bentonite, *Turk . J. Chem*, V25,P33-339.
- [21] Shehap. A. M. 2008. Thermal and Spectroscopic studies of polyvinyl Alcohol/Carboxy Methyl celluloses Blends. *Egypt. J. solids*, vol(31) No(1) (75-91).
- [22]Braun, D. Cherdron, H, Ritter, H. 2001. Polymer synthesis: theory and practice, Springer – verlag berlin Heidelberg New York.
- [23]Cho SH, Jhon MS, Yuk SH, Temperature-sensitive swelling behavior of polymer gel composed of poly (N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)and its copolymers . *Eur, polym. J.* 1999 ; 35: 1841-1845.
- [24]Cho SH, Jhon MS, Yuk SH, Lee HB. Temperature-induced phase transition of poly (N,N- dimethylaminoethyl methacrylate –co-acrylamide). *J. polym. Sci. B: polym .phys.*1997; 35(4) : 595-598 .
- [25]Zhang X-Z, Zhang J-T, Zhuo R-X, Chu C-C Synthesis and properties of thermosensitive, crown ether incorporated poly (N-isopropylacrylamide) hydrogel.*polymer* 2002; 43:4823-4827.
- [26]Bajpai, A, Khare, K. Direct polycondensation of castor oil based dimer acid and aromatic diamines using triphenyl-phosphite. *J. Macromol. Sci. Pur Chem.* 2004; A41(3):275-293.