

# تحضير بولي أميد (الحمض الديميري $C_{36}$ مع 5،1 - ثنائي أمينو البنتان) ودراسة تأثير استخدام الحفازات في حركية التفاعل

منال الحموي<sup>(1)</sup>

تاريخ الإيداع 2014/04/22

قبل للنشر في 2014/06/30

## الملخص

حضر بولي أميد دسم بالتفاعل بين الحمض الديميري الدسم  $C_{36}$  مع 5،1 - ثنائي أمينو البنتان في الحالة المنصهرة، أنجز التفاعل في الدرجة (110 C°) دون حفاز، ثم بالحفز بكل من (حمض الفسفور، وحمض الكبريت، وثنائي أكسيد المنغنيز)، نُفِذَت الدراسة الحركية على التفاعل، وعُيِّن العدد الحمضي للمنتج وقد وجد أن تفاعل الأמידة كان من المرتبة الثانية حتى نسبة تحول 59%، ثم تتغير مرتبة التفاعل. ووجد أن الحفاز يزيد من سرعة التفاعل، وأن ثنائي أكسيد المنغنيز هو أفضل الحفازات المستخدمة.

عُيِّنَت درجة البلمرة وكل من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني خلال أزمنة مختلفة، ولوحظ أن علاقة كل مما سبق بالزمن علاقة خطية حتى درجة تحول 59%؛ وذلك عند الحفازات المستخدمة كلها، تحقق معدل وزن جزيئي عددي ووزني مرتفع باستخدام حفاز ثنائي أكسيد المنغنيز.

**الكلمات المفتاحية:** الحمض الديميري الدسم، ثنائي الأمين، حركية تفاعل الأמידة، درجة البلمرة، معدل الوزن الجزيئي العددي، معدل الوزن الجزيئي الوزني.

<sup>(1)</sup> أستاذة، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، سورية.

## Preparatin of polyamide (dimeric acid C<sub>36</sub> with 1,5 -diaminopentane) and study of catalytes effect on kinetics of the reaction

M. Al-Hamoui<sup>(1)</sup>

Received 22/04/2014

Accepted 30/06/2014

### ABSTRACT

Fattypolyamide was prepared by reaction of (1,5-Diamino pentane) with dimeric fatty acid C<sub>36</sub> in molten state. The reaction was performed at 110 C° without catalyst, then with (Phosphoric acid, Sulphoric acid and Manganese dioxides). The Kinetic study was carried out on the reaction and followed by determining the acid value of the product. The polyamidation reaction was found to be on the overall a second order up to 59% conversion. Then the reaction order changes. We found that the Catalyst increases the velocity of the reaction with manganese dioxides the best Catalyst. The Degree of Polymerization, Number Average Molecular Weight and Weight Average Molecular Weight have been calculated during different times. The relationships between Degree of Polymerization and Number Average Molecular Weight, Weight Average Molecular Weight with times are linear until 59%conversion at 110°C with used catalysts. The highest (N.A.M.W) and (W.A.M.W) was accomplished with the Catalyst MnO<sub>2</sub>.

**Keywords:** Dimeric fatty acid, Diamine, Kinetic of polyamidation reaction, Degree of Polymerization, Number Average Molecular Weight, Weight Average Molecular Weight.

---

<sup>(1)</sup> Prof., Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria.

## مقدمة

في السنوات السابقة استخدمت الحموض الليميرية الدسمة لإنتاج بولي أميدات دسمة متنوعة [1]؛ نتيجة لتكاتفها مع ثنائيات الأمين في درجات حرارة معينة التي تكتسب خواصها الفيزيائية المميزة من الحموض الليميرية المستخدمة في إنتاجها، وتختلف أيضاً في استعمالها [2-4].

يحتوي الحمض الليميري الناتج من ديمرة حمض دسم غير مشبع (حمض الزيت) على (36) ذرة كربون ومجموعتين كربوكسيليتين، يملك استقراراً حرارياً وينحل في العديد من مزائج المحلات، ويستعمل بشكل رئيس في اصطناع ريزينات البولي أميد [5]، ركز بعض الباحثين [6، 7] على تحضير البولي أميدات هذه لما لها من أداء جيد نسبياً بسبب التركيب الجزيئي المنفرد للحمض الليميري. إذ تناولت العديد من المراجع [1، 3، 8] طرائق تحضير البولي أميدات الدسمة.

حضر [9] بولي أميدات دسمة من الحموض الليميرية وثنائيات الأمين كالأيتيلين ثنائي أمين وسداسي متيلين ثنائي أمين، عُنيت درجات البلمرة إذ راوحت ضمن المجال (5-14). أمّا معدل الوزن الجزيئي العددي فازداد من 1423 إلى 11848. ثم دُرست حركية تفاعل الإيتيلين ثنائي الأمين مع الحموض الليميرية في المحلول باستخدام الكحول البنزيلي كوسط للتفاعل عند درجات حرارة  $^{\circ}\text{C}$  (160-190)، وجد أن التفاعل يتبع مرتبة ثالثة بطاقة تنشيط  $128.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

حضر [10-12] بوليمرات تشاركية متحللة حيويًا من السيلولوز وبولي أميدات دسمة أساسها الحمض الليميري وسداسي متيلين ثنائي أمين، ودُرست خواصها الميكانيكية والحرارية.

درس [13] حركية تفاعل الإيتيلين ثنائي أمين مع الحموض الليميرية في الحالة المنصهرة عند درجات حرارة  $^{\circ}\text{C}$  (124,130,145,160,174,190)، يتبع التفاعل المرتبة الثانية حتى نسبة تحول 90% بطاقة تنشيط  $76.18 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، ثم يصبح التفاعل من المرتبة الثالثة بطاقة تنشيط  $68.64 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

درس [14] حركية تفاعل الإيتيلين ثنائي أمين مع الحموض الليميرية في الحالة المنصهرة باستخدام وسيط من حمض الفسفور ضمن مجال  $^{\circ}\text{C}$  (132-202) باستخدام برنامج حاسوبي، فوجد أن التفاعل يتبع مرتبة ثانياً بطاقة تنشيط  $83.24 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

درس [15] حركية تفاعل الإيتيلين ثنائي الأمين مع الحموض الليميرية في الحالة المنصهرة ضمن مجال  $^{\circ}\text{C}$  (123-170) فوق درجة تحول 90% فتبين أنها من المرتبة الثالثة بطاقة تنشيط  $53.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

درس [16] حركية تفاعل 1، 4- ثنائي أمينو البيوتان مع الحوامض الشحمية ثنائية الجزيئة في الحالة المنصهرة ضمن مجال C° (123,138,146,160,170) يتبع التفاعل المرتبة الثانية حتى نسبة تحول 85% بطاقة تنشيط 28.18 kJ mol<sup>-1</sup>، ثم يصبح التفاعل من المرتبة الثالثة، وتبين أن العلاقة بين معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني خلال أزمنة مختلفة خطية حتى درجة التحول 85%.

درس [17] حركية تفاعل 2- ميتيل 1، 5- بنتان ثنائي أمين مع الحمض الديميري الدسم في الحالة المنصهرة ضمن مجال C° (113,130,140,155,164)، يتبع التفاعل المرتبة الثانية حتى نسبة تحول 86-52% بطاقة تنشيط 45.48 kJ mol<sup>-1</sup>، ثم يصبح التفاعل من المرتبة الثالثة.

درس [18] حركية تفاعل 1، 7- ثنائي أمينو الهبتان مع الحمض الديميري الدسم في الحالة المنصهرة ضمن مجال C° (110,130,135,140,150)، يتبع التفاعل المرتبة الثانية حتى نسبة تحول 82-74% بطاقة تنشيط 43.981 kJ mol<sup>-1</sup>، ثم يصبح التفاعل من المرتبة الثالثة.

#### المواد المستخدمة:

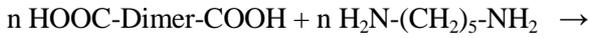
- حمض الديميري C<sub>36</sub> نقاوة فوق 97% (حمض ديميري مهذرج (سائل) كثافته 0.95 g/ml مستورد من شركة Sigma-Aldrich ألمانيا)
- ثنائي الأمين نقاوة فوق 98% (مستورد من شركة Sigma-Aldrich ألمانيا).

#### الهدف من البحث

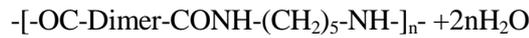
تحضير بولي أميد أساسه الحمض الديميري C<sub>36</sub> مع 1، 5 - ثنائي أمينو البننتان في الحالة المنصهرة ودراسة حركية تفاعل الأميدة، ثم دراسة تأثير الحفز في سرعة التفاعل، وفي معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة مع الزمن.

#### تحضير بولي (الحمض الديميري C<sub>36</sub> مع 1، 5 - ثنائي أمينو البننتان):

اصطنع البولي أميد من الحمض الديميري C<sub>36</sub> مع 1، 5-ثنائي أمينو البننتان وفق المعادلة:



Dimer acid      1,5-Diamino pentane

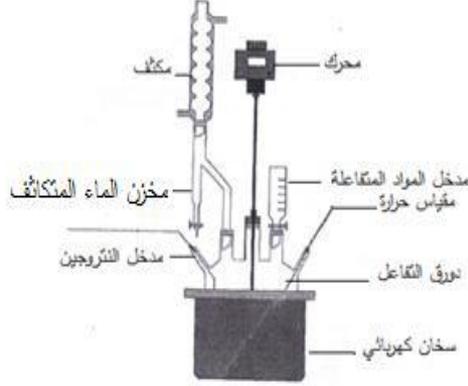


Poly(Dimer acid 1,5 -Diamino pentane)

#### طريقة العمل:

نضع في دورق التفاعل [دورق مصنفر ذو عدة فتحات [19] مزودة بخلاط ومدخل لأنبوب الأوزون ومنظم حراري ومدخل للمواد المتفاعلة ومكثف مرتد متصل بفاصل للماء

(الشكل 1) وزناً محدداً من الحمض الليمبري ويسخن، ثم تضاف الكميات الجزئية المكافئة من ثنائي الأمين خلال دقيقتين، و ينظم التسخين للحصول على درجة الحرارة المطلوبة عند الدرجة  $110\text{ C}^\circ$ ، عند هذه الدرجة تبقى هذه الكتلة في الحالة المنصهرة، يزال الماء الناتج عن التفاعل بدفعه عند قرقرة غاز النيتروجين ويجمع في وعاء خاص؛ ممّا يساعد التفاعل على المضي باتجاه تشكل البولي أميد [14]، تسحب عينات من المزيج المتفاعل خلال مدد، ثم يُعَيّن العدد الحمضي [20]؛ وذلك بعد إذابة العينات في مزيج الميتانول والتتراهدروفوران ( $50\text{ V} / 50$ )، ومن ثم تحسب علاقة كل من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة مع الزمن.



الشكل (1) جهاز تحضير البولي أميد

### النتائج والمناقشة

#### تعيين العدد الحمضي

يعرف العدد الحمضي ( $A_v$ ) بأنه كمية KOH مقدره بالميلي غرام اللازمة لتعديل الوظائف الكربوكسيلية لكل واحد غرام من المادة المختبرة [21]، ويحسب من العلاقة:

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

( $A_v$ ): العدد الحمضي مقدراً بال (mg KOH / g polymer)

N: تركيز محلول KOH مقدراً بال (mol/L)

$V_2$ : حجم محلول KOH اللازم لمعايرة العينة مقدراً بال (ml)

$V_1$ : حجم محلول KOH اللازم لمعايرة الشاهد مقدراً بال (ml)

W: وزن العينة المأخوذة مقدراً بال (g)

رُقبَ سير التفاعل بتعيين مقدار انخفاض قيم العدد الحمضي، ويوضح الجدول (1) تغير قيم العدد الحمضي مع تقدم زمن التفاعل باستخدام الحفازات.

استندت الطريقة المستخدمة في التحليل من أجل دراسة حركية التفاعل إلى الحقائق المتوافرة من المراجع [9، 13، 22] عن 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 أي من المرتبة الأولى بالنسبة إلى كل من مجموعات الأمين ومجموعات الكربوكسيل، إذ إن تركيزي الحمض والأمين في بداية التفاعل كانا متساويين، كما أن التفاعل كان متجانسا باستثناء التفاعل الذي استخدم فيه الحفاز MnO<sub>2</sub>.

تصف المعادلة الآتية حركية تفاعل المرتبة الثانية:

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

إذ إن:

C<sub>A</sub> و C<sub>A0</sub>: تركيز مجموعات الكربوكسيل عند الزمنين t<sub>0</sub> و t مقدرًا بـ m.mol/ Kg  
k: ثابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية.

t: زمن التفاعل

لحساب كل من C<sub>A</sub>, C<sub>A0</sub> ننتقل من علاقة العدد الحمضي:

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

نظراً إلى أن: W = 1g = 10<sup>3</sup> mg نجد:

$$A_v = \frac{(V_2 - V_1)N56.1}{10^3}$$

$$A_v 10^3 = (V_2 - V_1)N56.1$$

$$N(V_2 - V_1) = NV = \frac{(A_v)10^3}{56.1}$$

$$C_A = NV = \frac{(A_v)10^3}{56.1}$$

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

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

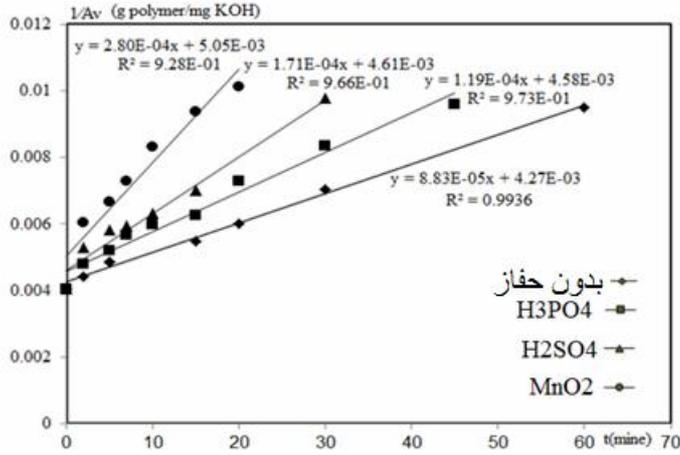
$$\frac{1}{A_v} - \frac{1}{A_{v_0}} = \frac{kt}{0.0561} \quad (3)$$

باستخدام المعادلة (3) نجد أن تفاعل الأميد من المرتبة الثانية حتى نسبة تحول 59% عند درجة الحرارة المدروسة.

الجدول (1) تغير قيم العدد الحمضي بتغير زمن التفاعل

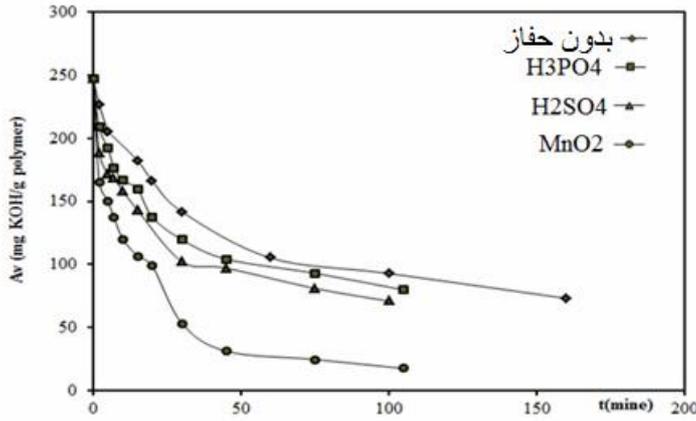
الحفاز المستخدم	t (min)	$A_v$ (mg KOH /g polymer)	$1/A_v$ (g polymer / mg KOH)	الوسيط المستخدم	t (min)	$A_v$ (mg KOH /g polymer)	$1/A_v$ (g polymer / mg KOH)
بدون حفاز	0	247.775	0.00404	$H_2SO_4$	0	247.775	<b>0.00404</b>
	2	226.667	0.00441		2	188.396	<b>0.00531</b>
	5	205.244	0.00487		5	171.838	<b>0.00582</b>
	15	182.325	0.00548		7	168.300	<b>0.00594</b>
	20	166.222	0.00602		10	158.110	<b>0.00632</b>
	30	141.791	0.00705		15	142.878	<b>0.00700</b>
	60	105.188	0.00951		30	102.295	<b>0.00978</b>
	100	92.813	0.01077		45	97.126	<b>0.01030</b>
	160	73.174	0.01367		75	81.011	<b>0.01234</b>
					100	70.905	<b>0.01410</b>
$H_3PO_4$	0	247.775	0.00404	$MnO_2$	0	247.775	<b>0.00404</b>
	2	208.883	0.00479		2	165.389	<b>0.00605</b>
	5	192.123	0.00520		5	150.000	<b>0.00667</b>
	7	176.819	0.00566		7	137.308	<b>0.00728</b>
	10	166.857	0.00599		10	120.270	<b>0.00831</b>
	15	159.634	0.00626		15	106.744	<b>0.00937</b>
	20	137.450	0.00728		20	98.792	<b>0.01012</b>
	30	119.726	0.00835		30	53.259	<b>0.01878</b>
	45	104.240	0.00959		45	31.167	<b>0.03209</b>
	75	93.023	0.01075		75	24.649	<b>0.04057</b>
	105	79.839	0.01253		105	17.531	<b>0.05704</b>

رسمت العلاقة بين مقلوب العدد الحمضي والزمن كما في الشكل (2)، وجد أن هذه العلاقة خطية، وهذا ما يؤكد أن التفاعل المدروس هو من المرتبة الثانية.



الشكل (2) تحولات مقلوب قيم العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل

لوحظ أن العدد الحمضي يتناقص مع الزمن كما هو مبين بالشكل (3)، وهي من ميزات التفاعلات من المرتبة الثانية.



الشكل (3) تحولات قيم العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل

أما فوق نسبة تحول 59% فإن مرتبة التفاعل الكلية تتغير، حسب ثوابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية من ميل المستقيمات المرسومة في الشكل (2) وهي مدرجة في الجدول (2).

الجدول (2) ثوابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية

الحفاز المستخدم	$[(\text{con})^{1-n} (\text{min})^{-1}]$
دون حفاز	$8.83 \times 10^{-5}$
$\text{H}_3\text{PO}_4$	$1.19 \times 10^{-4}$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$1.71 \times 10^{-4}$
$\text{MnO}_2$	$2.80 \times 10^{-4}$

نلاحظ من الجدول أن قيمة ثابت السرعة تزداد بالانتقال من أعلى الجدول إلى أسفله، وهذا يعود إلى أن الحفازات تسرع التفاعل. نلاحظ أن التفاعل في حال استخدام حمض الكبريت كحفاز أسرع منه في حال استخدام حمض الفسفور، وهذا قد يعود إلى أن حمض الكبريت أكثر امتصاصاً للماء من حمض الفسفور؛ مما يؤدي إلى انزياح التفاعل باتجاه تشكل البولي أميد. أما في حال استخدام وسيط من ثنائي أكسيد المنغنيز فيكون التفاعل أسرع ما يمكن لأن  $\text{MnO}_2$  هو نصف ناقل من نوع n فإنه سوف يمنح الكترون لبروتون إحدى المواد المتفاعلة أو لكليهما، ومن ثم ينتج مركب وسيط (Intermediale) يتفكك إلى المنتج النهائي الذي يحتاج إلى طاقة تنشيط أقل من طاقة تنشيط التفاعل العادي، ومن ثم تزداد سرعة التفاعل.

#### تعيين الوزن الجزيئي للبولي أميد المحضر:

معظم خواص البوليمر الفيزيائية و الميكانيكية والتكنولوجية تعتمد على وزنه الجزيئي، إذ إن قوة البوليمر ومرونته تعود إلى تداخل السلاسل البوليميرية الطويلة وتشابكها مع بعضها بعضاً، ويلاحظ أن البوليمرات التي تكون أوزانها الجزيئية أقل من 10000 لا تنتم بخصائص القوة والمتانة، وأن الزيادة في الوزن الجزيئي قد يؤدي إلى صعوبات تكنولوجية في أثناء عمليات التحويل؛ لذلك تكون السيطرة على الوزن الجزيئي في أثناء إنتاجها مهمة جداً.

#### تعيين درجة التحول :

عُيّنَت درجة التحول كنسبة مئوية [1] 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.

### تعيين معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني

عَيّن معدل الوزن الجزيئي العددي  $M_n$  وفق العلاقة الآتية [1]:

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

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

P : درجة التحول كنسبة من الواحد.

$M_0$  : الوزن الجزيئي للمونومير.

في حين عَيّن معدل الوزن الجزيئي الوزني  $M_w$  وفق العلاقة الآتية [1] :

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

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

تعيين درجة البلمرة :

كما يمكن تعيين درجة البلمرة [1] من العلاقة الآتية :

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

توضّح الجداول (3، 4، 5، 6) قيم كل من درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة بدلالة زمن البلمرة.

الجدول (3) قيم درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة مع الزمن دون حفاز.

T(min)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$X_n$	P%
0	730.25	730.25	1.00	0.000
2	798.25	866.26	1.09	0.085
5	881.57	1032.90	1.21	0.172
15	992.39	1254.53	1.36	0.264
20	1088.53	1446.81	1.49	0.329
30	1276.09	1821.92	1.75	0.428
60	1720.14	2710.04	2.36	0.575
100	1949.50	3168.74	2.67	0.625

الجدول (4) قيم درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة مع الزمن بوجود حمض الفسفور.

T(min)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> (g/mol)	X <sub>n</sub>	P%
0	730.25	730.25	1.00	0.000
2	866.22	1002.18	1.19	0.157
5	941.78	1153.31	1.29	0.225
7	1023.29	1316.33	1.40	0.286
10	1084.39	1438.53	1.48	0.327
15	1133.45	1536.65	1.55	0.356
20	1316.39	1902.53	1.80	0.445
30	1511.27	2292.29	2.07	0.517
45	1735.78	2741.31	2.38	0.579
75	1945.09	3159.92	2.66	0.625
105	2266.29	3802.33	3.10	0.678

الجدول (5) قيم درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة مع الزمن بوجود حمض الكبريت

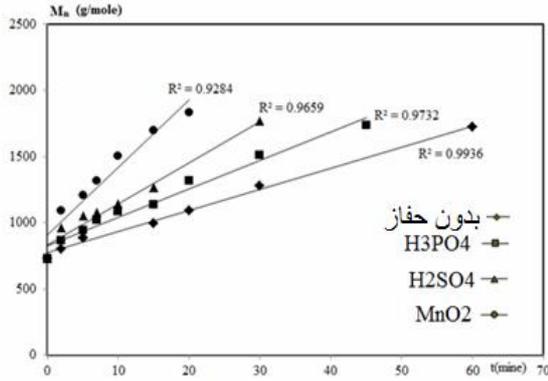
T(min)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> (g/mol)	X <sub>n</sub>	P%
0	730.25	730.25	1.00	0.000
2	960.41	1190.58	1.32	0.240
5	1052.96	1375.66	1.44	0.306
7	1075.09	1419.93	1.47	0.321
10	1144.38	1558.51	1.57	0.362
15	1266.38	1802.50	1.73	0.423
30	1768.79	2807.33	2.42	0.587
45	1862.92	2995.58	2.55	0.608
75	2233.50	3736.75	3.06	0.673
100	2551.83	4373.42	3.49	0.714

الجدول (6) قيم درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة مع الزمن بوجود ثنائي أكسيد المنغنيز.

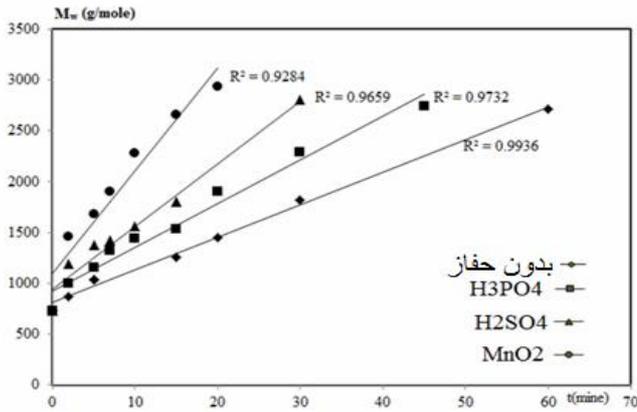
T(min)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> (g/mol)	X <sub>n</sub>	P%
0	730.25	730.25	1.00	0.000
2	1094.01	1457.77	1.50	0.333
5	1206.25	1682.25	1.65	0.395
7	1317.75	1905.26	1.80	0.446
10	1504.43	2278.62	2.06	0.515
15	1695.06	2659.87	2.32	0.569
20	1831.49	2932.74	2.51	0.601
30	3397.29	6064.32	4.65	0.785
45	5805.49	10880.73	7.95	0.874
75	7340.72	13951.18	10.05	0.901
105	10320.87	19911.48	14.13	0.929

تبيّن من الجداول السابقة أنّ درجة البلمرة ومعدل الوزن الجزيئي العددي الوزني هي أكبر ما يمكن مع ثنائي أكسيد المنغنيز كحفّاز. عُنيت درجات البلمرة إذ راوحت ضمن المجال (2- 14). أمّا معدل الوزن الجزيئي العددي فازداد من 1949 إلى 10320، والوزني من 3168 إلى 19911.

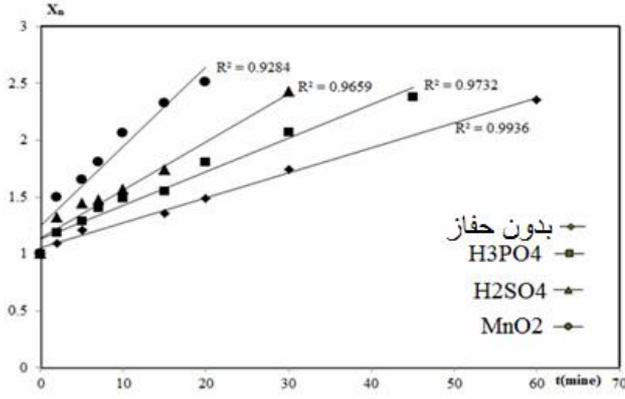
رسمت العلاقة بين كل من معدل الوزن الجزيئي العددي و معدل الوزن الجزيئي الوزني ودرجة البلمرة مع الزمن فوجد أنها قريبة من العلاقة الخطية حتى درجة تحول 59% تقريباً؛ وذلك مع الحفّازات المستخدمة إذ إنّ التفاعل عند درجة التحول هذه يصبح بطيئاً جداً، وهذا ما توضّحه الأشكال (4)، (5)، (6):



الشكل (4) تحولات معدل الوزن الجزيئي العددي بدلالة زمن التفاعل



الشكل (5) تحولات معدل الوزن الجزيئي الوزني بدلالة زمن التفاعل



الشكل (6) تحولات درجة البلمرة بدلالة زمن التفاعل

### الخلاصة

أجري تفاعل الأמידة في الحالة المنصهرة بين الحمض الليميري الدسم  $C_{36}$  و  $1$  و  $5$  - ثنائي أمينو البننتان عند الدرجة  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  تشير النتائج إلى أن تفاعل الأמידة يتبع حركية مرتبة ثانياً كلية حتى نسبة تحول  $59\%$  (عند الحفازات الثلاثة المستخدمة كلها) ثم تحصل حالة توازن للتفاعل. تبين أن الحفاز يزيد من سرعة التفاعل، وأن ثنائي أكسيد المنغنيز هو أفضل الحفازات الثلاثة المستخدمة.

وجد أن العلاقة بين كل من معدل الوزن الجزيئي العددي و معدل الوزن الجزيئي الوزني ودرجة البلمرة مع الزمن هي بالتقريب علاقة خطية حتى درجة تحول  $59\%$  تقريباً، وذلك مع الحفازات الثلاثة المستخدمة كلها، تحقق معدل وزن جزيئي عددي وزني مرتفعاً باستخدام حفاز ثنائي أكسيد المنغنيز.

## REFERENCES

- [1] Ebewele, R.O., 1996. Polymer science and technology, University of Benin Nigeria. P161.
- [2] 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.
- [3] Brydson, J. A., 1999. *Plastics Materials*, University of North London, p 478-480.
- [4] Fan, X.D., 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.
- [5] Henkel Corporation, 1991. *Empol Dimer and polybasic Acids*, Technical Bulletin 114A.
- [6] Hablot, E., Donnio, B., Bouquey, M., Averous, A., 2010. Dimer acid-based thermoplastic bio-polyamides: reaction kinetics, properties and structure, *polymer. J* :51;5895.
- [7] Brandrup, J., Immergut, E.H., Grulke, E.A., Abe, A., Bloch, D.R., 1999. *Polymer hand book*.; Wiley- Interscience: 4th ed. New-york;
- [8] Deng, Y., Fan, X.D., Waterhouse, J., 1999. Synthesis and characterization of soy-based copolyamides with different  $\alpha$ -amino acids. *J. Appl. Polym. Sci*, 73:1081-1088.
- [9] 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.
- [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] Averous, L., Hablot, E., Matadi, R., Ahzi, S., 2010. Renewable bio composites of dimer fatty acid -based polyamides with cellulose fibres: thermal, physical and mechanical properties, *Compos Sci and Technol*, 70:504-509.
- [12] 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 and Technol*, 70:525-529.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] Mohammad, H., Falah, A., Alhammoy, M., 2012. Reaction Kinetics of 1,4-Diaminotane with Dimeric Fatty acids, *Iraqi Journal of Science*, 53:723-733.

- [17] Mohammad, H., Falah, A., ALhammoy, M., 2013. Kinetics Of Reaction Of 2-Methyl 1,5-Diaminopentane and Dimeric Fatty Acids, Damascus University Journal for BASIC SCIENCES Vol. 29, No 1, 193-208.
- [18] Mohammad, H., ALhammuie, M. and Falah, A., 2013. Kinetics Study of the Reaction of Hydrogenated Dimer Fatty acid C36 with 1,7 Diaminoheptane: Determination of Thermodynamic Constants, Yanbu Journal of engineering and Science , 7:42-55.
- [19] 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.
- [20] Vedanayagam, H. S., Kale, V., 1992. Non-reactive polyamides from C36 dimer acids: preparation and properties, Ind. Inst. Chem, Technol, 33(16)3495-3499.
- [21] Braun, D., Cherdron, H., Ritter, H., 2001. polymer synthesis: theory and practice, Springer – verlag berlin Heidelberg New York, 221p.
- [22] Heidarian, J., Ghasem, N. M., Daud, W., 2003. Kinetic model for polymerization of dimer fatty acids with ethylenediamine, University of Malaya pada,45: 135.