تحضير بولي إستر (الحمض الديمري / تري إيتانول أمين) ودراسة بعض خواصه الفيزيائية والكيميائية

أحمد الحمصي

قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة دمشق

تاريـخ الإيداع 2002/01/28

قبل للنشـر في 2003/12/21

الملخص

قمنا بتحضير بوليمر جديد يحضر أول مرة لأنه يعتمد على حمض ديمري مهدرج (ثنائي الوظيفة الكربوكسيلية) محضر حديثاً، اصطنع البوليمر الجديد بتفاعل تكاثف الحمض الديمري مع ثلاثي إيتانول أمين واقترح مخطط لتفاعل البلمرة هذا. درست بعض الخصائص الفيزيائية لهذا البوليمر منها: تعيين الوزن الجزيئي بطريقة انخفاض نقطة تجمد المحل (طريقة بيكمان)، وتعيين العدد الحمضي والنسبة المئوية للزمر الكربوكسيلية بطريقة معايرة الزمر الطرفية باستخدام قلوي، وتعيين العدد الهيدروكسيلي والنسبة المئوية للزمر الهيدروكسيلية بطريقة أسيلة الزمر الطرفية ومن ثم المعايرة بالقلوي، وجرت دراسة مطيافية ما تحت الأحمر لهذا البوليمر وأظهرت النتائج انزياح العصابة المميزة للزمرة C = O في طيف البوليمر نحو الأعداد الموجية الأعلى مقارنة مع عصابة الزمرة C = O في الحمض الديمري وهذا يشير إلى حدوث تفاعل الأسترة المتعددة .

وأجريت دراسة ريولوجية للبوليمر المحضر؛ حيث درست تحولات إجهاد القص بدلالة معدل سرعة القص ومنه حدد دليل الجريان n وتبين أن $n < 1$ أي أن المادة المدروسة هي من فصيلة اللادائن الشبيهة بالبلاستيك، ورسمت تحولات اللزوجة التحريكية بدلالة معدل سرعة القص، كما يمكن حساب طاقة تنشيط الجريان E_τ عند إجهاد قص ثابت وذلك من رسم تحولات اللزوجة التحريكية بدلالة مقلوب درجة الحرارة .

الكلمات المفتاحية: بوليمرات، الخواص الريولوجية، الحالة المنصهرة، بوليستر.

Synthesis of new polyester (Dimer acid / Triethanolamine) Study of Some Physical and Chemical properties

Ahmad Al homsi

Chemistry Department-Faculty of Sciences-Damascus University

Received 28/01/2002
Accepted 21/12/2003

ABSTRACT

The recent synthesis of the new polymers has been profoundly affected by the unique characteristics of Dimer Acid.

These polymers were made up following the condensation with triethanolamine when was treated in melted phase.

We performed identification of the physical characteristics of the polymers such as the molecular weight, in addition to the acid value and hydroxyl value.

Infrared spectroscopy have been used in identification of this polymer.

Also, the rheological behavior has been assessed thermally and shearing stress by using capillary viscometer.

Our results revealed a reduction in the viscosity with increase of the shearing stress as will as with rise in the temperature.

Key words: Polymer, Rheological behaviour, Melting state, Polyester.

يهدف البحث إلى تحضير بوليمر يعتمد على مواد أولية جديدة ومن ثم دراسة بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية للبوليمير الناتج ودراسة مدى إمكانية استخدامه في التطبيقات الصناعية.

تحضير بوليمر بولي إستر (الحمض الديمري / تري إيتانول أمين)

1 ـ المواد الأولية:

الحمض الديمري (ديمر حمض الأولئيك المهدرج) الذي تم الحصول عليه من شركة هنكل وله الصيغة الآتية [1]:

$$CH_3-(CH_2)_x-CH-(CH_2)_y-COOH$$
$$|$$
$$CH_3-(CH_2)_w-CH-(CH_2)_z-COOH$$

وهو حمض ثنائي الكربوكسيل عدد ذراته الكربونية 36 ذرة، وهو سائل شفاف لزج جداً عديم الانحلال في الماء كما يتصف بخصائص حمضية ضعيفة، ويشابه الحمض الديمري الحموض الكربوكسيلية الدسمة (حمض الزيت وحمض الشمع) من حيث الخصائص الكيميائية فهو يشكل أملاحاً مع الأسس إلا أن أملاحه مع العناصر القلوية ضعيفة الانحلال في الماء وتعطي محاليل غروية ومع الأغوال يشكل الأسترات.

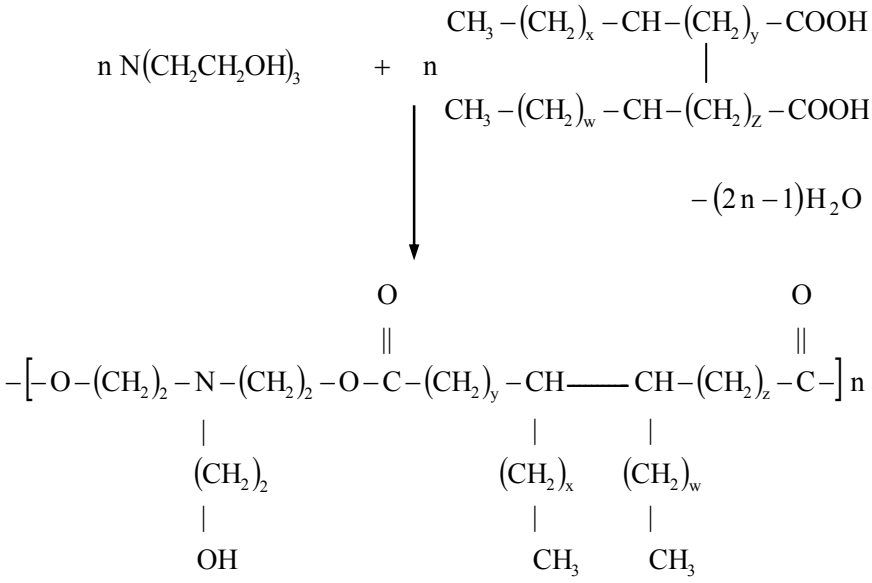
يحضر الحمض الديمري صناعياً من معالجة أوليئات الميتل بعامل بيروكسيدي [1] يهاجم الجذر الناتج عن تفكك البيروكسيد زمرة المتيلان عند الموقع - α بالنسبة للرابطة المزدوجة في الجزيئ حيث إن هذا الموقع أكثر حساسية تجاه التفاعلات الجذرية (الراديكالية) من زمرة المتيلان عند الموقع - α بالنسبة لزمرة الكربوكسيل، فيما سبق تم تحضير بعض البوليميرات الاسترية انطلاقاً من الحمض الديمري وبعض الديولات من النمط ثنائي هدروكسي 1 ,2-1 , 3-1 ,4 حيث يتم الحصول على راتنجات لزجة جداً تدخل في صناعة الطلاء.

أما نحن فقد استخدمنا ثلاثي ايتانول امين عوضاً عن الديولات فحصلنا على منتج بوليميري جديد من حيث بنيته وخواصه، ولقد قمنا بدراسة خواصه الريولوجية. في حين لا يزال هناك الكثير لإنجازه من حيث دراسة إمكانية الاستفادة من هذا البوليمير في العديد من الصناعات.

2 ـ طريقة تحضير البوليمر:

تم تحضير البوليمر بطريقة التكاثف المتعدد في الحالة المنصهرة للمواد المتفاعلة، وضع 56.6 غ (0.1 مول) من الحمض الديمري وأضيف إ ليه 14.9غ (0.1 مول) من تري إيتانول أمين وسخن المزيج المتفاعل حتى الدرجة 180-170 و زمن التفاعل 18 لمدة دقيقة.

3 ـ البنية المقترحة للبوليمر:



تعيين الوزن الجزيئي

تم تعيين الوزن الجزيئي الوسطي للبوليمر المحضر بطريقة حساب مقدار انخفاض نقطة تجمد المحل [2] [3] بواسطة ميزان الحرارة التفاضلي (ميزان حرارة بيكمان) وذلك من العلاقة الآتية:

$$M = K_f \frac{1000}{\Delta T_f} \frac{w_2}{w_1} \qquad (1)$$

حيث: M الوزن الجزيئي الوسطي

K_f ثابت انخفاض نقطة تجمد المحل المستخدم ويؤخذ من الجداول

ΔT_f مقدار انخفاض نقطة التجمد

W_1 كمية المحل المأخوذة

W_2 كمية المادة المنحلة (البوليمر).

المحل المستخدم هو البنزن وثابت انخفاض تجمده ($K_f = 5.12$) [4].

تم تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر المحضر باستخدام العلاقة (1) وكان مساوياً إلى 4150 وهذا ما يدل على أن البوليمر خطي.

حيث إن البوليمير الناتج ينحل بشكل تام في العديد من المحلات العضوية، ولو كان يملك بنية شبكية لما انحل في المحلات العضوية.

تعيين العدد الحمضي والنسبة المئوية للوظائف الكربوكسيلية

يحسب العدد الحمضي ونسبة الوظائف الكربوكسيلية بمعايرة محلول البوليمر بمحلول KOH.

1 ـ طريقة العمل:

يؤخذ 2 غ من البوليمر ويحل في (25 مل من البنزن و 5 مل من الإيتانول) بوجود مشعر الفنول فتالئين، يعاير بواسطة KOH عشر نظامي، وبطريقة مماثلة تعاير الكمية نفسها من المحل دون إضافة بوليمر (العينة الشاهدة).

2 ـ طريقة الحساب[5] [6] :

يحسب العدد الحمضي من العلاقة:

$$B = \frac{(V_1 - V_2)(0.0056)(1000)}{a} \quad (2)$$

وتحسب النسبة المئوية للوظائف الكربوكسيلية من العلاقة:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)(0.0045)}{a} \times (100) \quad (3)$$

حيث إن :

B العدد الحمضي

X النسبة المئوية للوظائف الكربوكسيلية

V_1 حجم KOH اللازم لمعايرة العينة الأصلية

V_2 حجم KOH اللازم لمعايرة العينة الشاهدة

0.0056 عيار محلول KOH عشر نظامي في الغرام / مل

0.0045 كمية الزمر COOH الموافقة لـ 1 مل من محلول (0.1 N) من KOH.

a وزن العينة (وزن البوليمر).

وفق الطريقة السابقة وبتطبيق العلاقتين (2) و(3) كان العدد الحمضي B مساوياً B= 45.16، وكانت النسبة المؤية للوظائف الكربوكسيلية X= 3.62.

تعيين العدد الهيدروكسيلي والنسبة المئوية للوظائف الهيدروكسيلية

تم حساب العدد الهيدروكسيلي ونسبة الوظائف الهيدروكسيلية بأسيلة زمر الهيدروكسيل بواسطة بلا ماء الحمض ومن ثم المعايرة بالقلوي.

1 ـ طريقة العمل [6]، [7]:

يحضر الكاشف وهو عبارة عن مزيج مكون من 100 مل بيريدين و10.8 مل من بلا ماء حمض الخل ثم يوضع 0.5 غ من البوليمر الجاف تماماً في دورق معايرة جاف ومصنفر ثم يضاف بواسطة سحاحة 15 مل من الكاشف. ويقطر تقطيراً مرتداً لمدة 30 دقيقة على سخانة دون استعمال حمام مائي، ثم يبعد مصدر الحرارة ويشطف المكثف بـ 10 مل ماء مقطراً وساخناً، ويبرد إلى درجة حرارة الغرفة، وبوجود فنول فتالئين يعاير بواسطة NaOH (0.5 نظامي).

2 ـ طريقة الحساب [6]، [7]:

يحسب العدد الهيدروكسيلي من العلاقة:

$$A = \frac{(V_1 - V_2)(0.5)(40)(1000)}{1000(a)} \quad (4)$$

وتحسب نسبة الوظائف الهيدروكسيلية من العلاقة:

$$y = \frac{(V_1 - V_2)(0.5)(17)}{1000(a)}(100) \quad (5)$$

حيث إن :

A العدد الهيدروكسيلي

y لنسبة المئوية للوظائف الهيدروكسيلية .

V_1 حجم NaOH اللازم لمعايرة العينة الشاهدة

V_2 حجم NaOH اللازم لمعايرة العينة الأصلية

17 الوزن المكافئ للزمرة -OH

40 الوزن المكافئ لهيدروكسيد الصوديوم

a وزن البوليمر المأخوذ

وفق الطريقة السابقة وبتطبيق العلاقتين (4) و(5) كان العدد الهيدروكسيلي A: A = 136

والنسبة المؤية للوظائف الهيدروكسيلية مساوية: $y = 5.78$

دراسة مطيافية ما تحت الأحمر IR –

أجريت الدراسة بجهاز (JASCO FI / IR- 300 E) ودرست مطيافية IR [8]. للحمض الديمري ولثلاثي إيتانول أمين وللبوليمر (الحمض الديمري / ثلاثي إيتانول أمين) وتم الحصول على طيوف المركبات الآتية

الزمرة الوظيفية	OH	CO
الحمض الديميري	3350 cm^{-1}	1710 cm^{-1}
ثلاثي ايتانول امين	3394 cm^{-1}	
البوليمير	3357 cm^{-1}	1739 cm^{-1}

يلاحظ انزياح العصابة المميزة للزمرة C = O في البوليمر نحو الأعداد الموجية الأعلى مقارنة مع عصابة الزمرة C = O في الحمض الديمري، وهذا ما يشير إلى حدوث تفاعل الأسترة المتعددة.

الدراسة الريولوجية للبوليمر المحضر [10]، [11]

جرت الدراسة عند درجات الحرارة (30, 40, 50)° س باستخدام مقياس اللزوجة ذي الأنبوبة الشعرية الذي يمتاز بالمواصفات الآتية :

$L_C = 8\ mm = 0.8\ cm$ طول الأنبوبة الشعرية

$R_C = 1\ mm = 0.1\ cm$ نصف قطر الأنبوبة الشعرية

$R_P = 5\ mm = 0.5\ cm$ نصف قطر البستون

وقد طبقت عند كل درجة حرارة الحمولات الآتية مقدرة بالغرام:

$$G = (110, 310, 510, 710)\ g$$

ولحساب إجهاد القص $\hat{o}$ نحسب أولاً الضغط المطبق p مقدراً ($dyne/cm^2$) حيث إن:

$$\bar{P}=F/A=G.\ 981/R^2_p$$

وتمثل F القوة المطبقة مقدرة بال (dynes) وتساوي G الحمولة المطبقة مضروبة 981 وتمثل A مساحة مقطع البستون و تقدر (Cm^2) ومنه نحسب إجهاد القص ويقدر بـ ($dyne/Cm^2$)

$$\hat{o} = PR_c/2L_c$$

حيث: Lc,Rc نصف قطر وطول الأنبوبة الشعرية على الترتيب مقدران (Cm)

ولحساب معدل سرعة القص م نطبق العلاقة:

$$R_c^3 = 4Q/\text{م}.$$

حيث: Q الغزارة الحجمية

وكذلك نحسب اللزوجة التحريكية ç من العلاقة:

$$\text{مç} = \hat{o} /$$

تقدر اللزوجة التحريكية (ç بالبواز) ويرمز له بالحرف P.

الجدول (2) القياسات المحسوبة للبوليمر

درجة الحرارة ^{O}C	الحمولة المطبقة G (g)	إجهاد القص τ $(dyne/cm^2)$	الغزارة الحجمية Q (cm^3/s)	معدل سرعة القص γ (sec^{-1})	اللزوجة التحريكية η (P)
30	110	$\times 0.86 10^4$	0.0564	71.82	119.74
	310	$\times 2.42 10^4$	0.1613	205.38	117.83
	510	$\times 3.98 10^4$	0.2770	352.80	112.81
	710	$\times 5.54 10^4$	0.4156	529.21	104.68
40	110	$\times 0.86 10^4$	0.1325	168.70	50.98
	310	$\times 2.42 10^4$	0.3835	488.26	49.56
	510	$\times 3.98 10^4$	0.6760	860.59	46.25
	710	$\times 5.54 10^4$	0.9530	1213.40	45.65
50	110	$\times 0.86 10^4$	0.2573	327.60	26.25
	310	$\times 2.42 10^4$	0.7818	995.42	24.31
	510	$\times 3.98 10^4$	1.5240	1940.44	20.51
	710	$\times 5.54 10^4$	2.4107	3069.42	18.05

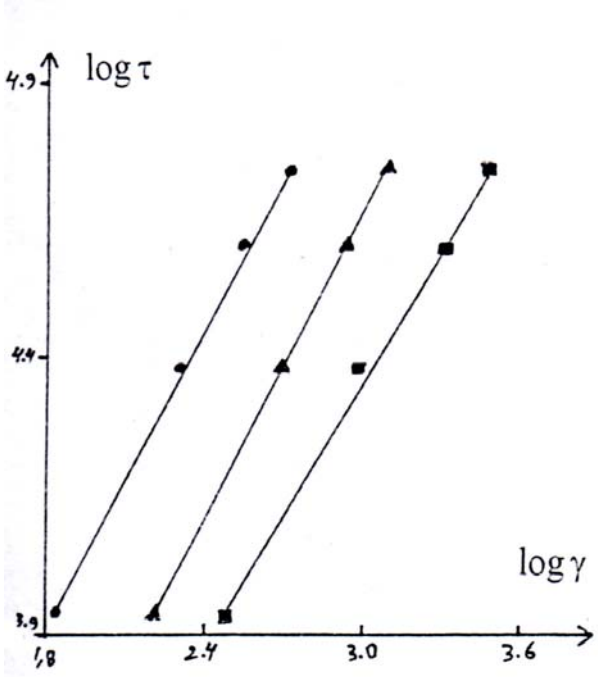
من الجدول نلاحظ ما يأتي:

انخفاض اللزوجة التحريكية مع ارتفاع إجهاد القص

انخفاض اللزوجة التحريكية مع ارتفاع درجة الحرارة
انخفاض اللزوجة التحريكية مع ارتفاع معدل سرعة القص

1 ـ الترسيم البياني للجريان:

وقد جرى وفق هذه المعطيات الترسيم البياني لتحولات $\mathrm{Log}\,\tau$ بدلالة $\mathrm{Log}\,\gamma$ عند كل درجة حرارة ويبين الشكل الأول بياني الجريان لهذا البوليمر :



الشكل (1) بياني الجريان للبوليمر في درجات مختلفة من الحرارة

● C30 ▲ C40 ■ C50

تُفيد هذه البيانات في تحديد قيم دليل الجريان n حيث إن [9، 11، 12]:

$$n = \frac{d\left(Log\,\tau\right)}{d\left(Log\,\gamma\right)}$$

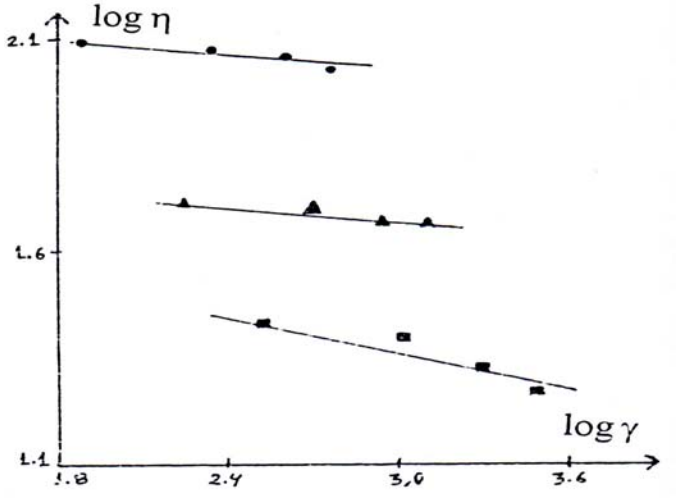
ويوضح الجدول (3) قيم دليل الجريان للبوليمر المحضر:

الجدول (3)

درجة الحرارة (س)	قيمة (n)
30	0.93
40	0.94
50	0.83

2 ـ بياني اللزوجة [13، 14]:

من قيم اللزوجة التحريكية المحسوبة، تم رسم تحولات $\log\eta$ بدلالة $\log\gamma$ عند درجات الحرارة السابقة ويوضح الشكل (2) بياني اللزوجة لهذا البوليمر:



الشكل (2) بياني اللزوجة للبوليمير في درجات مختلفة من الحرارة

● C̊30 ▲ C̊40 ■ C̊50

3 ـ طاقة التنشيط للجريان:

درست تحولات اللزوجة التحريكية بدلالة مقلوب درجة الحرارة المطلقة تحت تأثير إجهاد قص ثابت وذلك بالاعتماد على علاقة أرينوس [9، 11، 12]:

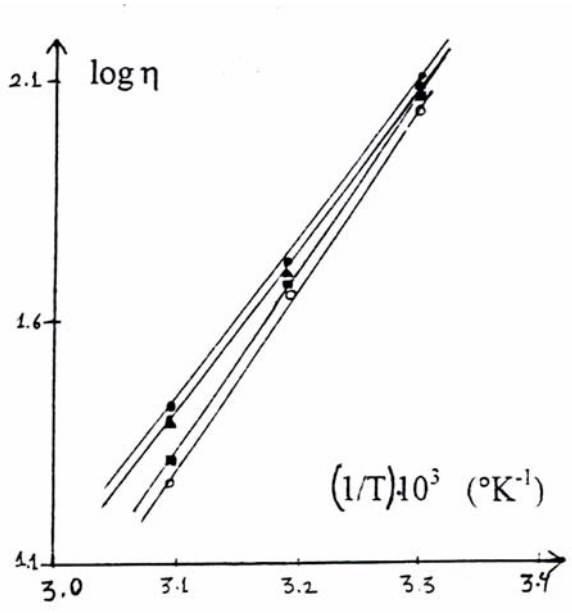
$$\eta = A.\exp\left(\frac{E_\tau}{RT}\right)$$

حيث: E_τ طاقة تنشيط الجريان عند إجهاد قص ثابت .

R ثابت الغازات .

T درجة الحرارة المطلقة .

جرى رسم تحولات $\log\eta$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة المطلقة تم الحصول على البياني الآتي(الشكل 3):



الشكل (3) بياني اللزوجة للبوليمر بدلالة(1/T)

● $10^4\times0.86$ ▲ $10^4\times2.42$ ■ $10^4\times3.98$ ○ $10^4\times5.54$

من هذا البياني يمكن حساب طاقة تنشيط الجريان E_τ عند إجهاد قص ثابت بالاعتماد على العلاقة المشتقة من علاقة أرينوس [13، 14]:

$$E_\tau = 2.3R\left[\frac{d(\mathrm{Log}\,\eta)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}\right]$$

تقدر :

E_τ بـ K.cal / mol

R=1.98

ويبين الجدول (4) E_τ للبوليمر المحضر:

الجدول (4)

τ $(dyne/cm^2)$	E_τ $(K.cal/mol)$
$\times 0.86 10^4$	14.73
$\times 2.42 10^4$	15.30
$\times 3.98 10^4$	16.53
$\times 5.54 10^4$	17.07

الاستنتاجات

1 ـ تم تحضير بوليمر جديد أول مرة واقترحت صيغة له.

2 ـ عين الوزن الجزيئي والعدد الحمضي والنسبة المئوية للوظائف الكربوكسيلية والعدد الهيدروكسيلي والنسبة المئوية للوظائف الهيدروكسيلية للبوليمر المحضر.

3 ـ درست مطيافية ما تحت الأحمر للبوليمر والمواد الأولية المشكلة له ولوحظ انزياح العصابة المميزة للزمرة C = O في البوليمر نحو الأعداد الموجية الأعلى مقارنة مع عصابة الزمرة C = O في الحمض الديمري وهذا ما يشير إلى حدوث تفاعل الأسترة المتعددة.

4 ـ درست الخواص الريولوجية للبوليمر المحضر وتبين أن:

آ – اللزوجة التحريكية تنخفض مع ارتفاع إجهاد القص.

ب – اللازوجة التحريكية تنخفض مع ارتفاع درجة الحرارة.

جـ – اللازوجة التحريكية تنخفض مع ارتفاع معدل سرعة القص وأن البيانات تتقارب عند القيم المرتفعة لمعدلات سرعة القص.

د – من بياني الجريان تبين أن قيم دليل الجريان (n) للبوليمر المحضر أقل من الواحد أي أن البوليمر من فصيلة اللدائن الشبيهة بالبلاستيك.

REFERENCES

[1] Harrison S. A., Peterson L. E., and Wheelo D. H. J. Am. Oil Chemi. Soc. 42, 2 (1965).

[2] N.C. Billingham, Molar Mass Measurements in Polymer Science Kogan (1977).

[3] F. G. MANN and B. C. SAUNDERS, Practical Organic Chemistry longman Fourth Edition (1975).

[4] Chemists Guide Book V.III (Khemia Russ) Mosco (1965).

[5] G. F. Longman, The Analysis of Detergents, John Wiley (1978).

[6] A. Malroptseva, Laboratory practice in chemistry and Technology of macromolecular compound, Khemya Mosco (1972).

[7] B. M. Milwidsky, D. M. Gabriel, Halsted press Detergents Analysiss John Wiley (1982).

[8] J. Haslam, H. A. Willis, Identification and Analysis of plastics, Iliffe Book, London (1971).

[9] R. W. Whorlow., Rheological Technic, John Wiley and Sons (1979).

[10] J. A. Brydsun, Flow properties of polymers melts, Sec. Ed. Golwin London (1981).

[11] J. L. Leblanc Rheologie de Polymers a l'etat fondu Cebedoc, Liege (1974).

[12] F. Derie Makromol, Chem 192 (1991) 2811.

[13] F. Derie Damascus Uni. J. V5 – N17 (1989).

[14] F. Derie Damascus Uni. J. V12 – N1 (1996).