

دراسة تأثير طول سلسلة الأمين الأليفاتي المتفاعل في حركية

تفاعله مع الحمض الديميري الدسم C_{36}

وفي خواص البولي أميد الناتج

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

قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة دمشق – سورية

تاريخ الإيداع 2012/07/08

قبل للنشر في 2012/11/05

الملخص

نفذت الدراسة الحركية على التفاعل بين الحمض الديميري الدسم C_{36} مع ثنائي أمينو البروبان و4.1 ثنائي أمينو البوتان و6.1 ثنائي أمينو الهكسان و8.1 ثنائي أمينو الأوكتان، كل على حدة، في الحالة المنصهرة، أنجز التفاعل عند الدرجة (145°C). وجد أن تفاعل الأميدة كان من المرتبة الثانية حتى نسبة تحول 83% من أجل تفاعل الحمض مع 3.1 ثنائي أمينو البروبان، ونسبة تحول 86% من أجل تفاعل الحمض مع 4.1 ثنائي أمينو البوتان، ونسبة تحول 87% من أجل تفاعل الحمض مع 6.1 ثنائي أمينو الهكسان و8.1 ثنائي أمينو الأوكتان، ثم تتغير مرتبة التفاعل إلى المرتبة الثالثة فوق النسب السابقة.

قمنا بتعيين درجة البلمرة ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني خلال أزمنة مختلفة ولوحظ أن العلاقة بينها والزمن خطية حتى نسب التحول المذكورة. جرى تعيين درجات الانصهار والثوابت الترموديناميكية للانصهار للبولي أميدات الناتجة باستخدام تقانة المسح الحراري التفاضلي DSC، ووجد أن درجة الانصهار والثوابت الترموديناميكية للانصهار تزداد بازدياد طول سلسلة الأمين المتفاعل.

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

⁽¹⁾ طالب، ⁽²⁾ الأستاذ المشرف، ⁽³⁾ الأستاذ المشرف المشارك.

Study The Influence Of Reacted Aliphatic Amine Series Length On Its Kinetic Reaction With Dimeric Fatty Acid C₃₆ And Properties Of Resulted Polyamide

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

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

Received 08/07/2012

Accepted 05/11/2012

ABSTRACT

Kinetic studies were carried out on the reaction between dimeric fatty acid C₃₆ with 1.3 Diamino propane and 1.4 Diamino butane and 1.6 Diamino hexane and 1.8 Diamino octane in molten phase. The reaction was performed at 145°C. The polyamidation reaction was found to be on the overall a second order up to 83% conversion for reaction dimeric fatty acid C₃₆ with 1.3 Diamino propane and 86% conversion for reaction dimeric fatty acid C₃₆ with 1.4 Diamino butane and 87% conversion for reaction dimeric fatty acid C₃₆ with 1.6 Diamino hexane and 1.8 Diamino octane then the reaction order changes to the third order above last conversion. The degree of polymerization, number average molecular weight and weight average molecular weight have been calculated during different times. Their relationships with the times are linear until last conversion. The melting point and thermodynamic constants for melting are determined by use of differential scanning calorimetry DSC. The melting point and thermodynamic constants increase by increasing the length of reacted amine series.

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

⁽¹⁾Student, ⁽²⁾ Supervisor, ⁽³⁾ Associated supervisor.

المقدمة

البولي أميدات الدسمة (Ebewele, 1996) هي منتجات تكاثف لثنائيات ومتعددات الأمين مع ثنائيات ومتعددات الحموض الدسمة. تحضر الأخيرة بلمرة الحموض الدسمة غير المشبعة أو أستراتها. تصنف البولي أميدات الدسمة إلى صنفين تفاعلية وغير تفاعلية. البولي أميدات الدسمة غير التفاعلية تحوي عدداً أقل من مجموعات الأمين الرئيسية والثانوية لتتفاعل مع راتنجات الايبوكسي مقارنة بالبولي أميدات الدسمة التفاعلية. تختلف هذه البولي أميدات في خواصها وكذلك في استعمال منتجاتها النهائية. البولي أميدات غير التفاعلية معظمها مواد صلبة تستخدم في أحبار الطباعة والمواد اللاصقة والعوازل الحرارية (Brydson, J, A. 1999). أما البولي أميدات الدسمة التفاعلية فهي ذات طبيعة سائلة تستخدم في صناعة اللواصق والأغطية السطحية (Fan, XD, et al., 1998; Chen, X, et al., 2002). جرى التركيز على تحضير البولي أميدات هذه (Hablott, E, et al., 1999; Brandrup, J, et al., 2010) لما لها من أداء جيد نسبياً بسبب التركيب الجزيئي المتميز للحمض الليميري. تناول العديد من المراجع (Brydson, J, A. 1999; Deng, Y, et al., 1999; Ebewele, 1996) تحضير البولي أميدات الدسمة فقد حضر (Vedanayagam H, S; Kale, V. 1992) بولي أميدات دسمة من الحموض الليميرية وثنائيات الأمين كالأيتلين ثنائي أمين، وسداسي ميثيلن ثنائي أمين وحددت درجات البلمرة إذ راوحت ضمن المجال (5-14)، أما معدل الوزن الجزيئي العددي فقد ازداد من 1423 إلى 11848، وهناك دراسة قام بها كل من (Matadi, R, et al., 2011)، (Averous, L, et al., 2010; Vaudemond, R, et al., 2010) لتحضير كوبوليميرات متحللة حيويًا من السيللوز وبولي أميدات دسمة أساسها الحمض الليميري وسداسي ميثيلن ثنائي أمين ودرست خواصها الميكانيكية والحرارية والمورفولوجية، كما توجد دراسة متميزة قام بها (Cavus, S and Gurkaynak, M. A. 2006) لمعرفة 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 ومعدل الوزن الجزيئي العددي. لوحظ تناقص معدل الوزن الجزيئي العددي بازدياد النسبة المئوية للمتفاعلات أحادية الوظيفة، وقد بينت قياسات المسح الحراري التفاضلي أن لحمض الخل والبروبيل أمين أثراً كبيراً في الخواص الحرارية أكثر من حمض الزيت. وفي مقالة نشرت عام (Guidici, R. 1999) سجلت حركية هذه التفاعلات مثل النايلون 6 والنايلون 6.6 وتفاعل الأيتلين ثنائي أمين مع الحموض الليميرية في الحالة المنصهرة عند درجات حرارة

(Kale, V, *et al.*, 1988) 124,130,145,160,174,190°C، التفاعل يتبع مرتبة ثانية حتى نسبة تحول 90% بطاقة تنشيط $76.18 \text{ kJ mol}^{-1}$ ثم يصبح التفاعل من المرتبة الثالثة بطاقة تنشيط $68.64 \text{ kJ mol}^{-1}$. وهناك دراسة قام بها (Vedanayagam, H. S, *et al.*, 1992) لتفاعل الأيتيلين ثنائي أمين مع الحموض الليميرية في المحلول باستخدام الكحول البنزيلي كوسط للتفاعل عند درجات حرارة $160-190^\circ\text{C}$ إذ وجد أن التفاعل يتبع مرتبة ثالثة بطاقة تنشيط $128.5 \text{ kJ mol}^{-1}$. ثم أجريت دراسة أخرى (Heidarian, J, *et al.*, 2003) باستخدام برنامج حاسوبي لدراسة حركية التفاعل السابق، وقد وجد أن النتائج التجريبية تكاد تكون منطبقة تماما مع النتائج النظرية. وقد درس (Heidarian, J, *et al.*, 2004) حركية تفاعل الأيتيلين ثنائي أمين مع الحموض الليميرية في الحالة المنصهرة باستخدام وسيط من حمض الفسفور ضمن مجال حراري $132-202^\circ\text{C}$ باستخدام برنامج حاسوبي فوجد أن التفاعل يتبع مرتبة ثانية بطاقة تنشيط $83.24 \text{ kJ mol}^{-1}$ وقسم ثوابت التوازن وكانت ضمن المجال (2.432-17.765) وهي لا تعتمد على درجة الحرارة. كما أنه يمكن التنبؤ بالحركية باستخدام البرنامج الحاسوبي. وثمة دراسة قام بها (Heidarian, J, *et al.*, 2005) تتعلق بحركية تفاعل الأيتيلين ثنائي أمين مع الحموض الليميرية في الحالة المنصهرة ضمن مجال حراري $162-202^\circ\text{C}$ فوق درجة تحول 90% فتبين أنها من المرتبة الثالثة بطاقة تنشيط 53.4 kJ mol^{-1} . لم نعثر في الأدبيات العلمية على أي عمل عن حركية تفاعل الأميدة في الحالة المنصهرة من أجل تحضير بولي أميدات أساسها الحمض الليميري مع 3.1 ثنائي أمينو البروبان و 4.1 ثنائي أمينو البوتان و 6.1 ثنائي أمينو الهكسان و 8.1 ثنائي أمينو الأوكتان، كل على حدة، ودراسة أثر طول سلسلة الأمين في سرعة تفاعل الأميدة وفي خواص البولي أميد الناتج. كما لم نعثر على أي دراسة عن علاقة كل من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة مع الزمن. كما لم تحدد الثوابت الترموديناميكية لانصهار البولي أميدات الناتجة.

مواد البحث وطرقه

المواد المستخدمة:

الحمض الليميري C_{36} المستخدم ذو نقاوة تزيد على 97% (حمض الليميري مهدرج (سائل) كثافته 0.95 g/ml مستورد من شركة Sigma –Aldrich ألمانيا) وثنائيات الأمين ذات نقاوة تفوق 98% (يتميز 3.1- ثنائي أمينو البروبان بأنه سائل عديم اللون كثافته 0.888 g/ml أما 4.1 ثنائي أمينو البوتان فهو عبارة عن بلورات عديمة اللون كثافته 0.877 g/ml ودرجة انصهاره $25-28^\circ\text{C}$ أما 6.1- ثنائي أمينو الهكسان فيتميز بأنه سائل عديم اللون كثافته 0.888 g/ml بينما 8.1 ثنائي أمينو الأوكتان فهو عبارة عن بلورات ذات لون أصفر خفيف درجة انصهاره $52-55^\circ\text{C}$). ثنائيات الأمين جميعها مستوردة من شركة Sigma –Aldrich ألمانيا.

طريقة العمل:

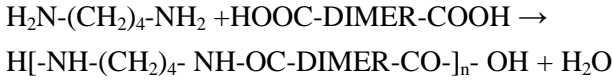
نضع في حوالة مصنفرة ذات ثلاث فتحات مزودة بخلاط ومدخل لأنبوب الأوت ومنظم حراري وزناً محدداً من الحمض الليميري من خلال قمع تنقيط ويسخن، ثم تضاف الكميات الجزئية المكافئة من ثنائي الأمين خلال دقيقتين، وينظم التسخين للحصول على درجة الحرارة المطلوبة عند الدرجة 145°C، عند هذه الدرجة تبقى الكتلة في الحالة المنصهرة. يزال الماء الناتج خلال التفاعل من وعاء التفاعل بدفعه مع فقاعات الأوت، ويجمع في وعاء خاص، وهذا يساعد التفاعل للمضي نحو تشكل البولي أميد في أثناء سير التفاعل، تسحب العينات، وذلك خلال مدد زمنية مختلفة، ويعين العدد الحمضي. جرى حل العينات باستخدام محلول ميتانول - تتراهدروفوران (V/V 25-75)، ومن ثم درست تغيرات كل من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة بدلالة الزمن. أمّا تحديد الثوابت الترموديناميكية لانصهار البولي أميدات الناتجة فجرى تحديدها باستخدام تقانة المسح الحراري التفاضلي DSC .

تحضير البولي أميد:

جرى اصطناع البولي أميد من الحمض الليميري C₃₆ مع 3.1 ثنائي أمينو البروبان وفق المعادلة:



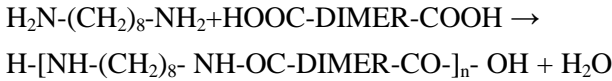
وجرى اصطناع البولي أميد من الحمض الليميري C₃₆ مع 4.1 ثنائي أمينو البوتان وفق المعادلة:



كما جرى اصطناع البولي أميد من الحمض الليميري C₃₆ مع 6.1 ثنائي أمينو الهكسان وفق المعادلة:



كما جرى اصطناع البولي أميد من الحمض الليميري C₃₆ مع 8.1 ثنائي أمينو الأوكتان وفق المعادلة:



النتائج و المناقشة

جرى تفاعل الأميدة في الحالة المنصهرة عند درجة حرارة 145°C متبوعاً بتحديد قيم العدد الحمضي (A_v) للمنتج عند درجة الحرارة المدروسة. يعرف العدد الحمضي بأنه كمية KOH مقدره بالمليغرام اللازمة لتعديل الوظائف الكربوكسيلية لوحد غرام من المادة المختبرة [Braun, D, et al., (2001)] و يحسب من العلاقة:

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

إذ إن:

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

M : 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).

وجرت مراقبة سير التفاعل عن طريق انخفاض قيم العدد الحمضي، ويوضح الجدول (1) اختلاف قيم العدد الحمضي باختلاف زمن التفاعل عند درجة الحرارة المدروسة من أجل تفاعل الحمض الديميري الدسم C_{36} مع ثنائيات الأمين المتفاعلة، كل على حدة.

الجدول (1) اختلاف قيم العدد الحمضي باختلاف زمن التفاعل عند درجة الحرارة 145°C للبولي أميدات المحضرة.

| 3.1 ثنائي أمينو البروبان | | | 4.1 ثنائي أمينو البوتان | | |
|--------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|
| زمن التفاعل (دقيقة) | العدد الحمضي (mg KOH/g polymer) | مقلوب العدد الحمضي (g polymer/mg KOH) | زمن التفاعل (دقيقة) | العدد الحمضي (mg KOH/g polymer) | مقلوب العدد الحمضي (g polymer/mg KOH) |
| 0 | 247.775 | 0.00404 | 0 | 247.775 | 0.00404 |
| 5 | 154.275 | 0.00648 | 2 | 155.833 | 0.00642 |
| 10 | 112.200 | 0.00891 | 5 | 149.600 | 0.00668 |
| 15 | 102.850 | 0.00972 | 12 | 93.500 | 0.01070 |
| 20 | 93.500 | 0.01070 | 20 | 46.750 | 0.02139 |
| 30 | 70.125 | 0.01426 | 30 | 44.880 | 0.02228 |
| 45 | 56.100 | 0.01783 | 45 | 33.660 | 0.02971 |
| 60 | 42.075 | 0.02377 | 75 | 28.050 | 0.03565 |
| 75 | 29.453 | 0.03395 | 120 | 28.050 | 0.03565 |
| 120 | 29.312 | 0.03412 | 193 | 24.310 | 0.04114 |
| 240 | 26.648 | 0.03753 | 240 | 22.440 | 0.04456 |

تتمة الجدول (1)...

| 6.1 ثنائي أمينو الهكسان | | | 8.1 ثنائي أمينو الاوكتان | | |
|-------------------------|----------------------------------|--|--------------------------|----------------------------------|---|
| زمن التفاعل (دقيقة) | العدد الحمضي (mg KOH/ g polymer) | مقلوب العدد الحمضي (g polymer /mg KOH) | زمن التفاعل (دقيقة) | العدد الحمضي (mg KOH/ g polymer) | مقلوب العدد الحمضي (g polymer / mg KOH) |
| 0 | 247.775 | 0.00404 | 0 | 247.775 | 0.00404 |
| 2 | 181.553 | 0.00551 | 2 | 147.632 | 0.00677 |
| 5 | 136.243 | 0.00734 | 5 | 124.031 | 0.00806 |
| 10 | 90.646 | 0.01103 | 10 | 88.579 | 0.01129 |
| 15 | 67.833 | 0.01474 | 15 | 63.211 | 0.01582 |
| 20 | 56.836 | 0.01759 | 20 | 47.342 | 0.02112 |
| 45 | 31.335 | 0.03191 | 30 | 37.116 | 0.02694 |
| 75 | 27.341 | 0.03657 | 45 | 31.167 | 0.03209 |
| 120 | 25.154 | 0.03976 | 75 | 25.892 | 0.03862 |
| 180 | 23.410 | 0.04272 | 120 | 23.771 | 0.04207 |
| 240 | 19.800 | 0.05051 | 180 | 20.326 | 0.04920 |
| - | - | - | 210 | 19.125 | 0.05229 |

استندت الطريقة المستخدمة في التحليل من أجل دراسة حركية التفاعل إلى الطرائق الواردة في المراجع: (Ghasem, *et al.*, 2003; Kale, *et al.*, 1988; Subbarao, *et al.*, 1992) 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 فهي من المرتبة الأولى 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. المعادلة الآتية من أجل حركية تفاعل المرتبة الثانية:

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

إذ إن:

C_A, C_{A_0} : تركيز مجموعات الكربوكسيل عند الأزمنة t, t_0 مقدراً بالـ (eq/g polymer).

K : ثابت سرعة التفاعل المرتبة الثانية مقدراً بالـ $(\text{eq/g polymer})^{-1} \text{min}^{-1}$.

t : زمن التفاعل مقدراً بالـ (min).

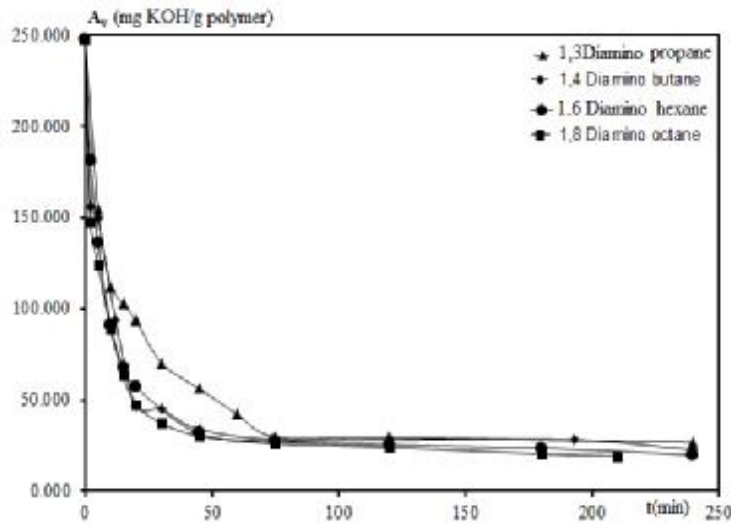
إذ إن:

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

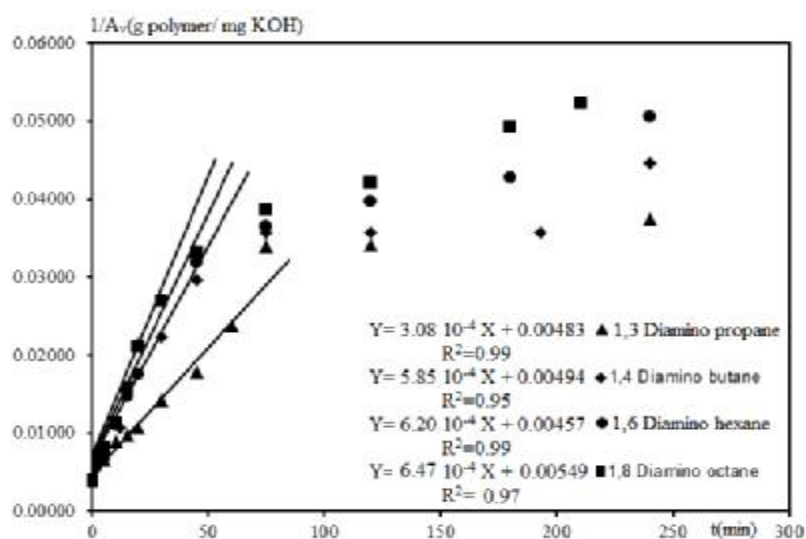
وإذا كانت Av, Av_0 هي قيم العدد الحمضي عند الأزمنة t, t_0 فيمكن أن تأخذ العلاقة (2) الصيغة الآتية:

$$\frac{1}{A_V} - \frac{1}{A_{V_0}} = \frac{kt}{0.0561} \quad (3)$$

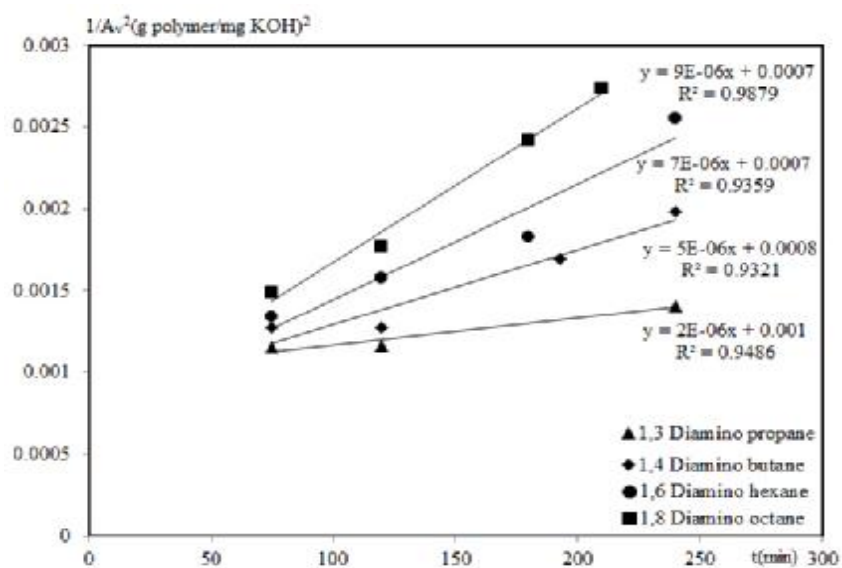
باستخدام المعادلة (3) نجد أن التفاعل يكون من المرتبة الثانية حتى نسبة تحول 83% من أجل تفاعل الحمض مع 3.1 ثنائي أمينو البروبان وحتى نسبة تحول 86% من أجل تفاعل الحمض مع 4.1 ثنائي أمينو البوتان ونسبة تحول 87% من أجل تفاعل الحمض مع 6.1 ثنائي أمينو الهكسان و 8.1 ثنائي أمينو الأوكتان, أي إن تفاعل الأميدة يتبع حركية من المرتبة الثانية حتى النسب المذكورة.



الشكل (1) تحولات قيم العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل



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



الشكل (3) تحولات مقلوب مربع قيم العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل

أما فوق نسب التحول المذكورة فإن مرتبة التفاعل الكلية هي من المرتبة الثالثة الذي هو مرتبة ثانية بالنسبة إلى تركيز المجموعات الحمضية، ومرتبة أولى بالنسبة إلى تركيز مجموعات الأمين؛ وذلك بسبب تغيّر آلية التفاعل، معادلة السرعة بالنسبة إلى هذا التفاعل تكتب بالشكل:

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

C_{A_0} : تركيز المجموعات الحمضية عند نسب التحول من المرتبة الثانية إلى المرتبة الثالثة (eq /g polymer).

C_A : تركيز المجموعات الحمضية عند الزمن t' فوق نسب التحول من المرتبة الثانية إلى المرتبة الثالثة (eq /g polymer).

k : ثابت سرعة التفاعل المرتبة الثالثة $\text{min}^{-1} (\text{eq/g polymer})^{-2}$.

إذا كان A_{V_0} ، A_V هي قيم العدد الحمض عند الأزمنة t_0 ، t نكتب المعادلة (4) على الشكل الآتي:

$$\frac{1}{(A_V)^2} = \frac{2k't'}{(0.0561)^2} + \frac{1}{(A_{V_0})^2} \quad (5)$$

حسبت ثوابت سرعة تفاعل الحمض الليميري الدسم C_{36} مع ثنائيات الأمين المتفاعلة عند درجة حرارة 145°C من ميل الخط البياني لتحويلات مقلوب العدد الحمضي مع الزمن، يوضّح الجدول (2) قيم ثوابت السرعة لتفاعلات الأميدة.

الجدول (2) قيم ثوابت السرعة لتفاعل أميدة الحمض الليميري مع ثنائيات الامين

| بولي أميد الحمض الليميري مع | ثابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية $[(\text{m.mol Kg}^{-1})^{-1}(\text{min})^{-1}]$ | ثابت سرعة تفاعل المرتبة الثالثة $[(\text{m.mol Kg}^{-1})^{-2}(\text{min})^{-1}]$ |
|-----------------------------|--|--|
| 3.1 ثنائي أمينو البروبان | 3.08×10^{-4} | 2×10^{-6} |
| 4.1 ثنائي أمينو البوتان | 5.85×10^{-4} | 5×10^{-6} |
| 6.1 ثنائي أمينو الهكسان | 6.20×10^{-4} | 7×10^{-6} |
| 8.1 ثنائي أمينو الأوكتان | 6.47×10^{-4} | 9×10^{-6} |

نلاحظ من الجدول السابق أن ثابت سرعة تفاعل الحمض الليميري الدسم C_{36} مع ثنائيات الأمين يزداد بازدياد طول سلسلة الأمين المتفاعل؛ أي إن تفاعل الحمض الليميري الدسم C_{36} مع 8.1 ثنائي أمينو الأوكتان هو الأسرع إذ تتغير مرتبة تفاعل الحمض الليميري الدسم C_{36} مع 8.1 ثنائي أمينو الأوكتان و 6.1 ثنائي أمينو الهكسان من مرتبة ثانية

إلى مرتبة ثالثة عند درجة تحول 87% وزمن 45 دقيقة، أمّا مرتبة تفاعل الحمض الديميري الدسم C_{36} مع 4.1 ثنائي أمينو البوتان فتتغير من مرتبة ثانية إلى مرتبة ثالثة عند درجة تحول 86% وزمن 45 دقيقة، أمّا مرتبة تفاعل الحمض الديميري الدسم C_{36} مع 3.1 ثنائي أمينو البروبان فتتغير من مرتبة ثانية إلى مرتبة ثالثة عند درجة تحول 83% وزمن 60 دقيقة. وهذا يعود إلى أن ازدياد طول السلسلة يعطي مرونة أكثر للسلسلة مما يسهل لزمري الأمين الدخول في تفاعل البلمرة، ومن ثمّ يصبح التفاعل أسرع.

تعيين الأوزان الجزئية للبولي أميدات المحضرة:

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

تعيين درجة التحول:

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

$$P = \frac{A_{v_0} - A_v}{A_{v_0}} \times 100 \quad (7)$$

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 الجزئي العددي والوزني:

جرى تعيين معدل الوزن الجزئي العددي M_n وفق العلاقة الآتية (Ebewele, 1996):

$$M_n = X_n M_0 = \frac{M_0}{(1-p)} \quad (8)$$

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

P: درجة التحول كنسبة من الواحد.

M_0 : الوزن الجزيئي للمونومر.

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

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

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

تعيين درجة البلمرة:

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

$$X_n = \frac{M_n}{M_0} \quad (10)$$

توضح الجداول (3)، (4)، (5)، (6) قيم كل من درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة خلال الزمن عند درجة الحرارة المدروسة للبولي أميدات المحضرة من الحمض الليميري C_{36} وثنائيات الأمين.

الجدول (3) قيم بولي أميد الحمض الليميري C_{36} - 3.1 ثنائي أمينو البروبان

| الزمن (دقيقة) | معدل الوزن الجزيئي الوزني M_w | معدل الوزن الجزيئي العددي M_n | درجة التحول p% | درجة البلمرة X_n |
|------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------|-----------------------|
| 0 | 608.210 | 608.210 | 0.000 | 1.00 |
| 5 | 1345.434 | 976.822 | 0.377 | 1.61 |
| 10 | 2078.051 | 1343.130 | 0.547 | 2.21 |
| 15 | 2322.256 | 1465.233 | 0.585 | 2.41 |
| 20 | 2615.303 | 1611.757 | 0.623 | 2.65 |
| 30 | 3689.807 | 2149.009 | 0.717 | 3.53 |
| 45 | 4764.312 | 2686.261 | 0.774 | 4.42 |
| 60 | 6555.152 | 3581.681 | 0.830 | 5.89 |
| 75 | 9625.165 | 5116.687 | 0.881 | 8.41 |
| 120 | 9674.128 | 5141.169 | 0.882 | 8.45 |
| 240 | 10702.362 | 5655.286 | 0.892 | 9.30 |

الجدول (4) قيم بولي أميد الحمض الليميري C_{36} - 4.1 ثنائي أمينو البوتان

| الزمن (دقيقة) | معدل الوزن الجزيئي Mw الوزني | معدل الوزن الجزيئي العددي Mn | درجة التحول p% | درجة البلمرة Xn |
|------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------|
| 0 | 622.150 | 622.150 | 0.000 | 1.00 |
| 2 | 1356.287 | 989.219 | 0.371 | 1.59 |
| 5 | 1438.722 | 1030.436 | 0.396 | 1.66 |
| 12 | 2675.245 | 1648.698 | 0.623 | 2.65 |
| 20 | 5972.640 | 3297.395 | 0.811 | 5.30 |
| 30 | 6247.423 | 3434.786 | 0.819 | 5.52 |
| 45 | 8537.281 | 4579.715 | 0.864 | 7.36 |
| 75 | 10369.167 | 5495.658 | 0.887 | 8.83 |
| 120 | 10369.167 | 5495.658 | 0.887 | 8.83 |
| 193 | 10369.167 | 5495.658 | 0.887 | 8.83 |
| 240 | 13116.996 | 6869.573 | 0.909 | 11.04 |

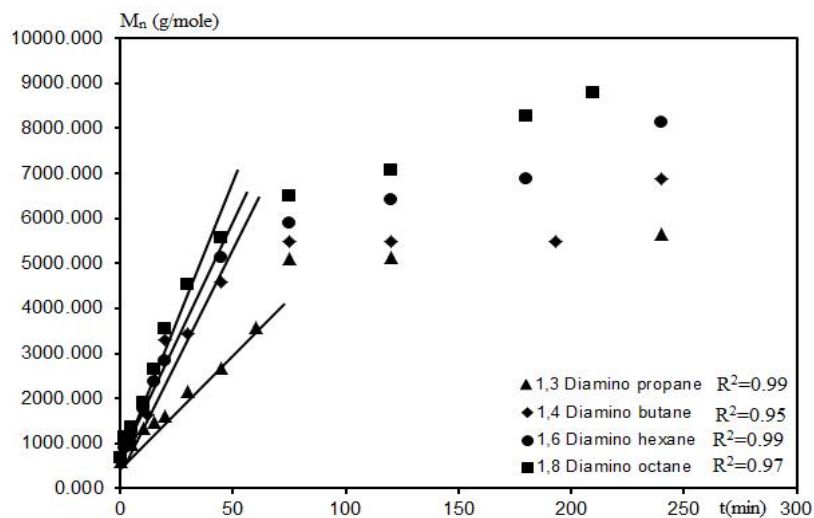
الجدول (5) قيم بولي أميد الحمض الليميري C_{36} - 6.1 ثنائي أمينو الهكسان

| الزمن (دقيقة) | معدل الوزن الجزيئي Mw الوزني | معدل الوزن الجزيئي العددي Mn | درجة التحول p% | درجة البلمرة Xn |
|------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------|
| 0 | 650.210 | 650.210 | 0.000 | 1.00 |
| 2 | 1124.538 | 887.374 | 0.267 | 1.36 |
| 5 | 1714.770 | 1182.490 | 0.450 | 1.82 |
| 10 | 2904.392 | 1777.301 | 0.634 | 2.73 |
| 15 | 4099.838 | 2375.024 | 0.726 | 3.65 |
| 20 | 5018.984 | 2834.597 | 0.771 | 4.36 |
| 45 | 9632.547 | 5141.378 | 0.874 | 7.91 |
| 75 | 11134.646 | 5892.428 | 0.890 | 9.06 |
| 120 | 12159.584 | 6404.897 | 0.898 | 9.85 |
| 180 | 13113.729 | 6881.970 | 0.906 | 10.58 |
| 240 | 15623.101 | 8136.656 | 0.920 | 12.51 |

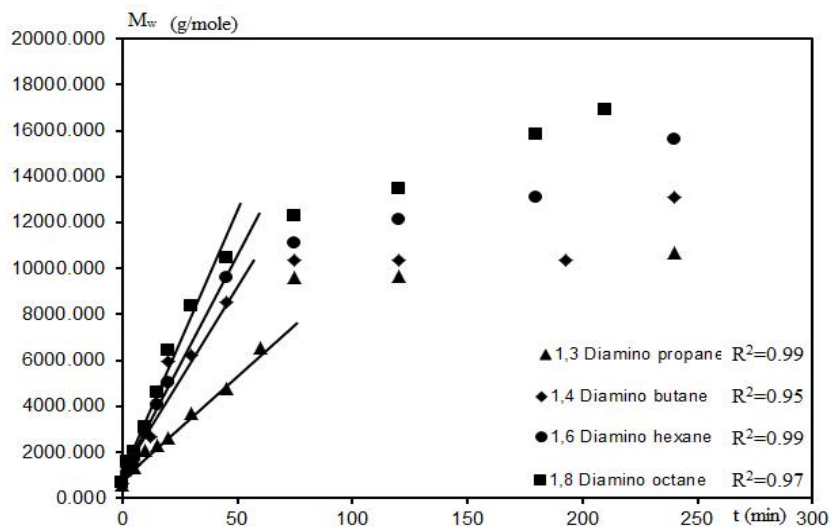
الجدول (6) قيم بولي أميد الحمض الليميري C₃₆ - 8.1 ثنائي أمينو الأوكتان

| الزمن (دقيقة) | معدل الوزن الجزيئي الوزني Mw | معدل الوزن الجزيئي العددي Mn | درجة التحول p% | درجة البلمرة Xn |
|------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------|
| 0 | 678.260 | 678.260 | 0.000 | 1.00 |
| 2 | 1598.433 | 1138.346 | 0.404 | 1.68 |
| 5 | 2031.650 | 1354.955 | 0.499 | 2.00 |
| 10 | 3116.228 | 1897.244 | 0.643 | 2.80 |
| 15 | 4639.016 | 2658.638 | 0.745 | 3.92 |
| 20 | 6421.427 | 3549.843 | 0.809 | 5.23 |
| 30 | 8377.438 | 4527.849 | 0.850 | 6.68 |
| 45 | 10106.074 | 5392.167 | 0.874 | 7.95 |
| 75 | 12302.883 | 6490.571 | 0.896 | 9.57 |
| 120 | 13461.200 | 7069.730 | 0.904 | 10.42 |
| 180 | 15857.719 | 8267.989 | 0.918 | 12.19 |
| 210 | 16896.210 | 8787.235 | 0.923 | 12.96 |

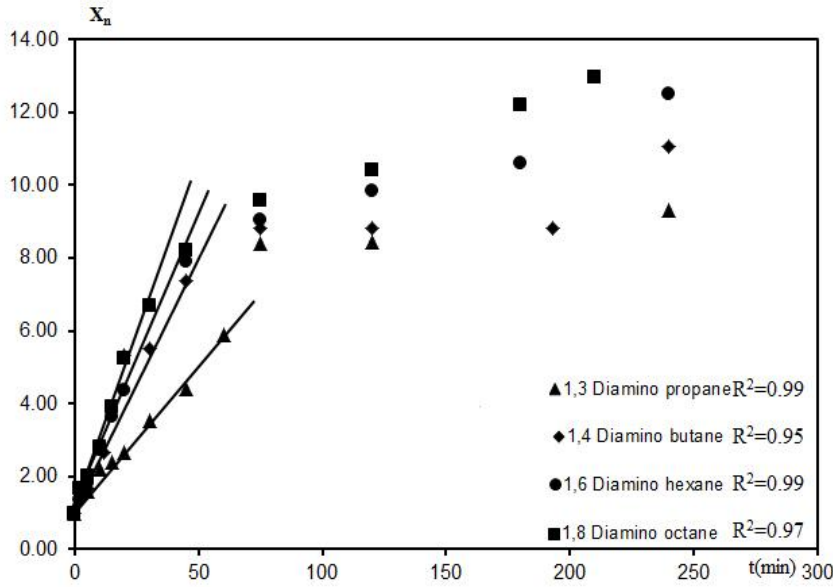
نلاحظ من الجداول السابقة أنه تم الوصول إلى معدل وزن جزيئي عددي 5655.286 ومعدل وزن جزيئي وزني 10702.362 ودرجة بلمرة 9.3 ونسبة تحول 89% من أجل تفاعل الحمض مع 3.1 ثنائي أمينو البروبان خلال زمن قدره 240 دقيقة، وتم الوصول إلى معدل وزن جزيئي عددي 6869.573 ومعدل وزن جزيئي وزني 13116.996 ودرجة بلمرة 11.04 ونسبة تحول 91% من أجل تفاعل الحمض مع 4.1 ثنائي أمينو البوتان خلال زمن قدره 240 دقيقة، وتم الوصول إلى معدل وزن جزيئي عددي 8136.656 ومعدل وزن جزيئي وزني 15623.101 ودرجة بلمرة 12.51 ونسبة تحول 92% من أجل تفاعل الحمض مع 6.1 ثنائي أمينو الهكسان خلال زمن قدره 240 دقيقة، وتم الوصول إلى معدل وزن جزيئي عددي 8787.235 ومعدل وزن جزيئي وزني 16896.210 ودرجة بلمرة 12.96 ونسبة تحول 92% من أجل تفاعل الحمض مع 8.1 ثنائي أمينو الأوكتان خلال زمن قدره 210 دقيقة. رسمت العلاقة بين كل من معدل الوزن الجزيئي العددي ومعدل الوزن الجزيئي الوزني ودرجة البلمرة مع الزمن، فوجد أن هذه العلاقة قريبة من العلاقة خطية حتى نسبة تحول 83% من أجل تفاعل الحمض مع 3.1 ثنائي أمينو البروبان وحتى نسبة تحول 86% من أجل تفاعل الحمض مع 4.1 ثنائي أمينو البوتان وحتى نسبة تحول 87% من أجل تفاعل الحمض مع 6.1 ثنائي أمينو الهكسان و 8.1 ثنائي أمينو الأوكتان تقريباً؛ وذلك عند درجة الحرارة المدروسة إذ إن التفاعل عند درجة التحول هذه يصبح بطيئاً جداً أو بسبب تغيير آلية التفاعل وهذا ما توضحه الأشكال (3)، (4)، (5).



الشكل (3) تحولات معدل الوزن الجزيئي العددي بدلالة زمن التفاعل



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



الشكل (5) تحولات درجة البلمرة بدلالة زمن التفاعل

درجة الانصهار البلورية والعوامل المؤثرة فيها:

يتضمن الانصهار تغييراً من الحالة الصلبة البلورية إلى الحالة السائلة فمن أجل المواد ذات الوزن الجزيئي المنخفض يعد الانصهار انتقالاً ترموديناميكياً من المرتبة الأولى. تحدث عملية الانصهار عندما يكون التغيير في الطاقة الحرة معدوماً والذي يعطى بالعلاقة:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T_m \Delta S_m \quad (11)$$

ΔH_m : تغيير الانتالبية في أثناء الانصهار، ويمثل الاختلاف بين طاقات التصاق الجزيئات في الحالة البلورية والسائلة.

ΔS_m : تغيير الانتروبية في أثناء الانصهار، ويمثل التغيير في الانتظام بين الحالتين البلورية والسائلة.

أما في حالة الأنظمة البوليميرية فقد توسع هذا المفهوم ليعرف الانصهار على النحو الآتي: بأنه فصل السلاسل البوليميرية المتقاربة عن بعضها في التركيب البلوري. فعملية التبلور في البوليمرات تتضمن ترتيب السلاسل إذ إن هذا يخلق عيوباً في البلورة الناتجة، يجب أن نتذكر أن طبيعة جزيئات البوليمرات الكبيرة فضلاً عن وجود توزع للوزن الجزيئي أدى إلى التوسع في مفهوم درجات الانصهار، إن درجة الانصهار الفعلية أخفض من درجة الانصهار الترموديناميكية المثالية، وإن عملية الانصهار في البوليميرات هي

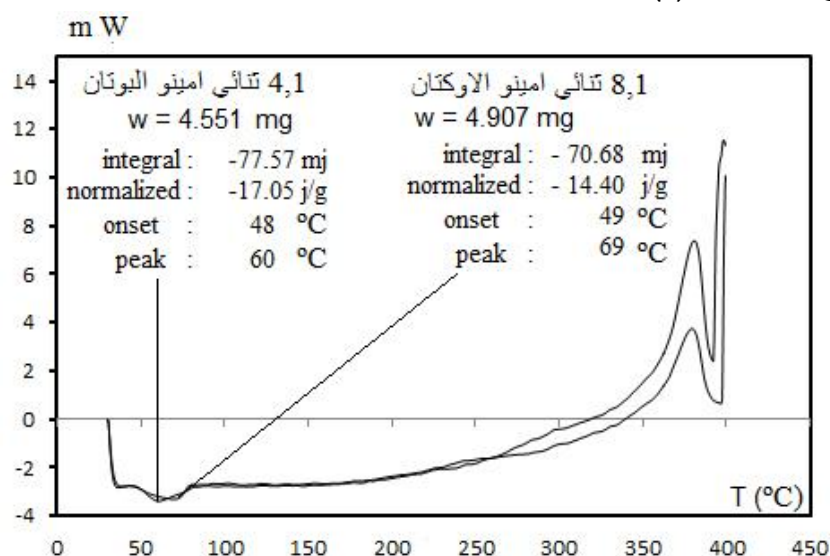
أكثر حساسية من تلك التي في الجزيئات البسيطة بسبب طبيعة الجزيئات البوليميرية الكبيرة وتغيرات الشكل الجزيئي المرتبطة بعملية الانصهار. هناك عدد من العوامل المؤثرة في درجات الانصهار منها انتظام التركيب الجزيئي الذي له أثر كبير في درجة الانصهار، فكلما زاد الانتظام زادت درجة الانصهار فضلاً عن مرونة السلسلة فالبوليميرات القاسية لها درجات انصهار مرتفعة، أما البوليميرات المرنة فلها درجات انصهار منخفضة وهذا بسبب أن البوليميرات القاسية في أثناء الانصهار لها تغيرات أنثروبية أخفض من البوليميرات المرنة، أما وجود الروابط الهيدروجينية في البولي أميدات وذلك نتيجة مجموعات الأמיד فيؤدي إلى ازدياد درجات الانصهار ووجود تفرعات في سلسلة البوليمر يخفض من درجة الانصهار، كما تؤدي زيادة الوزن الجزيئي إلى زيادة درجة الانصهار.

إن انتالبية الانصهار لا تعتمد على الوزن الجزيئي فقط مثلما نتوقع، إذ إن المجموعات القطبية على السلسلة خصوصاً إذا كانت مرتبة بشكل منتظم على السلسلة ستحفز مناطق من روابط تشاركية واسعة، وهذا سيعزز مقدار كل من ΔS_m و ΔH_m التي لا تعتمد فقط على الوزن الجزيئي بل أيضاً على انتظام تركيب الجزيء مثل قساوة السلسلة، إذ إن السلاسل التي تكون مرنة في الحالة المنصهرة ستكون قادرة على افتراض عدد كبير نسبياً من الأشكال الجزيئية أكثر من السلاسل القاسية وبالنتيجة ΔS_m كبيرة.

درجة الانصهار البلورية للبوليمرات:

تعد درجة الانصهار البلورية من الثوابت الفيزيائية المهمة بالنسبة إلى البوليمرات المتبلورة من الناحية التكنولوجية إذ تحصل عند هذه الدرجة تغيرات كبيرة في الخصائص الفيزيائية للبوليمر مثل تغير الحجم النوعي والسعة الحرارية ولزوجة البوليمر. ومن هنا يمكن استخدام تغير هذه الخصائص كوسائل لقياس درجة انصهار البوليمر المتبلور. غير أن البوليمرات المتبلورة تنصهر عادة ضمن مدى من درجات الحرارة؛ وذلك لتغير تراكيب المناطق المتبلورة من حيث حجمها ومن حيث تكاملها. وهكذا فإن التراكيب البلورية غير المتكاملة والصغيرة الحجم تنصهر قبل غيرها. وللحصول على درجات انصهار بلورية دقيقة يجب أن تكون سرعة التسخين بطيئة جداً؛ لأن درجة الانصهار المعينة تكون دائماً أعلى كلما ازدادت سرعة التسخين؛ إذ إن معظم البوليمرات رديئة الناقلية الحرارية. هناك طرائق عدة لقياس درجة الانصهار منها المسح الحراري التفاضلي (DSC) وهي الطريقة المستخدمة في دراستنا؛ حيث يوضع وزن دقيق من العينة في بوتقة خاصة بالجهاز، ثم يبرمج الجهاز حرارياً، ويحدث تسخين تدريجي للعينة من درجات الحرارة المنخفضة إلى درجات الحرارة العالية بوجود جو خامل من الأروت، ثم

ترسم العلاقة بين تدفق الحرارة بدلالة درجة الحرارة فنحصل على منحنى الـ DSC وهذا ما يوضحه الشكل (6):



الشكل (6) منحنى الـ DSC للبولي أميد الناتج

من الشكل السابق نحصل على كل من درجة الانصهار وانتالبية الانصهار حيث تمثل بداية القمة المتجهة نحو الأسفل والقمة مجال الانصهار. أمّا انتالبية الانصهار فتحسب من تكامل المساحة أسفل المنحنى. حُسب كل من انتالبية الانصهار ودرجة الانصهار من منحنى الـ DSC وبعد معرفة درجة الانصهار يمكن حساب انتروبية الانصهار من العلاقة:

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} \quad (12)$$

إذ إن:

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \quad (13)$$

حُسب كل من درجة الانصهار وانتالبية الانصهار وأنتروبية الانصهار والطاقة الحرة للانصهار، وهي مدرجة في الجدول (4):

الجدول (4) قيم درجات الانصهار والثوابت الترموديناميكية للانصهار للبولي أميدات الناتجة

| اسم البولي أميد | T _m (°C) | T _m (K) | ΔH _m (j/g) | ΔS _m (j/g) | ΔG _m (j/g) |
|--|------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| بولي أميد الحمض الليميري C ₃₆ -3.1 ثنائي أمينو البروبان | 38 | 311 | - | - | 0 |
| بولي أميد الحمض الليميري C ₃₆ -4.1 ثنائي أمينو البوتان | 60.67 | 333.76 | -17.05 | -0.051 | 0 |
| بولي أميد الحمض الليميري C ₃₆ -6.1 ثنائي أمينو الهكسان | 65 | 338 | - | - | 0 |
| بولي أميد الحمض الليميري C ₃₆ -8.1 ثنائي أمينو الأوكتان | 69.84 | 342.84 | -14.4 | -0.042 | 0 |

نلاحظ من الجدول السابق أن درجة الانصهار والثوابت الترموديناميكية للانصهار تتناقص بدءاً من بولي أميد الحمض الليميري C₃₆-8.1 ثنائي أمينو الأوكتان إلى بولي أميد الحمض الليميري C₃₆-3.1 ثنائي أمينو البروبان، وهذا يعود لعدة أسباب منها ازدياد طول سلسلة الأمين يصبح البوليمر أكثر انتظاماً، أي يصبح التركيب الجزيئي لبولي أميد الحمض الليميري C₃₆ الأطول سلسلة أكثر انتظاماً من التركيب الجزيئي لبولي أميد الحمض الليميري C₃₆ الأقصر سلسلة، وقد يعود ارتفاع درجة الانصهار أيضاً إلى ازدياد الوزن الجزيئي لبولي أميد الحمض الليميري C₃₆ - 8.1 ثنائي أمينو الأوكتان.

الاستنتاجات

أجري تفاعل الأמידة في الحالة المنصهرة بين الحمض الليميري الدسم C₃₆ مع ثنائيات الأمين، كل على حدة عند درجة حرارة (145°C)، وقد تبين أن هذا التفاعل كان من المرتبة الثانية حتى نسبة تحول 83% من أجل تفاعل الحمض مع 3.1 ثنائي أمينو البروبان، وحتى نسبة تحول 86% من أجل تفاعل الحمض مع 4.1 ثنائي أمينو البوتان، وحتى نسبة تحول 87% من أجل تفاعل الحمض مع 6.1 ثنائي أمينو الهكسان و 8.1 ثنائي أمينو الأوكتان، ثم يتحول التفاعل من المرتبة الثانية إلى المرتبة الثالثة. كما وجد أن العلاقة بين كل من معدل الوزن الجزيئي العددي ومعدل الوزن الجزيئي الوزني ودرجة البلورة بدلالة الزمن هي بالتقريب علاقة خطية حتى نسبة تحول 83% من أجل تفاعل الحمض مع 3.1 ثنائي أمينو البروبان، ونسبة تحول 86% من أجل تفاعل الحمض مع 4.1 ثنائي أمينو البوتان، ونسبة تحول 87% من أجل تفاعل الحمض مع 6.1 ثنائي أمينو الهكسان و 8.1 ثنائي أمينو الأوكتان، وذلك عند درجة الحرارة المدروسة.

و جرى تعيين درجات الانصهار والثوابت الترموديناميكية للانصهار للبولي أميدات الناتجة باستخدام تقانة المسح الحراري التفاضلي DSC، ووجد أن درجة الانصهار والثوابت الترموديناميكية للانصهار تزداد بازدياد طول سلسلة البولي أميد.

REFERENCES المراجع

- [1]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.
- [2]Brandrup, J. Immergut, EH. Grulke, EA. Abe, A. Bloch, DR. (1999). *Polymer hand book*; Wiley-Interscience:.4thed.New-york;
- [3]Braun, D. Cherdron, H, Ritter, H. (2001). *Polymer synthesis: theory and practice*, Springer –verlag berlin Heidelberg New York,p221.
- [4]Brydson, J. A. (1999). *Plastics Materials*, University of North London,p478- 480.
- [5]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 .
- [6]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.
- [7]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.
- [8]Ebewele, R. O. (1996). *Polymer science and technology*, University of Benin, Nigeria. P161.
- [9]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.
- [10]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.
- [11]Hablot, E. Donnio, B. Bouquey, M. Averous, A. (2010). Dimer acid-based thermoplastic bio-polyamides: reaction kinetics, properties and structure, *polymer .J* :51;5895.
- [12]Heidarian, J. Ghasem, N. M. Daud, W. (2003). Kinetic model for polymerization of dimer fatty acids with ethylenediamine, *University of Malaya pada*, 45: 135.
- [13]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.
- [14]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.
- [15]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.

- [16]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.
- [17]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.
- [18]Vedanayagam, H, S. Kale, V. (1992). Non-reactive polyamides from C₃₆ dimer acids: preparation and properties, Ind. Inst. Chem, Technol, 33(16) 3495-3499.
- [19]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.