

## حركية تفاعل 10,1- ديكان ديول مع الحمض الليميري الدسم $C_{36}$

أحمد فلاح

قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة دمشق – سورية

تاريخ الإيداع 2012/02/29

قبل للنشر في 2012/08/06

### الملخص

نفذت الدراسة الحركية على التفاعل بين 10,1-ديكان ديول والحمض الليميري الدسم  $C_{36}$  في الحالة المنصهرة، أُجرت التفاعل عند الدرجات  $(140, 150, 160, 170, 185)^\circ\text{C}$  وجرى تعيين قرينة الحموضة للمنتج. وقد وجد بأن تفاعل الأسترة كان من المرتبة الثانية مع طاقة تنشيط  $39.91 \text{ k j/mol}$  حتى نسب تحول  $(50, 44, 55, 42, 63)\%$  عند درجات حرارة  $(140, 150, 160, 170, 185)^\circ\text{C}$  على الترتيب، ثم يتحول التفاعل من المرتبة الثانية إلى المرتبة الثالثة بطاقة تنشيط  $71.17 \text{ k j/mol}$ . قمنا بتعيين درجة البلمرة وكل من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني خلال أزمنة مختلفة، ولوحظ أن علاقة كل مما سبق بالزمن هي بالتقريب علاقة خطية حتى نسب تحول  $(50, 44, 55, 42, 63)\%$ ، عند درجات الحرارة  $(140, 150, 160, 170, 185)^\circ\text{C}$  على الترتيب.

**الكلمات المفتاحية:** الحمض الليميري  $C_{36}$ ، ثنائيات الديول، حركية تفاعل الأسترة، معدل الوزن الجزيئي العددي، معدل الوزن الجزيئي الوزني، درجة البلمرة.

## Kinetics Of Reaction Of 1,10- Decanediol and Dimeric Fatty Acid $C_{36}$

A .Falah

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

Received 29/02/2012

Accepted 06/08/2012

### ABSTRACT

Kinetic studies were carried out on the reaction between 1,10-Decanediol and dimeric fatty acid  $C_{36}$  in melt phase. The reaction was performed at 140, 150, 160, 170, and 185°C and followed by determining the acid value of the product. The polyesterification reaction was found to be of overall second order with an activation energy of 39,91 kJ/mol up to (50, 44, 55, 42, 63)% conversion at (140, 150, 160, 170, 185) °C and overall third order with an activation energy of 71.17 kJ/mol above (50, 44, 55, 42, 63)% conversion at (140, 150, 160, 170, 185) °C. 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, number average molecular weight, weight average molecular weight and the times is linear until, (50, 44, 55, 42, 63)% conversion at (140, 150, 160, 170, 185) °C.

**Key Words:** Dimeric fatty acid  $C_{36}$ , Diols, Kinetic of polyesterification reaction, Number Average Molecular Weight, Weight Average Molecular Weight, Degree of Polymerization

## مقدمة

البولي استرات الدسمة هي منتجات تكاثف لثنائيات ومتعددات الديول مع ثنائيات ومتعددات الحموض الدسمة. فالأخيرة يستحصل عليها ببلمرة الحموض الدسمة غير المشبعة أو استراتها، البولي استرات الدسمة لها استخدامات متنوعة وهي: لدائن حرارية ولواصق حرارية وأغطية سطحية ومساحيق تطهير. [1]، فاللدائن مواد عضوية منخفضة التبخر نسبياً إذ يعد التلدن إحدى الطرائق المهمة لجعل البوليميرات قابلة للتشكيل، المجال الرئيسي لتطبيقات التلدن يشمل مركبات التشكيل الحراري وأفلام التصوير الفوتوغرافي، كما أن الوزن الجزيئي المنخفض يعطي البوليمر صفة المطاطية المرنة وقابلية التشكيل ومقاومة الاهتزاز، أجريت دراسة على تفاعل الحمض الليميري مع 4,1 بوتان ديول لتشكيل بولي استرات متلدنه تحت تأثير شروط تجريبية مختلفة للحصول على الشروط المثالية لتصنيع لدائن 4,1 بوتان ديول - ديمير. إذ درس تأثير النسب المولية للمتفاعلات وتركيز الحفاز في العدد الحمضي والزوجة الحقيقية، وعُين معدل الوزن الجزيئي العددي، كما وجد أن  $p$ - تولوين حمض السلفونيك حفاز فعال لتفاعل الأستر [2] وصنع بولي استرات أساسها الحمض الليميري محتوية على ايونات الزنك والمنغنيز، البولي استرات المصنعة تتميز بألوان شاحبة كما أنها تذوب في المذيبات العضوية الشائعة. فقد وصفت البولي استرات المصنعة باستخدام التحليل العنصري وأطياف FTIR، ودرس الثبات الحراري باستخدام قياسات التحلل الحراري [3]، كما صنعت كوبوليميرات أساسها البولي بوتيلين تيرفتالات وبولي استرات وبولي اميدات أساسها الحمض الليميري، ودرس تأثير طول السلسلة ومكوناتها في سلوك الانصهار والخواص الحرارية للكوبوليميرات المصنعة [4].

## أهمية البحث

إن دراسة حركية التفاعل ذات أهمية كبيرة جداً في تعرف كيفية حدوثه، ومن ثم استنباط آليته. ومن هنا تأتي أهمية دراسة حركية أي تفاعل. كما أن قوانين السرعة ذات فائدة كبيرة لأنها تعطي صيغة موجزة لسير التفاعل ويمكن استخدامها في حساب زمن التفاعل ومردوده وشروطه الاقتصادية المثلى. ونظراً إلى استخدام البولي استرات الدسمة في اللدائن الحرارية واللواصق الحرارية والأغطية السطحية وفي أحبار الطباعة تم التركيز على كيفية تحضير البولي استرات هذه [1].

## الهدف من البحث

دراسة حركية تفاعل الأستر في الحالة المنصهرة عند تحضير بولي استرات أساسها الحمض الليميري  $C_{36}$  مع 10,1 ديكان ديول. ودراسة علاقة كل من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة مع الزمن.

### مواد البحث وطرقه

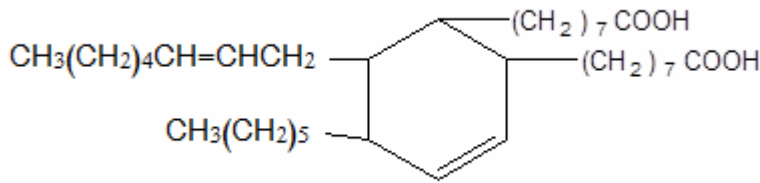
الحموض الليميرية المستخدمة ذات نقاوة فوق 97% (حمض الليميري مهرج «سائل» كثافته 0.95 g/ml مستورد من شركة Sigma –Aldrich ألمانيا) وثنائي الديول ذو نقاوة فوق 95% (يتميز 10,1 ديكان ديول بأنه مادة صلبة شمعية ومستوردة من شركة Sigma –Aldrich ألمانيا).

#### تحضير بولي (الحمض الليميري مع 10,1 ديكان ديول)

جرى اصطناع البولي استر من الحمض الليميري مع 10,1 ديكان ديول وفق المعادلة الآتية:



بولي (الحمض الليميري مع 10,1 ديكان ديول) الحمض الليميري 10,1 ديكان ديول



الحمض الليميري  $C_{36}$

#### طريقة العمل

نضع في حوالة مصنفة ذات ثلاث فتحات [5] مزودة بخلاط ومدخل لأنبوب الأزوت ومنظم حراري وزناً محدداً من الحمض الليميري (0.1 مول) من خلال قمع ويسخن ثم تضاف الكميات الجزئية المكافئة من ثنائي الديول خلال دقيقتين وينظم التسخين للحصول على درجة الحرارة المطلوبة في المجال  $140-185^\circ\text{C}$ ، ضمن مجال درجة الحرارة هذه تبقى الكتلة في الحالة المنصهرة. يزال الماء الناتج خلال التفاعل من وعاء التفاعل بدفعه مع فقاعات الأزوت ويجمع في وعاء خاص هذا يساعد التفاعل للمضي نحو تشكل البولي استر في أثناء سير التفاعل [6]، تسحب العينات وذلك خلال مدد زمنية مختلفة ويعين العدد الحمضي [7]، جرى حل العينات باستخدام البنزن كمحل، ومن ثم حساب علاقة كل من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة مع الزمن.

### تعيين درجة التحول

جرى تعيين درجة التحول كنسبة [8] 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 معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني

جرى تعيين معدل الوزن الجزيئي العددي  $M_n$  [8] وفق العلاقة الآتية:

$$M_n = X_n M_0 = \frac{M_0}{(1-p)} \quad (2)$$

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

$P$ : درجة التحول كنسبة من الواحد.

$M_0$ : الوزن الجزيئي للمونومر.

في حين يعين معدل الوزن الجزيئي الوزني  $M_n$  [8] وفق العلاقة الآتية:

$$M_w = M_0 X_w \quad (3)$$

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

### تعيين درجة البلمرة

جرى تعيين درجة البلمرة وحسابها [9] وفق العلاقة الآتية:

$$X_n = \frac{M_n}{M_0} = \frac{1}{1-P} \quad (4)$$

### النتائج والمناقشة

جرى تفاعل الأسترة في الحالة المنصهرة عند درجات حرارة مختلفة (140, 150, 160, 170, 185) °C متبوعاً بتحديد قيم العدد الحمضي  $A_v$  للمنتج عند كل درجة حرارة وفق العلاقة:

$$A_v = \frac{(V_2 - V_1)(0.056)(1000)N}{W} \quad (5)$$

$A_v$ : العدد الحمضي مقدراً  $\text{mg KOH} / \text{g Polymer}$

$N$ : تركيز محلول KOH مقدراً بالـ  $(\text{mol.L}^{-1})$

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

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

$W$ : وزن العينة المأخوذ: مقدراً بالـ (g)

وجرت مراقبة سير التفاعل عن طريق انخفاض قيم العدد الحمضي، وتوضح الجداول (1)، (2)، (3) اختلاف قيم الحمض باختلاف زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة.

الجدول (1) اختلاف قيم الحمض باختلاف زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة

درجة الحرارة (°C)	زمن التفاعل (دقيقة)	العدد الحمضي (mg KOH/g polymer) $A_v$	مقلوب العدد الحمضي (g polymer/mg KOH) $1/A_v$	مربع مقلوب العدد الحمضي (g polymer/mg KOH) <sup>2</sup> $1/A_v^2$
140	0	247.775	0.004036	$1.63 \cdot 10^{-5}$
	8	205.7	0.004861	$2.36 \cdot 10^{-5}$
	30	176.3143	0.005672	$3.22 \cdot 10^{-5}$
	45	164.56	0.006077	$3.69 \cdot 10^{-5}$
	60	143.99	0.006945	$4.82 \cdot 10^{-5}$
	90	123.42	0.008102	$6.56 \cdot 10^{-5}$
	130	123.42	0.008102	$6.56 \cdot 10^{-5}$
	180	113.135	0.008839	$7.81 \cdot 10^{-5}$
	240	109.395	0.009141	$8.36 \cdot 10^{-5}$
	300	107.9925	0.00926	$8.57 \cdot 10^{-5}$

الجدول (2) اختلاف قيم الحمض باختلاف زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة

درجة الحرارة (°C)	زمن التفاعل (دقيقة)	العدد الحمضي (mg KOH/g polymer)	مقلوب العدد الحمضي (g polymer / mg KOH)	مربع مقلوب العدد الحمضي (g polymer/mg KOH) <sup>2</sup>
150	0	247.775	0.004036	1.63 .10 <sup>-5</sup>
	2	209.814	0.004766	2.27.10 <sup>-5</sup>
	5	200.5575	0.004986	2.49.10 <sup>-5</sup>
	10	197.472	0.005064	2.56.10 <sup>-5</sup>
	20	185.13	0.005402	2.92.10 <sup>-5</sup>
	30	154.275	0.006482	4.2.10 <sup>-5</sup>
	45	154.275	0.006482	4.2.10 <sup>-5</sup>
	65	138.8475	0.007202	5.19.10 <sup>-5</sup>
	95	111.078	0.009003	8.1.10 <sup>-5</sup>
	140	102.85	0.009723	9.45.10 <sup>-5</sup>
	200	102.85	0.009723	9.45.10 <sup>-5</sup>
160	0	247.775	0.004036	1.63 .10 <sup>-5</sup>
	2	226.27	0.004419	1.95.10 <sup>-5</sup>
	5	200.5575	0.004986	2.49.10 <sup>-5</sup>
	10	185.13	0.005402	2.92.10 <sup>-5</sup>
	30	143.99	0.006945	4.82.10 <sup>-5</sup>
	45	111.078	0.009003	8.1.10 <sup>-5</sup>
	70	98.736	0.010128	0.000103
	130	92.565	0.010803	0.000117
	160	92.565	0.010803	0.000117

الجدول (3) اختلاف قيم الحمض باختلاف زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة

درجة الحرارة (°C)	زمن التفاعل (دقيقة)	العدد الحمضي (mg KOH/g polymer)	مقلوب العدد الحمضي (g polymer / mg KOH)	مربع مقلوب العدد الحمضي (g polymer/mg KOH) <sup>2</sup>
170	0	247.775	0.004036	1.63 .10 <sup>-5</sup>
	2	215.985	0.00463	2.14.10 <sup>-5</sup>
	5	195.415	0.005117	2.62.10 <sup>-5</sup>
	7	185.13	0.005402	2.92.10 <sup>-5</sup>
	10	172.788	0.005787	3.35.10 <sup>-5</sup>
	12	160.446	0.006233	3.88.10 <sup>-5</sup>
	20	143.99	0.006945	4.82.10 <sup>-5</sup>
	25	138.8475	0.007202	5.19.10 <sup>-5</sup>
	45	107.9925	0.00926	8.57.10 <sup>-5</sup>
	75	86.394	0.011575	0.000134
	135	86.394	0.011575	0.000134
185	0	247.775	0.004036	1.63 .10 <sup>-5</sup>
	2	205.7	0.004861	2.36.10 <sup>-5</sup>
	5	200.5575	0.004986	2.49.10 <sup>-5</sup>
	7	185.13	0.005402	2.92.10 <sup>-5</sup>
	15	92.565	0.010803	2.92.10 <sup>-5</sup>
	40	92.565	0.010803	0.000117

استندت الطريقة المستخدمة في التحليل من أجل دراسة حركية التفاعل على الحقائق المتوافرة من المراجع [8-10] إلى حركية تفاعلات الأسترة والأميدة الأخرى وذلك بملاحظة الاتجاه غير الخطي لانخفاض قيم الحمض مع الزمن بدرجة حرارة ثابتة، كما لوحظ أن مرتبة التفاعل الكلية هي من المرتبة الثانية التي هي مرتبة أولى بالنسبة إلى كل من تركيز مجموعات الأستر ومجموعات الكربوكسيل إذ إن كميات الحمض والديول التي أخذت في بداية التفاعل كانت متساوية، كما أن التفاعل كان متجانساً. وتمثل المعادلة الآتية حركية تفاعل من المرتبة الثانية:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = kt \quad (6)$$

إذ أن:

$C_A, C_{A_0}$ : تركيز مجموعات الكربوكسيل عند الأزمنة  $t, t_0$ ، مقدراً بالـ  $(\text{m.mol L}^{-1})$

$K$ : ثابت سرعة التفاعل المرتبة الثانية. مقدراً بالـ  $(\text{m.mol L}^{-1})^{-1} \text{min}^{-1}$

$t$ : زمن التفاعل مقدراً بالدقيقة (min)

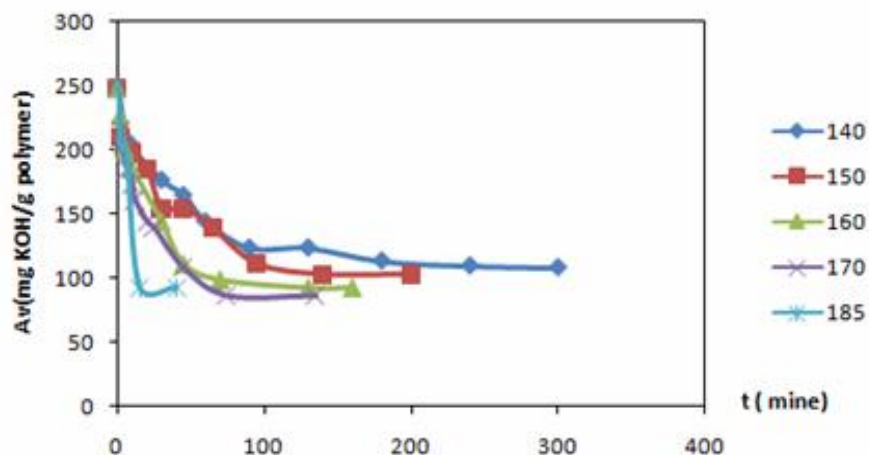
$$CA = \frac{10^3 (Av)}{56.1} \quad CA_0 = \frac{10^3 (Av)_0}{56.1}$$

وإذا كانت  $A_v, A_{v_0}$  هي قيم الحمض عند الأزمنة  $t, t_0$ . فيمكن أن تأخذ العلاقة (6) الصيغة الآتية:

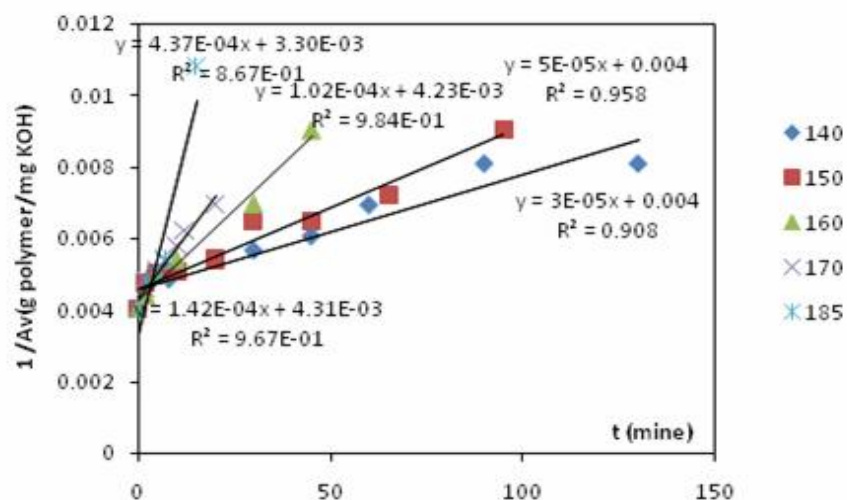
$$\frac{1}{A_v} - \frac{1}{A_{v_0}} = \frac{kt}{0.0561} \quad (7)$$

باستخدام المعادلة (7) نجد أن التفاعل يكون من المرتبة الثانية حتى نسب تحول % (63, 42, 55, 44, 50) عند درجات حرارة °C (140, 150, 160, 170, 185) على الترتيب أي إن تفاعل الأسترة يتبع حركية من المرتبة الثانية حتى النسب المذكورة.

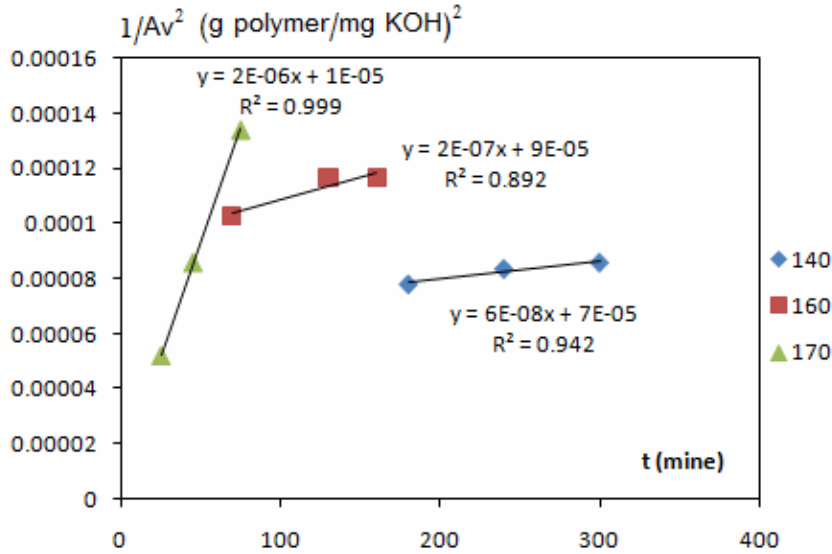




الشكل (1) تحولات قيم العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة



الشكل (2) تحولات مقلوب قيم العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة



الشكل (3) تحولات مقلوب مربع قيم العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة

أما فوق النسب المذكورة (50, 44, 55, 42, 63) فإن مرتبة التفاعل الكلية هي من المرتبة الثالثة التي هي مرتبة ثانية بالنسبة إلى تركيز المجموعات الحمضية، ومرتبة أولى بالنسبة إلى تركيز مجموعات الأستر. معادلة السرعة بالنسبة إلى هذا التفاعل تكتب بالشكل:

$$\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A_0}^2} = 2k't' \quad (8)$$

$C_{A_0}$ : تركيز المجموعات الحمضية عند نسب التحول من المرتبة الثانية للمرتبة الثالثة مقدرًا بالـ (m.mol L<sup>-1</sup>)

$C_A$ : تركيز المجموعات الحمضية عند الزمن t فوق نسب التحول من المرتبة الثانية للمرتبة الثالثة مقدرًا بالـ (m.mol L<sup>-1</sup>)

K: ثابت سرعة التفاعل المرتبة الثالثة مقدرًا بالـ (m.mol L<sup>-1</sup>)<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>

إذا كان  $A_{V_0}$ ،  $A_V$  هي قيم الحمض عند الأزمنة  $t_0$ ، t نكتب المعادلة (8) على الشكل الآتي:

$$\frac{1}{(A_V)^2} = \frac{2k't'}{(0.0561)^2} + \frac{1}{(A_{V_0})^2} \quad (9)$$

### آلية التفاعل

يجري التفاعل وفق الآلية الآتية :

- 1- تشكل المراكز النشيطة للتفاعل: تعد المجموعات الوظيفية (الهيدروكسيلية والحمضية) هي مراكز للتفاعل.
  - 2- نمو السلاسل البوليميرية: تُشكل السلاسل البوليميرية بصورة متدرجة جزيئة حمض مقابل جزيئة ديول وفق لتفاعل المرتبة الثانية. وجزيئة مقابل جزيئين وفق لتفاعل المرتبة الثالثة.
  - 3- توقف نمو السلاسل وانقطاعها: يحدث توقف نمو السلاسل وانقطاعها بسبب زيادة لزوجة وسط التفاعل أو وصول التفاعل إلى حالة التوازن.
- ثوابت السرعة وطاقة التنشيط**

حسبت ثوابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية والثالثة، وذلك من خلال الأشكال (2)، (3) وهي تتبع معادلة ارينوس:

$$k = k_e e^{-E_a/RT} \quad (10)$$

K: ثابت سرعة التفاعل المرتبة الثانية والثالثة على التوالي:  $\text{min}^{-1} (\text{m.mol L}^{-1})^{-1}$ ،  $\text{min}^{-1} (\text{m.mol L}^{-1})^{-2}$

( $E_a$ ): طاقة التنشيط (k J/ mol)

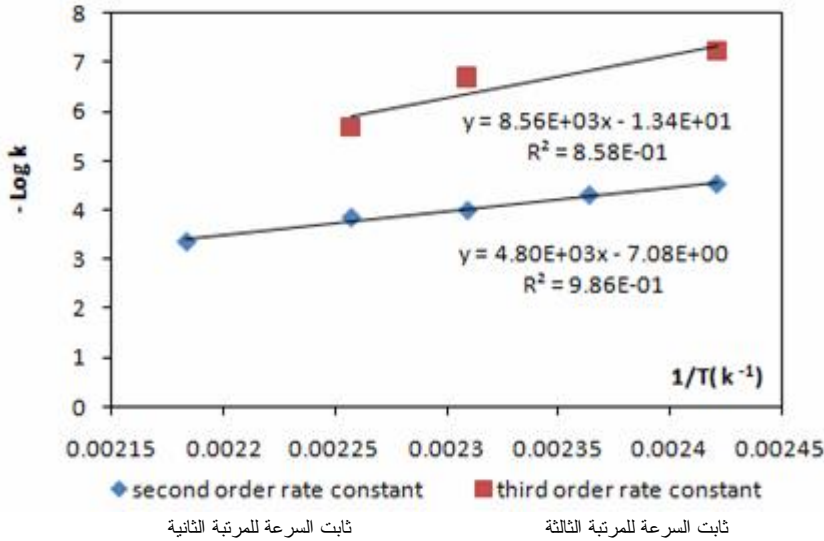
(R): ثابت الغازات [ R=8.314 j/k.mol ]

T: درجة الحرارة المطلقة بالكلفن ( $^{\circ}\text{K}$ )

( $K_e$ ): معامل ارينوس  $\text{min}^{-1} (\text{m.mol L}^{-1})^{-1}$

**الجدول (4) ثوابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية عند درجات الحرارة المدروسة**

درجة الحرارة ( $^{\circ}\text{C}$ )	درجة الحرارة (K)	مقلوب درجة الحرارة ( $\text{K}^{-1}$ )	ثابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية $[(\text{m.mol L}^{-1})^{-1}(\text{mine})^{-1}]$	ثابت سرعة تفاعل المرتبة الثالثة $[(\text{m.mol L}^{-1})^{-2}(\text{mine})^{-1}]$
140	413	0.0024213	$3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-8}$
150	423	0.0023641	$5 \cdot 10^{-5}$	-
160	433	0.0023095	$1.02 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-7}$
170	443	0.0022573	$1.42 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$
185	458	0.0021834	$4.37 \cdot 10^{-4}$	-



الشكل (4) تحولات - لوغاريتم ثابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية والثالثة بدلالة مقلوب درجة الحرارة.

حسبت طاقة التنشيط لتفاعل الأسترة من خلال الشكل (4) من أجل تفاعل المرتبة الثانية عند نسب تحول (50, 44, 55, 42, 63)% عند درجات حرارة °C (140, 150, 160, 170, 185) على الترتيب، وكانت تساوي 39.91 KJ/ mol، كما حسبت طاقة التنشيط لتفاعل الأسترة من خلال الشكل (5) من أجل تفاعل المرتبة الثالثة وكانت تساوي 71.17 K j/ mol. يعود اختلاف طاقة التنشيط إلى تغير آلية التفاعل إذ تحتاج الجزيئات إلى طاقة أعلى لاجتياز الحاجز الطاقي في تفاعلات المرتبة الثالثة، ومن ثم ارتفاع قيمة طاقة التنشيط، كما أن طاقة التنشيط تختلف من تفاعل إلى آخر باختلاف نوعية المواد المتفاعلة.

#### تعيين الأوزان الجزيئية للبولي أسترات المحضرة

يعد الوزن الجزيئي للبوليميرات من الخصائص المهمة جداً لها وتعتمد عليه معظم خواص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية فضلاً عن الاستخدامات التكنولوجية الأخرى إذ إن قوة البوليميرات ومرونتها تعود إلى تداخل السلاسل البوليميرية الطويلة وتشابكها مع بعضها. البوليميرات المطاطية يجب أن تكون أوزانها الجزيئية عالية، في حين اللواصق تكون أوزانها أقل نسبياً، لذلك تكون السيطرة على الوزن الجزيئي في أثناء إنتاجها مهمة جداً، توضح الجداول (5) و(6) و(7) و(8) و(9) قيم كل من درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة خلال الزمن عند درجات الحرارة المدروسة.

الجدول (5) قيم درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة خلال الزمن عند درجة حرارة 140°C.

الزمن (دقيقة)	معدل الوزن الجزيئي الوزني $M_w$	معدل الوزن الجزيئي العددي $M_n$	درجة التحول $p\%$	درجة البلمرة $n$
0	704	704	0.000000	1
8	992	848	0.169811	1.204545
30	1274.667	989.3333	0.288410	1.405303
45	1416	1060	0.335849	1.505682
60	1718.857	1211.429	0.418868	1.720779
90	2122.667	1413.333	0.501887	2.007576
130	2122.667	1413.333	0.501887	2.007576
180	2379.636	1541.818	0.543396	2.190083
240	2485.06	1594.53	0.558491	2.264957
300	2526.476	1615.238	0.564151	2.294372

الجدول (6) قيم درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة خلال الزمن عند درجة حرارة 150°C.

الزمن (دقيقة)	معدل الوزن الجزيئي الوزني $M_w$	معدل الوزن الجزيئي العددي $M_n$	درجة التحول $p\%$	درجة البلمرة $n$
0	704	704	0.000000	1
2	958.7451	831.3725	0.000000	1.180927
5	1035.487	869.7436	0.153208	1.235431
10	1062.667	883.3333	0.190566	1.254735
20	1180.444	942.2222	0.203019	1.338384
30	1557.333	1130.667	0.252830	1.606061
45	1557.333	1130.667	0.377358	1.606061
65	1808.593	1256.296	0.377358	1.784512
95	2436.741	1570.37	0.439623	2.23064
140	2688	1696	0.551698	2.409091
200	2688	1696	0.584906	2.409091

الجدول (7) قيم درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة خلال الزمن عند درجة حرارة 160 °C

الزمن (دقيقة)	معدل الوزن الجزيئي الوزني M <sub>w</sub>	معدل الوزن الجزيئي العددي M <sub>n</sub>	درجة التحول p%	درجة البلمرة n
0	704	704	0.000000	1
2	837.8182	770.9091	0.086792	1.095041
5	1035.487	869.7436	0.190566	1.235431
10	1180.444	942.2222	0.252830	1.338384
30	1718.857	1211.429	0.418868	1.720779
45	2436.741	1570.37	0.551698	2.23064
70	2829.333	1766.667	0.601509	2.50947
130	3064.889	1884.444	0.626415	2.676768
160	3064.889	1884.444	0.626415	2.676768

الجدول (8) قيم درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة خلال الزمن عند درجة حرارة 170°C

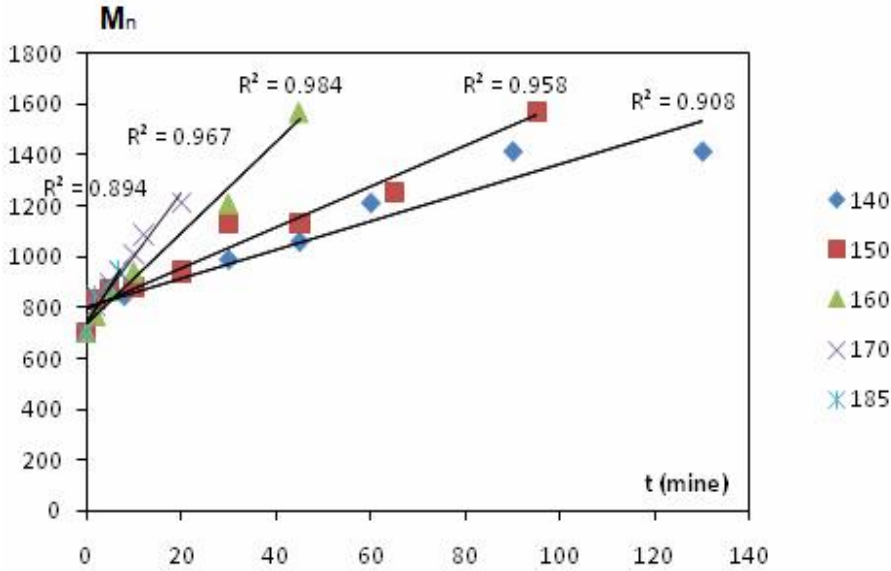
الزمن (دقيقة)	معدل الوزن الجزيئي الوزني M <sub>w</sub>	معدل الوزن الجزيئي العددي M <sub>n</sub>	درجة التحول p%	درجة البلمرة n
0	704	704	0.000000	1
2	911.2381	807.619	0.128302	1.147186
5	1081.263	892.6316	0.211321	1.267943
7	1180.444	942.2222	0.252830	1.338384
10	1315.048	1009.524	0.302642	1.433983
12	1470.359	1087.179	0.352453	1.544289
20	1718.857	1211.429	0.418868	1.720779
25	1808.593	1256.296	0.439623	1.784512
45	2526.476	1615.238	0.564151	2.294372
75	3334.095	2019.048	0.651321	2.867965
135	3334.095	2019.048	0.651321	2.867965

الجدول (9) قيم درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة خلال الزمن عند درجة حرارة 185°C.

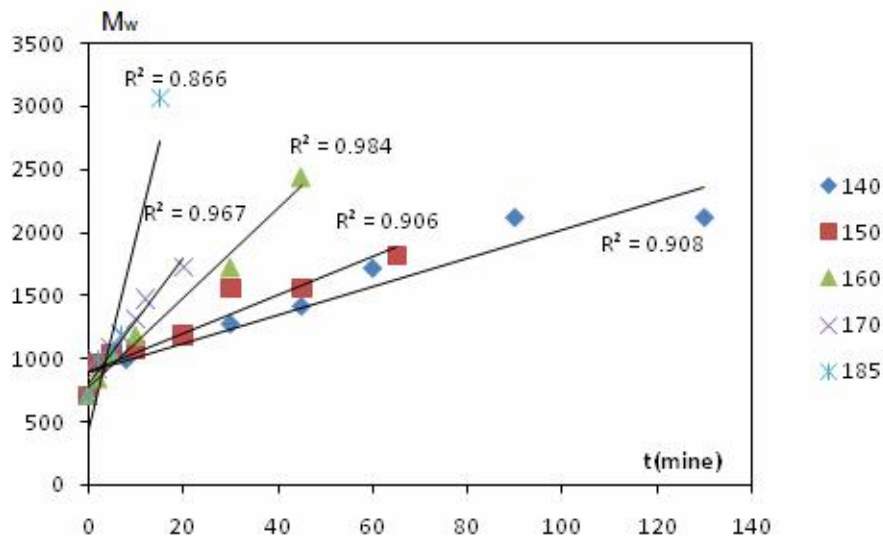
الزمن (دقيقة)	معدل الوزن الجزيئي الوزني M <sub>w</sub>	معدل الوزن الجزيئي العددي M <sub>n</sub>	درجة التحول p%	درجة البلمرة n
0	704	704	0.000000	1
2	992	848	0.169811	1.204545
5	1035.487	869.7436	0.190566	1.235431
7	1180.444	942.2222	0.252830	1.338384
15	3064.889	1884.444	0.626415	2.676768
40	3064.889	1884.444	0.626415	2.676768

نلاحظ من الجداول السابقة أنه تم الوصول إلى درجة بلمرة 2.87، ومعدل وزن جزيئي عددي 2019.05، ومعدل وزن جزيئي وزني 3334.1، وذلك عند درجة حرارة 170 °C أما درجات البلمرة فراوحت بين 2.29 و 2.87.

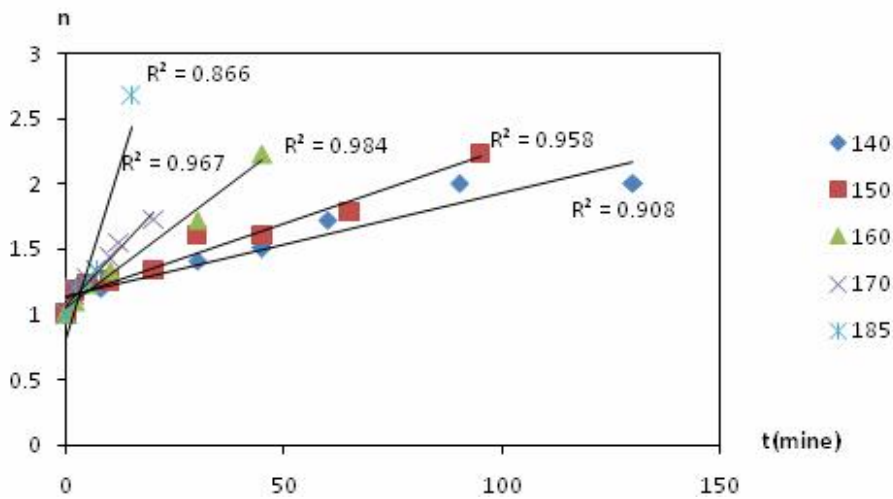
رسمت العلاقة بين كل من معدل الوزن الجزيئي العددي و معدل الوزن الجزيئي الوزني ودرجة البلمرة مع الزمن، فوجد أن هذه قريبة من العلاقة خطية حتى نسب تحول % (50, 44, 55, 42, 63) عند درجات حرارة (140, 150, 160, 170, 185)°C على الترتيب وهذا ما توضحه الأشكال الآتية:



الشكل (5) تحولات معدل الوزن الجزيئي العددي بدلالة زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة.



الشكل (6) تحولات - معدل الوزن الجزيئي الوزني بدلالة زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة.



الشكل (7) تحولات درجة البلمرة بدلالة زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة



نلاحظ من الأشكال السابقة أن كلاً من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة تزداد تدريجياً مع الزمن وهذا يعود إلى نمو السلاسل البوليميرية، وأحياناً يحدث ثبات في كل من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة نتيجة عدة أسباب إما حدوث تكسير للسلاسل البوليميرية أو ارتفاع لزوجة الوسط أو تغيير آلية التفاعل أو تغيير ظروف التفاعل إذ إن تفاعلات البلمرة شديدة التعقيد.

### الاستنتاجات

تفاعل الأسترة في الحالة المنصهرة بين الحمض الليميري الدسم  $C_{36}$  و  $10,1$ - ديكان ديول يتبع حركية مرتبة ثنائية كلية حتى نسب تحول  $(50, 44, 55, 42, 63)\%$  عند درجات حرارة  $140, 150, 160, 170, 185$  °C. على الترتيب مع طاقة تنشيط  $39.91 \text{Kj/mol}$ ، وبعد هذه النسبة يصبح من المرتبة الثالثة بطاقة تنشيط  $71.17 \text{K j/mol}$ ، يظهر أن الزيادة في مرتبة تفاعل الأسترة فوق النسب المذكورة بسبب أن تفاعل المرتبة الثالثة الحفزي الكربوكسيلي أصبح هو المسيطر.

وجد أن العلاقة بين كل من معدل الوزن الجزيئي العددي ومعدل الوزن الجزيئي الوزني ودرجة البلمرة مع الزمن هي بالتقريب علاقة خطية حتى درجات تحول  $(50, 44, 63)\%$  وذلك عند درجات حرارة  $140, 150, 160, 170, 185$  °C على الترتيب، تم الوصول إلى درجة بلمرة  $2.87$  ومعدل وزن جزيئي عددي  $2019.05$  ومعدل وزن جزيئي وزني  $3334.1$  وذلك عند درجة حرارة  $170$  °C أما درجات البلمرة فراوحت بين  $2.29$  و  $2.87$ .

كما لوحظ أن كلاً من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة تزداد تدريجياً مع الزمن وهذا يعود إلى نمو السلاسل البوليميرية، وأحياناً يحدث ثبات في كل من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة نتيجة عدة أسباب إما حدوث تكسير للسلاسل البوليميرية أو ارتفاع لزوجة الوسط أو تغيير آلية التفاعل أو تغيير ظروف التفاعل، إذ إن تفاعلات البلمرة شديدة التعقيد، كما وجد أن العدد الحمضي يتناقص تدريجياً مع الزمن وأحياناً يحدث ثبات في قيم العدد الحمضي، وهذا يعود إلى الأسباب المذكورة سابقاً نفسها.

## المراجع REFERENCES

- [1]U. D. N. Bajpai, Nivedita, 1996. Plasticizing polyesters of Dimer acid and 1.4-butanediol, Chemical Engineering journal, chap22, p583-597.
- [2]U. D. N. Bajpai, Kavita Singh, Nivedita, 2003. Plasticizing polyesters of dimer acid and butane diol, Journal of Applied Polymer Science, V 46, N 8, P 1485 – 1488.
- [3]Anjali Bajpai, Joshy Simon, 1999. Evaluation of kinetic parameters of dimer acid based metal-containing polyesters using thermo gravimetric analysis, Thermochemica Acta, V334, N 1, P 73-87.
- [4]H. J Manuel, R. J Gaymans. 1993. Segmented block copolymers based on poly(butylene terephthalate) and telechelic polyesters and polyamides of dimerized fatty acids, Polymer, V34, N 20, P 4325-4329.
- [5]S- Cavus, M. A- Gurkaynak, 2006. Influence of monofunctional reactants on the physical properties of dimer acid-based polyamides, polym. Adv. Technol, V17, N1, P 30-36.
- [6]J-Heidarian, N.M- Ghasem, W. - Ashri, W- Daud, 2004. Study on kinetics of polymerization of dimer fatty acids with ethylenediamine in the presence of catalyst, J. Appl. Polym. Sci., V100, P 85- 93,.
- [7]H.S-Vedanayagam, V- Kale, 1992. Non-reactive polyamides from  $C_{36}$  dimer acids: preparation and properties, Ind. Inst. Chem, Technol, V33, N16, p3495-3499.
- [8]R.O-Ebewele, 1996. Polymer science and technology, University of Benin. Nigeria, P161.
- [9]Fred J. Davis, 2003. Polymer chemistry, University of Reading UK, p126.
- [10]V- Kale, H. S- Vedanayagam, M. B-Rao, K. S-Devi, S. V-Rao, G-Lakshminarayana, 1988. Kinetics of reaction of ethylenediamine and dimeric fatty acids, J. Appl. Polym. Sci., V36, P1517.