



## حركية تفاعل 4,1 - ثنائي أمينو البيوتان مع الحوامض الشحمية ثنائية الجزيئة

حسن عبود المحمد واحمد فلاح ومنال الحموي

قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية.

.hassan19801980@yahoo.com

### الخلاصة

نفذت الدراسة الحركية على التفاعل بين 4,1 - ثنائي أمينو البيوتان و الحامض الشحمي ثنائي الجزيئة في الحالة المنصهرة ، أنجز التفاعل في الدرجات  $^{\circ}\text{C}$ . (123,138,146,160,170) و تم تتبعه بتحديد العدد الحامضي(درجة الحامضية) للمنتج. تفاعل الأמידة كان من المرتبة الثانية مع طاقة تنشيط  $28.18\text{kJ mol}^{-1}$  حتى نسبة تحول 85%وبعدها يصبح التفاعل من المرتبة الثالثة . حسبت درجة التعددية وكل من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني خلال أزمنة مختلفة ولوحظ أن علاقة كل مما سبق مع الزمن علاقة خطية حتى درجة تحول 85%.تم قياس قرائن الانكسار لمحلول متعدد الأמיד عند درجات حرارة مختلفة.

**الكلمات المفتاحية :** الحامض الشحمي ثنائي الجزيئة، ثنائيات الأمين ، حركية تفاعل الأמידة ، درجة التعددية ، معدل الوزن الجزيئي العددي ، معدل الوزن الجزيئي الوزني.

## REACTION KINETICS OF 1,4-DIAMINOBUTANE WITH DIMERIC FATTY ACIDS

H .Mohammad,A .Falah ,M .Hammoy

Department of Chemistry- Faculty of Science-Damascus University –Syria.

### ABSTRACT

Kinetic studies were carried out on the reaction between 1,4-Diaminobutane and dimeric fatty acids in melt phase . The reaction was performed at 123, 138, 146, 160, and 170 °C and followed by determining the acid value of the product .The polyamidation reaction was found to be of overall second order with an activation energy of  $28.18\text{kJ mol}^{-1}$  up to 85% conversion and overall third order above 85% conversion .The Degree of Polymerization ,Number Average Molecular Weight, Weight Average Molecular Weight has been calculated during different times , The relationships between Degree of Polymerization ,Number Average Molecular Weight, Weight Average Molecular Weight with the times is linear until 85% conversion ,The Refractive index of polyamide solution was measured at different temperatures.

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

## مقدمة

[12] و6,6 وتفاعل الأثيلين ثنائي أمين مع الاحماض الشحمية ثنائية الجزيئة في الحالة المنصهرة عند درجات حرارة °C. (124,130,145,160,174,190) وجد ان التفاعل يتبع المرتبة الثانية حتى نسبة تحول ٩٠% بطاقة تنشيط  $76.18 \text{ kJ mol}^{-1}$  ثم يصبح التفاعل من المرتبة الثالثة بطاقة تنشيط  $8.64 \text{ kJ mol}^{-1}$  [13]، وهناك دراسة اخرى لتفاعل الأثيلين ثنائي أمين مع الاحماض الشحمية ثنائية الجزيئة في المحلول باستخدام الكحول البنزلي كوسط للتفاعل عند درجات حرارة °C. (160-190) وجد ان التفاعل يتبع المرتبة الثالثة بطاقة تنشيط  $128.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  [14] ثم اجريت دراسة اخرى باستخدام برنامج حاسوبي لدراسة حركية التفاعل السابق و قد وجد بان النتائج التجريبية تكاد تكون منطبقة تماما مع النتائج النظرية [15] و درست حركية تفاعل الأثيلين ثنائي أمين مع الاحماض الشحمية ثنائية الجزيئة في الحالة المنصهرة باستخدام وسيط من حامض الفسفور ضمن مجال حراري °C (132-202) باستخدام برنامج حاسوبي فوجد ان التفاعل يتبع المرتبة الثانية بطاقة تنشيط  $83.24 \text{ kJ mol}^{-1}$  وقيم ثوابت التوازن وكانت ضمن المجال (2.432-17.765) وهي لاتعتمد على درجة الحرارة. كما انه يمكن التنبؤ عن الحركية باستخدام البرنامج الحاسوبي [16] و درست حركية تفاعل الأثيلين ثنائي أمين مع الاحماض الشحمية ثنائية الجزيئة في الحالة المنصهرة ضمن مجال حراري °C (162-202) فوق درجة تحول ٩٠% فنتبين أنها من المرتبة الثالثة بطاقة تنشيط  $53.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  [17]. كما درست حركية التفاعل بين 2 - 5,1 ميثيل ثنائي أمينو الحامض الشحمي ثنائي الجزيئة في الحالة المنصهرة عند درجات °C (113,130,140,155,164) وتم تعيين العدد الحامضي للمنتج . وقد وجد بأن تفاعل الأميدة كان من المرتبة الثانية مع طاقة تنشيط  $45.48 \text{ kJ mol}^{-1}$  حتى نسب تحول % (86, 80, 52,57,79) عند درجات حرارة °C (113,130,140,155,164) على الترتيب ثم يتحول التفاعل من المرتبة الثانية إلى المرتبة الثالثة بطاقة تنشيط  $76.18 \text{ kJ mol}^{-1}$  ثم يصبح التفاعل من المرتبة الثالثة بطاقة تنشيط  $8.64 \text{ kJ mol}^{-1}$  [13]، وهناك دراسة اخرى لتفاعل الأثيلين ثنائي أمين مع الاحماض الشحمية ثنائية الجزيئة في المحلول باستخدام الكحول البنزلي كوسط للتفاعل عند درجات حرارة °C. (160-190) وجد ان التفاعل يتبع المرتبة الثالثة

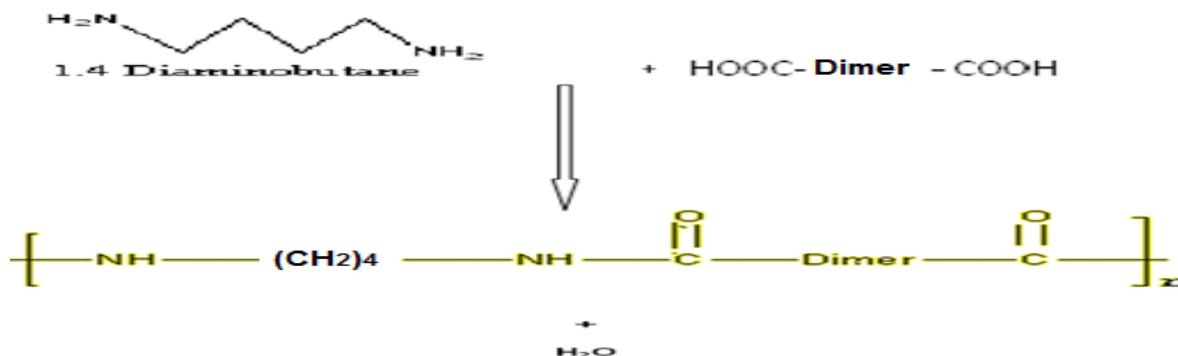
متعددة الأميد الشحمية هي منتجات تكافئ لتثايات و متعددات الأمين مع ثنائيات و متعددات الاحماض الشحمية [1]. الأخيرة يستحصل عليها ببلمرة الاحماض الشحمية غير المشبعة أو استراتها، تصنف متعددات الاميد الشحمية إلى صنفين تفاعلية وغير تفاعلية . متعددات الاميد غير التفاعلية تحوي عدد اقل من مجموعات الامين الرئيسية والثانوية لتتفاعل مع راتجات الايبوكسي بالمقارنة مع متعددات الاميد التفاعلية . تختلف متعددات الاميد هذه في خواصها وكذلك في استعمالها النهائية. متعددات الاميد غير التفاعلية معظمها مواد صلبة تستخدم في أحبار الطباعة والمواد اللاصقة والعوازل الحرارية . أما متعددات الاميد التفاعلية فهي ذات طبيعة سائلة تستخدم في صناعة اللواصق والاطية السطحية [2,3]. تم التركيز على تحضير متعددات الاميد لما لها من اداء جيد نسبيا بسبب التركيب الجزيئي المنفرد للحامض الشحمي ثنائي الجزيئة [4,5]. الكثير من الادبيات تناولت تحضير متعددات الأميد الشحمية التي اساسها الحامض الشحمي ثنائي الجزيئة [6] فقد حضرت متعددات اميد شحمية من الاحماض الشحمية ثنائية الجزيئة و ثنائيات الامين كالأثيلين ثنائي امين وسداسي ميثيل ثنائي امين وحددت درجات التعددية حيث تراوحت ضمن المجال (٥- ١٤) اما معدل الوزن الجزيئي العددي ازيد من ١٤٢٣ إلى ١١٨٤٨ وكانت نسبة التحول ٩٦% [7]، حضرت متعددات تبلر متحللة حيويًا من السيلوز و متعددات اميد شحمية اساسها الحامض الشحمي ثنائي الجزيئة وسداسي ميثيلين ثنائي امين و درست خواصها الميكانيكية والحرارية والمورفولوجية [8-10] كما درس تأثير متفاعلات احادية الوظيفة مثل حامض الخليك و حامض الزيت و بروبييل امين على الخواص الفيزيائية لمتعددات الاميد الشحمية التي اساسها الحامض الشحمي ثنائي الجزيئة مثل درجة الانتقال الزجاجي والاطر الحراري ودرجة الانصهار ودرجة التعددية و معدل الوزن الجزيئي العددي . معدل الوزن الجزيئي العددي تناقص بازدياد النسبة المئوية للمتفاعلات احادية الوظيفة وقد بينت قياسات المسح الحراري التفاضلي ان لحامض الخليك والبروبييل امين اثر كبير على الخواص الحرارية اكثر من حامض الزيت [11]، هناك أعمال سجلت حركية هذه التفاعلات مثل النايلون 6 والنايلون

التفاعل من المرتبة الثانية إلى المرتبة الثالثة بطاقة تنشيط [18]  $43.73 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، لكن لا يوجد عمل قد سجل حركية تفاعل الأميدة في الحالة المنصهرة من أجل تحضير متعددات اميد أساسها الحامض الشحمي ثنائي الجزيئة مع 4,1 - ثنائي أمينو البيوتان. و دراسة علاقة كل من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة التعددية مع الزمن الحامض الشحمي ثنائي الجزيئة  $\text{C}_{36}$  المستخدم ذو نقاوة فوق 97% عبارة Aldrich ألماني او 4,1- ثنائي أمينو البيوتان ذو نقاوة فوق 98% يتميز بأنه عبارة عن بلورات عديمة اللون كثافته 0.877 g/ml درجة انصهاره (25-28)°م مستورد من شركة -Sigma Aldrich ألمانيا.

#### مواد البحث وطرائقه:

الحامض الشحمي ثنائي الجزيئة  $\text{C}_{36}$  المستخدم ذو نقاوة فوق 97% عبارة عن سائل كثافته 0.95 g/ml مستورد من شركة -Sigma Aldrich ألماني او 4,1- ثنائي أمينو البيوتان ذو نقاوة فوق 98% يتميز بأنه عبارة عن بلورات عديمة اللون كثافته 0.877 g/ml درجة انصهاره (25-28)°م مستورد من شركة -Sigma Aldrich ألمانيا.

تم تحضير متعدد (الحامض الشحمي ثنائي الجزيئة - 4,1 - ثنائي أمينو البيوتان) وفق المعادلة التالية



#### طريقة العمل :

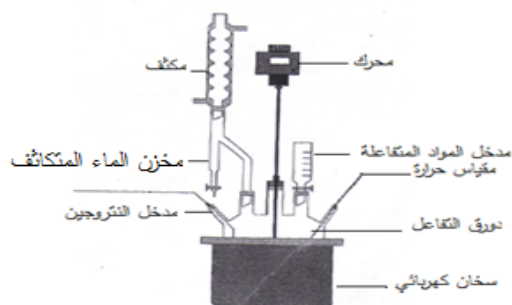
الحرارة هذه تبقى الكتلة في الحالة المنصهرة. الماء الناتج خلال التفاعل يزال من وعاء التفاعل بواسطة دفعه مع فقاعات غاز النتروجين إلى مكثف حيث يتكثف ويتجمع في مخزن الماء المتكاثف. هذا يساعد التفاعل للمضي نحو تشكل متعدد الأميد أثناء سير التفاعل ، تسحب العينات وذلك خلال فترات زمنية مختلفة و يعين العدد الحامضي (هو كمية KOH اللازمة لتعديل الوظائف الكربوكسيلية لوحد غرام من المادة المختبرة)، تم حل العينات باستخدام محلول ميثانول -

بطاقة تنشيط  $128.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  [14] ثم اجريت دراسة اخرى باستخدام برنامج حاسوبي لدراسة حركية التفاعل السابق و قد وجد بان النتائج التجريبية تكاد تكون منطبقة تماما مع النتائج النظرية [15] و درست حركية تفاعل الأثيلين ثنائي أمين مع الاحماض الشحمية ثنائية الجزيئة في الحالة المنصهرة باستخدام وسيط من حامض الفسفور ضمن مجال حراري  $132-202^\circ\text{C}$  باستخدام برنامج حاسوبي فوجد ان التفاعل يتبع المرتبة الثانية بطاقة تنشيط  $83.24 \text{ kJ mol}^{-1}$  وقيم ثوابت التوازن وكانت ضمن المجال (2.432-17.765) وهي لاتعتمد على درجة الحرارة. كما انه يمكن التنبؤ عن الحركية باستخدام البرنامج الحاسوبي [16] و درست حركية تفاعل الأثيلين ثنائي أمين مع الاحماض الشحمية ثنائية الجزيئة في الحالة المنصهرة ضمن مجال حراري  $162-202^\circ\text{C}$  فوق درجة تحول 90% فنتبين أنها من المرتبة الثالثة بطاقة تنشيط  $53.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  [17]. كما درست حركية التفاعل بين 2 - ميثيل 5,1 بنتان ثنائي أمينو الحامض الشحمي ثنائي الجزيئة في الحالة المنصهرة عند درجات (113,130,140,155,164 °C) وتم تعيين العدد الحامضي للمنتج . وقد وجد بأن تفاعل الأميدة كان من المرتبة الثانية مع طاقة تنشيط  $45.48 \text{ kJ mol}^{-1}$  حتى نسب تحول (%86, 80, 52,57,79) عند درجات حرارة (113,130,140,155,164 °C) على الترتيب ثم يتحول

## النتائج والمناقشة

نفذ تفاعل الأمييدة في الحالة المنصهرة بدرجات حرارة مختلفة (123.138.146.160.170.)°C متبوعاً بتحديد قيم العدد الحامضي للمنتج عند كل درجة حرارة حيث أن التفاعل يتابع عن طريق انخفاض قيم العدد الحامضي [18-13] ويوضح (الجدول-1) اختلاف قيم العدد الحامضي باختلاف زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة (شكل-٢)

رباعي هيدروفوران (V/ V -75 -25)، ومن ثم حساب علاقة كل من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة التعددية مع الزمن

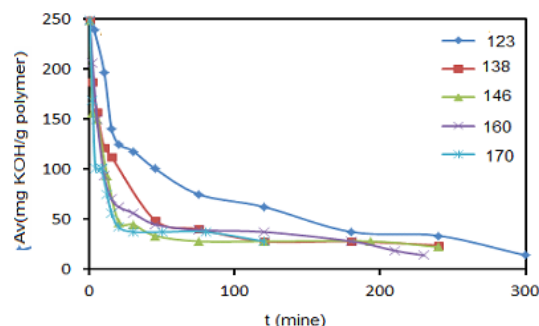


(الشكل- ١) جهاز تفاعل الامييدة

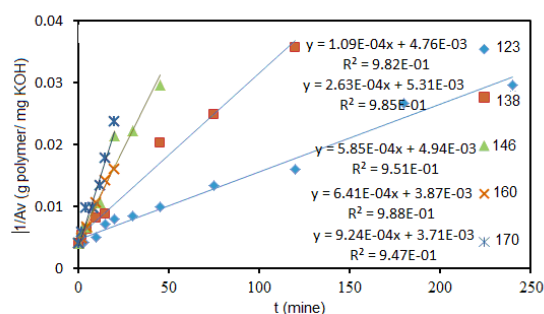
(الجدول-1) اختلاف قيم العدد الحامضي باختلاف زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة

درجة الحرارة (°C)	زمن التفاعل (دقيقة)	العدد الحامضي (mg KOH /g polymer)	درجة الحرارة (°C)	زمن التفاعل ل (دقيقة)	العدد الحامضي (mg KOH /g polymer)
123	0	247.775	146	45	33.66
	3	238.425		75	28.05
	10	196.35		120	28.05
	15	140.25		193	28.05
	20	124.6667		240	22.44
	30	117.81		160	0
	45	100.5125	2		205.7
	75	74.8	5		149.6
	120	62.33333	10		93.5
	180	37.4	15		70.125
	240	33.66	20		62.33333
	138	300	14.025	30	56.1
0		247.775	45	44.88	
2		187	75	39.27	
5		157.08	120	37.4	
10		121.55	180	28.05	
15		112.2	210	18.7	
45		49.0875	230	14.025	
75		40.07143	170	2	168.3
120		28.05		4	100.98
180		28.05		8	100.98
240	24.04286	12		74.8	
	0	247.775	15	56.1	
	2	155.8333	20	42.075	

146	5	149.6		30	37.4
	12	93.5		50	37.4
	20	46.75		80	37.4
	30	44.88		120	28.05



(الشكل-2) تحولات قيم العدد الحامضي بدلالة زمن التفاعل



(الشكل-٣) تحولات مقلوب قيم العدد الحامضي بدلالة زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة

أما فوق نسبة تحول 85% فإن مرتبة التفاعل الكلية هي من المرتبة الثالثة الذي هو مرتبة ثانية بالنسبة لتركيز المجموعات الحامضية و مرتبة أولى بالنسبة لتركيز مجموعات الأمين. معادلة السرعة بالنسبة لهذا التفاعل تكتب بالشكل:

$$\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A_0}^2} = 2k't' \quad (3)$$

$C_{A_0}$  تركيز المجموعات الحامضية عند نسبة التحول 85%  
 $C_A$ : تركيز المجموعات الحامضية عند الزمن t فوق نسبة التحول 85%

k: ثابت سرعة التفاعل المرتبة الثالثة

إذا كان  $A_{V_0}$ ،  $A_V$  هي قيم العدد الحامضي عند الأزمنة  $t_0$ ، t،

تكتب المعادلة (4) على الشكل التالي:

### الطريقة المستخدمة في التحليل لدراسة حركية التفاعل

تم الاستناد إلى المعلومات المتوفرة في الأدبيات [18-13] حول حركية تفاعلات الأميده الأخرى وذلك بملاحظة الاتجاه غير الخطي لانخفاض قيم العدد الحامضي مع الزمن ، مرتبة التفاعل الكلية هي من المرتبة الثانية التي هي مرتبة أولى بالنسبة لكل من تركيز مجموعات الأمين ومجموعات الكربوكسيل حيث أن كميات الحامض والأمين التي أخذت في بداية التفاعل كانت متساوية كما أن التفاعل كان متجانسا. المعادلة التالية خاصة بحركية تفاعل المرتبة الثانية:

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

حيث أن :

$C_A, C_{A_0}$ : تركيز مجموعات الكربوكسيل عند

الأزمنة k : ثابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية.

t : زمن التفاعل

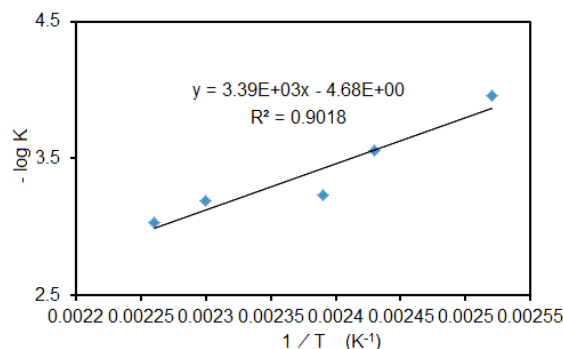
و إذا كانت  $A_V, A_{V_0}$  هي قيم العدد الحامضي عند الأزمنة  $t, t_0$ . تكتب المعادلة (1) على الشكل :

$$\frac{1}{A_V} - \frac{1}{A_{V_0}} = \frac{kt}{0.0561} \quad (2)$$

حيث أن [13] :

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

باستخدام المعادلة (2) نجد أن التفاعل يكون من المرتبة الثانية حتى نسبة تحول 85% في كل درجات الحرارة المدروسة أي أن تفاعل الأميده يتبع حركية من المرتبة الثانية حتى نسبة تحول 85%.



(الشكل 4) تحولات - لوغاريتم ثابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية بدلالة مقلوب درجة الحرارة ( $K^{-1}$ )

حسبت طاقة التنشيط  $E_a$  لتفاعل الأמידة حسب الشكل (3) لتفاعل المرتبة الثانية عند نسبة التحول حتى 85% وكانت تساوي  $28.18 \text{ kJ mol}^{-1}$  أما قيمة ثابت ارينوس لتفاعل المرتبة الثانية فكانت تساوي  $47863(\text{con})^{1-n}(\text{time})^{-1}$

عالية بينما للواصق تكون أوزانها اقل نسبياً لذلك تكون السيطرة على الوزن الجزيئي أثناء إنتاجها مهمة جداً .

#### تعيين درجة التحول

يتم تعيين درجة التحول [19] وفق لعلاقة التالية :

$$p = [(B_0 - B) \cdot B_0 \times 100] \quad (٦)$$

#### تعيين معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني

يتم تعيين معدل الوزن الجزيئي العددي [19]  $M_n$  وفق

العلاقة التالية :

$$M_n = X_n M_0 = M_0 / (1 - p) \quad (٧)$$

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

P: درجة التحول

$M_0$ : الوزن الجزيئي لأحادي الجزيئة

أما معدل الوزن الجزيئي الوزني يحسب انطلاقاً من العلاقة [19]:

$$M_w = M_0 X_w \quad (٨)$$

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

$$\frac{1}{(A_v)^2} = \frac{2k't'}{(0.0561)^2} + \frac{1}{(A_v)_0^2} \quad (4)$$

حسبت ثوابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية وذلك من خلال (الشكل - 2) وهي مدرجة في (الجدول - 2)

(الجدول-2) ثوابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية عند درجات الحرارة المدروسة

درجة الحرارة (°C)	ثابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية $(\text{concn})^{1-n}(\text{time})^{-1}$
123	$1.09 * 10^{-4}$
138	$2.78 * 10^{-4}$
146	$5.85 * 10^{-4}$
160	$6.41 * 10^{-4}$
170	$9.24 * 10^{-4}$

وجد أن ثوابت سرعة التفاعل تتبع معادلة ارينوس:

(٥)

[k]: ثابت سرعة تفاعل

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad [(\text{con})^{1-n}(\text{time})^{-1}]$$

حيث أن :

$B_0$  العدد الحامضي في اللحظة  $t_0$  (قبل إجراء التفاعل)

B العدد الحامضي في اللحظة

$E_a$ : طاقة التنشيط [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]

(R): ثابت الغازات [ $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

T: درجة الحرارة المطلقة بالكلفن ( $k^\circ$ )

(A): معامل ارينوس  $(\text{con})^{1-n}(\text{time})^{-1}$

#### تعيين الأوزان الجزيئية لمتعددات الاميد المحضرة :

يعد الوزن الجزيئي لمتعددات التبلر من الخصائص المهمة جداً لها وتعتمد عليه معظم خواص متعددات التبلر الفيزيائية و الميكانيكية إضافة إلى الاستخدامات التكنولوجية الأخرى إن قوة متعددات التبلر ومرونتها تعود إلى تداخل سلاسل متعددات التبلر الطويلة وتشابكها مع بعضها . متعددات التبلر المطاطية يجب أن تكون أوزانها الجزيئية

توضيح الجداول (3) و(4) و(5) و(6) و(7) قيم كل من درجة

تعيين درجة التعددية

يتم تعيين وحساب درجة التعددية [19] وفق العلاقة الآتية :

$$n = M_n / M_0 \quad (٩)$$

خلال الزمن عند درجات الحرارة المدروسة

(الجدول - 3) قيم درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة التعددية خلال الزمن عند درجة حرارة 123 °C

الزمن (دقيقة)	معدل الوزن الجزيئي الوزني Mw	معدل الوزن الجزيئي العددي Mn	درجة التحول p%	درجة التعددية n
0	0	0	0.00	0
3	670.9461	646.548	0.04	1.039216
10	948.0381	785.094	0.21	1.261905
15	1576.113	1099.132	0.43	1.766667
20	1850.896	1236.523	0.50	1.9875
30	1994.83	1308.49	0.52	2.103175
45	2445.194	1533.672	0.59	2.465116
75	3499.594	2060.872	0.70	3.3125
120	4323.943	2473.046	0.75	3.975
180	7621.338	4121.744	0.85	6.625
240	8537.281	4579.715	0.86	7.361111
300	21360.48	10991.32	0.94	17.66667

(الجدول 4) قيم درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة التعددية خلال الزمن عند درجة حرارة 138 °C

الزمن (دقيقة)	معدل الوزن الجزيئي الوزني Mw	معدل الوزن الجزيئي العددي Mn	درجة التحول p%	درجة التعددية n
0	0	0	0.00	0
2	1026.548	824.3488	0.25	1.325
5	1340.585	981.3676	0.37	1.577381
10	1914.308	1268.229	0.51	2.038462
15	2125.679	1373.915	0.55	2.208333
45	5658.602	3140.376	0.80	5.047619
75	7071.772	3846.961	0.84	6.183333
120	10369.17	5495.658	0.89	8.833333
180	10369.17	5495.658	0.89	8.833333
240	12201.05	6411.601	0.90	10.30556

(الجدول - 5) قيم درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة التعددية خلال الزمن عند درجة حرارة 146 °C

الزمن (دقيقة)	معدل الوزن الجزيئي الوزني Mw	معدل الوزن الجزيئي العددي Mn	درجة التحول p%	درجة التعددية n
0	0	0	0.00	0
2	1356.287	989.2185	0.37	1.59
5	1438.722	1030.436	0.40	1.65625
12	2675.245	1648.698	0.62	2.65
20	5972.64	3297.395	0.81	5.3
30	6247.423	3434.786	0.82	5.520833
45	8537.281	4579.715	0.86	7.361111
75	10369.17	5495.658	0.89	8.833333
120	10369.17	5495.658	0.89	8.833333
193	10369.17	5495.658	0.89	8.833333
240	13117	6869.573	0.91	11.04167

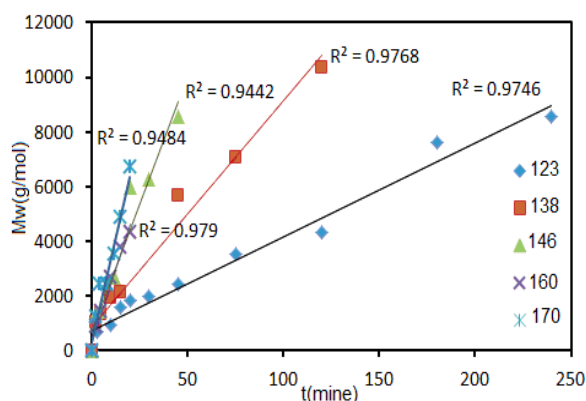
(الجدول - 6) قيم درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة التعددية خلال الزمن عند درجة حرارة 160 °C

الزمن (دقيقة)	معدل الوزن الجزيئي الوزني Mw	معدل الوزن الجزيئي العددي Mn	درجة التحول p%	درجة التعددية n
0	0	0	0.00	0
2	876.6659	749.408	0.17	1.204545
5	1438.722	1030.436	0.40	1.65625
10	2675.245	1648.698	0.62	2.65
15	3774.377	2198.263	0.72	3.533333
20	4323.943	2473.046	0.75	3.975
30	4873.508	2747.829	0.77	4.416667
45	6247.423	3434.786	0.82	5.520833
75	7228.79	3925.47	0.84	6.309524
120	7621.338	4121.744	0.85	6.625
180	10369.17	5495.658	0.89	8.833333
210	15864.83	8243.488	0.92	13.25
230	21360.48	10991.32	0.94	17.66667

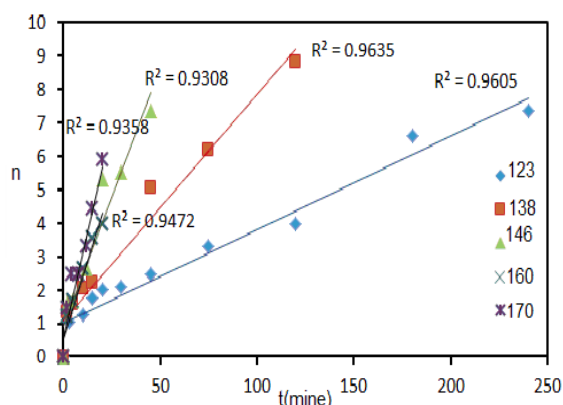


(الجدول 7- ) قيم درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة التعددية خلال الزمن عند درجة حرارة 170 °C

الزمن (دقيقة)	معدل الوزن الجزيئي الوزني Mw	معدل الوزن الجزيئي العددي Mn	درجة التحول %p	درجة التعددية n
2	0	0	0.00	1.472222
4	1209.736	915.9431	0.32	2.453704
8	2430.994	1526.572	0.59	2.453704
12	2430.994	1526.572	0.59	2.453704
15	2430.994	1526.572	0.59	2.453704
20	2430.994	1526.572	0.59	3.3125
30	3499.594	2060.872	0.70	4.416667
50	4873.508	2747.829	0.77	5.888889
80	6705.394	3663.772	0.83	6.625
120	7621.338	4121.744	0.85	6.625

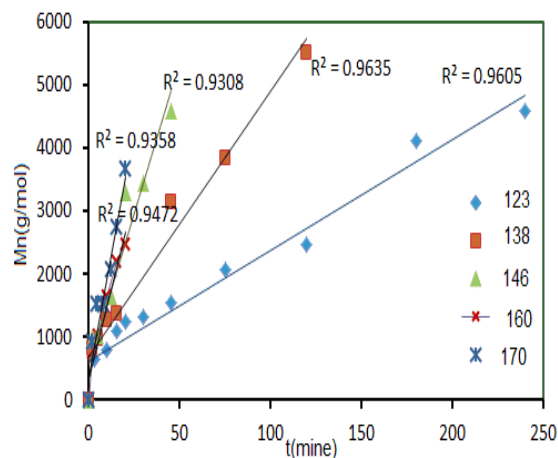


(الشكل 6- ) تحولات - معدل الوزن الجزيئي الوزني بدلالة زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة



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

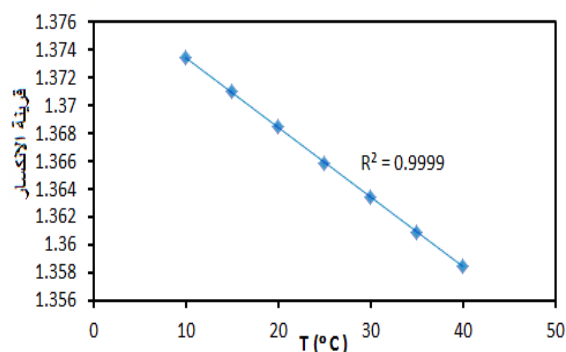
نلاحظ من الجداول السابقة أنه تم الوصول إلى درجة تعددية 17.66667 ومعدل وزن جزيئي عددي 10991.32 ومعدل وزن جزيئي وزني 21360.48 وذلك عند درجات حرارة 123, 160 °C أما درجات التعددية فتراوح بين 6.625 و 17.66667، رسمت العلاقة بين كل من معدل الوزن الجزيئي العددي و معدل الوزن الجزيئي الوزني ودرجة التعددية مع الزمن فوجد أن هذه العلاقة خطية حتى درجة تحول 85% وذلك عند جميع درجات الحرارة المدروسة وهذا ما توضحه (الإشكال-5 و6 و7):



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

## علاقة قرينة الانكسار بدرجة الحرارة :

قيست قرينة الانكسار باستخدام جهاز قياس قرينة الانكسار لمحللول متعدد الأמיד الناتج تركيزه (0.22%) تم اذابته باستخدام مزيج من مذيبين مختلفين : ميثانول و رباعي هيدروفوران نسبتها (50-50) على الترتيب عند درجات حرارة مختلفة فتوصلنا إلى النتائج المدرجة في (الجدول 8) ثم رسمت قرائن الانكسار بدلالة درجات الحرارة فحصلنا على علاقة خطية بين درجة الحرارة وقرينة الانكسار حيث أن قيم قرائن الانكسار لمحللول متعدد الأמיד كانت تتناقص كلما ازدادت درجة الحرارة ويمثل الشكل (7) هذه العلاقة :



(الشكل - 8) تحولات قرينة الانكسار بدلالة درجات الحرارة

## الاستنتاجات

تفاعل الأמידة في الحالة المنصهرة المتضمن الاحماض الشحمية ثنائية الجزيئة و 4,1- ثنائي أمينو البيوتان يتبع حركية مرتبة ثنائية كلية حتى نسبة تحول 85% وذلك عند جميع درجات الحرارة المدروسة مع طاقة تنشيط  $28.18 \text{ kJ mol}^{-1}$  ويظهر أن الزيادة في مرتبة تفاعل الأמידة فوق نسبة تحول 85% بسبب أن تفاعل المرتبة الثالثة المحفز الكربوكسيل أصبح هو المسيطر. هذه النتائج تتفق مع النتائج المسجلة في الأدبيات [13-18] من أجل تفاعل متعدد الأמיד الأخرى. وجد أن العلاقة بين كل من معدل الوزن الجزيئي العددي و معدل الوزن الجزيئي الوزني ودرجة التعددية مع الزمن هي علاقة خطية حتى درجة تحول 85% وذلك عند درجات الحرارة المدروسة، تم الوصول الى معدل وزن جزيئي عددي 10991.32 ومعدل وزن جزيئي وزني 21360.48 وذلك عند درجات حرارة  $(123,160) ^\circ\text{C}$  أما درجات التعددية فتراوحت بين 6.625 و 17.66667، أما علاقة قرينة الانكسار مع درجات الحرارة هي علاقة خطية

(الجدول - 8) قيم قرائن الانكسار لمحللول متعدد الأמיד عند درجات حرارة مختلفة

درجة الحرارة (°C)	10	15	20	25	30	35	40
قرينة الانكسار	1.3735	1.371	1.3685	1.3659	1.3634	1.3609	1.3585

## References

- [1] Brydson ,J,A.1999. Plastics Materials, University of North London, p 478- 480 .  
 [2]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  
 [3]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

- [4]Hablott, E.Donnio, B.Bouquey, M.Averous ,A. 2010.Dimer acid-basedthermoplastic bio-polyamides: reaction kinetics,properties and structure .*polymer .J* :51;5895  
 [5]Brandrup, J.Immergut,EH.Grulke,EA.Abe, A.Bloch, DR. 1999, polymer handbook.. ;*Wiley-Interscience*:.4th. ed.New-york;  
 [6]Deng, Y. Fan ,XD. Waterhouse, J.1999.Synthesis and characterization of soy-based copolyamides with different  $\alpha$ -amino acids. *J. Appl. Polym. Sci*,73:1081-1088  
 [7] Vedanayagam,H ,S. Kale, V.1992. Non-reactive polyamides from C36 dimer acids: preparation and properties, *Ind .Inst . Chem ,Technol*, 33(16)3495-3499

- [8] Hablot, E. Matadi, R. Ahzi, S. Averous, L. **2010**. Renewable biocomposites of dimer fatty acid -based polyamides with cellulose fibres : thermal, physical and mechanical properties, *Compos Sci and Technol*, 70:504-509
- [9] Hablot, E. Matadi, R. Ahzi, S. Vaudemond, R. 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
- [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] 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
- [12] 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,
- [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] 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
- [15] Heidarian, J. Ghasem, N.M. Daud, W. **2003**. Kinetic model for polymerization of dimer fatty acids with ethylenediamine, *University of Malaya pada*, 45: 135
- [16] 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
- [17] 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
- [18] Mohammad, H. Falah, A. Hammoy, M., accepted for publication in *Magazine of Damascus university Journal* **2012**. Kinetics of reaction of 2-methyl-1,5-diaminopentane and dimeric fatty acids,
- [19] Ebebele, R.O. **1996**, Polymer science and technology, *University of Benin. Nigeria*. P161.