Kinetics of Reaction of 4.4′ Methylenebis (2-Methelcyclohexylamine) and Dimeric Fatty Acid C_{36}

Hassain Al-Mohammed ;and **Ahmed Falaph**

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

ID # (2649)
Received: 18/06/2012
In-revised: 03/11/2012
Corresponding Author;
Hassain Al-Mohammed
E-mail: hussan1801980@yahoo.com

KEYWORDS

Dimeric fatty acid C_{36}, Diamines, Kinetic of polyamidation reaction, Degree of Polymerization, Number Average Molecular Weight, Weight Average Molecular Weight

ABSTRACT

Kinetic studies were carried out on the reaction between 4،4′-Methylenebis(2-methylcyclohexylamine) and dimeric fatty acid C36 in melt phase .The reaction was performed at 144˚C, 150˚C, 165˚C, 170˚C, and 185˚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 58،61 k J/g mol up to 75% conversion and overall third order above75% conversion .The Degree of Polymerization ،Number Average Molecular Weight and Weight Average Molecular Weight have been calculated during different times, the relationships between Degree of Polymerization and Number Average Molecular Weight، Weight Average Molecular Weight and the times is linear until 75% conversion at all temperatures.

حركية تفاعل 4.4′ ميتلن بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين) مع الحمض الديميري الدسم C_{36}

حسن المحمد و احمد فلاح

قسم الكيمياء، كلية العلوم ، جامعة دمشق، دمشق، سوريا

المُستلخص

نفذت الدراسة الحركية على التفاعل بين 4،4′ ميتلن بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين) و الحمض الديميري الدسم C_{36} في الحالة المنصهرة، أنجز التفاعل عند الدرجات (144˚C،150˚C ، 165˚C، 170˚C، 185˚C) وجرى تعيين قرينة الحموضة للمنتج. وقد وجد بأن تفاعل الأميدة كان من المرتبة الثانية مع طاقة تنشيط 58.61 k J\g mol حتى نسبة تحول 75% ثم يتحول التفاعل من المرتبة الثانية إلى المرتبة الثالثة. قمنا بتعيين درجة البلمرة وكل من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني خلال أزمنة مختلفة ولوحظ أن علاقة كل مما سبق مع الزمن علاقة خطية حتى درجة تحول 75% وذلك عند جميع درجات الحرارة المدروسة .

رقم المسودة: (2649)
استلام المسودة: 2012/06/18
استلام المعدلة: 2012/11/03
الباحث المراسل:
حسن المحمد
بريد الكترونى:
hussan1801980@yahoo.com

الكلمات الدالة

الحمض الديميري الدسم C_{36}، ثنائيات الأمين، حركية تفاعل الأميدة، درجة البلمرة، معدل الوزن الجزيئي العددي، معدل الوزن الجزيئي الوزني.

المقدمة

البولي اميدات الدسمة (Ebewele, 1996) هي منتجات تكاثف لثنائيات و متعددات الأمين مع ثنائيات و متعددات الحموض الدسمة. الاخيرة يستحصل عليها ببلمرة الحموض الدسمة غير المشبعة أو استراتها. تصنف البولي اميداتالدسمة إلى صنفين تفاعلية وغير تفاعلية . البولي اميدات الدسمة غير التفاعلية تحوي عدد اقل من مجموعات الامين الرئيسية والثانوية لتتفاعل مع راتنجات الايبوكسي بالمقارنة مع البولي اميدات الدسمة التفاعلية . تختلف البولي اميدات الدسمة هذه في خواصها وكذلك في استعمالاتها النهائية. البولي اميداتالدسمة غير التفاعلية معظمها مواد صلبة تستخدم في أحبار الطباعة والمواد اللاصقة والعوازل الحرارية (Brydson, 1999). أما البولي اميدات الدسمة التفاعلية فهي ذات طبيعة سائلة تستخدم في صناعة اللواصق والاغطية السطحية (Fan *et al*, 1998) and (Chen *et al,* 2002) . تم التركيز على تحضير البولي اميدات هذه لما لها من أداء جيد نسبيا بسبب التركيب الجزيئي المنفرد للحمض الديميري، (Hablot *et al*, 2010) and (Brandrup *et al*, 1999). هذا وقد ناقشت العديد من المراجع طرق تحضير البولي اميدات الدسمة يذكر منهم (Ebewele, 1996)، (Brydson, 1999)، و (Deng, *et al*, 1999). حضر (Vedanayagam and Kale, 1992) بولي اميدات دسمة من الحموض الديميرية و ثنائيات الامين كالأيتلين ثنائي امين وسداسي ميتلن ثنائي امين وحددت درجات البلمرة حيث تراوحت ضمن المجال (5- 14) اما معدل الوزن الجزيئي العددي فقد ارتفع من 1423 إلى 11848, كماحضر(Averous *et al,* 2010) ، و((Vaudemond *et al*, 2010) ، وMatadi *et al*,(2011) كوبوليميرات متحللة حيويا من السيللوز وبولي اميدات دسمة أساسها الحمض الديميري وسداسي ميثلن ثنائي امينودرست خواصها الميكانيكية والحرارية كما درس (Cavus, and Gurkaynak, 2006) تأثير متفاعلات احادية الوظيفة مثل حمض الخل وحمض الزيت وبروبيل امين على الخواص الفيزيائية للبولي اميدات الدسمة التي اساسها الحمض الديميري، مثل درجة الانتقال الزجاجي، والاثر الحراري، ودرجة الانصهار، ودرجة البلمرة، و معدل الوزن الجزيئي العددي.

تناقص معدل الوزن الجزيئي العددي بازدياد النسبة المئوية للمتفاعلات أحادية الوظيفة وقد بينت قياسات المسح الحراري التفاضلي أن لحمض الخل و البروبيل امين اثر كبير على الخواص الحرارية أكثر من حمض الزيت. سجلت أعمال (Guidici, 1999) حركية هذه التفاعلات مثل النايلون 6 والنايلون 6.6 وتفاعل الأثيلين ثنائي أمين مع الحموض الديميرية في الحالة المنصهرة (Kale, *et al,* 1988)عند درجات حرارة (124˚C، 130˚C، 145˚C، 160˚C، 174˚C ، 190˚C)، يتبع التفاعل مرتبة ثانية حتى نسبة تحول 90 % بطاقة تنشيط 76.18 kJ mol-1 ثم يصبح التفاعل من المرتبة الثالثة بطاقة تنشيط68.64 kJ mol-1، وهناك دراسة لتفاعل الأيثيلين ثنائي أمين مع الحموض الديميرية في المحلول باستخدام الكحول البنزيلي كوسط للتفاعل عند درجات حرارة (160ºC- 190ºC) وجد ان التفاعل يتبع مرتبة ثالثة بطاقة تنشيط 128.5 kJ mol-1، (Vedanayagam, et al, 1992). ثم اجريت دراسة اخرى باستخدام برنامج حاسوبي لدراسة حركية التفاعل السابق وجد بان النتائج التجريبية تكاد تكون منطبقة تماما مع النتائج النظرية (Heidarian, *et al,* 2004). هذا وقد درس (Heidarian *et al*, 2004) حركية تفاعل الأثيلين ثنائي أمين مع الحموض الديميرية في الحالة المنصهرة باستخدام وسيط من حامض الفسفور ضمن مجال حراري (132ºC- 202ºC) وباستخدام برنامج حاسوبي توصل إلى أن التفاعل يتبع مرتبة ثانية بطاقة تنشيط 83.24 kJ mol-1 وقيم ثوابت التوازن فكانت ضمن المجال (2.432-17.765) وهي لا تعتمد على درجة الحرارة .كما انه يمكن التنبوء عن الحركية باستخدام برنامج الحاسوب، وهناك دراسة قام بها (Heidarian *et al*, 2005) تتعلق بحركية تفاعل الأيثيلين ثنائي أمين مع الحموض الديميرية في الحالة المنصهرة ضمن مجال حراري (162ºC- 202ºC) فوق درجة تحول 90 % تبين أنها من المرتبة الثالثة بطاقة تنشيط 53.4 kJ mol-1، إلا أنه لا يوجد عمل قد سجل حركية تفاعل الأميدة في الحالة المنصهرة من أجل تحضير بولي اميدات أساسها الحمض الديميري مع 4.4′ ميتلن بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين) و دراسة علاقة كل من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة مع الزمن.

مَنهَج وطُرق البَحث

(1) المواد المستخدمة

إن الحمض الديميري C_{36} المستخدم ذو نقاوة فوق 97 % (حمض ديميري مهدرج سائل كثافته 0.95 g/ml مستورد من شركةSigma Aldrich– ألمانيا) وثنائي الأمين ذو نقاوة فوق 98 % (يتميز4.4′ ميتلن بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين) بأنها سائل عديم اللون كثافته 0.94 g/ml مستورد من شركة Sigma –Aldrich ألمانيا).

(2) طريقة العمل

وضع وزن محدد من الحمض الديميري من خلال قمع في حوجلة مصنفرة ذات ثلاث فتحات مزودة بخلاط ومدخل لأنبوب الأزوت ومنظم حراري ويسخن (Cavus and Gurkaynak, 2006) ، ثم تضاف الكميات الجزئية المكافئة من ثنائي الأمين خلال دقيقتين و ينظم التسخين للحصول على درجة الحرارة المطلوبة في المجال (144ºC- 185ºC) ضمن مجال درجة الحرارة لتبقى هذه الكتلة في الحالة المنصهرة. يزال الماء الناتج خلال التفاعل من وعاء التفاعل بدفعه مع فقاعات الأزوت ويجمع في وعاء خاص وهذا يساعد التفاعل للمضي نحو تشكل البولي أميد أثناء سير التفاعل (Hadrian *et, al*, 2004). تسحب العينات خلال فترات ومن ثم يعين العدد الحمضي (Vedanayagam and Kale 1992). تم حل العينات باستخدام محلول ميتانول – تتراهدر وفوران (V/ V 25- 75)، ومن ثم حساب علاقة كل من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة مع الزمن.

نَـتائـج البَحـث

(1) يتبع تفاعل الأميدة في الحالة المنصهرة بين الحمض الديميري الدسم C_{36} و4.4′ ميتلن بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين) حركية مرتبة ثانية كلية حتى نسبة تحول 75 % عند جميع درجات الحرارة المدروسة مع طاقة تنشيط تساوي kJ mol^{-1} 134.98 ثم يتحول التفاعل من المرتبة الثانية إلى المرتبة الثالثة ويظهر أن الزيادة في مرتبة تفاعل الأميدة فوق نسبة تحول 75 % بسبب أن تفاعل المرتبة الثالثة الحفزي الكربوكسيلي قد أصبح هو المسيطر .

(2) وجد أن العلاقة بين كل من معدل الوزن الجزيئي العددي و معدل الوزن الجزيئي الوزني ودرجة البلمرة مع الزمن هي بالتقريب علاقة خطية حتى درجة تحول 87% تقريباً، وذلك عند جميع درجات الحرارة المدروسة.

(3) تم الوصول إلى معدل وزن جزيئي عددي27292.17 ومعدل وزن جزيئي وزني 53811.93 وذلك عند درجة حرارة (185ºC)، أما درجات البلمرة فقد تراوحت بين 10.31 و35.33.

(4) تم تحضير البولي أميد من الحمض الديميري C_{36} مع 4.4′ ميتلن بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين) وفق المعادلة التالية:

مُـناقَشـة البَحـث

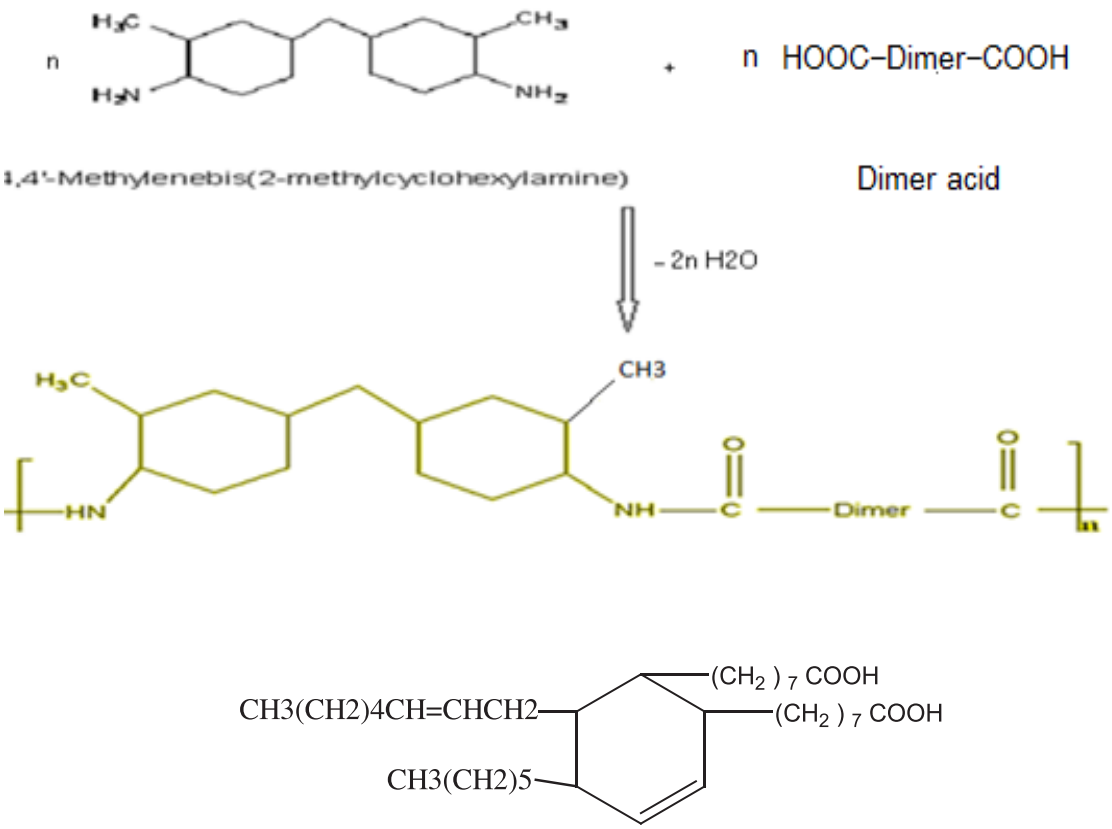
(1) تفاعل الأميدة

تم تفاعل الأميدة في الحالة المنصهرة عند درجات حرارة مختلفة (144°C، 150°C، 165°C، 170°C، 180°C) متبوعاً بتحديد قيم العدد الحمضي (Av) للمنتج عند كل درجة حرارة. يعرف العدد الحمضي بأنه كمية KOH مقدرة بالمليجرام اللازمة لتعديل الوظائف الكربوكسيلية لواحد جرام من المادة المختبرة (Braun, et al, 2001) و يحسب من العلاقة :

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

(N: تركيز محلول KOH مقدراً (mol.L-1) / V_2: حجم محلول KOHاللازم لمعايرة العينة مقدراً (ml)/ V_1 : حجم محلول KOH اللازم لمعايرة الشاهد مقدراً (ml) / W :وزن العينة المأخوذ مقدراً (g))

كما تمت مراقبة سير التفاعل (Subbarao *et al*, 1992)، و (Ghasem *et al*, 2003) وتم ذلك عن طريق انخفاض قيم العدد الحمضي. يوضح الجدول (1) اختلاف قيم العدد الحمضي باختلاف زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة .(انظر الصفحة التالية رقم 217)



الجدول 1: اختلاف قيم العدد الحمضي 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)	درجة الحرارة (˚C)	زمن التفاعل (دقيقة)	العدد الحمضي (mg KOH/ g polymer)	مقلوب العدد الحمضي (g polymer/ mg KOH)
144	0	247.78	0.0040	165	0	247.78	0.0040
	2	213.18	0.0047		2	168.30	0.0059
	10	196.35	0.0051		5	140.25	0.0071
	20	168.30	0.0059		7	123.42	0.0081
	35	157.08	0.0064		10	113.60	0.0088
	55	147.26	0.0068		15	48.09	0.0208
	85	145.86	0.0069		20	28.05	0.0357
	130	100.98	0.0099		35	24.04	0.0416
	175	93.50	0.0107	170	2	154.28	0.0065
	230	78.54	0.0127		5	130.90	0.0076
	290	56.10	0.0178		7	112.20	0.0089
	350	51.00	0.0196		10	112.20	0.0089
	410	22.44	0.0446		15	84.15	0.0119
	470	22.44	0.0446		20	65.45	0.0153
150	0	247.78	0.0040		35	31.17	0.0321
	2	168.30	0.0059		55	24.04	0.0416
	5	145.86	0.0069	185	5	70.13	0.0143
	20	112.20	0.0089		7	56.10	0.0178
	35	96.17	0.0104		10	56.10	0.0178
	55	35.06	0.0285		15	28.05	0.0357
	85	11.22	0.0891		20	14.03	0.0713
	130	8.01	0.1248		30	7.01	0.1426

استندت الطريقة المستخدمة في التحليل من اجل دراسة حركية التفاعل على الحقائق المتوفرة والمقروءة من المراجع (Kale *et al,* 1988) ، (Subbarao *et al,* 1992) و (Ghasem *et al,* 1988) على حركية تفاعلات الأميدة الأخرى وذلك بملاحظة الاتجاه غير الخطي لانخفاض قيم العدد الحمضي مع الزمن . كما لوحظ بأن مرتبة التفاعل الكلية هي من المرتبة الثانية التي هي مرتبة أولى بالنسبة لكل من تركيز مجموعات الأمين ومجموعات الكربوكسيل حيث أن تراكيز الحمض والأمين التي قد أخذت في بداية التفاعل كانت متساوية كما أن التفاعل كان متجانساً. وضعت المعادلة التالية من أجل حركية تفاعل المرتبة الثانية:

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

(حيث أن: C_{A0} و C_A تركيز مجموعات الكربوكسيل عند الأزمنة t, t_0 مقدرا ب: $m.mol\ Kg^{-1}$.

kt : ثابت سرعة التفاعل المرتبة الثانية/ : زمن التفاعل).

ولحساب كل من C_{A0} و C_A ننطلق من علاقة العدد الحمضي:

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

بما أن : $W = 1g = 10^3\ mg$ نجد :

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

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

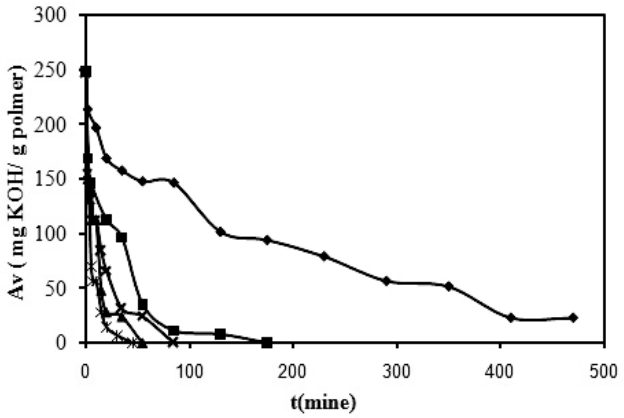
$$N(V_2 - V_1) = NV = \frac{(A_v)10^3}{56.1}$$

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

و إذا كانت A_V و A_{V0} هي قيم العدد الحمضي عند الأزمنة t,t_0. فيمكن أن تأخذ العلاقة (2) الصيغة التالية:

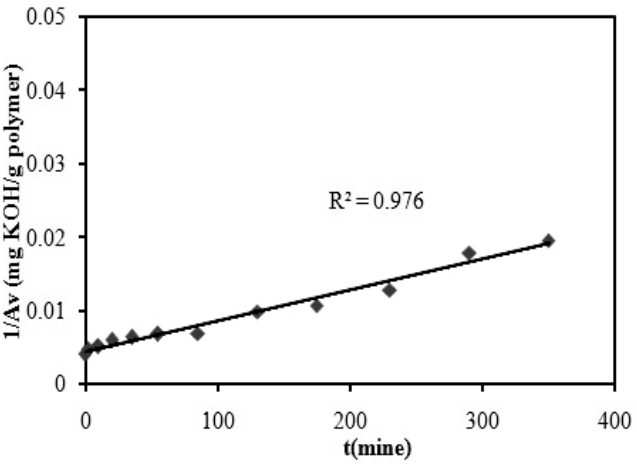
$$\frac{1}{A_V} - \frac{1}{A_{V_0}} = \frac{kt}{0.0561} \qquad (3)$$

باستخدام المعادلة (3) نجد أن التفاعل يكون من المرتبة الثانية حتى نسبة تحول 75 % عند كل درجات الحرارة المدروسة. أي أن تفاعل الأميدة يتبع حركية من المرتبة الثانية حتى نسبة تحول 75 %.

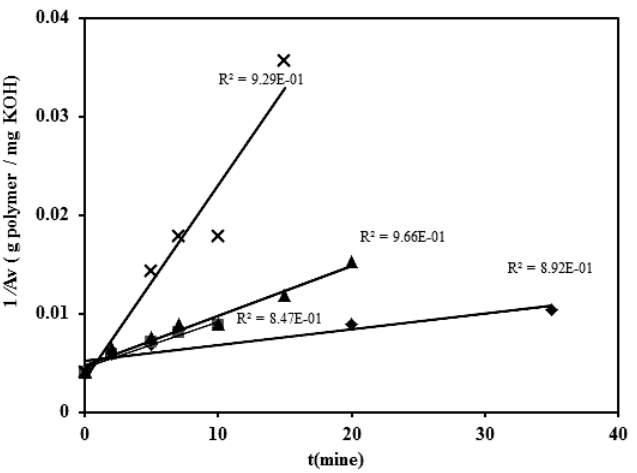


(144(♦),150(■),165(▲),170(×),185(*)˚C

الشكل 1: تحولات قيم العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة (144˚C، 150˚C ، 165˚C،170˚C ، 185˚C).



الشكل 2: تحولات مقلوب قيم الحمض بدلالة زمن التفاعل عند الدرجة144˚C



(150 (♦),165(■),170(▲),185 (×)˚C

الشكل 3: تحولات مقلوب قيم العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة (150˚C، 165˚C، 170˚C، 185˚C).

أما فوق نسبة تحول75 % فإن مرتبة التفاعل الكلية هي من المرتبة الثالثة الذي هى مرتبة ثانية بالنسبة لتركيز المجموعات الحمضية و مرتبة أولى بالنسبة لتركيز مجموعات الأمين وذلك بسبب تغير الية لتفاعل .معادلة السرعة بالنسبة لهذاالتفاعل تكتب بالشكل:

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

حيث أن

C_{A0}: تركيز المجموعات الحمضية عند نسبة تحول 75 %

C_A: تركيز المجموعات الحمضية عند الزمن $2k't'$ فوق نسبة تحول 75 %

$2k't'$: ثابت سرعة التفاعل المرتبة الثالثة

إذا كان A_{V0} و A_V هي قيم العدد الحمض عند الأزمنة t_0, t نكتب المعادلة (4) على الشكل التالي:

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

حسبت ثوابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية وذلك من خلال الإشكال (2) و (3) وهي مدرجة في الجدول (2) . كما وجد أن ثوابت سرعة التفاعل تلائم معادلة أرينوس:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \qquad (6)$$

حيث أن

k: ثابت سرعة التفاعل $(m.mol\ Kg^{-1})^{1-n}(time)^{-1}$

E_a:طاقة التنشيط (k J\g mol)

R:ثابت الغازات (R=8.314 j/k.mol)

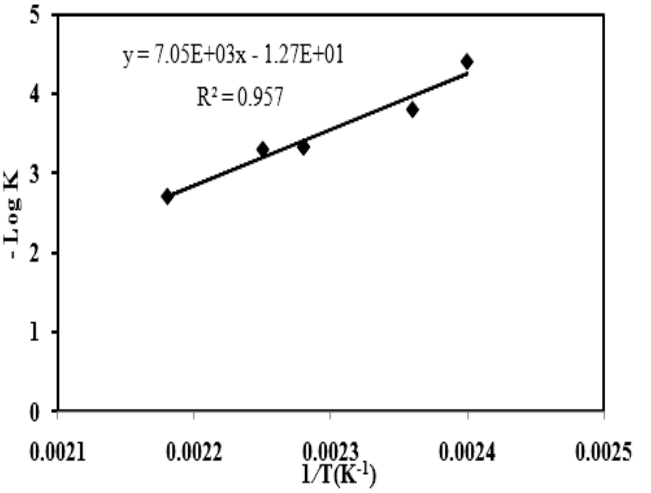
T: درجة الحرارة المطلقة بالكلفن (k)

A:معامل ارينوس $(m.mol\ Kg^{-1})^{1-n}(mine)^{-1}$

الجدول 2: ثوابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية عند درجات الحرارة المدروسة

درجة الحرارة (˚C)	درجة الحرارة (K)	مقلوب درجة الحرارة (K^{-1})	ثابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية $[(m.mol\ Kg^{-1})^{1-}\ S^{-1}]$
144	417	0.00240	$4.00*10^{-5}$
150	423	0.00236	$1.58*10^{-4}$
165	438	0.00228	$4.66*10^{-4}$
170	443	0.00226	$5.05*10^{-4}$
185	458	0.00218	$1.97*10^{-3}$

حسبت طاقة التنشيط E_a لتفاعل الأميدة من خلال الشكل(4) وذلك من ميلان الخط البياني السابق من أجل تفاعل المرتبة الثانية عند نسبة تحول حتى 75 % و كانت تساوي kJ134.98/ g mol أما قيمة ثابت ارينوس لتفاعل المرتبة الثانية حسبت من تقاطع الخط البياني مع المحور Log K- وهو يساوي $5.01.10^{12}(m.mol\ Kg^{-1})^{1-n}\ S^{-1}$



الشكل 4: تحولات لوغاريتم ثابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية بدلالة مقلوب درجة الحرارة

(2) تعيين الأوزان الجزيئية للبولي اميدات المحضرة

يعد الوزن الجزيئي للبوليميرات من الخصائص المهمة جداً لها وتعتمد عليه معظم خواص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية إضافة إلى الاستخدامات التكنولوجية الأخرى حيثأن قوة البوليميرات ومرونتها تعود إلى تداخل السلاسل البوليميرية الطويلة وتشابكها مع بعضها . البوليميرات المطاطية يجب أن تكون أوزانها الجزيئية عالية بينما اللواصق تكون أوزانها اقل نسبياً لذلك تكون السيطرة على الوزن الجزيئي أثناء إنتاجها مهمة جدا.

(3) تعيين درجة التحول

تم تعيين درجة التحول كنسبة وفق العلاقة التالية (Ebewele, 1996):

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

حيث أن :

P: نسبة التحول

A_{v0}: العدد الحمضي في اللحظة t_0 قبل إجراء التفاعل

A_v :العدد الحمضي في اللحظة t.

(4) تعيين معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني

تم تعيين معدل الوزن الجزيئي العددي M_n وفق العلاقة التالية : (Ebewele, 1996)

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

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

حيث أن :

P: درجة التحول كنسبة من الواحد.

M_0: الوزن الجزيئي للمونومر.

كما تم تعيين معدل الوزن الجزيئي الوزني M_w وفق العلاقة التالية (Ebewele, 1996) :

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

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

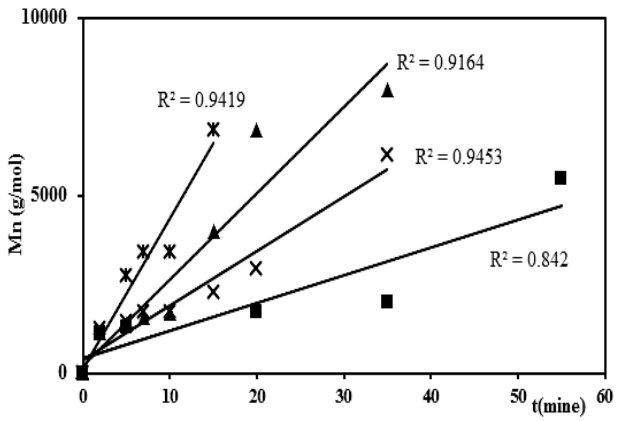
(v) تعيين درجة البلمرة

تم تعيين وحساب درجة البلمرة [Ebewele(1996)]وفق العلاقة الآتية :

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

يوضح الجداول (4) قيم كل من درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة خلال الزمن عند درجات الحرارة المدروسة (150°C، 165°C، 170°C، 185°C) .

يلاحظ من الجدول (4) أنه تم الوصول إلى درجة بلمرة (35.33) ومعدل وزن جزيئي عددي (27292.17) ومعدل وزن جزيئي وزني (53811.93) وذلك عند درجات حرارة C185° أما درجات البلمرة فقد تراوحت بين (10.31) و (35.33) عند درجات الحرارة الاخرى . رسمت العلاقة بين كل من معدل الوزن الجزيئي العددي و معدل الوزن الجزيئي الوزني ودرجة البلمرةمع الزمن فوجد أن هذه قريبة من العلاقة خطية حتى درجة تحول 87 % تقريباً وذلك عند جميع درجات الحرارة المدروسة (150°C، 165°C، 170°C ، 185°C)، حيث أن التفاعل عند درجة التحول هذه يصبح بطيء جداً او بسبب تغير الالية وهذا ما توضحه الإشكال (5)،(6)،(7) :

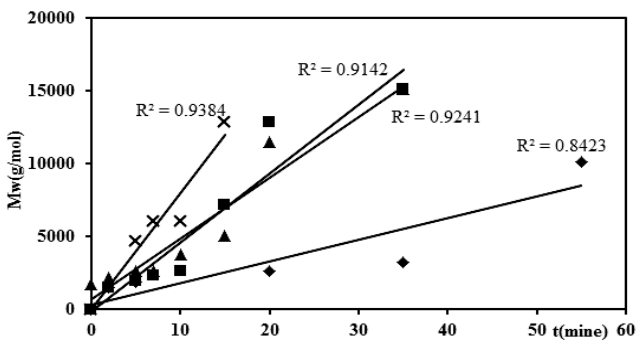


(150(■),165(×),170(▲),185(*))°C

الشكل 5: تحولات معدل الوزن الجزيئي العددي بدلالة زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة (150°C، 165°C، 170°C، 185°C).

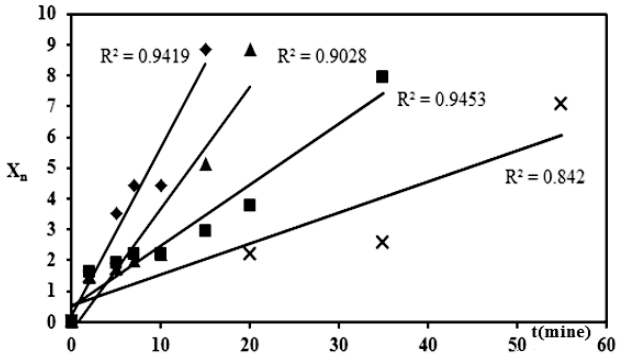
الجدول 4: قيم درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة خلال الزمن عند درجات الحرارة المدروسة (150˚C، 165˚C، 170˚C، 185˚C)

درجة الحرارة	الزمن (دقيقة)	درجة التحول %	معدل الوزن الجزيئي العددي M_n	معدل الوزن الجزيئي الوزني M_w	درجة البلمرة X_n
C150˚	000	0.00	00772.42	00772.42	01.00
	002	0.32	01137.17	01501.93	01.47
	005	0.41	01312.12	01851.83	01.70
	020	0.55	01705.76	02639.10	02.21
	035	0.61	01990.05	03207.69	02.58
	055	0.86	05458.43	10144.45	07.07
	085	0.95	17057.61	33342.80	22.08
	130	0.97	23880.65	46988.88	30.92
C516˚	00	0.00	0772.42	00772.42	01.00
	02	0.32	1137.17	01501.93	01.47
	05	0.43	1364.61	01956.80	01.77
	07	0.50	1550.69	02328.96	02.01
	10	0.54	1684.70	02596.98	02.18
	15	0.81	3980.11	07187.80	05.15
	20	0.89	6823.04	12873.67	08.83
	35	0.90	7960.22	15148.01	10.31
C170˚	00	0.00	0772.42	00772.42	01.00
	02	0.38	1240.55	01708.69	01.61
	05	0.47	1462.08	02151.74	01.89
	07	0.55	1705.76	02639.10	02.21
	10	0.55	1705.76	02639.10	02.21
	15	0.66	2274.35	03776.28	02.94
	20	0.74	2924.16	05075.90	03.79
	35	0.87	6140.74	11509.06	07.95
	55	0.90	7960.22	15148.01	10.31
C185˚	00	0.00	0772.42	0772.42	01.00
	05	0.72	02729.22	04686.01	03.53
	07	0.77	03411.52	06050.62	04.42
	10	0.77	03411.52	06050.62	04.42
	15	0.89	06823.04	12873.67	08.83
	20	0.94	13646.09	26519.75	17.67
	30	0.97	27292.17	53811.93	35.33



(150(♦),165(■),170(▲),185(×)) ˚C

الشكل6 : تحولات معدل الوزن الجزيئي الوزني بدلالة زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة (150˚C، 165˚C، 170˚C، 185˚C).



(150(×),165(■),170(▲),185(♦)) ˚C

الشكل 7: تحولات درجة البلمرة بدلالة زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة (150˚C، 165˚C، 170˚C، 185˚C).

خـاتمـة البَـحـث

تم إجراء تفاعل الأميدة في الحالة المنصهرة بين الحمض الديميري الدسم C_{36} و4.4′ ميتلن بيس (2- ميتيل سيكلوهكسيل أمين) عند درجات حرارة مختلفة وقد تبين بأن هذا التفاعل كان من المرتبة الثانية مع طاقة تنشيط K J134.98/ g mol حتى نسبة تحول75 % ثم يتحول التفاعل من المرتبة الثانية إلى المرتبة الثالثة. كما وجد بأن العلاقة بين كل من معدل الوزن الجزيئي العددي و معدل الوزن الجزيئي الوزني ودرجة البلمرة مع الزمن هي بالتقريب علاقة خطية حتى درجة تحول 87 % تقريباً وذلك عند جميع درجات الحرارة المدروسة (150˚C، 165˚C، 170˚C، 185˚C).

شُـكـر وامتـنـان

أجزل الشكر لكلية العلوم جامعة دمشق، سوريا، وذلك لتقديمها كافة التجهيزات اللازمة لإعداد هذا البحث، كما يتواصل شكرنا للآنسة كفاء الصالح لتقديمها المساعدة اللغوية.

References

Averous L; Hablot E; Matadi R; and **Ahzi S** (2010) Renewable Biocomposites of Dimer Fatty Acid – Based Polyamides with Cellulose Fibres: Thermal, Physical and Mechanical Properties**,** *Composites Science and Technology*,**70** (3):504-509.
Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353809004266

Brandrup J; Immergut EH; Grulke EA; Abe A; and **Bloch DR** (1999) *Polymer Hand Bock.* 4th ed. Wiley-Interscience, New York, USA.

Braun D; Cherdron H; and **Ritter H** (2001) Polymer Synthesis: Theory and Practice, Springer –Verlag, Berlin Heidelberg, New York, USA. pp1-221.
Available at: http://www.springer.com/chemistry/polymer+science/book/978-3-642-

Brydson JA (1999) Polyamides Introduction, *In: Plastics Materials*, 7th ed. Butterworth Heinemann, Oxford, UK, pp478- 480 .
Available at: http://www.amazon.com/Plastics-Materials- 1&keywords=

Cavus S; Gurkaynak MA (2006) Influence of Monofunctional Reactants on the Physical Properties of Dimer Acid-Based Polyamides , *Polymers for Advanced Technologies*, **17** (1): 30-36 .
Available at: http://www. onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pat.694/abstractChen X;

Chen X; Zhong H; Jia L; Ning J; Tang R; Qiao J; and **Zhang Z** (2002) Polyamides Derived from Piperazine and used for Hot-Melt Adhesives; Synthesis and Properties. *International Journal of Adhesion and Adhesives,* **22** (1):75-79.
Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143749601000392

Deng Y; Fan XD; and **Waterhouse J** (1999) Synthesis and Characterization of Soy-Based Copolyamides with Different A–amino Acids. *Journal of Applied Polymer Science*, **73** (6):1081-1088.
Available at: http://www.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1097-

Ebewele RO (1996) Polymer Science and Technology, University of Benin . Benin. pp1-161.

Fan XD; Deng Y; Waterhouse J; and **Pfromm P** (1998) Synthesis and Characterization of Polyamide Resins from Soy-Based Dimer Acids and Different Amides. *Journal of Applied Polymer Science*, **68** (2):305-314.
Available at: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1097-

Guidici R (1999) Mathematical Modeling of an Industrial Process of Nylon-6,6 Polymerization in a Two Phase Flow Tubular Reactor, *Chemical Engineering Science*, **54** (15/16):3243- 3249.
Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250998003716

Hablot E; Donnio B; Bouquey M, and **Averous A** (2010) Dimer Acid-Based Thermoplastic Biopolyamides: Reaction Kinetics: Properties and Structure , *Polymer*: **51** (25):5895-5902.
Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386110009134

Heidarian J; Ghasem NM; and **Daud W** (2004) Kinetic of Polymerization of Dimer Fatty Acids with Ethylenediamine. *Journal of Applied Polymer Science*, **92** (4): 2504-2513.
Available at: http://www.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.20210/abstract?

Heidarian J; Ghasem NM; Ashri M; and **Daud W** (2004) Study on Kinetics of Polymerization of Dimer Fatty Acids with Ethylenediamine in the Presence of Catalyst, *Chemical Engineering Journal*, **100** (1-3): 85- 93.

Heidarian J; Ghasem NM; Ashri M; and **Daud W** (2005) Kinetics of Polymerization of Dimer Fatty Acid With Ethylenediamine After 90% Conversion, *Macromolecular Chemistry and Physics,* **206** (6): 658-663.
Available at: http://www.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/macp.200400463/abstract

KaleV; Vedanayagam, HS; Rao MB; Devi KS; Rao SV; and **Lakshminarayana G** (1988) Kinetics of Reaction of Ethylenediamine and Dimeric Fatty Acids, *Journal of Applied Polymer Science*, **36** (7):1517-1524.
Available at: http://www.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.1988.070360701/

Matadi R; Hablot E; Wang K; Bahlouli N; Ahzi S; and **Averous L** (2011) High Strain Rate Behavior of Renewable Biocomposites Based on Dimer Fatty Acid Polyamides and Cellulose Fibres. *Composites Science and Technology*,**71** (5):674-682.
Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353811000388

Vaudemond R; Hablot E; Matadi R; Ahzi S; Ruch D; and **Averous L** (2010) Yield Behavior of Renewable bio composites of Dimer Fatty Acid –Based Polyamides with Cellulose Fibres. *Composites Science and Technology*,**70** (3): 525-529.
Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353809004345

Vedanayagam HS; Kale V (1992) Non-reactive Polyamides from C36 Dimer Acids: Preparation and Properties. *Polymer*, **33** (16): 3495-3499.
Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003238619291109F

Vedanayagam HS; KaleV; and **Subbarao R** (1992) Kinetics of Reaction Of C_{36} Dimeric Fatty Acids and Ethylenediamine in Solution, *Journal of Applied Polymer Science,* **45**: 2245-2248.
Available at: http://www.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.1992.070451221/