

اصطناع وتوصيف بولي [2,2 - ثنائي (4-أكريلات

فينيل) بروبان]

أ.د. علي يوسف*

د. ثناء شريتح**

الطالبة سهير علي***

ملخص البحث

تم في هذا البحث اصطناع مونومير ثنائي الفينول A مخبرياً انطلاقاً من الفينول والأسيتون بوجود حفاز حمضي الأمبرلست (15)، تم اصطناع مونومير أكريلات ثنائي فينول انطلاقاً من ثنائي الفينول A وحمض الأكريليك ومن ثم بلمرته والحصول على بوليمير AABPA واثبات بنيتها بالرنين النووي المغناطيسي البروتوني ومطيافية الأشعة تحت الحمراء، واقترحت آلية مناسبة لشرح اصطناع كل من مونومير أكريلات ثنائي الفينول والبوليمير AABPA.

كما تم تعيين درجة البلمرة ومعدل الوزن الجزيئي العددي ومعدل الوزن الجزيئي الوزني، حيث تم الوصول إلى درجة بلمرة (23) ومعدل وزن جزيئي عددي (7802) ومعدل وزن جزيئي وزني (15268) ودرجة تبخر (1.9569)، وذلك عند إجراء التفاعل عند درجة حرارة 135°C خلال زمن تفاعل مقداره 180 min .

درست بعض الخصائص الفيزيائية كاللزوجة النسبية والميكانيكية كاستخدام البوليمير معجون لطلاء السيارات، بالإضافة لبعض الخصائص الحرارية من خلال تسجيل منحنى المسح التفاضلي الحراري (DSC) .

كلمات مفتاحية: ثنائي الفينول A، معدل الوزني الجزيئي العددي ، درجة البلمرة، المسح الحراري التفاضلي.

* أستاذ في قسم الكيمياء - كيمياء عضوية- كلية العلوم- جامعة البعث.

** أستاذ مساعد في قسم الكيمياء - كيمياء عضوية- كلية العلوم الثانية- جامعة البعث.

*** طالبة دكتوراه كيمياء عضوية- قسم الكيمياء- كلية العلوم- جامعة البعث.

Synthesis and characterization of poly(2,2- bis(4- acrylates phenyl) propane)

Suhair Ali, prof Ali Yousef, Dr. thanaa shriteh

Abstract

In this research, the bisphenol A monomer was synthesized from phenol and acetone in the presence of an amberlast acid catalyst (15), the diphenol acrylate monomer was synthesized from bisphenol A and acrylic acid, and then polymerized, obtained an AABPA polymer, and proved its structure by proton magnetic resonance and infrared spectroscopy. , And suggested a suitable mechanism to explain the synthesis of both the bisphenol acrylate monomer and AABPA.

The degree of polymerization, the numerical molecular weight rate, and the molecular weight rate were determined, as the degree of polymerization (23), the numerical molecular weight rate (7802), the molecular weight rate (15268) and the scattering degree (1.9569), were reached when the reaction was carried out at a temperature. 135°C during a reaction time of 180 min.

Some physical properties such as relative viscosity and mechanical properties were studied, such as the use of polymer paste for painting cars, in addition to some thermal properties by recording the Differential Scanning Calorimetry (DSC).

Keywords:Bisphenol A, Number Average Molecular Weight, Degree of Polymerization, Differential Calorimetric Scanning DSC.

1- مقدمة:

يعد ثنائي الفينول A 2,2-ثنائي (4-هيدروكسي فينيل) بروبان، من المواد الأولية الهامة في إنتاج راتنجات الايبوكسي والبولي كربونات على المستوى الصناعي، يتم تحضيره عن طريق التكتيف المحفز بالحمض للأسيتون والفينول، حيث تم دراسة حركية اصطناع ثنائي الفينول A من الأسيتون والفينول على محفز التبادل الأيوني المعزز بالتعادل الجزئي للمجموعات الحمضية مع 2-مركابتو إيثيل أمين في نطاق درجة حرارة 50-85°C [1-3].

ثنائي الفينول A ملوث بيئي يستخدم على نطاق واسع في صناعة البلاستيك. ثبت أنه يسبب اضطراب الغدد الصماء وله تأثير سلبي على التطور الجنيني للثدييات، و يظهر تأثيرًا سلبيًا على التطور الجنيني المبكر للخنازير من خلال تلف الميتوكوندريا والحمض النووي [4-5].

تم إجراء البلمرة المباشرة لثنائي الفينول A مع ثاني أكسيد الكربون باستخدام نظام محفز مكون من محفز كربونيل Pd ، حيث أدى استخدام خلات النحاس كمحفز للأكسدة والاختزال غير العضوي إلى اصطناع البولي كربونات ولكن أدى تكوين مجموعات أورثو فينيلين كربونات (O-PC) وحمض الساليسيليك في نهايات السلسلة إلى تشكل بوليمرات منخفضة الوزن الجزيئي، ومن أجل منع تشكل هذه المجموعات للحصول على بوليمر بوزن جزيئي أعلى يحوي زمر طرفية OH، تم إجراء تعديلات مختلفة في نظام المحفز، أمكن التخلص من تشكيل o-PC تمامًا باستبدال Cu بـ Ce، بالإضافة إلى استخدام ثنائي (ثلاثي فينيل فوسفورانيليدين) بروميد الأمونيوم (PPNBr) بدلاً من بروميد رباعي الأمونيوم [n(Bu)4NBr] من أجل التخلص من تشكل المجموعة الحمضية ، و حددت بنية البوليمر بالتفصيل من خلال دراسة أطياف IR و NMR و MALDI-TOF-MS [6-7].

كما تم تحضير بوليمرات ثنائي الفينول A تريازين (T-BPA)، التي تميزت بخواص ميكانيكية وحرارية مثيرة للاهتمام، وذلك عن طريق استخدام محفز نقل الطور المتعدد التكتيف البيني (بين سطحين)، ولتحسين ظروف التفاعل درست العديد من المعاملات مثل درجة الحرارة ووقت التفاعل ونوع وتركيز محفز نقل الطور، تركيز المونومرات ، نوع المذيب ،

والقاعدة ، و إضافة الملح ، و تأثير تركيز الوزن الجزيئي على اللزوجة النوعية المخفضة ومردود T-BPA ، حيث كانت ظروف التفاعل مواتية لاصطناع T-BPA بأقل تكلفة [8]. اكتسبت البوليمرات المشتركة التي تحتوي على وحدات متتالية من الستايرين وكربونات ثنائي الفينول A بعض الاهتمام كمواد لتخزين البيانات الضوئية. نظراً للعلامة المختلفة للشواهد الانسيابية للبوليسترين (PS) والبولي (كربونات PC) (bispheno1-A) ، يجب أن تُظهر البوليمرات المشتركة التي تحتوي على كلا المونومرين انكساراً ضوئياً منخفضاً ناتجاً عن الإجهاد مقارنةً بالكربونات المتجانسة [9-13].

لذا في هذا الإطار تم اصطناع بولي كربونات ثنائي فينول A - كرافت - بوليسترين باستخدام تقنية macromonomer ، التكتيف المشترك لبولي ستيرين (مكرومونومر) ، يحمل وظائف هيدروكسيل عطرية، مع ببسفينول A وثلاثي فوسجين في محلول بيبريدين و كلوريد الميثيلين، حيث أظهرت مركبات البولي كربونات على النقيض من مزيج البوليسترين / البولي كربونات المتماثلة الأوزان والتركيب الجزيئي درجة حرارة تترجج واحدة فقط ، والتي ثبت أنها كذلك محتوي البولي ستيرين يقلل الانكسار الناجم عن الإجهاد مقارنة بالبولي كربونات [14]. سنركز في هذا العمل على اصطناع مونومير ثنائي فينول أكريلات يحوي زمر استيريه وروابط مزدوجة كربون- كربون وبلمرته.

2- الهدف من البحث:

لم يصادف في المراجع والأدبيات العلمية دراسات تجريبية تناولت اصطناع بوليمرات استيريه انطلاقاً من ثنائي الفينول A ، لذا يهدف هذا العمل إلى ما يلي:

- اصطناع بوليمر ثنائي الفينول أكريلات مخبرياً وفصل الناتج وتنقيته .
- التأكد من هوية الناتج من خلال تحديد بنيته الجزيئية باستخدام طيوف (IR) و $^1\text{H-NMR}$ و طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) .
- دراسة خصائص البوليمر المصنع.

3- مواد وطرق البحث:

3-1- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- جهاز طيف الطنين النووي المغناطيسي بروتوني نموذج 400MHz من شركة Bruker السويسرية.
- جهاز طيف الامتصاص الضوئي ما تحت الأحمر نموذج FT-IR-4100 من شركة Jasco اليابانية.
- جهاز المسح التفاضلي الحراري (DSC) (Differential Scanning Calorimetry) الذي يحمل الرمز (DSC-60) من شركة (SHIMADZU) صنع اليابان- مخبر الهندسة البيئية، كلية الهندسة المدنية، جامعة البعث.
- صفائح كرماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكا جل 60F₂₅₄ قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية.
- جهاز قياس درجة الانصهار Electrothermal Melting Point Apparatus .
- ميزان حساس من النوع Sartorius BL-210S.
- سخان مزود بمحرك مغناطيسي Agimatic P-Selecta 243.
- مخبر دوار نموذج 4.91 من شركة Normschiff الألمانية.
- مصباح UV مزود بلمبتين 254nm,366nm من شركة DESAGA الألمانية.
- حوجة 100ml ثنائية الفتحة، محرك مغناطيسي، سخانة، أرلينة 1000ml، مكثف، دين ستارك خاص بالاسترة، ميزان حرارة، اسطوانة أزوت، أنبوب اختبار 150*20mm، قضبان زجاجية للتحريك، ورق ترشيح، قمع ترشيح، حمام مائي، مؤقت زمني، اجاصة مطاطية.

3-2-المواد الكيميائية المستخدمة:

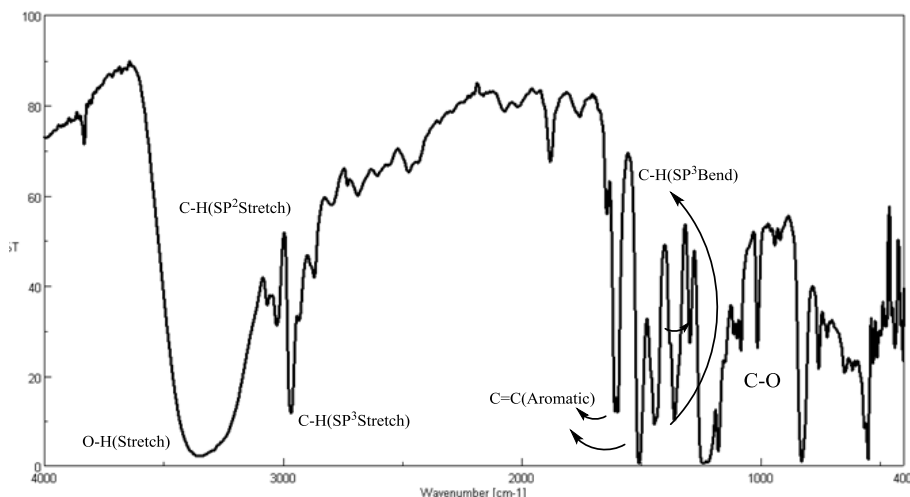
- حمض الأكرليك، فينول، أمبرلست الحمضي-15، هيدروكسيد الصوديوم، ايتانول، أسيتون، تتراهيدروفوران، ماء مقطر. هيدروكسيد الصوديوم من انتاج شركة BDH.
- زيت بارافين من شركة GPR، ماء مقطر.
- أوكسيد الزنك (0.1 ميكرون) .

3-3- تحضير ثنائي الفينول A :

يضاف إلى حوجة سعة 50 ml مجهزة بسخانة وحمام مائي ومبرد عكوس ومحرك مغناطيسي كمية زائدة (0.5mol, 4.7gr) فينول و (0.01mol, 0.58gr) أسيتون مع

اصطناع وتوصيف بولي[2,2-ثنائي (4-أكريلات فينيل) بروبان]

التحريك بدون مذيب وتحت الضغط الجوي وحفاز أمبرلست -15 (50mg)، وتم تسخين المواد المتفاعلة إلى الدرجة (70-125°C) لمدة 24 ساعة، يحل الناتج بالإيثانول جيداً وعلى البارد، ويرشح للتخلص من الحفاز، ويطرد المذيب بالتبخير تحت التفريغ . فتم الحصول على راسب أبيض درجة انصهاره $m.p = 155-156^{\circ}C$ بمرود 70% .
سجل طيف الأشعة تحت الحمراء للناتج وقورن بالطيف المرجعي لثنائي الفينول أ، فلوحظ توافق بين الطيفين الشكل (1) .



الشكل(1): طيف ال IR لثنائي الفينول A المحضر مخبرياً

4-3- تحضير بولي[2,2-ثنائي (4-أكريلات فينيل) بروبان] من مونومير أكريلات ثنائي فينول A (AABPA):

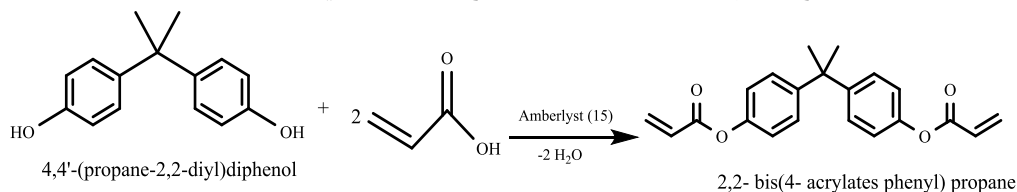
تم تحضيره على مرحلتين:

المرحلة الأولى: تشكل الأستر:

يضاف إلى حوجلة ثنائية الفتحة مزودة بحمام زيتي ومحرك مغناطيسي ومكثف ومدخل لغاز الأزوت بحيث يمرر على شكل فقاعات غازية وجهاز دين ستارك وميزان حرارة (1mmol, 0.228g) من ثنائي الفينول A و (2mmol, 0.144 gr) حمض الأكرليك (بحيث يتشكل محلول متجانس) و من ثم يضاف 0.012 g من الأمبير لست -15 ، وترفع درجة الحرارة وتثبت عند الدرجة (135°C) وبعد مرور ستين دقيقة من الثبات عند

هذه الدرجة لوحظ تحول لون المحلول من شفاف إلى أحمر ياقوتي وازدياد اللزوجة. وباستمرار التسخين لمدة ثلاثة ساعات لم يلاحظ أي تغير آخر.

يحل الناتج بالإيثانول جيداً وعلى البارد، ويرشح للتخلص من الحفاز، ويطرد المذيب بالتبخير تحت التفريغ، فتم الحصول على سائل لزج أحمر ياقوتي:

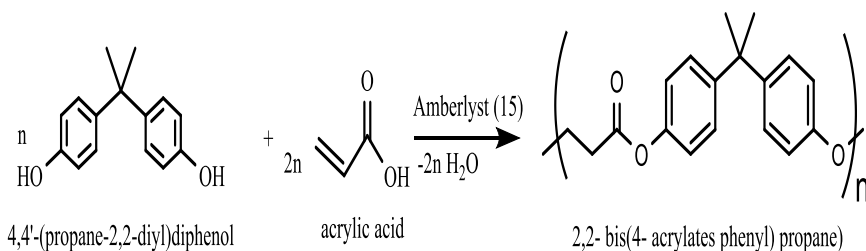


تم تتبع سير تفاعل الأسترة باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC وجملة جرف (ميثانول : دي كلورو الايثان) (80:20)، واعتماداً عليها تم اختيار النسب المولية للمواد الأولية، فكانت 1 mol من BPA و 2 mol من حمض الأكرليك و (0.4 %) من وزن المزيج التفاعلي الحفاز الحمضي الأمبرليست -15.

كما تم الاستدلال على نهاية تفاعل الأسترة بطريقة كيفية، ذلك بأخذ عينة من وسط التفاعل في أنبوب اختبار ويضاف لها كمية مماثلة حجماً من الكحول المطلق فإذا لم تشكل أي عكر فإن ذلك يدل على نهاية تفاعل الأسترة.

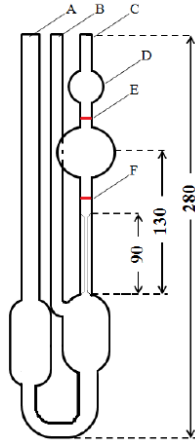
المرحلة الثانية: تشكل البوليمير :

تم سحب عينات من وسط الكتلة المتفاعلة خلال أزمنة مختلفة واذابتها بمذيب مناسب (الكلوروفورم)، ثم تعين قرينة اليود لكل عينة بطريقة وفق الطريقة المرجعية (ASTM D 555 -95).



3-5- القياسات:

تم تسجيل طيف الأشعة تحت الحمراء للمونومير باستخدام جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR من نوع (JENA-4100) بطريقة أقراص KBr. كما تم تسجيل طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ($^1\text{H-NMR}$) باستخدام الكلوروفورم المديتر كمذيب. تم تتبع تفاعل البلمرة باستخدام المسح الحراري التفاضلي DSC في مجال درجات حرارة (25-350°C) بسرعة تسخين 5°C/min في جو من الأرجون، كما تم حساب معدل الوزن الجزيئي للبوليمير ودرجة البلمرة عن طريق تعيين قرينة اليود عند فترات زمنية مختلفة خلال سير التفاعل ومن ثم تعيين درجة التحول، و تعيين اللزوجة النسبية $[\eta]$.
تم تعيين اللزوجة النسبية η_{rel} (Relative viscosity) باستخدام جهاز UBBELOHDE Viscometer عند درجة حرارة (30 °C) الموضح بالشكل (5).



UBBELOHDE Viscomete

الشكل (2)

3-6- اختبار البوليمير المصنع كمعجون لطلاء السيارات :

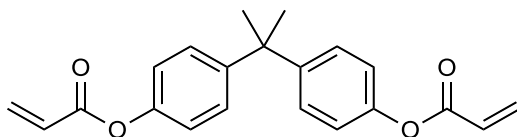
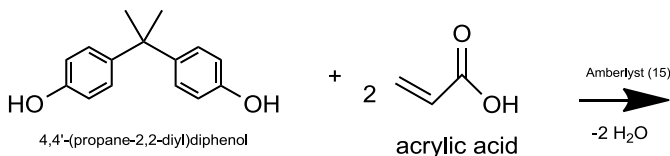
تم إجراء تطبيق للبوليمير المصنع كمعجونة لطلاء السيارات بتجهيز عجينة الحديد اللاصقة من خلال تحميل البوليمير الناتج على أكسيد الزنك (طول الحجم البلوري للحبيبة 0.1 ميكرون) بنسبة 50% وزناً.
يؤخذ مقداراً من المادة المصنعة ويضاف إليها بحدز وبالتدرج كميات مناسبة من أكسيد الزنك مع التحريك ببطء حتى التجانس، و الحصول على عجينة لينة طيعة القوام.

ينظف قطعة السطح المراد طلي العجينة عليه باستخدام ورق زجاج خاص ، وبذلك السطح حتى النعومة الكافية، ويطلى السطح المعدني الناعم والمصقول بأداة مطاطية غير مخرشه مع المحافظة على أن يكون سطحاً مستوياً في جميع الاتجاهات، ويترك الطلاء حتى يجف لمدة 24 ساعة ثم يصقل سطح الطلاء.

4- النتائج والمناقشة:

4-1- التوصيف البنوي للبوليمر المحضر باستخدام مطيافيتي IR, NMR:

تم اصطناع مونومير أكريلات ثنائي فينول A (AABPA) انطلاقاً من ثنائي فينول A وحمض الأكرليك بوجود حفاز الأمبرلست-15. حيث تبين بأنه يمكن لزمرة الهيدروكسيل الطرفية في مركب ثنائي فينول A أن تتفاعل مع الزمرة الكربوكسيلية لحمض الأكرليك وتتشكل أكثر من زمرة استيرية واحدة في المونومير، بالتالي يتشكل مونومير ثنائي استر أكريلات ثنائي الفينول A.



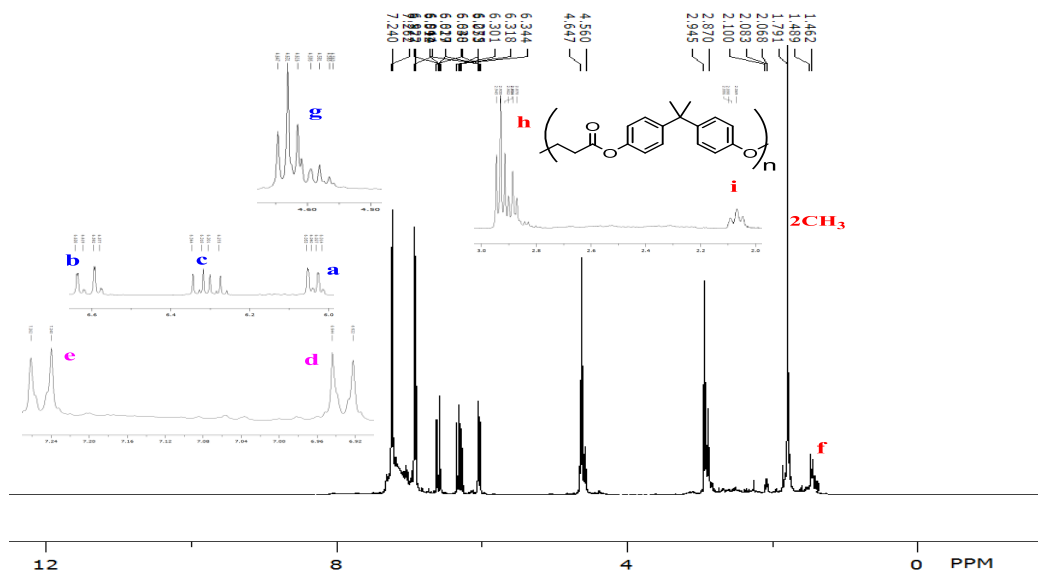
2,2- bis(4- acrylates phenyl) propane

تم التحقق من تشكل مونومير ثنائي استر أكريلات ثنائي فينول A باستخدام الرنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ حيث يلاحظ في طيف الرنين النووي البروتوني الشكل (3)، اختفاء بروتون زمرة الهيدروكسيل لثنائي الفينول A و اختفاء بروتون زمرة الكربوكسيل في حمض الأكرليك.

تم تسجيل طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ في CDCl_3 للبوليمر الناتج الشكل (5)، حيث ظهرت اشارة المذيب (CDCl_3) متداخلة مع البروتونات العطرية عند

اصطناع وتوصيف بولي[2,2-ثنائي (4-أكريلات فينيل) بروبان]

الانزياح (7.26ppm)، كما يُظهر الطيف إشارة ثنائية عند الانزياح (1.49ppm, 3H) تعود لبروتونات مجموعات الميثيل f الناتجة عن عملية البلمرة. كما يُظهر الطيف إشارة أحادية عند الانزياح (1.75ppm, 6H) تعود لبروتونات مجموعات الميثيل الواقعة بين حلقتي البنزن التابعة للمونومير، وثلاثية عند الانزياح (2.10 ppm, 2H) و تعود لبروتونات المثلين i ، وثلاثية مضاعفة عند الانزياح (2.87-2.95ppm, 2H) تعود لبروتونات المثلين h، ومتعددة عند الانزياح (4.56-4.65 ppm, 1H) تعود للبروتون g و وثنائية مضاعفة عند الانزياح (6.01 – 6.05ppm, 1H) تعود للبروتون a ، وثنائية مضاعفة عند الانزياح (6.58 – 6.64 ppm, 1H) تعود للبروتون b ، وثنائية مضاعفة عند الانزياح (6.28 – 6.34 ppm, 1H) تعود للبروتون c وثنائية عند الانزياح (6.94 ppm, 1H) تعود للبروتونات العطرية d ، وثنائية عند الانزياح (7.26 ppm, 1H) تعود للبروتونات العطرية e .



الشكل (3): طيف $^1\text{H-NMR}$ للبوليمر الناتج

ويوضح الجدول (1) قيم الانزياحات للبوليمير الناتج.

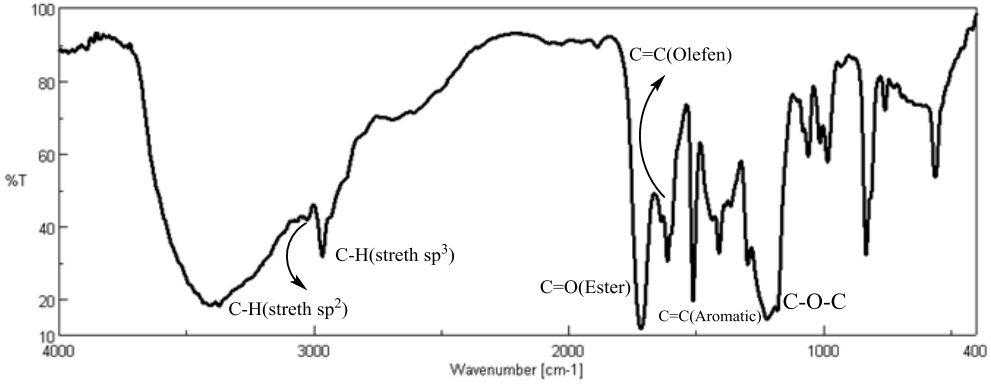
الجدول (1): قيم الانزياحات للبوليمر الناتج

¹ H-NMR(δ,ppm)	No
1.75(d, 3H)	f
1.79 (s , 6H)	CH ₃
2.10 (t , 2H)	i
2.87 -2.95 (dt, 1H)	h
4.56 – 4.65 (m, 1H)	g
6.01-6.05(dd, 1H)	a
6.58-6.64(dd, 1H)	b
6.28-6.34(dd, 2H)	c
6.94 (d,2H)	d
7.26 (d,2H)	e

يبين طيف IR الشكل(5) للبوليمر امتطاط الروابط C-H العطرية عند 3040 cm^{-1} ، وامتطاط الروابط CH₂ الأليفاتية عند 2966 cm^{-1} ، يقع امتطاط الروابط C=C للحلقة العطرية عند 1520 و(C=C) الأليفينية عند 1618 cm^{-1} ، كما يظهر الامتطاط غير المتناظر والامتطاط المتناظر للرابطة C-O-C عند 1220 cm^{-1} وعند 1060 cm^{-1} على التوالي.

كما يظهر امتطاط الزمرة C=O الاستيرية عند العدد الموجي 1715 cm^{-1} .

اصطناع وتوصيف بولي [2,2-ثنائي (4-أكريلات فينيل) بروبان]

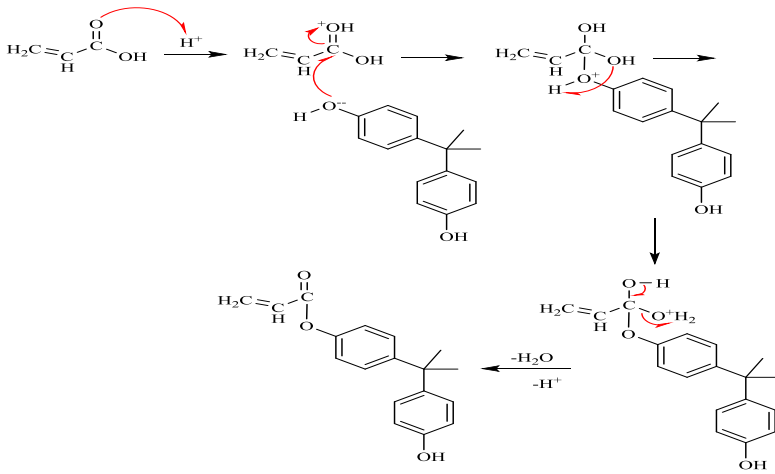


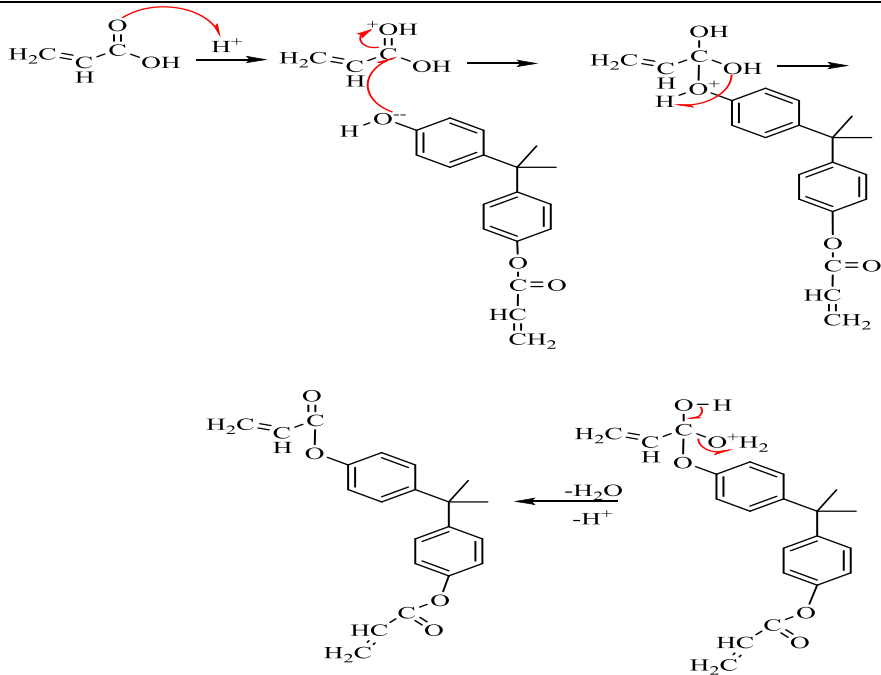
الشكل (5): طيف الأشعة تحت الحمراء للناتج

كما يظهر المخططان (I) و (II) الآلية المقترحة لتفاعل ثنائي الفينول A مع حمض الأكرليك

: [15]

1- تفاعل الأسترة (تشكل المونومير):

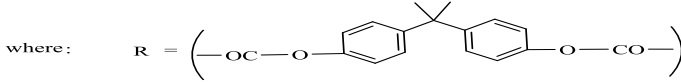
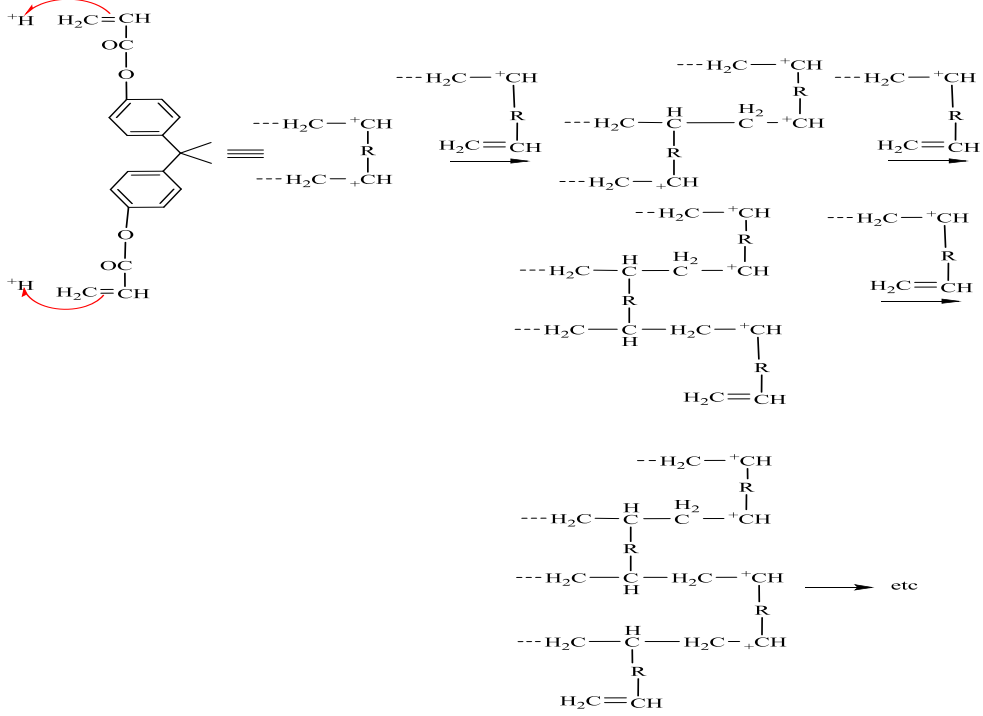




المخطط (I): آلية تشكل مونومير ثنائي فينول أكريلات

(2) تفاعل البلمرة (تشكل البوليمير):

اصطناع وتوصيف بولي [2,2- ثنائي (4- أكريلات فينيل) بروبان]



المخطط (II): آلية تشكل البولومير ثنائي فينول أكريلات

4-2- حساب معدل الوزن الجزيئي للبولي (AABPA) :

تم حساب معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة عن طريق تعيين قرينة اليود عند فترات زمنية مختلفة أثناء سير التفاعل [16,17].

حيث تم تعيين قرينة اليود وفق طريقة (ASTM D 5554 - 95 (2006) كإيلي :

$$\text{iodine value} = \frac{(B - S) \times N \times 12.69}{\text{weight of sample}}$$

B : حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم المستهلك في معايرة الشاهد مقدراً (ml).

S : حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم المستهلك في معايرة العينة مقدراً (ml).

N : نظامية محلول ثيوكبريتات الصوديوم .

weight of sample: وزن العينة المستخدمة مقدراً (g).

ثم تعين درجة التحول وفق العلاقة الآتية [18]:

$$p = \frac{n \cdot I^{\circ} - n \cdot I}{n \cdot I^{\circ}} \times 100$$

$n \cdot I^{\circ}$: قرينة اليود للكتلة المتفاعلة في اللحظة t_0 (قبل بدء التفاعل)

$n \cdot I$: قرينة اليود للكتلة المتفاعلة في اللحظة t (أثناء إجراء التفاعل)

كما تمّ تعيين معدل الوزن الجزيئي العددي M_n ومعدل الوزن الجزيئي الوزني M_w وفق العلاقات الآتية [16]:

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

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

X_n : درجة البلمرة

p : درجة التحول كنسبة من الواحد .

M_o : الوزن الجزيئي للمونومر .

$$M_w = X_w M_o$$

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

وعينت درجة البلمرة وفق العلاقة الآتية [19]:

$$X_n = \frac{M_n}{M_o} = \frac{1}{1 - P}$$

كما تمّ تعيين درجة التبعثر (توزع الوزن الجزيئي) (Molecular Weight Distribution, MWD) وفق العلاقة التالية:

$$MWD = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

تتغير قيم دليل التوزع من الواحد بالنسبة للعينات ذات السلاسل البوليميرية متساوية الكتلة الجزيئية وحتى عدة عشرات بالنسبة للعينات ذات السلاسل مختلفة الكتل الجزيئية [20].

اصطناع وتوصيف بولي [2,2- ثنائي (4- أكريلات فينيل) بروبان]

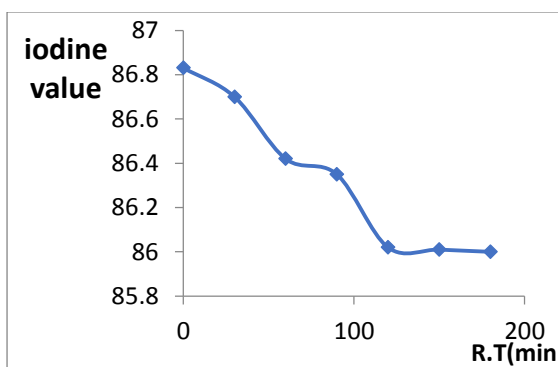
ويوضح الجدول (2) تغيير قرينة اليود و تغيير درجة التحول ودرجة البلمرة ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة التبعثر للكتلة المتفاعلة خلال زمن تفاعل البلمرة عند درجة حرارة (135°C).

الجدول (2)

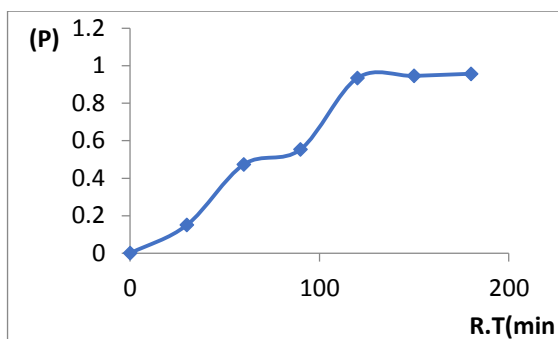
درجة التبعثر MWD	معدل الوزن الجزيئي الوزني (Mw)	معدل الوزن الجزيئي العددي (Mn)	درجة البلمرة (Xn)	درجة التحول (P)	قرينة اليود (n . I)	زمن التفاعل (min) R . T(min)	درجة الحرارة °C
1	336.14	336.14	1.0	0.000	86.8309	0	135°C
1.150752785	455.4787	395.8094	1.177513	0.150753	86.7	30	
1.473218635	940.0631	638.1015	1.898321	0.473219	86.42	60	
1.553835098	1170.657	753.3986	2.241324	0.553835	86.35	90	
1.933884136	9832.07	5084.105	15.12496	0.933884	86.02	120	
1.945400773	11976.85	6156.497	18.31528	0.945401	86.01	150	
1.956917411	15268.31	7802.224	23.21123	0.956917	86	180	

نلاحظ من الجدول السابق أنه

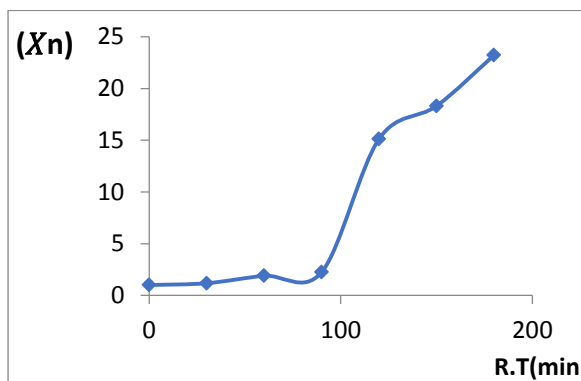
وتوضح المنحنيات الآتية: (1-2-4)، (2-2-4)، (3-2-4)، (4-2-4)، (5-2-4) و (6-2-4) الآتية العلاقة بين قرينة اليود و درجة التحول ودرجة البلمرة ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة التبعثر مع زمن التفاعل عند درجة حرارة 135°C. تم الوصول إلى درجة بلمرة (23) ومعدل وزن جزيئي (7802) ودرجة تبعثر (1.9569)، وذلك عند إجراء التفاعل عند درجة حرارة 135°C خلال زمن تفاعل مقداره 180 min .



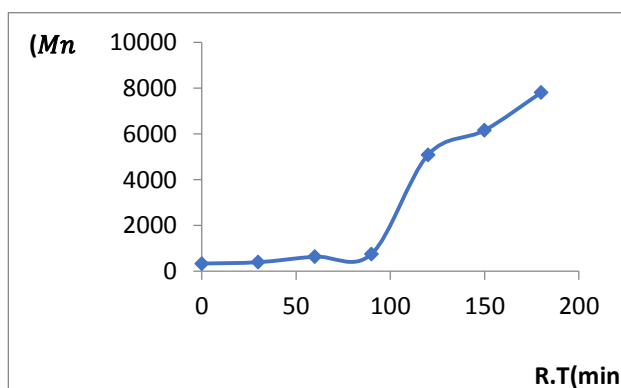
المنحني البياني (1-2-4): العلاقة بين زمن التفاعل وقرينة اليود



المنحني البياني (2-2-4): العلاقة بين زمن التفاعل ودرجة التحول

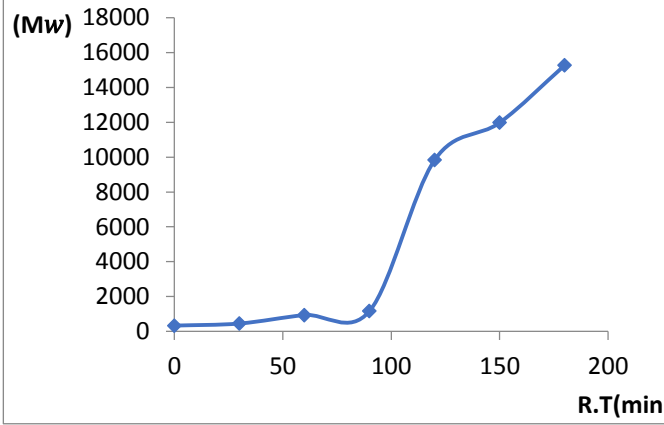


المنحني البياني (3-2-4): العلاقة بين زمن التفاعل ودرجة البلمرة

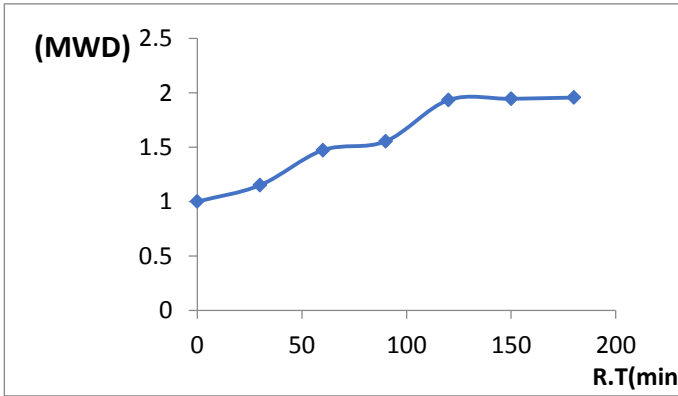


المنحني البياني (4-2-4): العلاقة بين زمن التفاعل ومعدل الوزن الجزيئي العددي

اصطناع وتوصيف بولي[2,2-ثنائي (4-أكريلات فينيل) بروبان]



المنحني البياني(4-2-5): العلاقة بين زمن التفاعل ومعدل الوزن الجزيئي الوزني



المنحني البياني(4-2-6): العلاقة بين زمن التفاعل ودرجة التبعثر

نلاحظ من المنحنيات السابقة: أن قرينة اليود تتناقص بازدياد زمن التفاعل أي ان هناك تناقص في عدد الروابط المزدوجة للمونوميرات، وهذا يؤكد عملية البلمرة. كما تبين المنحنيات ازدياد كل من درجة التحول ودرجة البلمرة ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة التبعثر بازدياد زمن التفاعل، ويعود سبب ثبات معدل الوزن الجزيئي العددي ومعدل الوزن الجزيئي الوزني لارتفاع لزوجة الوسط.

4-3- تعيين اللزوجة النسبية للبولي (AABPA) :

تعين كل من اللزوجة المميزة $[\eta]$ والدالة الصناعية $Kwert - Value$ نظراً لأهميتهما في الحالة السائلة للبوليميرات وخاصة في المجالات التطبيقية كالمساقمة والمتانة وسرعة التدفق .

وذلك باستخدام جهاز UBBELOHDE وعلاقة فيكنشر Fikentscher، تحسب $Kwert - Value$ من علاقة فيكنشر بالاعتماد على قيم تجريبية للزوج النسبية η_{rel} ثم بطريقة كمبيوترية تزايداً وتناقصاً بمقدار 0.5 حتى 100 لقيمة $Kwert - Value$ ، وعينت η_{rel} المقابلة لقيمة $Kwert - Value$ للبوليمير.

إن العلاقة بين $Kwert - Value$ والزوج المميزة تخضع لسلوكية قانون الاستطاعة Power Law ولا تعتمد هذه العلاقة على التركيز ولا على نوع البوليمير.

تعين اللزوجة النسبية (Relative viscosity) η_{rel} باستخدام جهاز UBBELOHDE Viscometer عند درجة حرارة (30 °C) والكلوروفورم كمحل وفق العلاقات [21]:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{solution}}{\eta_{solvent}}$$

حيث أن η اللزوجة المطلقة أو التحريكية (Kinematic viscosity)، وباعتبار أن جهاز قياس اللزوجة المستخدم هو نفسه للمحل والمحلول وأن محلول البوليمير المستخدم ممدد حيث التركيز C (0.005 g/ml)، تصبح العلاقة السابقة [22]:

$$\eta_{rel} = \frac{t_{solution}}{t_{solvent}} = \frac{12.7}{12.5} = 1.016$$

$t_{solution}$: زمن مرور المحلول (s).

$t_{solvent}$: زمن مرور المحل (s).

تعين اللزوجة النوعية (Specific viscosity) η_{SP} وفق العلاقة [23]:

$$\eta_{sp} = \frac{t_{solution} - t_{solvent}}{t_{solvent}} = \frac{12.7 - 12.5}{12.5} = 0.016$$

تعين اللزوجة المميزة $[\eta]$ (Intrinsic viscosity) وفق العلاقة [24]:

$$[\eta] = \frac{0.25(\eta_{rel} - 1) + (1.725 \text{ Log} \eta_{rel})}{C} \\ = \frac{0.25(1.016 - 1) + (1.725 \text{ Log} 1.016)}{0.005} \\ = 3.17705$$

تعين قيمة الدالة الصناعية $Kwert - Value$ وفق علاقة فيكنشر Fikentscher [25]:

$$\begin{aligned} \text{Log}\eta_{\text{rel}} &= \left(\frac{75k^2}{1 + 1.5 \times K \times C} + K \right) C = \text{Log}1.016 \\ &= \left(\frac{75k^2}{1 + 1.5 \times K \times 0.5} + K \right) 0.5 \end{aligned}$$

بالحساب نجد أن $K = 0.0084537$

$$C = 0.5 \text{ (g/100ml)}$$

$$\text{Kwert - Value} = 1000 \times K = 8.4$$

تعيين اللزوجة المطلقة η باستخدام باستخدام جهاز UBBELOHDE Viscometer عند درجة حرارة (30 °C) من قانون بوازيبه بعد اصطلاحه بعد الأخذ بعين الاعتبار أن جهاز قياس اللزوجة المستخدم هو نفسه للمحل والمحلول وأن محلول البوليمير المستخدم ممدد وفق العلاقة [26]:

$$\begin{aligned} \frac{t_{\text{solution}}}{\eta_{\text{solution}}} &= \frac{t_{\text{solvent}}}{\eta_{\text{solvent}}} \\ \frac{12.7}{\eta_{\text{solution}}} &= \frac{16.2}{1} \end{aligned}$$

$$\eta_{\text{solution}} = 0.783 \text{ cp}$$

و يوضح الجدول (3) قيم كل من η_{rel} ، Kwert-Value ، $[\eta]$ ، η_{sp} للعينة

المحضرة من البوليمر (AABPA):

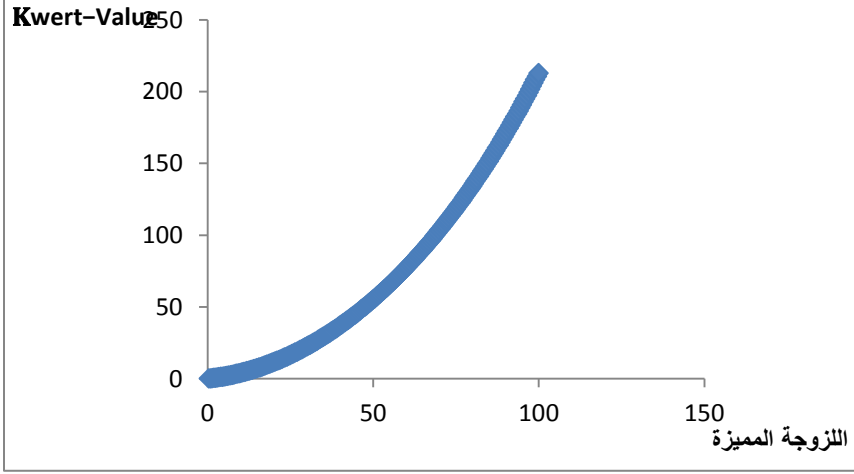
الجدول

محل	محل	K	Kwert-Value	η_{rel}	$[\eta]$ (100ml/g)	η_{sp}	
t1	t1	12.6	0.5	0.0005	1.000597403	0.119353327	0.000597
t2	t2	12.8	1	0.001	1.001238341	0.247344849	0.001238
t3	t3	12.7	1.5	0.0015	1.001922847	0.383969035	0.001923
			2	0.002	1.002650963	0.529220649	0.002651
T	T0	12.5	2.5	0.0025	1.003422734	0.683094747	0.003423
			3	0.003	1.004238211	0.845586675	0.004238
C		0.005	3.5	0.0035	1.005097453	1.016692075	0.005097
η_{rel}	1.016		4	0.004	1.00600052	1.196406878	0.006001
η_{sp}	0.016		4.5	0.0045	1.006947483	1.384727309	0.006947
			5	0.005	1.007938415	1.581649887	0.007938
			5.5	0.0055	1.008973395	1.787171421	0.008973
			6	0.006	1.01005251	2.001289015	0.010053
			6.5	0.0065	1.01117585	2.224000067	0.011176
C	0.5		7	0.007	1.012343511	2.455302269	0.012344
			7.5	0.0075	1.013555597	2.695193606	0.013556
			8	0.008	1.014812215	2.94367236	0.014812
			8.5	0.0085	1.016113478	3.200737108	0.016113
			9	0.009	1.017459508	3.466386724	0.01746
			9.5	0.0095	1.018850427	3.740620377	0.01885
			10	0.01	1.020286369	4.023437538	0.020286
			10.5	0.0105	1.021767468	4.314837972	0.021767
			11	0.011	1.023293869	4.614821748	0.023294
			11.5	0.0115	1.024865718	4.923389233	0.024866
			12	0.012	1.026483171	5.240541096	0.026483
			12.5	0.0125	1.028146387	5.566278311	0.028146
			13	0.013	1.029855532	5.900602153	0.029856
			13.5	0.0135	1.031610777	6.243514205	0.031611
			14	0.014	1.033412301	6.595016354	0.033412
			14.5	0.0145	1.035260288	6.955110797	0.03526
			15	0.015	1.037154925	7.323800038	0.037155
			15.5	0.0155	1.03909641	7.701086895	0.039096
			16	0.016	1.041084944	8.086974494	0.041085
			16.5	0.0165	1.043120735	8.48146628	0.043121
			17	0.017	1.045203996	8.884566009	0.045204
			17.5	0.0175	1.047334947	9.296277756	0.047335
			18	0.018	1.049513815	9.716605915	0.049514
			18.5	0.0185	1.051740832	10.1455552	0.051741
			19	0.019	1.054016236	10.58313065	0.054016
			19.5	0.0195	1.056340273	11.02933763	0.05634
			20	0.02	1.058713193	11.48418183	0.058713
			20.5	0.0205	1.061135255	11.94766926	0.061135

وبالمقارنة بين النتائج التجريبية والنتائج الحاسوبية نستطيع تجاوز الخطأ التجريبي للحصول على نتائج أكثر دقة .

ومن الجدير بالذكر أن إن العلاقة بين $Kwert - Value$ واللزوجة المميزة تخضع لسلوكية قانون الاستطاعة Power Law ولا تعتمد هذه العلاقة على التركيز ولا على نوع البوليمر [27].

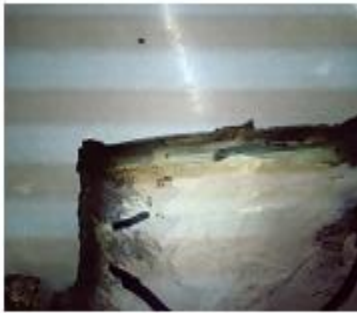
ويوضح المنحني البياني (3-4) التالي العلاقة بين $Kwert - Value$ واللزوجة المميزة :



المنحني البياني (3-4): العلاقة بين Kwert – Value واللزوجة المميزة

4-4- التوصيف الميكانيكي للبوليمير (AABPA) :

تم إجراء تطبيق للبوليمير المصنع كمعجونة طلاء السيارات بتجهيز عجينة الحديد اللاصقة من خلال تحميل البوليمير الناتج على أوكسيد الزنك (نصف قطر الحبيبة 0.1 ميكرون) بنسبة 50% وزناً ومن ثم طلي السطح المعدني الناعم والمصقول بها. يبين الشكل (6) صور سطح الحديد قبل وبعد الطلاء بالمعجونة المحضرة من البوليمير المصنع.



بعد عملية الطلي



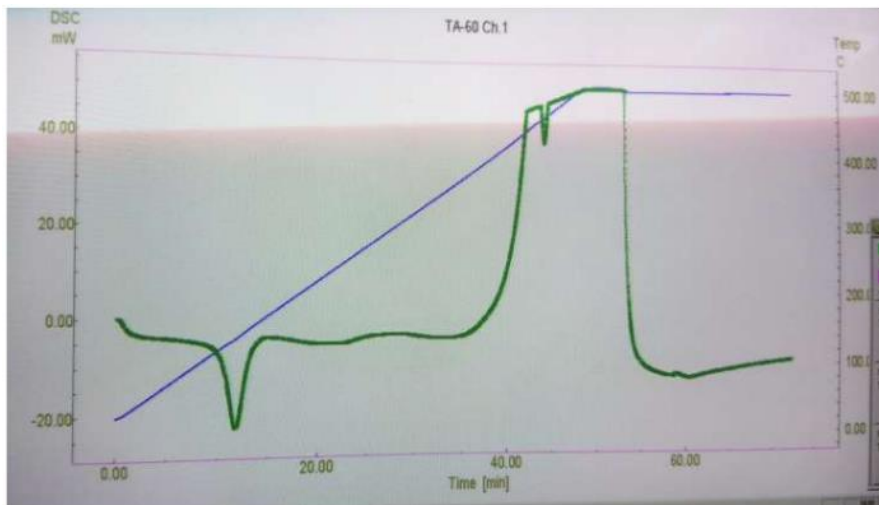
قبل عملية الطلي

الشكل (6): صور سطح الحديد المطلي بالمعجونة المحضرة من البوليمير

يلاحظ من الشكل السابق: أن المعجونة تتميز بقوام ملائم ومتجانس ويمكن استخدامها بالدهان الخاص بالسيارات.

4-5- التوصيف الحراري للبوليمير (AABPA) :

سجل منحنى (DSC) لعينة من البوليمير المحضر، بشروط تضمنت أخذ كتلة من العينة تتراوح ما بين (7-8 mgr) وبسرعة مسح حراري (10°C/min) وضمن مجال حراري [25-500°C] في جو من الهواء، فتم الحصول على المنحني (4-5) التالي:



المنحني (4-5): المسح التفاضلي الحراري للبوليمير AABPA

يبين المنحني السابق أن :

- مرحلة الانتقال الزجاجي تمت وفق مجال تدفق حراري mW [0, -5] ومجال حراري $^{\circ}C$ [25,122] وذلك خلال فترة زمنية [0, 8 min] .
- ومرحلة التبلور حدثت وفق مجال تدفق حراري mW [-5, -21] ومجال حراري $^{\circ}C$ [122, 20] وذلك خلال فترة زمنية [8, 14] min .
- مرحلة الانصهار تمت وفق مجال تدفق حراري mW [-21, 47] ومجال حراري $^{\circ}C$ [20, 500] وذلك خلال فترة زمنية [14, 53] min .
- مرحلة الأكسدة تمت وفق مجال تدفق حراري mW [47, -10] ومجال حراري $^{\circ}C$ [500, 100] وذلك خلال فترة زمنية [53, 57] min .

- مرحلة التفسير تمت وفق مجال تدفق حراري mW [-6 , -10] ومجال حراري $^{\circ}C$ [100 , 104] وذلك خلال فترة زمنية min [57 , 72] .
من خلال ماسبق نستنتج أن البوليمير يتمتع بثنائية حرارية عالية من خلال ملاحظة درجات حرارة بداية التفكك.

5- الاستنتاجات والمقترحات:

- تم اصطناع مونومير ثنائي الفينول A مخبرياً انطلاقاً من الفينول والأسيتون بوجود حفاز حمضي الأمبرلست (15)، تم اصطناع مونومير أكريلات ثنائي فينول انطلاقاً من ثنائي الفينول A وحمض الأكريليك ومن ثم بلمرته والحصول على بوليمير AABPA واثبات بنيتها بالرنين النووي المغناطيسي البروتوني ومطيافية الأشعة تحت الحمراء.
- واقتُرحت آلية مناسبة لشرح اصطناع كل من مونومير أكريلات ثنائي فينول والبوليمير AABPA.
- تم حساب معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة عن طريق تعيين قرينة اليود عند فترات زمنية مختلفة أثناء سير التفاعل، حيث وجد أن قرينة اليود تتناقص بازدياد زمن التفاعل، بينما تزداد كل من درجة التحول ودرجة البلمرة ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة التبعثر.
- تم إجراء تطبيق للبوليمير المصنع كمعجونة لطلاء السيارات، فتبين أنها تتميز بقوام ملائم ومتجانس ويمكن استخدامها بالدهان الخاص بالسيارات.
- سجل منحنى (DSC) لعينة من البوليمير المحضر، وحددت قيم درجات الانتقال الزجاجي والتبلور والانصهار و الأكسدة و التكسير، فتبين أن البوليمير يتمتع بثنائية عالية.
- نقترح التوسع بدراسة الخصائص الميكانيكية للبوليمر الناتج، كطبقات متينة وصلبة مقاومة للاحتكاك الميكانيكي.
- كما نقترح دراسة امكانية تشكيل مواد مركبة مع الأنواع المختلفة من المواد المالئة والألياف لاستخدامها كمواد لاصقة ومالئة ومقاومة للتحلل المائي والمواد الكيميائية.

- [1]. Jerabek K. , Odnaha J., Setinek K.,(1988), Kinetics of the Synthesis of Bisphenol A, Applied Catalysis, V. 37 ,P. 129-138.
- [2]. Zhe W., Huiyu L., Sijin L.,(2016), Low-Dose Bisphenol A Exposure: A Seemingly Instigating Carcinogenic Effect on Breast Cancer, Advanced. Science, DOI: 10.1002/advs.201600248,P.1-14.
- [3]. Bao-He W., Jin-Shi D., Shuang CH., Li-Li W., Jing Z.,(2014), ZnCl₂-modified ion exchange resin as an efficient catalyst for the bisphenol-A production, Chinese Chemical Letters, N.3037, P.1-5.
- [4]. Jing G., Ming-Hui Z., Kyung-Tae Sh., Ying-Jie N., Yong- Dae A., Nam-Hyung K., Xiang-Shun C.,(2017), The possible molecular mechanisms of bisphenol A action on porcine early, scientific reports, N. 8632, P.23-52.
- [5]. Mariya B.,Galena A., Albert K.,(2019), BIODEGRADATION OF BISPENOL A DURING SUBMERGED CULTIVATION OF TRAMETES VERSICOLOR, Journal of microbiology, V.9,N.2, P.204-207.
- [6]. Goyala M., . Nagahataa R., Sugiyama J., Asai M., Ueda M., Takeuchi K.,(2000), Pd catalyzed polycarbonate synthesis from bisphenol A and CO: control of polymer chain—end structure, Polymer Communication,V. 41, P. 2289–2293.
- [7]. Sabrina C., Concetto P., Giorgio M.,(2002), Mechanisms of Thermal Oxidation of Poly(bisphenol A carbonate), Macromolecules , V. 35, P. 4297-4305.
- [8]. Braun D., Ziser T.,(1994), Synthesis of poly[(2,4-dichloro-6-ethoxy-s-triazine)-alt-(bisphenol A)], Die Angewandte Makromolekulare Chemie, V. 219., N.3774., P.27-42.
- [9]. Siebourg W., Schmid H., Rateike F.M., Anders S., Grigo U., . Ldwer H., (1990), Sci, V.30, P.1133.
- [10]. Wimberger-Friedl, R.,(1990), Polym. Eng. Sci., V.30, P.813.
- [11]. Emmelius M., Pawlowski G., Vollmann H.W., (1989), Angew. Chem., V.101, P. 1475 .
- [12]. Jones R.S., Kuder J. E., (1988), Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), V.29, N.2, P. 195.

- [13]. Werumeus Buning G.H., Gijssen, R. M. R., (1988), *Polymer Prepr. (Am. Chem. Soc, Div. Polym.Chem.)*, V. 29, N. 2, P. 211 .
- [14]. Peter R., Thomas H., Helmut K., Hartwig H., (1993), Synthesis of poly(bispheno1-A carbonate)-graft-polystyrene via the macromonomer technique, *Makromol. Chem*,V.194, P. 1627-1638.
- [15]. Berlin A.A. ; Kefeli . T. Ya. , Korolev G.V. , Poly ether acrylate ,Publisher "Nauk" ,1967.
- [16]. Salim , T, Still, M, Nyholm , p, Narhi, K and Paatero, Salim , T, Still, M, Nyholm , p, Narhi, K and Paatero, E, 1994- Kinetics of melt polymerization of maleic and phthalic acids with propylene glycol . *Chem . Eng. Sci* , 49,5053- 5070.
- [17]. Whorlow, R. W, (1979) *Rheological Technic* , John Wiley and Sons.
- [18]. Malroptseva , A,(1972) *Laboratory practice in chemistry and Technology of macromolecular compound*, Khemya , Mosco.
- [19]. Parker, E, 1966- *Unsaturated Polyester . Eng. Chem. J*, 58: 53- 58, Ind.
- [20]. Gnanou Y, Fontanille M. *Organic and physical chemistry of polymers*. John Wiley & Sons; 2008 Mar 3.
- [21]. Ebewele RO. (2000). *Polymer science and technology*. CRC Press LLC Publication, Florida.
- [22]. Crawford RJ. (1998). *Plastic engineering*, Third Edition. Elsevier, London.
- [23]. Teraoka I. (2002). *Polymer solution*. Wiley inter science, New York.
- [24]. Bower, D. (2002). *An introduction to polymer physics*, Cambridge press, Cambridge.
- [25]. Miles DC, Bristion JH. (1968). *Polymers technology*. George Newnes Ltd.London.
- [26]. Gooch, Jan W. (2010). *Encyclopedia (2nd)*. Berlin dictionary of polymers Springer. ISBN 978-1-4419-6246-1.
- [27]. Al-Ahmad, T., Al-Deri, F.,(2012), Intrinsic viscosity $[\eta]$, Kwert-Value and viscosity average molecular relationship

