

اصطناع بولي اتيلين – بيريدين -٤,٣- ثنائي كربوكسيل انطلاقاً من ٤,٣ - حمض البيريدين ثنائي الكربوكسيل والإيتلين غليكول ودراسة بعض خصائصه

الملخص

تم اصطناع البولي استر انطلاقاً من ٤,٣ - حمض البيريدين ثنائي الكربوكسيل و الإيتلين غليكول، وذلك عند درجة الحرارة 120°C باستخدام حفازات مختلفة (حمض الكبريت-أكسيد المغنيزيوم)، حيث تم تتبع سير التفاعل من خلال تتبع الرقم الحمضي خلال أزمنة متتالية ، ومن خلالها حسب معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني كما حُدِدت درجة البلمرة، حيث تم الحصول على أعلى وزن جزيئي بوجود أكسيد المغنيزيوم. تم توصيف البوليمير الناتج باستخدام مطيافية ما تحت الأحمر، ودُرست بعض الخصائص الفيزيائية للبوليمير المحضر مثل درجة الحموضة والناقلية حيث تمتع البوليمير الناتج بوجود أكسيد المغنيزيوم بناقلية منخفضة، كما أُجري المسح الحراري التفاضلي فكان البوليمير الناتج من حمض الكبريت غير متبلور في حين البوليمير الناتج من أكسيد المغنيزيوم يملك مناطق متبلورة وأخرى غير متبلورة.

الكلمات المفتاحية: ٤,٣ - حمض البيريدين ثنائي الكربوكسيل ، إيتيلين غليكول، أكسيد المغنيزيوم، الوزن الجزيئي، المسح الحراري التفاضلي.

Synthesis of polyester from 3,4-pyridine dicarboxylic acid and ethylene glycol and studying some of its properties

Abstract

Polyester was synthesized from pyridine 3,4- dicarboxylic acid and ethylene glycol at 120°C temperature using various catalysts (sulfuric acid –magnesium oxide). The reaction was monitored by the acid value through different times. Then Degree of Polymerization, Number Average Molecular Weight and Weight Average Molecular Weight have been calculated. The highest molecular weight was obtained with magnesium oxide. The polymer was characterized using infrared spectrometry, some physical properties of the polymer such as pH and Electrical conductivity were studied. The polymer which prepared with magnesium oxide had low conductivity, also differential scanning calorimetry was carried out, polymer was prepared by sulfuric acid was amorphous, while polymer which prepared by magnesium oxide had crystallized and amorphous areas.

Key Words: 3,4-pyridine dicarboxylic acid, ethylene glycol, magnesium oxide, Molecular Weight, differential thermal scanning.

١. المقدمة (Introduction) :

مع زيادة الاهتمام بالبيئة أصبح من الضروري إيجاد طريقة لإنتاج بوليمرات مستدامة صديقة للبيئة ذات خواص مطلوبة للكثير من التطبيقات ومن أهمها البوليمرات القابلة للتحلل الحيوي مثل البولي استرات [١]، والتي طورت لتصبح واحدة من أكثر أنظمة البوليمرات الحرارية المستخدمة في صناعة البلاستيك المقوى والألياف بسبب خصائصها الميكانيكية الجيدة [٢]، و تكلفتها المنخفضة [٣]، ومقاومتها الجيدة للتآكل [٤] ، كما أنها تتمتع بمتانة عالية وتشوه منخفض [٥]. حُضرت العديد من البولي أسترات بالأسطرة التبادلية بين مركبات ثنائية الإستر مع الديولات من خلال الصهر عند درجات حرارة مرتفعة فوق 200°C [٦]، لذا حاول العديد من الباحثين تحضير البولي إسترات ضمن شروط معتدلة من خلال استخدام مونوميرات ثنائية الحموض الكربوكسيلية حيث تم تنشيطها إلى ثنائي كلوريد الحمض ومفاعلتها مع الديولات ولكنها لم تعطي نتائج مرضية بسبب النكليوفيلية الضعيفة للهيدروكسيل [٧]، كما استخدمت الأسطرة المباشرة لتحضير البولي أستر من خلال تكاثف المركبات ثنائية الحموض الكربوكسيلية مع الديولات ضمن شروط معتدلة بوجود حفازات مختلفة ، حيث تم الحصول على أعلى وزن جزيئي للبولي أستر من خلال أسطرة البيس فينول مع مزيج من حمض ايزوفتاليك وحمض تيري فتاليك أسيد عند درجة حرارة 80°C بوجود كلوريد الثيونيل [٨]، كما تم اصطناع بولي استرات اليفاتية و عطرية باستخدام ٦،٢-حمض البيريدين ثنائي الكربوكسيل مع بولي إيثيلين غليكول ٤٠٠ بوجود كلوريد البيكريل و البيريدين تحت ظروف معتدلة (درجة حرارة و ضغط جوي) [٩] لكن أبدت البولي أسترات العطرية الناتجة من تكاثف ببس فينول ٥،٢ - ثنائي كربوكسيل أساسها ٢،٦ حمض البيريدين ثنائي الكربوكسيل مع خمس ديولات مختلفة و تم تعقيد الناتج مع النحاس و الفضة و الاستفادة منه كمادة مقاومة للأغشية الحيوية [١٠]، كما استخدم 2-5 حمض فوران ثنائي الكربوكسيل مع الايتيلين غليكول بوجود ايزوبروبوكسيد التيتانيوم $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ حيث تم الحصول على بوليميرات متجانسة بوزن جزيئي عالي وثباتية حرارية مرتفعة [١١] .

2. هدف البحث وأهميته (Research Aim and Importance):

يهدف هذا البحث إلى اصطناع بولي أستر من خلال تكثيف ٤،٣ - حمض البيريدين ثنائي الكربوكسيل والإيتلين غليكول بوجود حفازات مختلفة (حمض الكبريت-أوكسيد المغزيوم) ومحلات مختلفة من أجل إيجاد الشروط المناسبة للتفاعل والحصول على بوليمير ذو وزن جزيئي عالٍ وثباتية حرارية عالية.

٣. القسم التجريبي :

1-3. الأجهزة والأدوات المستخدمة :

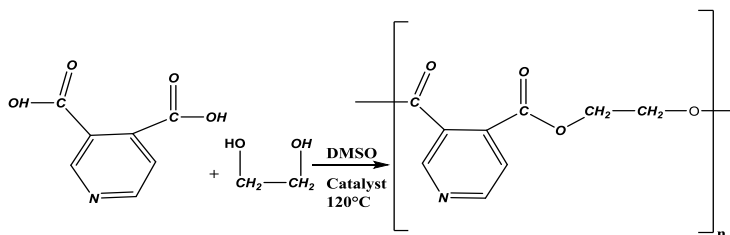
- ١- ميزان تحليلي حساس بدقة تصل إلى (0.0001gr).
- ٢- ميزان حرارة لمراقبة درجة حرارة التفاعل.
- ٣- سخّانة مزودة بمحرك مغناطيسي.
- ٤- فرن تجفيف كهربائي.
- ٥- مضخة مائية موصولة بمكثف عكوس.
- ٦- اسطوانة ازوت موصولة بانبوب مباشرة إلى الحوالة
- ٧- جهاز طيف الأشعة ما تحت الأحمر نموذج (IR Affinity-1S) من شركة (SHIMADZU) اليابانية.
- ٨- جهاز قياس pH من شركة Sartorius.
- ٩- جهاز قياس الناقلية الكهربائية نموذج (cond 7110) من شركة InoLab.
- ١٠- جهاز المسح الحراري التفاضلي -مخبر الهندسة البيئية -كلية الهندسة المدنية جامعة البعث.
- ١١- ورق ترشيح من شركة (Macherey-Nagel / Germany) ذو مسامات (110 mm) ، (Syringe Filter) بمسام تساوي (0.45 µm).
- ١٢- زجاجيات مختلفة (قمع فصل- حوالة ثلاثية المأخذ سعة 250mL - أرلينة- سحاحة- بيشر)

- ٤،٣ - حمض البيريدين ثنائي الكربوكسيل من شركة Merck نقاوة ٩٩% .
- الإيثيلين غليكول Carlo Erba نقاوة ٩٩%.
- دي ميتيل سلفوكسيد من شركة LOBA نقاوة ٩٩%
- دي إيثيل الإيتر من شركة LOBA نقاوة ٩٩%
- محلول حمض الكبريت المحضر مخبريا بتركيز N ٠,١ من العبوة الاساسية شركة ألفا نقاوة ٩٨%
- أوكسيد المغنيزيوم MgO من إنتاج شركة Merck.

4. القسم العملي :

1-4. اصطناع بولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلت:

يوضع في حوزة ثلاثية الفتحات موصولة بمبرد عكوس و بمضخة أزوت و منظم حراري (٠.1mol) من الحمض و يضاف المذيب تدريجياً مع رفع درجة الحرارة حتى الوصول إلى الدرجة 120°C والانحلال التام للحمض، ثم يتم إضافة الحفاز بتركيز 10% وزناً من الحمض، ثم يضاف (٠.1mol) من الإيثيلين غليكول بشكل تدريجي و يتم سحب الماء بدفعه مع فقاعات الازوت وتجميعه في المكان المخصص وذلك لضمان سير التفاعل في الاتجاه المباشر نحو (تشكل البولي استر) ، تُسحب عينات من مزيج التفاعل خلال أزمنة متتالية وذلك لتحديد الرقم الحمضي، بعد انتهاء التفاعل يتم التخلص من المذيب بالتبخير و الحصول على البوليمير على شكل بودرة لونها اصفر تتم تنقيتها بغسلها باستخدام دي إيثيل ايتير للتخلص من فائض الإيثيلين غليكول و تم التفاعل وفق المعادلة الآتية:



2-4. حساب الرقم الحمضي:

تمّ حساب قيمة الرّقم الحمضي (A_v) من خلال معايرة القطفات بمحلول من KOH بتركيز (N 0.1) وسُجِّل حجم KOH اللازم لظهور اللون الوردي في العينة وطبق القانون الآتي: [١٢]

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

حيث أن:

A_v : العدد الحمضي مقدراً mg KOH/g polymer

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

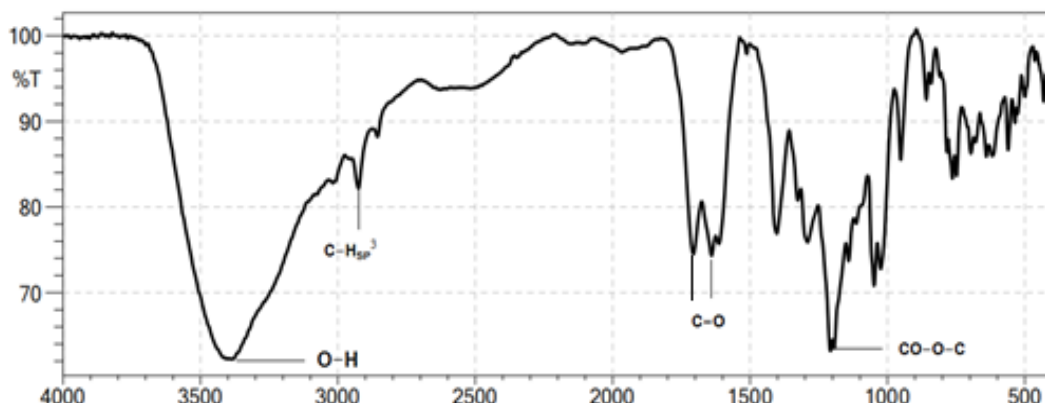
V_1 : حجم محلول KOH اللازم لمعايرة الشاهد مقدراً بـ (ml)

W : وزن العينة المأخوذة مقدراً بـ (gr)

٥. النتائج والمناقشة:

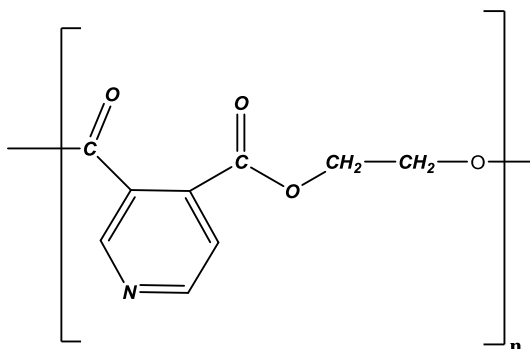
أولاً: توصيف البولي استر بمطيافية الأشعة تحت الحمراء:

يوضح الشكل (1) طيف ما تحت المركب للبولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلت المحضر. ويبين الجدول 1 أهم قيم عصابات الامتصاص للبوليمير المتشكل.



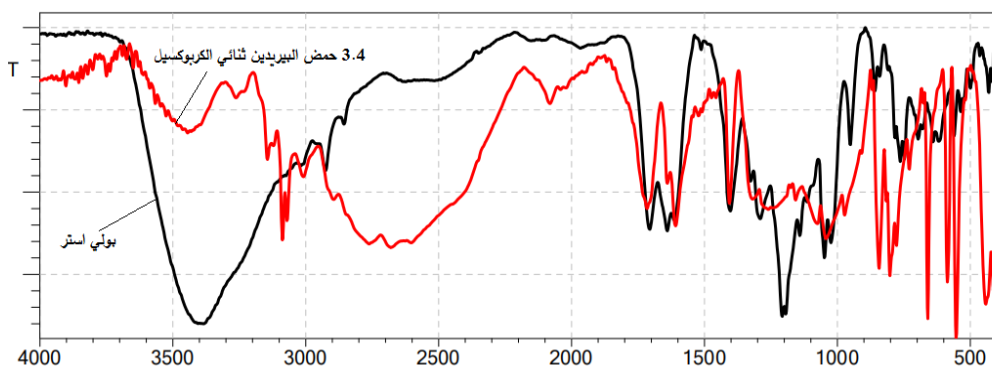
الشكل ١: طيف الأشعة تحت الحمراء بولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلت

جدول ١: أهم قيم الامتصاصات في مطيافية ماتحت الأحمر بولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلت



المجموعة الوظيفية	O-H Stretch	C-H SP ³	C=O Stretch	CO-O-C Stretch
الامتصاصات الموافق Cm^{-1}	٣٤٠٦	٢٨٩٥	١٧٠٥ ١٦٣٩	١٢٠٧

يبين الشكل 2 طيف ماتحت الأحمر بولي اتيلين - بيريدين - ٤,٣- ثنائي كربوكسيل مع حمض ٣,٤ بيريدين ثنائي الكربوكسيل نلاحظ انزياح عصابة الإمتصاص العائدة لمجموعة الكربونيل في بولي استر نحو الأعداد الموجية الأقل 1705cm^{-1} مقارنةً مع الحمض 1730cm^{-1} وظهور عصابة الإمتصاص عند 1250cm^{-1} عائدة لمجموعة الاستر (-CO-O-C-) العريضة من الأعلى الموجودة في البولي استر.



الشكل ٢: طيف تحت الأحمر لكل من 3.4 حمض البيريدين ثنائي الكربوكسيل و بولي اتيلين - بيريدين - ٤,٣- ثنائي كربوكسيل

ثانياً: تعيين الوزن الجزيئي العددي والوزني بولي اتيلين - بيريدين - ٤,٣- ثنائي كربوكسيل:

بدايةً حُسبت قيم درجة التحول انطلاقاً من قيم العدد الحمضي خلال أزمنة متتالية حتى ملاحظة ثبات قيمة العدد الحمضي وفق العلاقة [١٣]:

$$P = \frac{A_{v0} - A_v}{A_{v0}} \times 100$$

حيث أن:

A_{v0} العدد الحمضي قبل إجراء التفاعل عند اللحظة t_0

A_v : العدد الحمضي عند اللحظة t

ومنه تم حساب معدل الوزن الجزيئي العددي وفق العلاقة:

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

حيث أن:

P: درجة التحول.

M₀: الوزن الجزيئي للمونومر.

وحُسب معدل الوزن الجزيئي الوزني وفق العلاقة [13]:

$$M_w = x_w \times M_0 = \frac{(1+p)}{(1-p)} \times M_0$$

وحُسبت درجة البلمرة من العلاقة:

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

وُجمعت النتائج في الجدول 2 للبولي إستر المتشكل بوجود أكسيد المغنيزيوم، والجدول 3 النتائج للبولي إستر المتشكل بوجود حمض الكبريت.

جدول ٢: قيم العدد الحمضي و درجة التحول و معدل الوزن الجزيئي العددي و الوزني و درجة البلمرة مع الزمن للبوليمر المحضر باستخدام حفاز أكسيد المغنيزيوم

<i>T (h)</i>	<i>A_v</i>	<i>M_n</i>	<i>M_w</i>	<i>p</i>	<i>n</i>
0	560	229.16	229.16	.	1
٢	٤٠٠	٣٢٠,٨٢	٤١٢,٤٨	٠,٢٨٥٧١	١,٣٩٩
٣	٣٤١,٤٦	٣٧٥,٨٢	٥٢٢,٤٩	٠,٣٩٠٢٥	١,٦٤٠٠
4	276	464.95	700.75	0.50714	2.028
4:30	243.47	527.08	825.00	0.56523	2.300
5	211.24	607.49	985.83	0.62278	2.650
5:30	178.62	718.43	1207.71	0.68103	3.1350
6	143.71	892.97	1556.79	0.743375	3.896

اصطناع بولي اتيلين - بيريدين - ٤,٣- ثنائي كربوكسيلت انطلاقاً من ٤,٣ - حمض البيريدين ثنائي الكربوكسيل والإيثيلين غليكول ودراسة بعض خصائصه

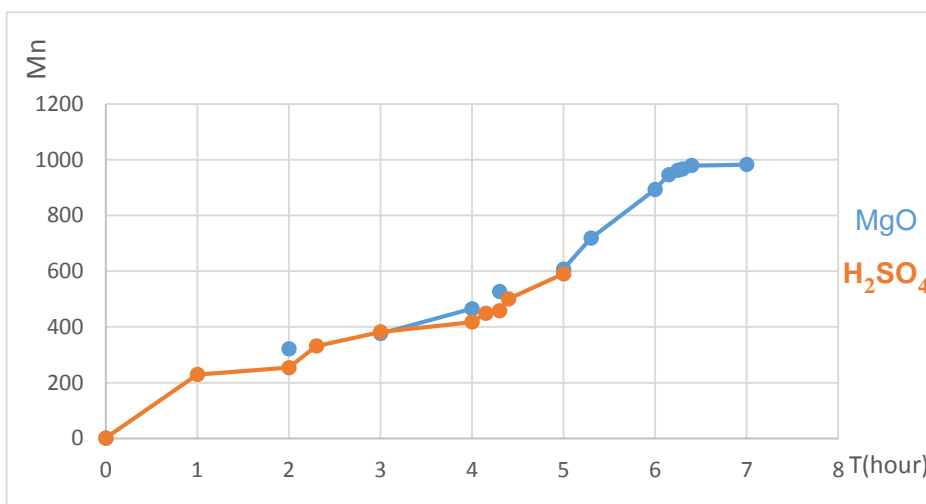
6:15	135.59	946.43	1663.70	0.75787	4.129
6:25	133.33	962.49	1695.82	0.761910	4.200
6:30	١٣٢,٧٨	٩٦٦,٤٧	١٧٠٣,٧٨	0.76289	٤,٢١٧
٦:٤٠	١٣١,٠٨	978.89	١٧٢٨,٦٣	0.7659	4.2710
٧	130.66	982.61	1736.06	0.766785	4.2859

جدول ٣ : قيم درجة التحول و معدل الوزن الجزيئي العددي و الوزني و درجة البلمرة مع الزمن للبوليمر المحضر باستخدام حفاز حمض الكبريت

$T(h)$	A_v	M_n	M_w	p	n
0	625	229.16	229.16	0	1
١	٥٦٣,٩٠	٢٥٣,٩٩	٢٨٧,٨٢	٠,٠٩٧٧٦	١,١٠٨
2	432	331.53	433.91	0.3088	1.446
2:30	375.11	381.80	534.45	0.3998	1.666
3	343.22	417.26	605.36	0.4508	1.820
3:30	319.56	448.19	667.22	0.4887	1.955
4	313.15	457.36	685.57	0.49896	1.995
4:15	286.22	500.4	771.53	0.5420	2.1836
4:30	242.66	590.16	951.16	0.6117	2.5753
4:40	241.97	591.83	954.51	0.6128	2.582
٥	٢٤١,٥٥	592.91	٩٥٦,٦٦	٠,٦١٣٥	2.587

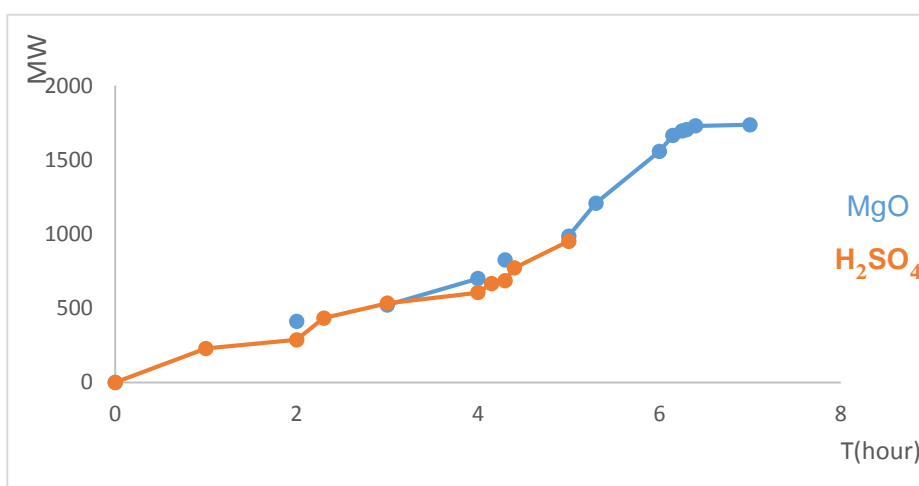
وبمقارنة النتائج في الجدولين 2 و3 نجد أنه حصلنا على أعلى نسبة تحول وصلت إلى 76% بعد 7 سبع ساعات بوجود أوكسيد المغنيزيوم مع درجة بلمرة ووزن جزيئي عددي ووزني أعلى، في حين أظهرت النتائج أن استخدام حمض الكبريت وصل التفاعل إلى حالة التوازن بعد خمس ساعات مع نسبة تحول 61% ودرجة بلمرة ووزن جزيئي وزني وعددي أقل منه في حال استخدام أوكسيد المغنيزيوم وهذا يُعزى إلى الآلية التي يعمل بها أوكسيد المغنيزيوم كحفاز ودوره في تقطيب الرابطة.

رُسمت العلاقة بين كل من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة مع الزمن فوجد أن القيم متقاربة بالنسبة للحفازين المستخدمين خلال خمس ساعات، فعند استخدام حمض الكبريت كحفاز لوحظ ثبات قيم التحول بعد أربع ساعات، إلا أن أوكسيد المغنيزيوم أبدى كفاءة عالية في الحصول على درجة بلمرة ومعدل وزن جزيئي أعلى خلال زمن أكبر ولوحظ ثبات القيم بعد ست ساعات تقريباً وهذا ما توضحه الأشكال 3,4,5.

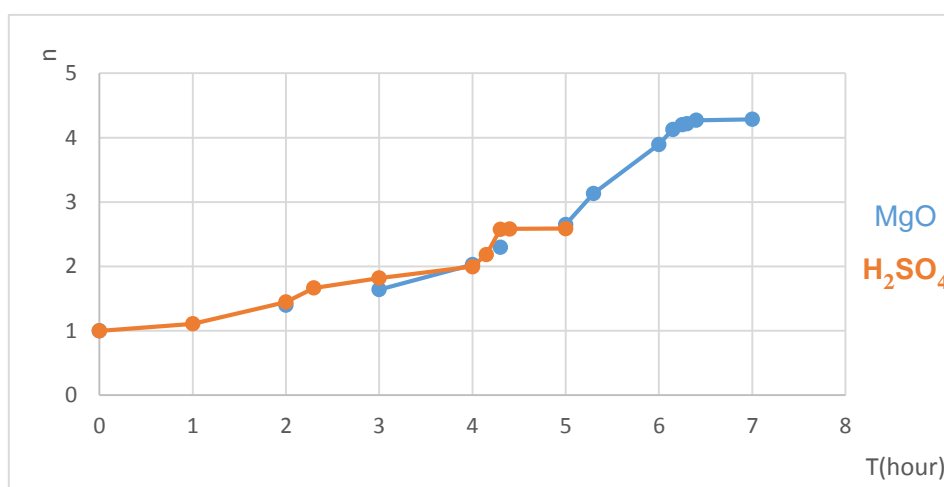


الشكل ٣: تحولات قيم معدل الوزن الجزيئي العددي مع الزمن بولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلت

اصطناع بولي اتيلين - بيريدين - ٤,٣- ثنائي كربوكسيل انطلاقاً من ٤,٣- حمض البيريدين ثنائي الكربوكسيل والإيثيلين غليكول ودراسة بعض خصائصه



الشكل ٥: تحولات قيم معدل الوزن الجزيئي الوزني مع الزمن بولي اتيلين - بيريدين - ٤,٣- ثنائي كربوكسيل



الشكل ٤: تحولات قيم معدل درجة البلمرة مع الزمن بولي اتيلين - بيريدين - ٤,٣- ثنائي كربوكسيل

ثالثاً: قياس بعض الخصائص الفيزيائية لبولي اتيلين - بيريدين - ٤,٣- ثنائي كربوكسيل:

قيست درجة الحموضة والناقلية الكهربائية لبولي إيثيلين ٣,٤ بيريدين كربوكسيلات المحضر بوجود حمض الكبريت والمحضر بوجود أكسيد المغنيزيوم، أظهرت النتائج

أن البولييمير المحضر بوجود حمض الكبريت تمتع بدرجة حموضة مرتفعة وناقلية أعلى ويُعزى ذلك إلى طبيعة الحفاز، حيث يلعب أكسيد المغنيزيوم دور مادة مألئة ضمن البولييمير الأمر الذي يؤدي إلى إعاقة حركة الشوارد وانخفاض قيمة الناقلية وهذا ما يوضحه الجدول 4.

جدول ٤ : قيم درجة الحموضة والناقلية الكهربائية لبولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلت

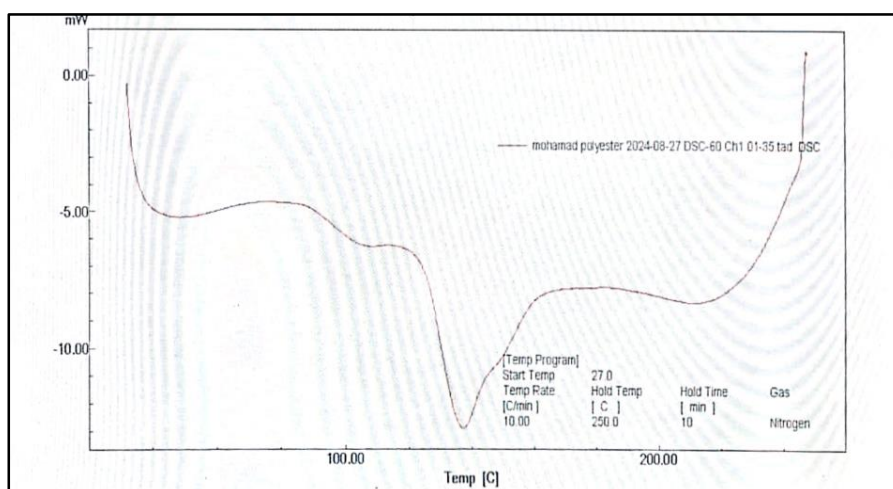
الناقلية الكهربائية ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	درجة الحموضة	البوليمر المحضر باستخدام حفاز:
237	٣,٧	أكسيد المغنيزيوم
١٢٢٠	١,٨	حمض الكبريت

رابعاً : المسح الحراري التفاضلي لبولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلت:

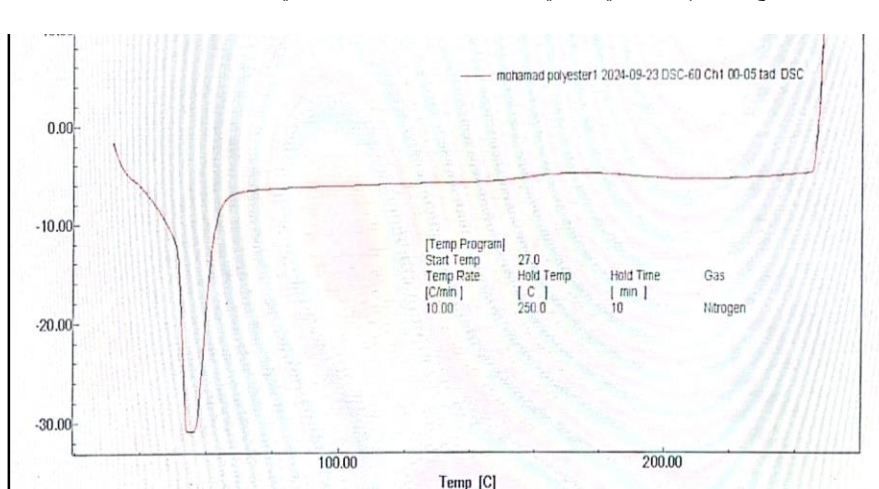
سُجل منحنى المسح الحراري التفاضلي لبولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلت وذلك بتطبيق مجال درجات حرارة $[20-250^{\circ}\text{C}]$ خلال عشر دقائق في جو خامل من الآزوت، وذلك لقياس المحتوى الحراري الممتص أو المنبعث من العينة خلال التحولات الطورية. فمن أجل البولييمير المحضر باستخدام أكسيد المغنيزيوم كحفاز لوحظ قمة ماصة للحرارة عند القيمة 115°C عائدة لحالة الانتقال الزجاجي T_g وهي عائدة لتحول البولييمير من الحالة الصلبة إلى الحالة المرنة، ووجود قمة حادة ماصة للحرارة عند القيمة 145°C تدل على درجة انصهار البولييمير وتحوله من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة. وهذا ما يوضحه الشكل رقم 6. في حين أظهر المسح الحراري التفاضلي لبولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلت

اصطناع بولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلت انطلاقا من ٤،٣ - حمض البيريدين ثنائي الكربوكسيل والإيتلين غليكول ودراسة بعض خصائصه

المحضر باستخدام حمض الكبريت قمة وحيدة ماصة للحرارة عند درجة الحرارة 57°C وهي عائدة لحالة الانتقال الزجاجي وهذا ما يوضحه الشكل رقم 7. وبالمقارنة بين المنحنيين نجد أن البولي إستر المحضر بوجود أكسيد المغنيزيوم يحتوي على مناطق غير متبلورة لظهور قمة الانتقال الزجاجي ومناطق متبلورة وذلك لوجود قمة الانصهار، في حين البولي إستر المحضر بوجود حمض الكبريت هو عبارة عن بوليمير غير متبلور ولا يحوي مناطق متبلورة لعدم وجود قمة لدرجة الانصهار.



الشكل ٦: المسح الحراري التفاضلي لبولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلت المحضر بحفاز أكسيد المغنيزيوم



الشكل ٧: المسح الحراري التفاضلي لبولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلت المحضر بحفاز حمض الكبريت

١. تم اصطناع بولي اتيلين - بيريدين -٤،٣- ثنائي كربوكسيلت باستخدام حفازات متجانسة وغير متجانسة.
٢. البوليمر المحضر باستخدام حفاز أوكسيد المغنيزيوم أعطى وزن جزيئي عددي ووزني ودرجة بلمرة أعلى من البوليمر المحضر باستخدام حفاز حمض الكبريت.
٣. أبدى البوليمير المحضر بوجود أوكسيد المغنيزيوم ناقليية كهربائية أقل من البوليمير المحضر بوجود حمض الكبريت.
٤. توضح منحنيات المسح الحراري التفاضلي أن البوليمر المحضر بحفاز أوكسيد المغنيزيوم يملك مناطق متبلورة وأخرى غير متبلورة في حين البوليمر المحضر بحفاز حمض الكبريت يملك بنية غير متبلورة فقط.

7.المراجع

- 1- Skrifvars M, Dhakal H, Zhang Z, Gentilcore J, Åkesson D. Study on the mechanical properties of unsaturated polyester sandwich biocomposites composed of uniaxial warp-knitted and non-woven viscose fabrics. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2019 Jun 1;121:196-206.
- 2- Janković B. The kinetic analysis of isothermal curing reaction of an unsaturated polyester resin: Estimation of the density distribution function of the apparent activation energy. *Chemical Engineering Journal*. 2010 Aug 1;162(1):331-40.
- 3- PROROKOVA, N. P.; KUMEEVA, T. Yu; VAVILOVA, S. Y. Improving the wettability of polyester fabric with using direct fluorination. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2019, 219: 115-122.
- 4- PARK, Hyung-seok, et al. Synthesis of elastic biodegradable polyesters of ethylene glycol and butylene glycol from sebacic acid. *Acta Biomaterialia*, 2012, 8.8: 2911-2918.
- 5 - Gawdzik B, Matynia T, Osypiuk J. Influence of TDI concentration on the properties of unsaturated polyester resins. *Journal of applied polymer science*. 2001 Feb 14;79(7):1201-6.
- 6 -Kibler CJ, Bell A, Smith JG. Polyesters of 1, 4-cyclohexanedimethanol. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*. 1964 May;2(5):2115-25.
- 7- Ignatova M, Manolova N, Rashkov I, Sepulchre M, Spassky N. Preparation, properties and complex formation ability of poly (ether-ester) s of poly (ethylene glycol) s and 2, 6- pyridinedicarboxylic acid. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1995 Aug;196(8):2695-708.
- 8- Higashi F, Mashimo T, Takahashi I. Preparation of aromatic polyesters by direct polycondensation with thionyl chloride in pyridine.

- Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 1986 Jan;24(1):97-102.
- 9- Doan NT, Montembault V, Soutif JC. Direct Polyesterification of Pyridine-2, 6-Dicarboxylic Acid and Poly (ethylene glycol) using Picryl Chloride as Condensing Agent. e-Polymers. 2006 Dec 1;6(1):052.
- 10 - Saleh S, Sweileh B, Taha SO, Mahmoud R, Taha MO. Preparation of polyester-based metal-cross linked polymeric composites as novel materials resistant to bacterial adhesion and biofilm formation. Molecules. 2011 Jan 21;16(1):933-50.
- 11 -Thiyagarajan S, Meijlink MA, Bourdet A, Vogelzang W, Knoop RJ, Esposito A, Dargent E, Van Es DS, Van Haveren J. Synthesis and thermal properties of bio-based copolyesters from the mixtures of 2, 5- and 2, 4-furandicarboxylic acid with different diols. ACS sustainable chemistry & engineering. 2019 Oct 21;7(22):18505-16.
- 12- J. M. Marchetti and A. F. Errazu, "Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides," Biomass Bioenergy, vol. 32, no. 9, pp. 892–895, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.biombioe.2008.01.001.
- 13-Mohammad H, Almahna N, Falah A. Kinetics of reaction of hydrogenated dimer fatty acid C36 with 2, 7 diamino fluorene and determination of thermodynamic constants. Physical Sciences Research International. 2013 Sep 19;1(3):76-88.

