تحضير وتشخيص ودراسة الخواص الحرارية لأنواع جديده من البولي استرات الاروماتية المعتمدة على مونوميرات ثنائية الهايدروكسيل، مع حامض ٤,٤- ازو ثنائي البنزويك وحامض الماليك وحامض الفثاليك

محمد علي مطر **ختام عبد الامير حميد**

كلية الهندسة/جامعة القادسية *قسم الهندسة الكيمياوية/كلية التربية*

mohammed.ali.@qu.edu.iq Mohammeddw73@gmail.com

الخلاصة

في هذا العمل سلسله جديدة من البولي استرات الاروماتية تم تخليقها باستخدام طريقة البلمرة التكثيفية لمونوميرات أروماتية ثنائية الهايدروكسيل تحتوي (على مجاميع المثيلين والفنيل وحلقة البريدين الغير متجانسة) وهذه المونوميرات هي (BCHPBM, BHPFM,FBHP,CPBHP) مع الحوامض ثنائية الكاربوكسيل مثل (4,4-Azo di benzoic acid، Phthalic acid، Maleic acid) باستخدام dibutyltine dilaurate كعامل محفز حيث كانت النسب المئوية لنواتج البولي استرات تتراوح ما بين (75-88%). وتمت دراسة قابلية الذوبان للبوليمرات المحضرة في مجموعه من المذيبات العضوية المختلفة مثل (pyridine, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , NaOH , H_2SO_4 , HNO_3 , acetone , benzene , DMF , DMSO , THF)، وأيضا تم دراسة الثبات الحراري لهذه البولي استرات من خلال تقنية التحليل الحراري الوزني (TGA) وقد شخصت المونميرات والبوليمرات جميعها باستخدام مطيافية FT-IR, ^{1}H-NMR .

الكلمات المفتاحية:–البولي استرات الاروماتية، حامض الفثالك اللامائي، حامض مالئيك ،حامض ازو داي بنزويك

Preparation Characterization and Study Thermal Properties of New Aromatie Polyester Based on Di Hydroxyl Monomers With 4,4-Azo Di Benzoic Acid Maleic Acid and Phthalic Acid

Abstract

In this work series of new aromatic Polyesters were synthesized by polycondensation of various aromatic monomers di hydroxyl .this monomers containing on pyridine heterocyclic ring ,aliphatic methylene linkage and 4,4-Azo di benzoic acid (BCHPBM, BHPFM,FBHP,CPBHP) with Acids(4,4Azo di benzoic acid, phthalic acid and Maleic acid) using dibutyltine dilaurate as Catalyst .all polyesters(P.E1-P.E4)containing pyridine heterocyclic ring, aliphatic methylene linkage, and Azo group. The yield of Polyesters varies from 75-88%. All of these new aromatic polyester show very good solubility in common organic solvents, such as (pyridine, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , NaOH, H_2SO_4, HNO_3, acetone, benzene, DMF, DMSO, THF) without need for heating. Thermal stability of polyesters was studied using thermo gravimetric analysis (TGA). Monomers and polyesters characterized by spectrosticcopyFT-IRand^{1}HNMR.

Key Words: Aromatic polyester ,Phathalic acid , Maleic acid ,Azo di benzoic acid.

المقدمة

البولي استرات هي واحدة من البوليمرات الصناعية الأكثر تنوعا فهي على نطاق واسع تستخدم تجاريا باسم الألياف، واللدائن، والطلائيات بسبب امتلاكها خصائص ميكانيكيه جيده ومستقرة حراريا وقليلة الكلفة(Sahay and Krishnan 2005, Sanadhya *et al*., 2014, Katoch *et al*., 2010). وايضا يمكن استخدامها في انتاج الملابس التي تستخدم في البيئات الرطبة وذلك بسبب مقاومتها العالية للماء. والبولي استرات هي عبارة عن سلاسل متجانسة ذات جزيئات كبيره تحتوي على المجاميع الكربوكسيلية الاستريه

التي لا تتجزأ من البوليمر. وانها تختلف عن غيرها من البوليمرات التي تحتوي على الاستر (مثل استرات السليلوز والبولي اكريليت) من حيث أن وظيفة الاستر جزء مهم في تركيبة البوليمر. حيث يمكن تكوين البولي استر من البلمرة التكثيفية التي هي تفاعل المونوميرات ثنائية المجموعة الوظيفية مثل الدايولات (مركبات ثنائية الهيدروكسيل) مع الحوامض ثنائية الكاربوكسيل(Hall *et al*.,2011). وتلقي البولي استرات قدرا كبيرا من الاهتمام منذ وقت مبكر من العمل من قبل كاروثرز، الذي بدأ الدراسة على العديد من بلمرة النمو الخطويه (Prabha *et al*., 2012). حيث تضمن عمله مشاركة A-B الهايدروكسيل مع الحامض وبلمرة بعض اللاكتونات والأستره من ثنائي الكحول الخطي A-A مع طرف الحامض ثنائي الكاربوكسيل الاليفاتيB-B حيث كان الناتج بوليمرات منخفضة الوزن الجزيئي (٨،٠٠٠-١٠،٠٠٠ غم/مول) ومواد صلبة بلورية وعرضة للتحول من حالة الانصهار او(الذوبان) الى الخيوط التي يمكن أن تمتد بأقل من نقطة انصهارها مع اقصى زيادة في القوة. عمل كاروثرز ايضا مع السلاسل الاليفاتيه للبولي استر والتي كانت قابلة للذوبان في السوائل العضوية وقليلة الانصهار ومقاومه ضعيفة للتميئ، كما ان هذه البولي استرات لم تستخدم في نسيج الالياف (Edlund and Albertsson, 2003). أدت تلك المفاهيم في وقت لاحق إلى اكتشاف النايلون٦،٦ في عام ١٩٣٥ اما في عام ١٩٤١ فقد قام كل من Winfieldو Dickson's بتطوير البولي (أثيلين تيريفثاليت) (PET) (Zhao *et al*.,2010). ان التراكيب الاروماتية تكون ضرورية في زيادة درجة الانتقال الزجاجي الى اعلى من ٢٥٠ درجه مئوية(Belal,2013). حيث تنصهر البولي استرات عادة وتتدفق تحت تأثير درجة الحرارة التي تكون اعلى من 260 درجة مئوية. ان البولي استرات الاروماتية ذات أهمية كبيرة سواء علميا أو تجاريا وبسبب خصائصها الفيزيائية والميكانيكية الممتازة والاستقرار الحراري أصبحت من بين أهم البوليمرات المتاحة تجاريا مع التطبيق على نطاق واسع، ولاسيما في تغليف المواد الغذائية والمشروبات. ولكن نظرا لمقاومتها القوية للهجوم البكتيري أو الفطري عادة ما تظل دون تغيير في ظل ظروف البيئة (Oswal and Pandya, 2004; Wu, 2012). ومع ذلك فان البولي استرات الاروماتية التي تمتلك درجة حرارة انتقال زجاجيه ودرجة حرارة انصهار عاليتين وصلابة في بعض المذيبات العضوية بحكم هياكلها الصلبة يكون من الصعوبة معالجتها(Honkhambe *et al*., 2010; Cui *et al*., 2012, Azim *et al*., 2006; Brioudea *et al*., 2007) .

- الجزء العملي

المواد الكيميائية:- جميع المواد المستخدمة نقية ومجهزة من الشركات الاتية:-

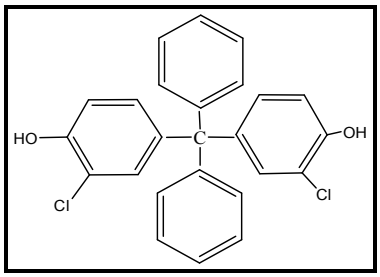
(BDH, Merk, Scharlab,TCL,ALFA ,Aldrich, Thomas Baker)

الأجهزة المستخدمة:- قيست درجات الانصهار باستعمال جهاز من نوع (Melting point/SMP) من شركة (Stuart) وسجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء بواسطة جهاز من شركة (Shimadzu) من نوع (8400). وسجل طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني(HNMR) بجهاز من نوع (400 MHz BrukerBiospin(Germany) وباستعمال ($DMSO-d^6$) كمذيب. التحليل الوزني الحراري (**TGA**) تم إجراؤه باستعمال(Polymer laboratories co. England, Model PL-TG) وبمعدل تسخين ١٠مْ \ دقيقة بغطاء من غاز الاركون و بمعدل حرارة (25-100Cº). وتم تجفيف العينات باستعمال جهاز فرن التجفيف من نوع (K-VO27) من شركة (K & K scientific supplier).

١- تخليق المونيمر(BCHPBM)

Bis(2-Bromo 4-hydroxy phenyl) bis phenyl methan

يخلق المونيمر(BCHPBM) من تفاعل مزيج من البنزوفينون(16mmol) (2.72g) مع ٢-كلورو فينول(42mmol) (4g) وبوجودHCl بتركيز0.35M (10mL) كعامل مساعد والثايوكلايكولك أسيد كمعجل(6mmol) (0.5g) في قعر دورق دائري مجهز بمكثف ومحرك مغناطيسي ومحرار ووضع هذا المزيج في حمام مائي بدرجة حرارة 60C° وصعد لمدة (6hrs) بعد مده محدده من الوقت ينقل المزيج الى ماء بارد لتبريد التفاعل. الناتج يغسل بالماء ويرشح ويجفف تحت الضغط المخلخل في فرن التجفيف (Rahimi and Farhangzadeh, 2001) .النسبة المئوية للناتج هي (87%). لون البلورات الناتجة ذات لون أصفر درجة حرارة انصهارها (54-56C°).

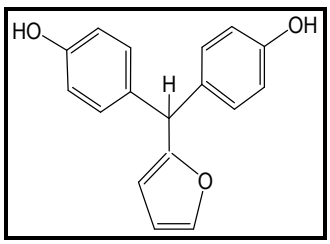


شكل (١) تركيب المونيمر(BCHPBM)

٢- تخليق المونيمر (BHPFM)

2-(Bis(4-hydroxy phenyl)2- furel methane)

من محلول حامض الكبريتيكH2SO4 بتركيز(0.1M) تم أخذ(60mL) منه وأضيف الى مزيج (40mL) من الميثانول و(21mmol) (2g) من الفينول مع (12mmol) (1.5g) من الفورفورال. وضع هذا المزيج في دورق دائري ذو فوهة مجهز بمحرك مغناطيسي ومكثف ومحرار. يوضع هذا المزيج في حمام مائي بدرجة حرارة (120C°) وصعد لمدة (10hrs) مع التحريك المستمر الناتج يبرد ويرشح ويغسل بالماء ثم يجفف تحت الضغط المخلخل(Sarma and Baruah 2004).النسبة المئوية للناتج(85%) البلورات الناتجة ذات لون ماروني .درجة حرارة الانصهار(200-209C°).

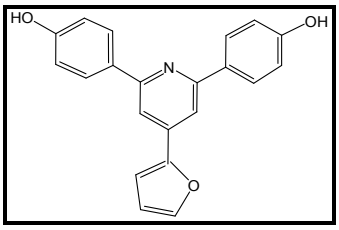


شكل (٢) يوضح تركيب (BHPFM)

٣- تخليق المونيمر (FBHP)

6(2-furel)2,4 bis (4-hydroxy Phenyl)Pyridine

يخلق المونيمر (FBHP) بتفاعل مزيج من٢،٤داي كلورو بنزالديهايد(8mmol) (1.5g) ٤-هايدروكسي اسيتو فينون(3.31g) (27mmol) مع الامونيوم اسيتيت(7.5g) مع حامض الخليك الثلجي (20mL) في قعر دورق دائري ذوفوهه مجهز بمحرك مغناطيسي. يوضع هذا المزيج في حمام زيتي ويصعد بدرجة حرارة 140-142Cº المدة (2hrs) الناتج يبرد ويرشح ويغسل اولا بحامض الخليك ثم بالإيثانول ل (Tamami and Yeganeh 2001, Tamami and Yeganeh 2002). النسبة المئوية للناتج هي (89%) وتكون البلورات الناتجة ذات لون أبيض .درجة حرارة الانصهار هي(158-160Cº).

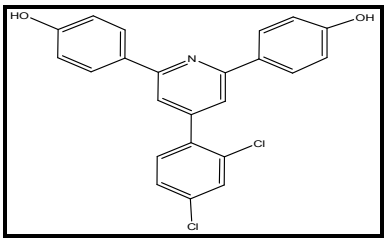


شكل (٣) يوضح تركيب (FBHP)

٤- تخليق المونيمر (CPBHP)

4-(2,4 di chloro phenyl) 2,6-bis (4- hydroxyl phenyl)pyridine

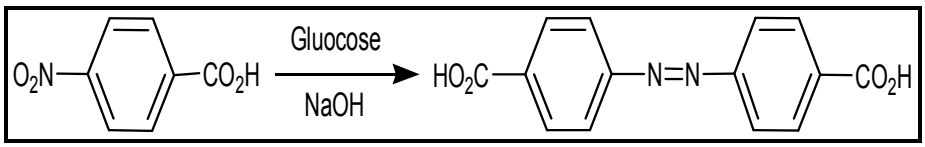
يخلق هذا المونيمر بنفس طريقة تخليق المونيمر اعلاه (FBHP) ولكن باستخدام ٢،٤ داي كلوروبنزالديهايد (1.5g, 8mmol) مع ٤-هايدروكسي اسيتو فينون (1.31g,24mmol). البلورات الناتجة ذات لون ابيض، النسبة المئوية للناتج هي (80%) درجة حرارة انصهارها (187-189Cº) .



شكل (٤) تركيب المونيمر(CPBHP)

تحضير صبغة الازو 4,4- Azo di benzoic acid

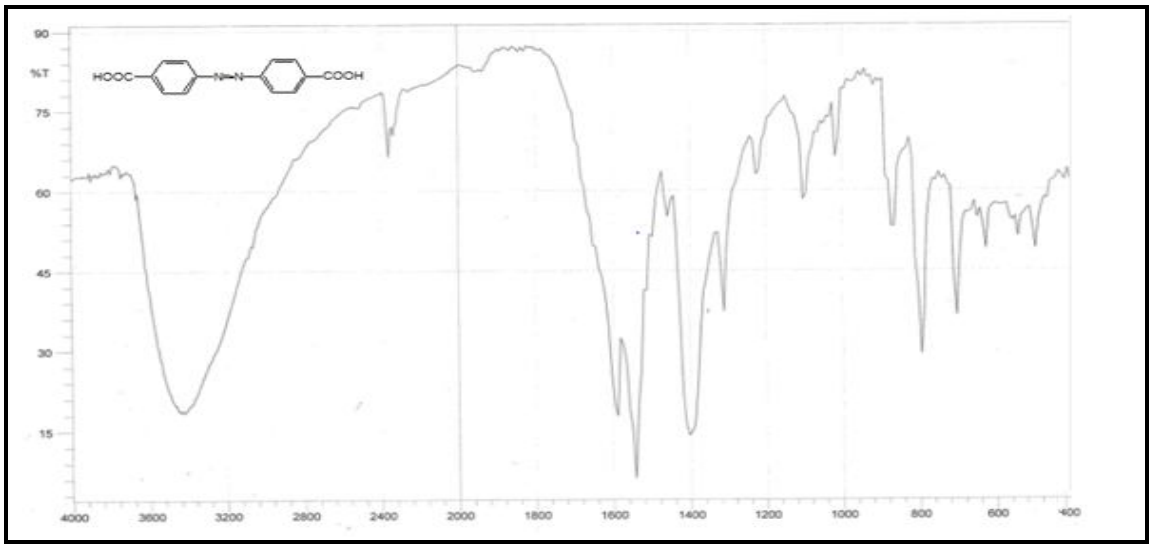
تحضر في دورق دائري سعة(250mL) يوضع (6.5g) من ٤- نايترو بنزويك اسيد و(25g) من هيدروكسيد الصوديوم يذوب المزيج في (150mL) من الماء ويسخن بدرجة حرارة (50Cº) ثم يؤخذ (50 g) من الكلوكوز يذوب في(100mL) ماء ويضاف ببطء الى المزيج ويسخن بدرجة الحرارة (50mL) بعد ذلك يبرد المزيج لمدة (8hrs) بدرجة حرارة الغرفة ومن ثم يكون الناتج بلورات برتقالية اللون (Faghihi and Hagibeygi 2007) .



مخطط(١) يبين تحضير صبغة الازو 4,4 Azo di benzoic acid

مطيافية FTIR للصبغة 4,4Azo di benzoic acid

يعود ظهور حزمة الامتصاص عند التردد ($2839\ cm^{-1}$) الى الأصرة (C-H) الاليفاتية وظهور الحزمة عند التردد ($1589\ cm^{-1}$) تعود إلى الأصرة (C=C) الاروماتية. ويعزى ظهور الحزمة عند التردد($1311cm^{-1}$) الى وجود الأصرة (C-N) اما الحزمة الظاهرة عند التردد($1900cm^{-1}$) فتعود الى مط الأصرة (C=O) الاستريه وظهور الحزمة عند التردد ($1103\ cm^{-1}$) فتعود الى مط الأصرة (C-O) وظهور الحزمة عند التردد($1458cm^{-1}$) تعود الى الأصرة (N=N) وايضا ظهور الحزمة عند التردد ($3425cm^{-1}$) تعود الى الأصرة (OH) (Crews *et al*.,1998) .

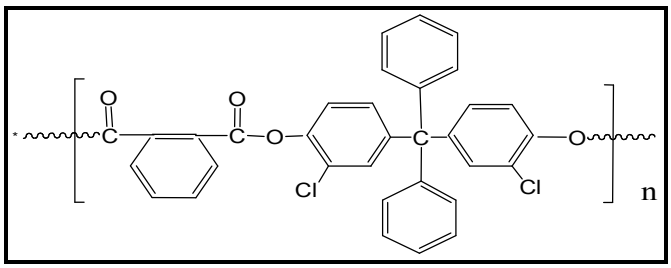


شكل (٥) مطيافية FT-IR للصبغة4,4- Azo di benzoic acid

تخليق البوليمرات

تخليق P.E1

يخلق (P.E1) في دورق دائري ذوفوهه واحده مجهز بمكثف ومحرك مغناطيسي ومحرار تم مزج (1.2g) من حامض الفثاليك (Phthalic acid) مع (1.1g) من مونيمر الداي هيدروكسي(BCHPBM) ووضع هذا المزيج في حمام زيتي ويسخن بدرجة حرارة (120C°) مع التحريك المستمر وبعد اذابة الحامض في الكحول يتم اضافة (1mL) من dibutyltine dilaurate كعامل محفزو(9mL) من الهكسان كعامل مساعدا المزيج ثم يسخن بدرجة حرارة (160C°) لمدة (1hrs) الناتج يجفف تحت الضغط المخلخل (الفاكيوم) بدرجة حرارة (50C°) الناتج هو بولي استرات طويلة السلسلة وتكون بشكل مساحيق ذات لون برتقالي (Guimaraesa *et al*., 2007) .النسبة المئوية للناتج هي (75%).

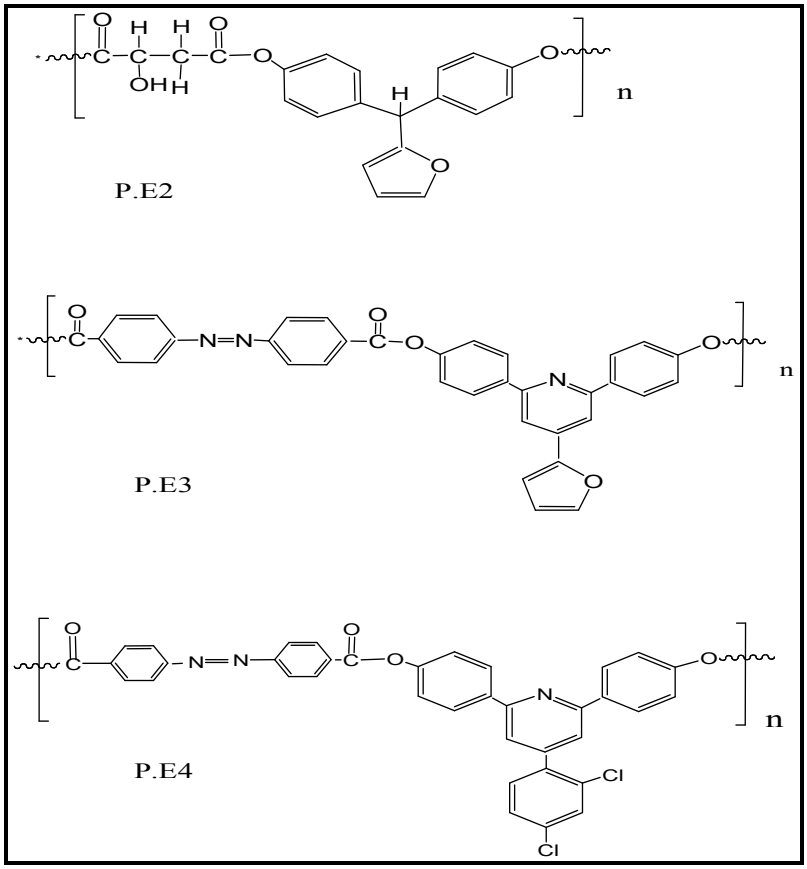


شكل (٦) تركيب (P.E1)

جدول (١) يبين تخليق البولي استرات والنسب المئوية لكل من (P.E2,P.E3,P.E4)

NO	Polymer	Substance		Color	Yield %
		Monomer Di hydroxyl	Di acid		
2	PE2	BHPFM	Maleic acid	Brown	80%
3	PE3	FBHP	4,4 azodibenzoic acid	Black	88%
4	PE4	CPB HP	4,4 azo di benzoic acid	Orange	80%

جدول (١) يبين تخليق البولي استرات والنسب المئوية لكل من (P.E2,P.E3,P.E4)

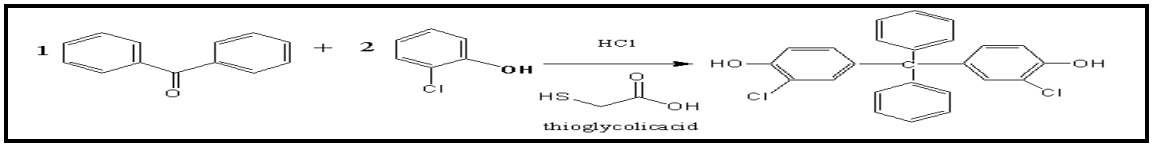


شكل (٧) تركيب (P.E3,P.E4، P.E2)

النتائج والمناقشة

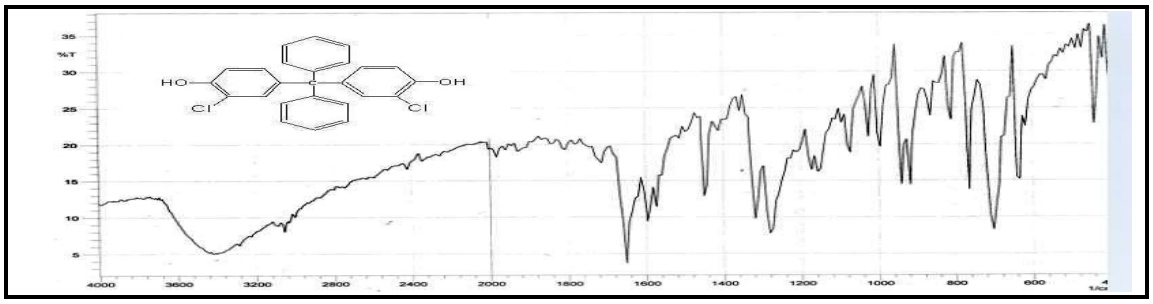
تخليق المركب (BCHPBM)

يخلق المركب(BCHPBM) من تكاثف جزيئة واحدة من البنزوفينون مع جزيئتين من2-كلور وفينول مع الثايوكلايكولك أسيد مع حامض الهيدروكلوريك يصعد التفاعل لمدة (6 ساعات) بدرجة حرارة 60C° .



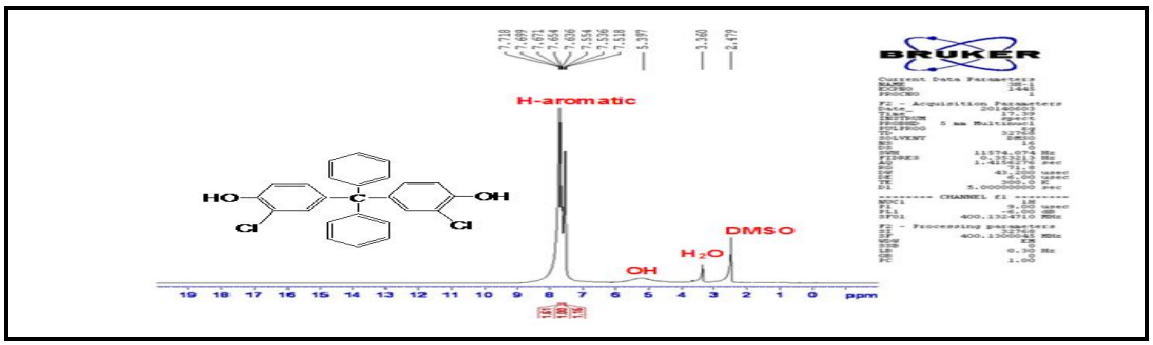
المخطط(٢) يبين تخليق (BCHPBM)

يعود ظهور حزمة الامتصاص عند التردد ($3001cm^{-1}$) الى تردد الأصرة (C-H) الاروماتية في حين تعود الحزمة عند التردد ($2923, 2877cm^{-1}$) الى الاصرة (C-H) الاليفاتية وظهور الحزمة عند التردد ($1650\ cm^{-1}$) تعود إلى الاصرة (C=C) الاروماتية .اما الحزمة الظاهرة عند التردد ($1172cm^{-1}$) فتعود الى مط الأصرة (C-O) وظهور الحزمة عند التردد($3402,3286cm^{-1}$) تعود الى الاصرة (OH) وظهور الحزمة عند التردد ($763\ cm^{-1}$) فيعود الى الاصرة (C-Cl)(Crews *et al*.,1998).



شكل(٨) مطيافية FT-IR للمونومير (BCHPBM)

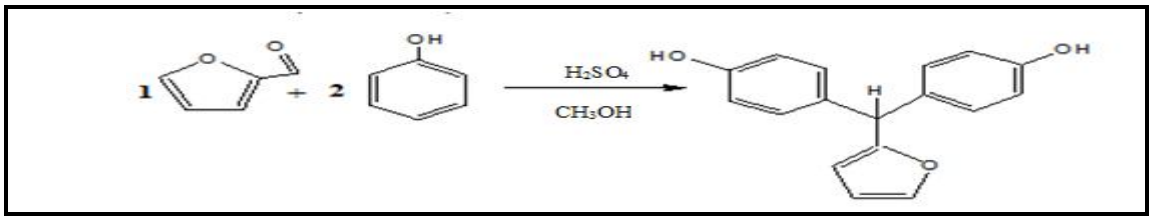
أظهر طيف الـ(^{1}H-NMR) للمونيمر(BCHPB) بظهور إشارة عند الإزاحة ppm - δ =7.518 7.718 تعود إلى(H-aromatic) وإشارة عند نطاق الإزاحاتδ=5.397 ppm تعود إلى مجموعة(OH) ووجود إشارة عند الإزاحة δ=2.479 ppm تعود إلىDMSO ووجود إشارة عند الإزاحة δ=5.047 ppm تعود الى H_2O (Casale and Nguyen, 2010) .كما مبين في الشكل (٩).



شكل (٩) طيف الـ(^{1}H-NMR) لل(BCHPBM)

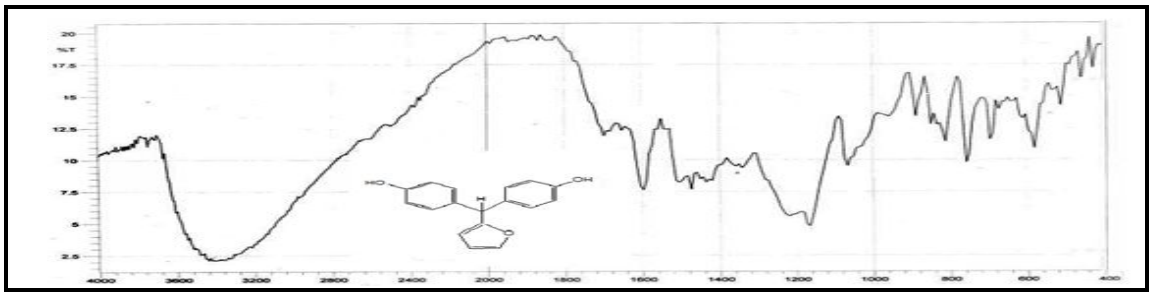
تخليق المونيمر(BHPFM)

يخلق المركب(BHPFM) من تفاعل جزيئة واحدة من الفورفورال مع جزيئتين من الفينول وحامض الكبريتيك والميثانول يصعد التفاعل لمده (١٠ساعات) بدرجة حرارة 120 C° .



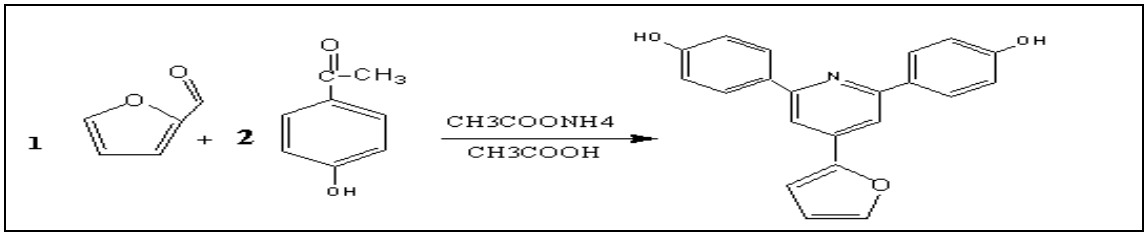
المخطط (٣) يبين تخليق(BHPFM)

يعود ظهور حزمة الامتصاص عند التردد ($3150cm^{-1}$)الى تردد الاصرة (C-H) الاروماتية في حين تعود الحزمة عند التردد ($2970\ cm^{-1}$) الى الاصرة (C-H) الاليفاتية وظهور الحزمة عند الترددين ($1681,1650\ cm^{-1}$) تعود الى الاصرة (C=C) الاروماتية . أما ظهور الحزمة عند التردد ($1164cm^{-1}$) فتعود الى مط الاصرة (C-O) وظهور الحزمة عند التردد($3394cm^{-1}$) تعود الى الاصرة (OH) (Crews *et al*.,1998).



شكل (١٠) **مطيافية** FT-IR **للمونومير** (BHPFM)

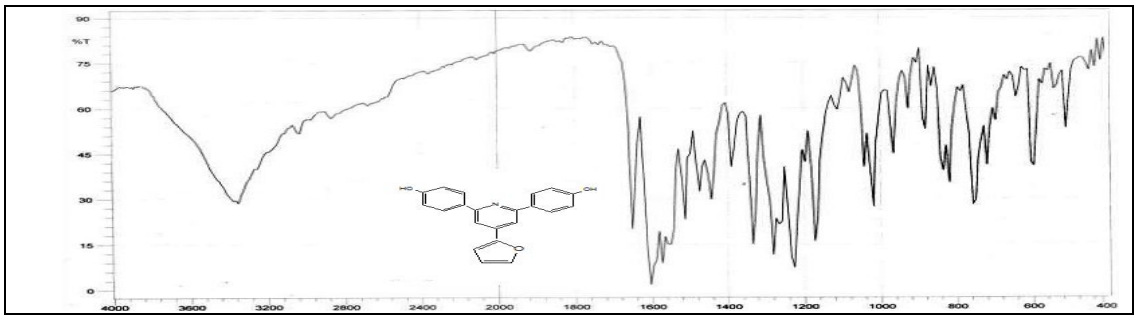
يخلق المركب(FBHP) من تفاعل جزيئة واحدة من الفورفورال مع جزيئتين من 4- هيدروكسي اسيتوفينون والامونيوم اسيتيت وحامض الخليك الثلجي يصعد المزيج لمدة(٢ساعة) بدرجة حرارة 140- 142C° .



المخطط(٤) يبين تخليق(FBHP)

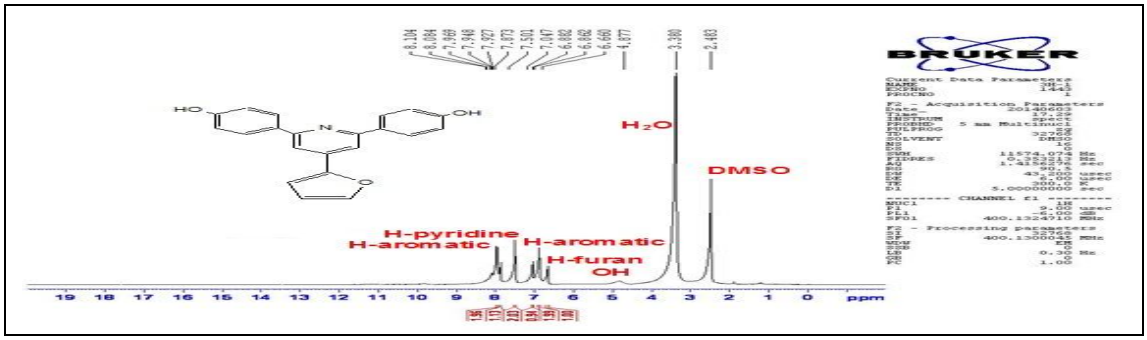
يعود ظهور حزمة الامتصاص عند التردد ($3016cm^{-1}$) الى تردد الأصرة (C-H) الاروماتية في حين تعود الحزمة عند التردد ($2800\ cm^{-1}$) الى الاصرة (C-H) الاليفاتية وظهور الحزمة عند الترددين ($1650,1604\ cm^{-1}$) تعود الى الاصرة (C=C) الاروماتية. ويعزى ظهور الحزمة عند التردد($1280cm^{-1}$)

الى وجود الاصرة (C-N) وكذلك ظهور الحزمة عند الترددين ($1573,1512cm^{-1}$) تعود الى الاصرة (C=N) اما ظهور الحزمة عند التردد ($1172\ cm^{-1}$) فتعود الى مط الاصرة (C-O) وظهور الحزمة عند التردد ($3255cm^{-1}$) تعود الى الاصرة (OH) (Crews *et al.*, 1998) .



شكل (١١) مطيافية FT-IR للمونومير(FBHP)

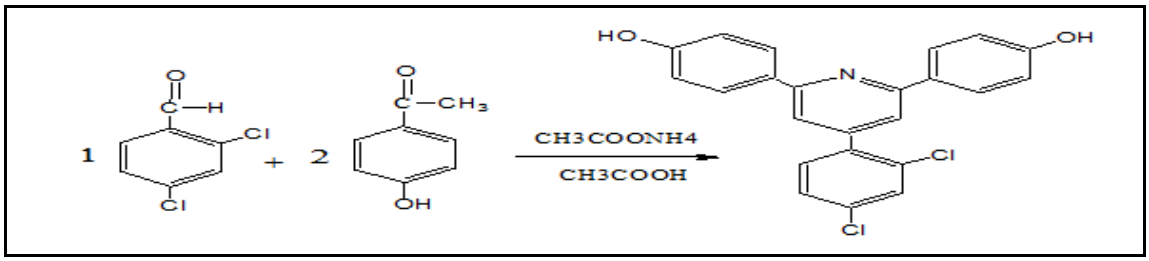
أظهر طيف الـ(^{1}H-NMR) للمونيمر (FBHP) بظهور إشارة عند الإزاحة ppm - 6.660 = δ 8.104 تعود إلى(H-aromatic) وإشارة عند نطاق الإزاحات ppm 4.877 = δ تعود إلى مجموعة(OH) ووجود إشارة عند الإزاحة ppm 2.483 =δ تعود إلىDMSO ووجود إشارة عند الإزاحة ppm 3.380 =δ تعود الى H_2O (Casale and Nguyen, 2010). كما مبين في الشكل (١٢).



شكل (١٢) طيف الـ(^{1}H-NMR) لل(FBHP)

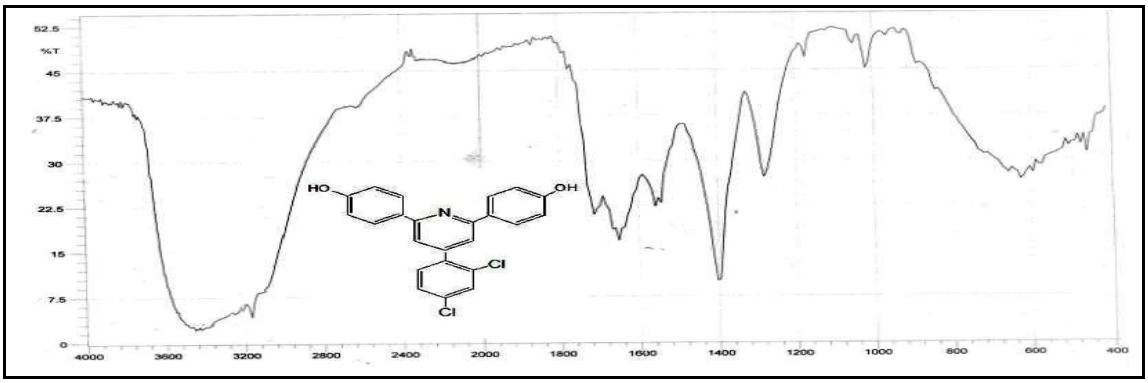
تخليق المونيمر(CPBHP)

المركب (CPBHP) يخلق من تفاعل جزيئة واحدة من٢،٤ داي كلوروبنزالديهايد مع جزيئتين من ٤-هايدروكسي اسيتوفينون مع الامونيوم أسيتيت وحامض الخليك الثلجي يصعد المزيج لمدة (٢ساعة) بدرجة حرارة°C 140-142 .



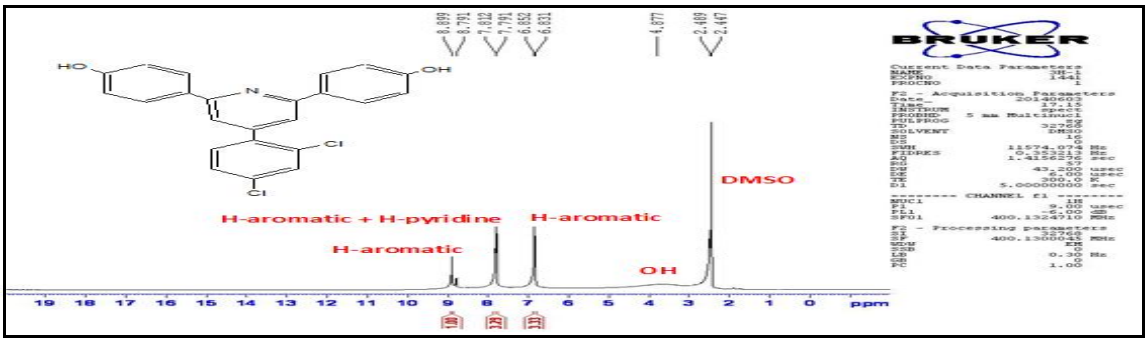
المخطط(٥) يبين تخليق(CPBHP)

يعود ظهور حزم الامتصاص العريضة عند الترددين($3255cm^{-1}$, $3394cm^{-1}$) الى تـــردد الاصـــرة (OH) في حين تعود الحزمة عند التردد ($3150cm^{-1}$) الى الاصرة (C-H) الاروماتية. بالإضافة إلى ظهور الحزمة عند التردد ($1650\ cm^{-1}$) وأخرى عنـــد التـــردد ($1666cm^{-1}$) تعـــودان الـــى الاصـــرة (C=C) الاروماتية. ويعزى ظهور الحزمة عند التردد($655\ cm^{-1}$) الى وجود الاصرة (C-Cl) وكذلك الحزمة عنـــد الترددين (cm-١١٥٥٨،١٥٤٢) الى الاصرة (C=N) وظهور الحزمة عند التردد (cm-1 ١٢٨٠) تعود الى الاصرة (C-N) (Crews *et al*., 1998) .



شكل (١٣) FT-IR لل (CPBHP)

أظهر طيف الـــ(^{1}H-NMR) للمونيمر(CPBHP) بظهور إشارة عند الإزاحـــة δ =6.831- ppm 8.99 تعود إلى(H-aromatic) وإشارة عند نطاق الإزاحاتδ=4.877 ppm تعـــود إلـــى مجموعـــة(OH) ووجود إشارة عند الإزاحة δ=2.447-2.489 ppm تعود إلى(DMSO) . كما مبين في الشكل (١٤).

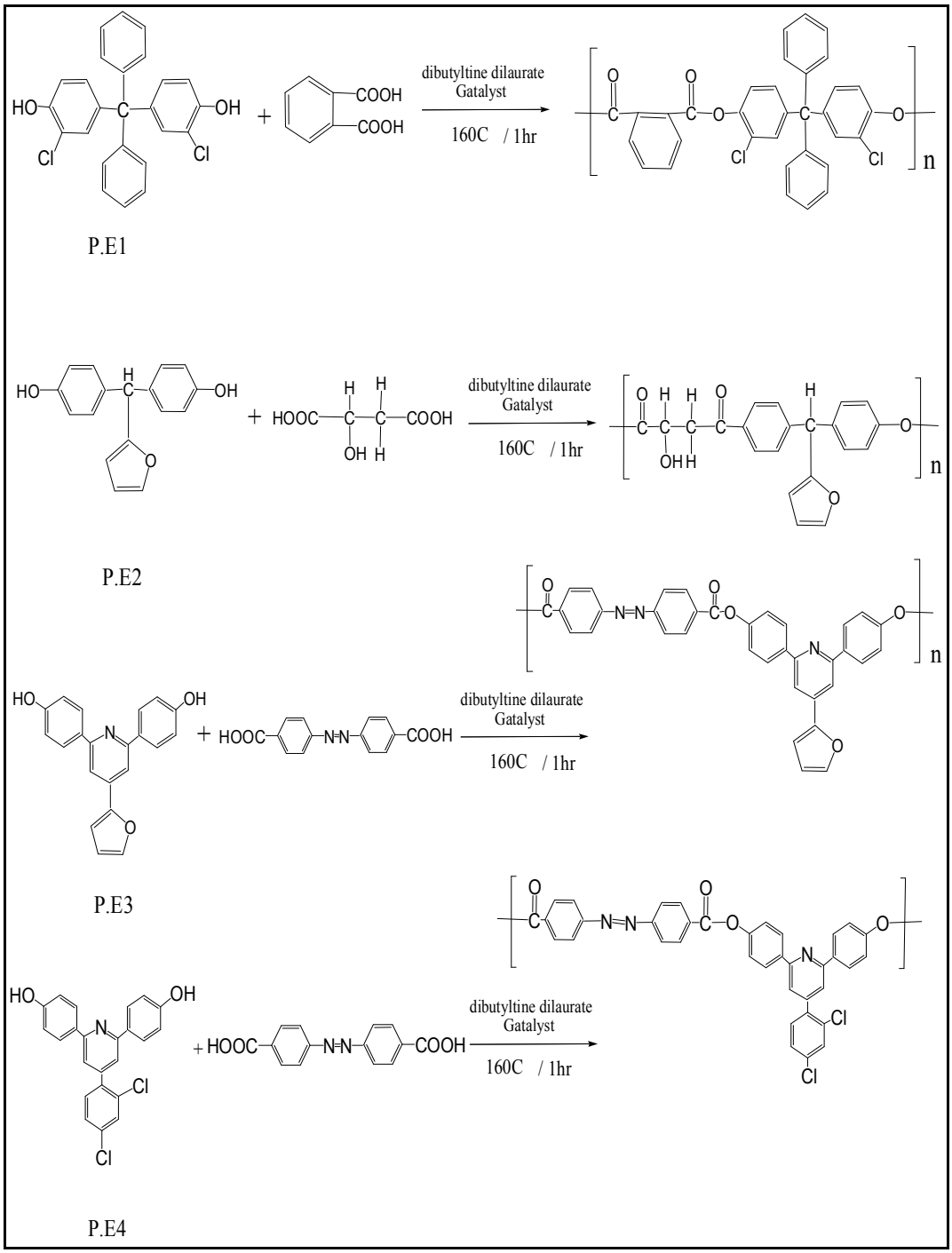


شكل (١٤) طيف الـــ(^{1}H-NMR) لل(CPBHP)

تخليق البولي استرات

يتم تخليق البولي استرات بواسطة عملية البلمرة التكثيفيـــة لمـــونيمرات ثنائيـــة الهايدروكـــسيل مـــع الحوامض الكربوكسيلية حيث تم تخليق الP.E1 بواسطة تكاثف حامض الفثالك (Phthalic acid) مع (M1) اما P.E2 فتم تخليقه أيضا عن طريق تفاعل التكاثف لحامض الماليك (Maleic acid) مع (M2) اماP.E3, P.E4 فخلق بتكاثف حامض ٤،٤ازو داي بنزويك اســـيد (4,4 Azo di benzoic acid) مـــع كـــل مـــن المونيمرين (M4,M3) على التوالي باســـتخدام dibutyltine dilaurate كعامـــل معجـــل (0.15 wt.(%)

والهكسان (مذيب) (9mL) كعامل مساعد يصعد التفاعل بدرجة حرارة (160C°) . المخطط التالي يبين تخليق البولي استرات P.E1-P.E4 .



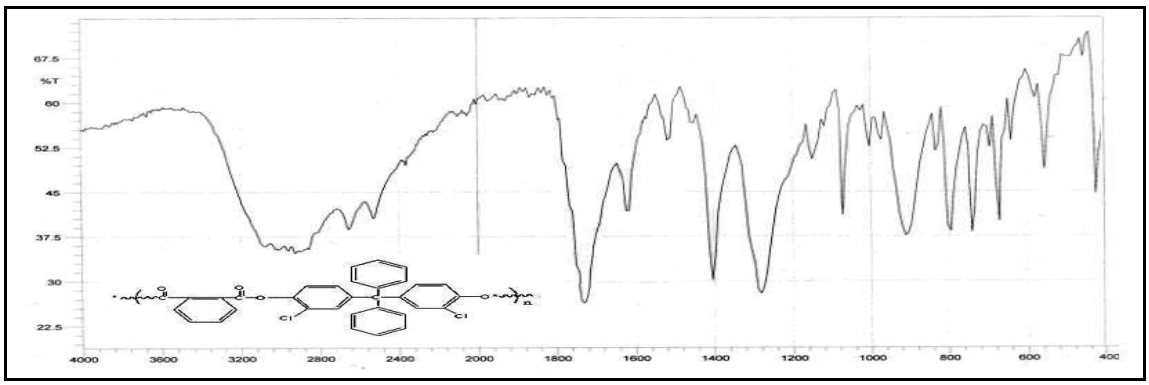
المخطط(٦) تخليق (P.E3,P.E4، P.E2)

تشخيص البوليميرات [P.E1-P.E4]

تخليق P.E1

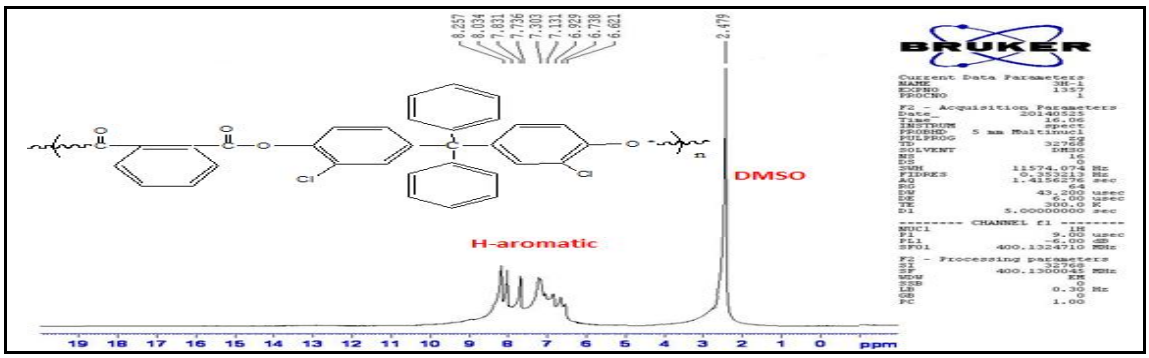
طيف FT-IR لل PE1

يعود ظهور حزمة الامتصاص عند التردد ($3078cm^{-1}$) الى ترددالاصرة (C-H) الاروماتيـــة فـــي حين تعود الحزمة عند التردد ($2900,2854cm^{-1}$) الى الاصرة (C-H) الاليفاتية وظهر الحزمة عند التـــردد ($1581\ cm^{-1}$) تعود الى الاصرة (C=C) الاروماتية. ويعزى ظهور الحزمة عنـــد التـــردد ($1744cm^{-1}$) واخرى عند التردد (1728) فتعود الى مط الاصـــرة (C=O) الاســـترية وظهـــور الحزمـــة عنـــد التـــردد ($1072cm^{-1}$) يعود الى مط الاصرة (C-O) وظهور الحزمة عند التردد ($794\ cm^{-1}$) يعود الـــى الاصـــرة (C-Cl)(Crews *et al*.,1998).



شكل (١٥) مطيافية الFT-IR لل P.E1

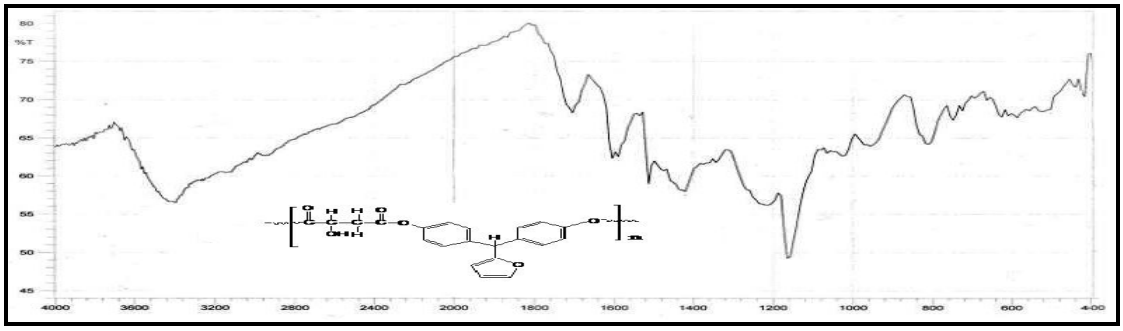
أظهر طيف الـــ(^{1}H-NMR) لـــل(P.E1) اشـــارات متعـــددة عنـــد نطـــاق الازاحـــات -6.621 δ =8.257ppm تعود إلى بروتونات الحلقة الاروماتية، واظهر الطيف ايضا إشارة منفرده 79ppm δ= 2.4 تعود الى DMSO (Casale and Nguyen, 2010). الشكل (١٦) يبين مطيافية الـــــ(^{1}H-NMR) لـــل (P.E1).



شكل (١٦) طيف الH-NMR^1 لل P.E1

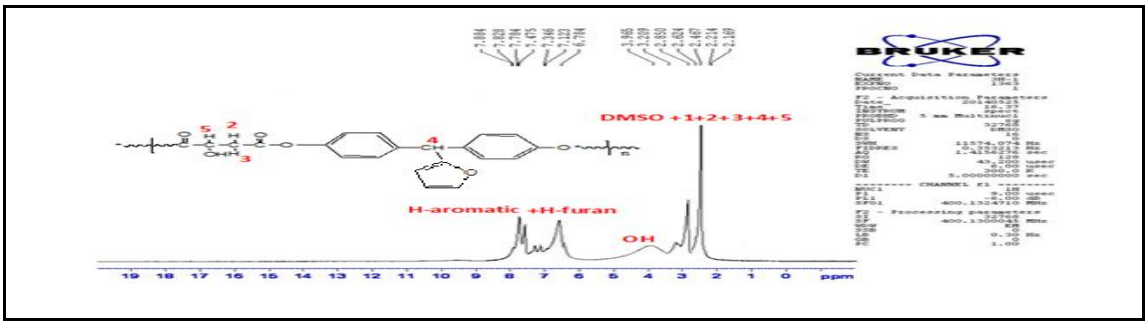
تخليق (P.E2)

يعود ظهور حزمة الامتصاص عند التردد ($3116cm^{-1}$) الى ترددالاصرة (C-H) الاروماتية في حين تعود الحزمة عند التردد ($2947cm^{-1}$) الى الاصرة (C-H) الاليفاتية وظهور الحزمة عند التردد (cm^{-1} 1604) تعود الى الاصرة (C=C) الاروماتية. ويعزى ظهور الحزمة عند التردد($3232,3394cm^{-1}$) الى وجود الأصرة (OH) وكذلك ظهور الحزمة عند التردد ($1720cm^{-1}$) فتعود الى مط الاصرة (C=O) الاسترية وظهور الحزمة عند التردد ($1103cm^{-1}$) يعود الى مط الاصرة (Crews *et al*.,1998) .



شكل (١٧) مطيافيةFT-IR لل P.E2

أظهر طيف الـــ(^{1}H-NMR) لل(P.E6) اشارات متعددة عند نطـــاق الازاحـــاتppm (δ=6.621-8.257) تعود الى إلى بروتونات الحلقة الاروماتية، واظهر الطيف ايضا إشارة منفـــردةppm 2.169-2.850 δ= تعود الىDMSO وايضا اظهر الطيف اشاره منفـــرده عريـــضة δ= 3.209-3.965ppm تعـــود الـــى OH(Casale *et al*.,2010).الشكل (١٨) يبين مطيافية ال ــ(^{1}H-NMR) لل(P.E2).

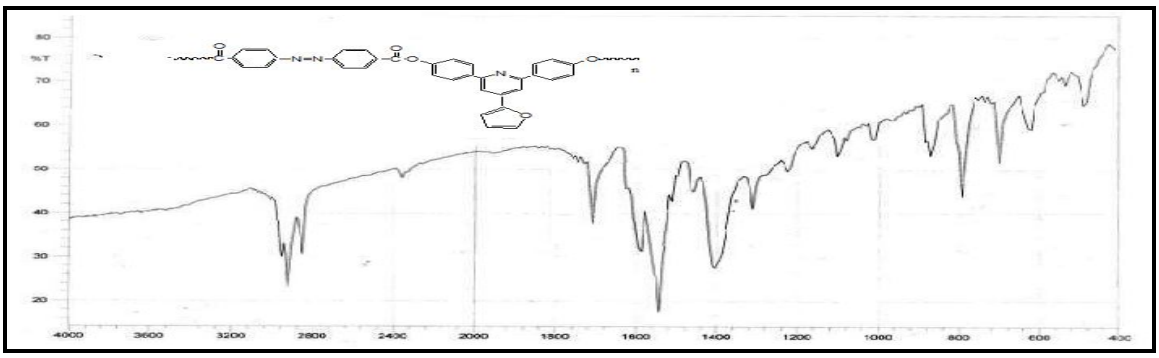


شكل (١٨) طيف الـــ(^{1}H-NMR لل P.E2

تخليق P.E3

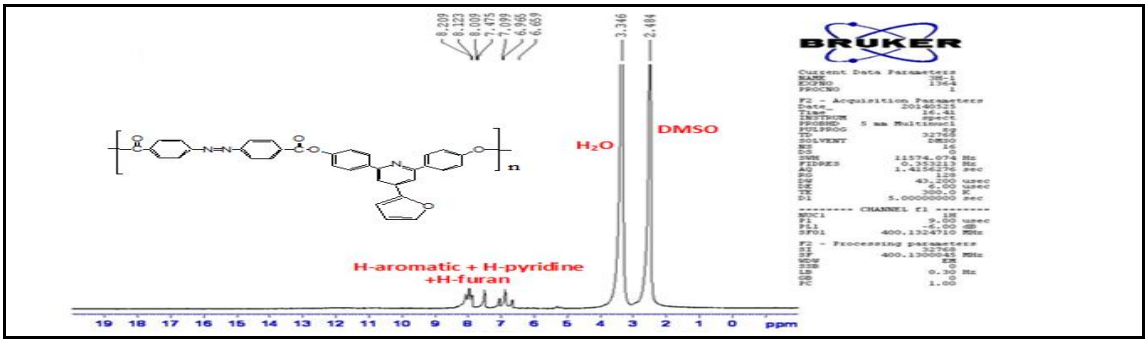
يعود ظهور حزمة الامتصاص عند التردد ($3170cm^{-1}$) الى ترددالاصرة (C-H) الاروماتية في حين تعود الحزمة عند التردد ($2954,2854\ cm^{-1}$) الى الاصرة (C-H) الاليفاتية وظهور الحزمة عند التردد ($1589\ cm^{-1}$) تعود الى الاصرة (C=C) الاروماتية. ويعزى ظهور الحزمة عند التردد($1311cm^{-1}$) الى وجود الاصرة (C-N) وكذلك ظهور الحزمة عند التردد ($1542cm^{-1}$) تعود الى الاصرة (C=N) اما الحزمة الظاهرة عند التردد($1751cm^{-1}$) فتعود الى مط الاصرة (C=O) الاسترية واما ظهور الحزمة عند

التردد ($1164\ cm^{-1}$) فتعود الى مط الاصرة (C-O) وظهور الحزمة عند التردد($1458cm^{-1}$) تعود الى الاصرة (N=N)(Crews *et al*., 1998).



شكل (١٩) FT-IR لل P.E3

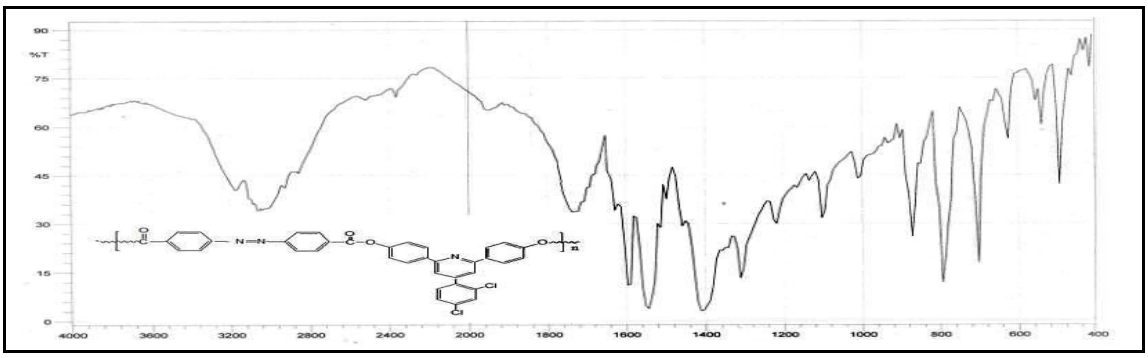
أظهر طيف الـــ(^{1}H-NMR) لل(P.E4) اشارات متعددة عند نطـــاق الازاحـــات 6.659-8.209= ppm δ تعود الى إلى بروتونات الحلقة الاروماتية، واظهر الطيف ايضا إشـــارة منفـــردةppm 2.484 = δ تعود الىDMSO وايضا اظهر الطيف اشاره منفرده ppm 3.346 =δ تعود الى H2O (Casale and Nguyen, 2010) الشكل (٢٠) يبين مطيافية الـــ (^{1}H-NMR) لل (P.E3).



الشكل (٢٠) طيف الـــ(^{1}H-NMR)لل P.E3

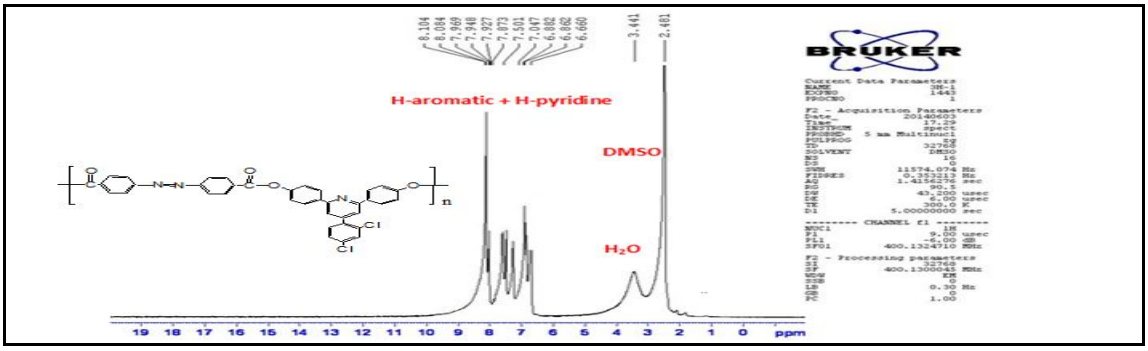
تخليق P.E4

يعود ظهور حزمة الامتصاص عند الترددين($3016,3170cm^{-1}$) الى تردد الاصرة (C-H) الاروماتية في حين تعود الحزمة عند التردد ($2923\ cm^{-1}$) الى الاصرة (C-H) الاليفاتية وظهور الحزمة عند التردد ($1651\ cm^{-1}$) تعود الى الاصرة (C=C) الاروماتية. ويعزى ظهور الحزمة عند التردد ($1218cm^{-1}$) الى وجود الاصرة (C-N) وكذلك ظهور الحزمة عند الترددين ($1596,1542cm^{-1}$) تعود الى الاصرة (C=N) اما الحزمة الظاهرة عند التردد($1697cm^{-1}$) فتعود الى مط الاصرة (C=O) الاسترية اما ظهور الحزمة عند التردد ($1103\ cm^{-1}$) فتعود الى مط الاصرة (C-O) وظهور الحزمة عند التردد ($1411cm^{-1}$) تعود الى الاصرة (N=N) وايضا ظهور الحزمة عند التردد($794cm^{-1}$) تعود الى الاصرة (C-Cl) (Crews *et al*.,1990).



شكل (٢١) مطيافيةFT-IR للP.E4

اظهر طيف الـــ(^{1}H-NMR) للـ(PE1) بظهور إشارة عند الإزاحة 8.104 ppm -6.660= δ تعود إلى (H-aromatic) وإشارة عند نطاق الإزاحاتδ= 3.441ppm تعود إلى مجموعة(H_2O) ووجود إشارة عند الإزاحة 2.481 ppm=δ تعود إلىDMSO (Casale and Nguyen,2010). كما مبين فـــي الـــشكل (٢٢) يبين مطيافية (^{1}H-NMR) للبولي أستر PE4.



شكل (٢٢) طيف الـــ(^{1}H-NMR للP.E4

قياس الذوبانية ودراسة تأثير المذيبات في البولي استرات الاروماتية

ذوبانية البولي استرات الاروماتية اجريت بشكل نوعي في بعض المذيبات العضوية الشائعة ولخصت في الجدول (٢) وتم قياس الذوبانية بأخذ (0.01g) من عينة البوليمر واذيبت في (2mL) من المذيب، حيث اظهرت البولي استرات الاروماتية قابلية ذوبان عالية في المذيبات الثنائية القطب اللابروتونية (polar aprotic) من هذه المذيبات (pyridine $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , NaOH , $H2SO_4$, HNO_3 , acetone , benzene, DMF, DMSO,) ويعزا سبب الذوبانية في هذه المذيبات بسبب سلوكها كقواعد لويس حيث تزيد من معدل سرعة التفاعل الامامي أي معدل تكوين (PE) وذلك بسبب التاصر الهيدروجيني بين ذرة الاوكسجين لمجموعة الكاربوكسيل استر (O-Carboxyl ester) والمذيب فضلا عن ذلك فان تفاعل (حامض – قاعده) بين المذيب و(PE) يمنع تفكك البروتون الكاربوكسيلي وبالتالي عكس التفاعل وعلى عكس بعض المذيبات الاخرى مثل (THF) التي تكون اقل قطبيه ومن ثم تقل قدرتها على تكوين تاصر هيدروجيني مع ذرة اوكسجين كاربوكسيل استر(Yusuke *et al*.,2012).

جدول (٢) ذوبانية البولي استرات في المذيبات العضوية

Solvent	Polyester			
	P.E1	P.E2	P.E3	P.E4
pyridine	+ -	+ +	+ -	+ +
CHCl3	+ -	+ +	+ +	+ +
CH2Cl2	+ +	+ +	+ -	+ -
NaOH	+ -	+ -	+ +	+ +
H2SO4	+ -	+ + +	+ + +	+ -
HNO3	+ +	+ -	+ +	+ +
Acetone	+ -	+ -	+ + +	+ +
Benzene	+ +	+ +	+ +	+ +
DMF	+ +	+-	++	++
DMSO	+ + +	+ +	+ -	+ +
THF	+ +	+ -	+ -	+ + +

Full Soluble.+++ Soluble at room temperature ++ Partially Soluble .+-

دراسة وتقييم الثبات الحراري للبولي استرات المحضرة

يعرف الثبات الحراري على أنه الدرجة الحرارية المحددة التي يبدا عندها الانحلال الكيميائي للبوليمرات ترافقه نواتج متطايرة، او انه اقصى درجة حرارية يتعرض لها البوليمر من دون حدوث تغيرات ملحوظة في جو من النيتروجين او الاوكسجين أو غاز خامل(Brown 1988). ويعد الثبات الحراري من اهم الخصائص الحرارية التي من خلالها يمكن معرفه امكانيه استخدام البوليمرات في المجالات التطبيقية التي تتعرض فيها المادة الى درجات حرارية مرتفعة. وكذلك استخدمت عده تقنيات لدراسة الثبات الحراري للبوليمرات منها تقنيه التحليل الحراري الوزني (TGA) Thermo gravimetric analysis، وهي احدى التقنيات المستعملة لتقييم ودراسة الاستقرارية الحرارية وقابلية مقاومة اللهب للمواد البوليميرية قيد الدراسة. وذلك من خلال تحديد التغير في الوزن الذي يحدث عند تسخين العينة، التغيرات الكيميائية التي تحدث اثناء عمليه التسخين من خساره العينة للوزن تشير الى حدوث عمليه تفكك(تحطم) المواد الخاضعة للقياس. الخسارة في الوزن التي يسببها تفكك المواد يشكل منحني (TG). وهذا المنحني يقدم بيانات ومعلومات مفيدة بشان خصائص المادة الخاضعة للقياس. وقد تم تعيين السلوك الحراري للبوليمرات المحضرة من خلال هذه التقنية (TGA)، وذلك في جو من غاز خامل (Ar) وبمعدل تسخين (١٠ درجة مئوية لكل دقيقة) من (١٠٠-٨٠٠ م^{o})، ومن خلال منحنيات (TGA) الموضحة بالأشكال (٢٣)، (٢٤)،(٢٥) و(٢٦) والجدول (٣). اذ

يلاحظ ان عملية فقدان الوزن الابتدائية (Ti) للبوليمرات (P.E1-P.E4) بدأت بشكل طفيف من درجة (٢٢٥م°) ثم بعد ذلك تبدا عملية فقدان الوزن بالزيادة حتى درجة (٨٠٠م). وكانت درجات الحرارة عند فقدان البوليمرات(P.E1-P.E4) ٥٠% من وزنها تتراوح ما بين(٨٠٠،٦٠١،٥٦٧،٢٥٦م) على التوالي للبولي استرات (P.E1-P.E4) في حين كانت النسبة المئوية للمتبقي عند درجة (٨٠٠م) للبولي استرات تتراوح بين (٤٢ و٤٦ و٦٥ و٦٩%) هذه القيم تعتبر كمؤشر لتحقيق الاستقرارية الحرارية العالية للبوليمرات (P.E1-P.E4).هذا من جهة ومن جهة اخرى هناك زيادة ملحوظة في نسب التفحم (**Char %**) للبوليمرات التي هي (٨٨ و٥٣و٦٥و٨٣%) للبولي استرات. هذه النسب العالية للتفحم تعمل كطبقة عازلة او كحاجز يقلل من تفكك الطبقات السفلى للبوليمرات وبالتالي تزيد من الثبات الحراري ومقاومة الاحتراق (Shattnan, 2013). وكذلك ان زيادة التراكيب الاروماتية ووجود مجموعة (C-O) في تركيب البوليمر يعملان على زيادة نسبة التفحم .

جدول (٣) التحليل الحراري الوزني للبولي استرات

Aromatic polyester	DT/°C				$T_{50\%}$	Residue at °C800	Char % *at 500°C*
	T_i	T_{op1}	T_{op2}	T_f			
P.E1	224	239	-----	>800	256	69%	88%
P.E2	443	598	-----	>800	800	46%	53%
P.E3	392	400	600	>800	567	42%	65%
P.E4	353	485	585	>800	601	65%	83%

DT : *Decomposition temperature.* درجات حرارة التفكك

T_i : *Initial decomposition temperature.* درجة حرارة التفكك الابتدائية

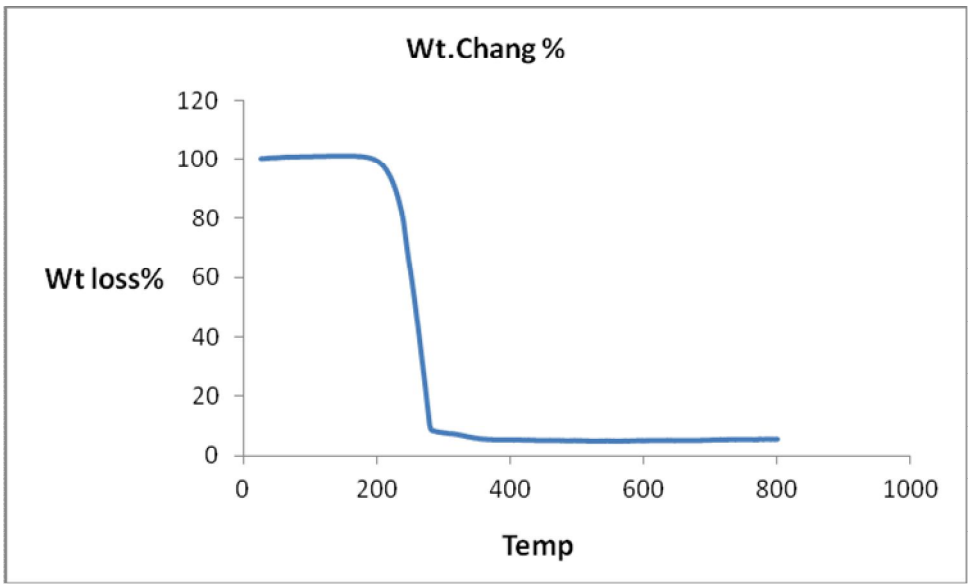
T_{op} : *Optimum decomposition temperature.* درجة حرارة التفكك المثلى

T_f : *Final decomposition temperature.* درجة حرارة التفكك النهائية

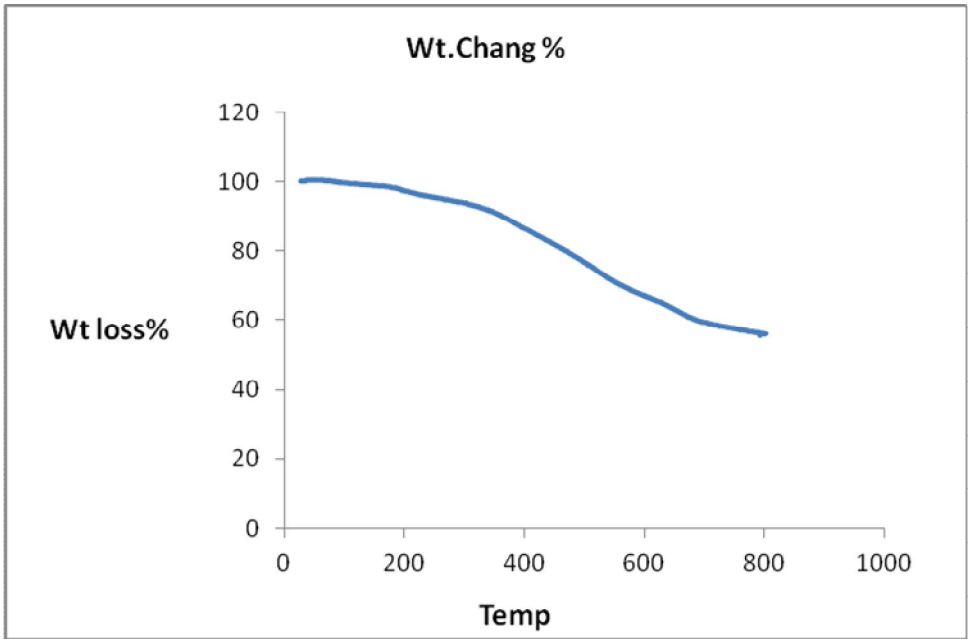
$T_{50\%}$: *Temperature of 50% weight loss, obtained from TGA.* درجة حرارة التفكك عند فقدان العينة ٥٠%من وزنها

Char% *at 500°C* : *Residual weight percentage at 500°C in* Argon *by TGA*.

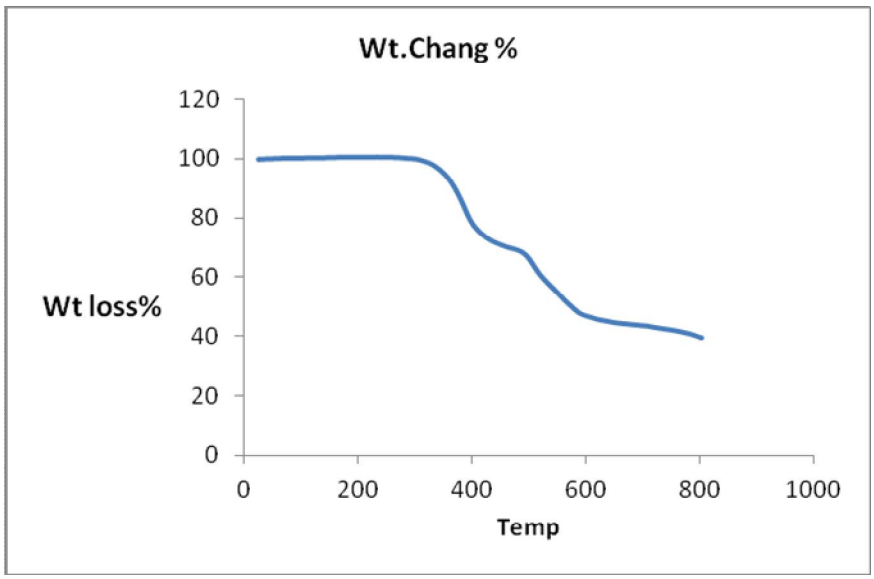
النسبة المئوية لتفحم العينة عند درجه حرارة ٥٠٠م°



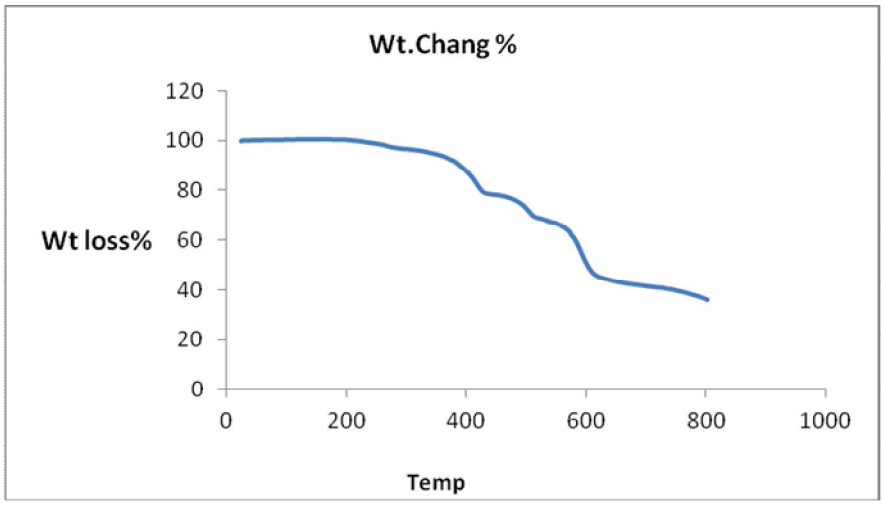
شكل (٢٣) منحني (TGA) لل P.E1



شكل (٢٤) منحني (TGA) لل P.E2



شكل (٢٥) منحني (TGA) لل P.E3



شكل (٢٦) منحني (TGA) لل P.E4

الاستنتاجات

في هذه الدراسة أظهرت البولي استرات الاروماتية التي تحتوي على مجاميع الفنيل وحلقة البريدين غير المتجانسة وعنصر الكلور التي تم تحضيرها وتشخيصها من خلال تقنيتي (FT-IR) وطيف الرنين النووي المغناطيسي (^{1}HNMR) التي تمت دراسة الخواص الحرارية لها بواسطة تقنية التحليل الحراري الوزني(TGA)، استقراريه حرارية عالية قياسا بالبولي استرات الاروماتية التي لا تحتوي على تلك العناصر. وهذا ما يتضح من خلال نسبة التفحم العالية التي تقارب (٨٣ و٨٨%) عند درجة (٥٠٠م^o) قياسا بنسبة التفحم للبولي استرات الاروماتية التي لا تحتوي على عنصر الكلور التي ا تقارب (٥٣و٦٥%) عند نفس الدرجة. كذلك نلاحظ ان من العوامل التي ساهمت في زيادة الخواص الحرارية هي التنوع الهيكلي للبولي استرات المحظرة التي زادت من استقراريتها الحرارية من خلال زيادة الحلقات الاروماتية ووجود الاواصر مثل (C-O). وكذلك ان وجود مثل تلك الاواصر جعلت من البولي استرات الاروماتية ذات قابلية

ذوبان عالية على عكس من البولي استرات الاروماتية الاخرى التي لا تحتوي على هذه الاواصر في تركيبها الكيميائي .

References

Azim, H., Dekhterman A., Jiang Z., Gross R.A., 2006 ,"Candida antarctica lipase B-catalyzed synthesis of poly(butylene succinate): Shorter chain building blocks also work", *Biomacromolecules.* 7, P: 3093–3097.

Belal, E.B.,2013," Biodegradation of Aliphatic-aromatic Coplyester under Thermophilic Conditions", *Research Journal of Environmental and Earth Sciences.* 5(11) , P: 677-690.

Brioudea, M.D., Guimaraesa D.H., Fiuzaa R.D., Boaventuraa J.S. and Jose N.M., 2007," Synthesis and Characterization of Aliphatic Polyesters from Glycerol by-Product of Biodiesel Production, and Adipic Acid", *Materials Research* .10(4) , P: 335-339.

Brown, M.E.,1988, "Introduction to Thermal Analysis, Techniques and Applications", *Chapman and Hall, London, New York.* : 3.

Casale, F., Nguyen M., 2010 , "*N- Acetylbenzocaine: Formation via Transacetylation of Benzocaine and Acetylsalicylic Acid in a Cocaine Exhibit*" ,*J.*, (1): 7.

Crews, P., Rodriguez J., Jaspars M., 1998,"*Organic structure analysis*", *University of California, second Ed.*

Cui, W., Jiao Q., Zhao Y., Li H., Liu H. and Zhou M., 2012," Preparation of poly(ethylene terephthalate)/layered double hydroxide Nano composites by in-situ polymerization and their thermal property", *express Polymer Letters* .(6), P: 485–493.

Edlund, U. and Albertsson A.-C.,2003," P olyesters based on diacid monomers", *Advanced Drug Delivery Reviews.* 55, P: 585–609.

Faghihi, K. and Hagibeygi M., 2007 ," New Aromatic Polyamide with Azo and Phosphine Oxide Groups in the main chain",*Turk J Chem* . 31,P:65-73.

Guimaraesa, H., Brioudea M., Fiuzaa P., Pradob A., Boaventuraa S., and Josea M., 2007,"Synthesis and Characterization of aliphatic polyesters from Glycerol , by –product of Biodiesel production, and adipic acid ", *Materials Research.* 10(4),P: 335-339.

Hall, H., Ahad S., Bates R., Bertucci M., contreras C., Dospinoiu A., Lin G., Singletary N. and Somogyi A.,2011 ," Structural Analysis of Aromatic Liquid Crystalline Polyesters ", *Polymers*.,(3) , P: 367-387.

Honkhambe, P.N., Bhairamadgi N.S. and Biyani M.V.,2010," Synthesis and characterization of new aromatic polyesters containing cardo decahydronaphthalene groups", *European Polymer Journal.* 46 ,P: 709–718.

Katoch, S., Sharma V. and Kundu P.P.,2010. "Water sorption and diffusion through saturated polyester and their nanocomposites synthesized from glycolyzed PET waste with varied composition", *Chemical Engineering Science* .65 ,P:4378-4387.

Oswal, S.L. and Pandya A.K.,2004," Synthesis and Characterization of Linear Aromatic Polyester-amides from Diacid Chlorides and Aminophenols",*Iranian Polymer Journal* . 13(3), P: 205-212.

Prabha, L.S., Nanthini R., Krishnaveni G., 2012," Synthesis and characterization of novel biodegradable aliphatic copolyesters - poly(ethylene sebacate-co-propylene succinate) and poly(ethylene sebacate-co-propylene adipate)", *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* . 4(5), P:2442-2457.

Rahimi, A. and Farhangzadeh S., 2001, "*Kinetics Study of Bisphenol A Synthesis by ondensation Reaction*" , *Malaysian Polymer Journal.* (10) ,p: 1 .

Sahay, S. S. and Krishnan K., 2005," Analysis of the nonisothermal crystallization kinetics in three linear aromatic polyester systems", *Thermochimica Acta* .430, P:23–29.

Sanadhya, S.G. , Oswal S. L. and Parmer K.C.,2014 ," Synthesis and characterization of aliphatic-aromatic polyesters using interfacial polycondensation technique",*Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 6(4), P: 705-714.

Sarma, R., and Baruah J., 2004, "Synthesis and Characterization of Bis-(3,5-dimethyl-4- hydroxyphenyl) (aryl) Methane as Precursor forThree State Indicator", *Dyes and Pigments*. 61 : 39–47.

Shattnan, A., 2013, "Preparation and Curing of New Types of Epoxy Resins and the Study of Their Thermal Properties", *College of Education, University Of Al-Qadisyia*. : 26.

Tamami, B . and Yeganeh H .,2002, "Synthesis and Properties of Novel Aromatic Polyamides Based on 4-aryl-2,6-bis(4-chlorocarbonyl phenyl) Pyridines", *European Polymer Journal*. 38 : 933–940.

Tamami, B . and Yeganeh H., 2001, "Synthesis and Characterization of Novel Aromatic Polyamides Derived from 4-aryl-2,6-bis(4- aminophenyl) Pyridines", *Polymer*. 42 : 415–420.

Wu, C. S., 2012,"polyester/polyaniline composite and its improved counterpart ", *Express Polymer Letters*.6(6), (2012) P:465–475.

Yusuke, tsuda, yukimatsuda , takaakimatsuda, 2012, ” soluble polyimides bearing long-chain alkyl groups on their side chain via polymer reaction” *hindawi publishing corporation international journal of polymer science.* article in 972541, 10 pages

Zhao, P., Liu w., Wu Q. and Ren J.,2010," Prepar at ion, Mechanical, and Thermal Properties of Bio degradable Polyesters/Poly(Lactic Acid) Blends", *Journal of Nanomaterial's* .4(6) P:8.