



دراسة بعض الخواص الفيزيائية لسلاسل كوبولي استرات غير المشبعة المحتوية على وحدة ثنائي بنزليدين أسيتون في السلسلة الرئيسية

هناء مفتاح ابوراس¹غيث سعيد حمد غيث¹طارق محمد الصنكي*¹قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة مصراتة، ليبيا¹*E-mail: t.elsunaki@sci.misuratau.edu.ly

المخلص

تناول هذا البحث دراسة بعض الخواص الفيزيائية لسلاسل كوبولي استرات غير المشبعة المتضمنة مشتق ثنائي بنزليدين أسيتون في السلسلة الرئيسية. الخواص الفيزيائية المدروسة شملت الموصلية الكهربائية ومعدل امتصاص الماء والثباتية الحرارية والخواص البلورية. بناءً على نتائج الموصلية الكهربائية، صنفت جميع الكوبولي إسترات التي تم تحضيرها على أنها مواد شبه موصلة للكهرباء (Semiconductors) حيث كانت مقاومتها النوعية في المدى ($9.215 \times 10^8 - 1.420$ Ω.cm)، كما تم أيضاً قياس معدل امتصاص الماء لهذه الكوبولي إسترات فكان في المدى (5.4 - 12.9%). أظهرت دراسة الثباتية الحرارية (TGA) أن جميع الكوبولي إسترات ذات ثباتية حرارية عالية وأن لها درجة تحول زجاجي (T_{g10}) تراوحت قيمها ما بين (392 - 344)°C. وعند دراسة مخططات حيود الأشعة السينية في المدى ($2\theta = 5 - 80^\circ$) لعينات الكوبولي إسترات المحضرة لوحظ بأنها غير منتظمة بلورياً.

استلمت الورقة بتاريخ 2021/07/03، وقبلت بتاريخ 2021/07/29، ونشرت بتاريخ 2021/07/31
الكلمات المفتاحية: كوبولي إسترات، ثنائي بنزليدين أسيتون، الخواص الفيزيائية.

1. المقدمة

لاقت الكوبوليمرات (البوليمرات المشتركة) أهمية صناعية كبيرة في الوقت الحاضر وذلك لإمكانية تحضير كوبوليمرات جديدة ذات مواصفات محددة وذلك بإدخال وحدات تركيبية معينة في البوليمر، فمثلاً يمكن زيادة مرونته وخفض درجة انتقاله الزجاجي وتقليل درجة التبلر وزيادة مقاومة بعض الكوبوليمرات للتشقق بفعل المذيبات العضوية وتحسين الكثير من الخواص الميكانيكية للكوبوليمر مثل زيادة قوة التصادم.

تستغل عملية البلمرة المشتركة (Copolymerization) في معالجة العديد من المسائل الموجودة في البوليمرات سواء الصناعية أو الطبيعية، كزيادة قابليتها لتقبل الأصباغ أو زيادة مقاومتها تجاه المذيبات والدهون وغيره. [1] يستخدم الكوبولي إستر غير المشبع المعتمد في تركيبه على زيت الخروع وبنثا إريثريتول (Pentaerythritol) وإيثيلين جلايكول (Ethylene glycol) وانهيدريد حامض الفيتاليك وانهيدريد حامض المالبليك وحامض بارا-ثالثي-بيوتيل بنزويك (*p*-tert-butyl benzoic acid) لعمل أفلام صلبة ذات مقاومة كيميائية جيدة ومقاومة للماء والعوامل الجوية مع مقاومة للمذيبات الأروماتية القوية، [2] وقد تم استخدام بعض الكوبولي إسترات في براءة اختراع أمريكية لعمل الألياف قابلة للصبغة، ووجد أن لألياف هذه الكوبولي إسترات قوة تماسك وثبات حراري ضد الماء، وتوزيع صبغي عالي التجانس، [3] كما استخدمت الكوبولي إسترات غير المشبعة الناتجة من خلط البولي إسترات غير المشبعة والستائرين لتصفية الخشب والورق للحصول على أسطح مقاومة للعوامل الجوية. [4] كذلك تم توظيف البوليميرات كعوازل كهربائية وكأغشية لتنقية مياه الشرب، [5,6] وكبدائنات مع الألياف الزجاجية لتقوية البلاستيك، [7] كذلك للبوليميرات تطبيقات واسعة في المجالات الطبية والدوائية حيث وجد أن لها تأثيرات مضاد للبكتيريا الممرضة وبعض الفطريات الضارة. [8-12]

في هذه الدراسة تم تحضير أربع كوبولي إسترات غير مشبعة ودراسة بعض خواصها الفيزيائية مثل الموصلية الكهربائية، معدل امتصاص الماء، الثباتية الحرارية، الخواص البلورية.

2. منهجية البحث

اعتمدت هذه الدراسة على إتباع المنهج التجريبي لإختبار مدى تأثير تغيير المجاميع المستبدلة في ثنائي الفينول (Diphenol) وكذلك أثر تغيير طبيعة ثنائي كلوريد الحامض (Diacid chloride) على الخواص الفيزيائية كالموصلية الكهربائية ومعدل امتصاص الماء و الثباتية الحرارية ودرجة التبلر للكوبولي إسترات المحضرة قيد الدراسة.

3. الجزء العملي

تحضير الكوبولي إسترات:

طريقة تحضير مشتقات ثنائي فينول (I, II) ومشتقات ثنائي كلوريد الحامض (III, IV) وكذلك الأربع كوبولي إسترات (V - VIII) محل الدراسة تم نشرها في بحث سابق. [13]

قياس الموصلية الكهربائية

تم قياس الموصلية الكهربائية للأزوبولي إسترات المحضرة بوضع العينة بين قرصين من النحاس يبلغ نصف قطرها (3 mm)، وتم توصيل نهاية القرص النحاسي الأول بمصدر طاقة وتوصيل القرص النحاسي الآخر بمقياس للتيار الكهربائي لقياس التيار المار بوحدة المايكروأمبير.

معدل امتصاص الماء

قياس الرطوبة تم بوضع عينات الكوبولي إسترات في جو من الرطوبة مقداره (65%) ويتم ذلك بأخذ (200 mg) من العينة ووضعها في مجفف به محلول فوق مشبع من NaNO_2 في درجة حرارة (20 °C).

4. النتائج والمناقشة

في البداية تم تحضير أربع كوبولي إسترات غير مشبعة (V-VIII) محل الدراسة باستخدام باستخدام تقنية بلمرة التكثيف بين السطوح (Interfacial

جدول 1 يوضح نتائج المقاومة الكهربائية والموصيلية الكهربائية لعينات

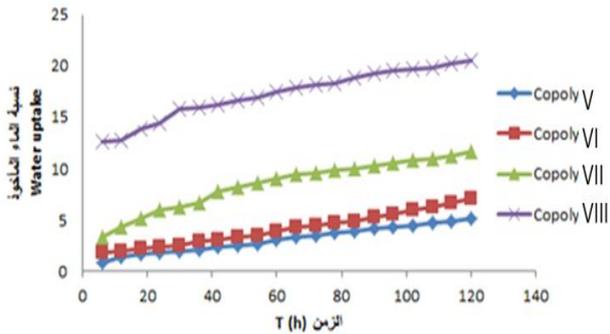
الكوبولي إسترات V - VIII

| الموصيلية الكهربائية $\times 10^{-8} (\Omega^{-1}cm^{-1})$ σ | المقاومة النوعية $\times 10^8 (\Omega.cm)$ ρ | المقاومة $R \times 10^7 (\Omega)$ | الكوبولي إسترات |
|---|---|--------------------------------------|--------------------|
| 0.241 | 4.152 | 8.52 | V |
| 0.194 | 5.154 | 7.19 | VI |
| 0.708 | 1.413 | 1.50 | VII |
| 0.156 | 6.399 | 6.00 | VIII |

وفقاً للنتائج المتحصل عليها للمقاومة الكهربائية الخاصة بالعينات المدروسة فإن المدى تراوح ما بين $(1.420 - 9.215 \times 10^8 \Omega.cm)$ يتم تصنيف جميع الكوبولي إسترات المحضرة ضمن المواد شبه الموصلة للكهرباء (Semiconductors) لأن مقاومتها الكهربائية تقع ضمن نطاق أشباه الموصلات $(10^{-2} - 10^9 \Omega.cm)$.

معدل امتصاص الماء

قابلية امتصاص الماء من قبل سلاسل الكوبولي إسترات المحضرة من الخصائص المهمة، وهي لها علاقة بالشكل الهندسي للكوبولي إسترات، حيث تم القياس عند (65%) رطوبة و في فترة زمنية قدرها (120 ساعة) قسمت على عشرين فترة، ولوحظ أن قيم معدل الإمتصاص في المدى (5.4 - 12.9%)، وعند مقارنة النتائج المتحصل عليها وجد أن الكوبولي إسترات V, VI لها معدل امتصاص للماء أقل من VIII, VII وقد يعزو السبب لوجود مجاميع الميثوكسي (OMe) في سلاسل V, VI وبالتالي تزيد من قطبيتها وزيادة قوة التماسك بين سلاسلها والذي قد يعمل على التقليل من معدل امتصاصها للماء (شكل 2). [15]

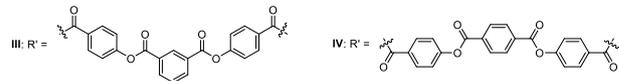
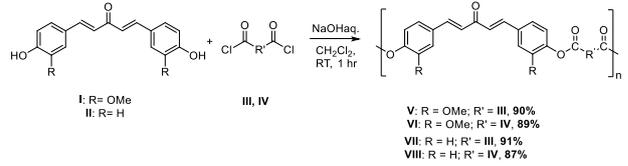


شكل 2 معدل امتصاص الماء الأزوبولي إسترات V - VIII

الثباتية الحرارية Thermal Stabiltis

عند دراسة التحليل الحراري الوزني (TGA) لمعرفة السلوك الحراري والثباتية الحرارية لجميع الكوبولي إسترات وجد أن الكوبولي إسترات VIII, IX المشتقة من النيرفيثالويل أكثر ثباتاً من الكوبولي إسترات VII, IX المشتقة من الأيزوفيثالويل، بسبب الاختلاف في التنظيم الهندسي والذي يقلل من إمكانية اصطافاف سلاسل الكوبولي إسترات VIII, VII وبالتالي تقلل الثباتية الحرارية، علاوة على ذلك فإن الكوبولي إسترات VIII, VII المحتوية على مجموعة الميثوكسي (OMe) أقل ثباتية حرارية من الكوبولي إسترات VIII, IX التي لا تحتوي على مجموعة الميثوكسي، ويرجع السبب إلى أن مجموعة الميثوكسي تقلل من الصلابة في السلسلة الرئيسية مما يعطي مرونة أكبر وبالتالي فإن هذه المرونة تقلل من الثباتية الحرارية بسبب زيادة المحتوى الهيدروجيني. [18-16]

(polycondention) لمونمرات ثنائي الفينولات (I, II) وثنائي كلوريدات الأحماض المحتوية على مجموعة الإستر (III, IV) وتم التأكد من بنية هذه السلاسل الكوبوليميرية باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) والتحليل الكمي للعناصر (CHN) (معادلة 1).



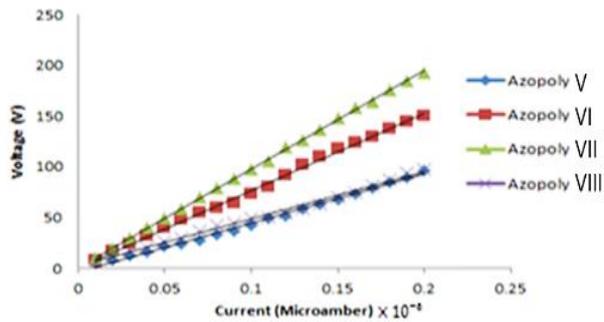
معادلة 1

الموصيلية الكهربائية

تصنف المواد إلى ثلاث فئات وفقاً لمقاومتها الكهربائية، فيمكن اعتبار المادة كموصل (Conductors) إذا كانت المقاومة الكهربائية في المدى $(10^{-2} - 10^{-6} \Omega.cm)$ عند درجة حرارة الغرفة، في حين أشباه الموصلات (Semiconductors) لديها مقاومات كهربائية تتراوح ما بين $(10^{-2} - 10^9 \Omega.cm)$ ، وفيها يتم السماح للتيار الكهربائي بالمرور خلالها ولكن ليس بسهولة أو بقدر كونها مواد موصلة، النوع الثالث من المواد هي العوازل (Insulators) والتي مقاومتها تتراوح من $(10^{14} - 10^{22} \Omega.cm)$. خضعت سلاسل الكوبولي إسترات المحضرة لدراسة الموصيلية الكهربائية من أجل تحديد مقاومتها الكهربائية والذي سيسمح بتصنيفها فيما إذا كانت من الموصلات أو أشباه الموصلات أو من العوازل. [14]

الموصيلية الكهربائية للكوبولي إسترات V-VIII

تم الحصول على العلاقة بين الجهد والتيار الكهربائي المار خلال العينة لكل كوبولي إستر (V-VIII) وتبين أنها علاقة خطية (شكل 1).



شكل 1 العلاقة بين فرق الجهد المطبق والتيار المار خلال عينات الكوبولي إسترات V - VIII

في الشكل 1 المقاومة R (Resistance) تساوي الميل (Slope) ويمكن تحديد المقاومة الكهربائية (Resistivity) للكوبولي إسترات بسهولة عن طريق التطبيق فالعلاقة التالية:

$$\rho = R \frac{A}{L}$$

حيث A المساحة السطحية لقرص العينة والتي تساوي (πr^2) وحيث r نصف القطر ($r = 3 \text{ mm}$)، بينما L السمك ($L = 3.27 \text{ mm}$).

$$P = \frac{A}{L} = \frac{\pi r^2}{L}$$

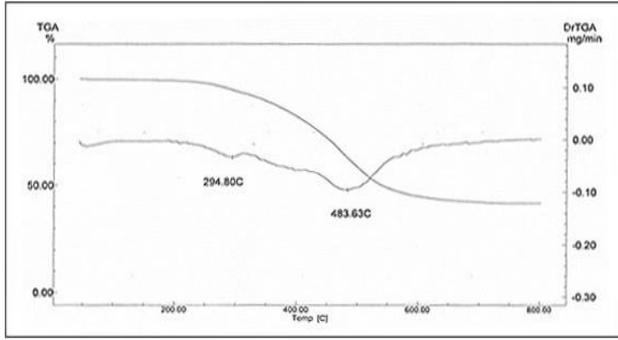
ومن المقاومة الكهربائية يتم حساب الموصيلية الكهربائية من

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

العلاقة:

جدول 2 يوضح الخواص الحرارية للكوبولي إسترات V - VIII

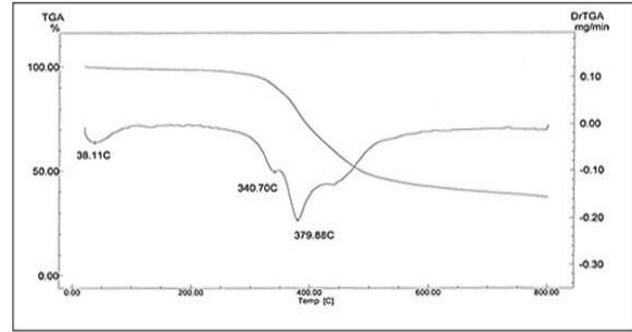
| نسب التحلل | درجة الحرارة (°C) | | |
|------------|-------------------|-----------------|----------------|
| | كوبولي إستر VIII | كوبولي إستر VII | كوبولي إستر VI |
| %10 | 346 | 372 | 392 |
| %20 | 412 | 415 | 416 |
| %30 | 458 | 442 | 437 |
| %40 | 493 | 482 | 466 |
| %50 | 538 | 536 | 506 |



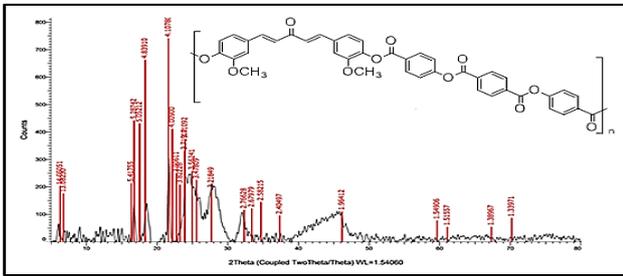
شكل 6 منحى التحلل الحراري الوزني للكوبولي إستر VIII

درجة التبلر

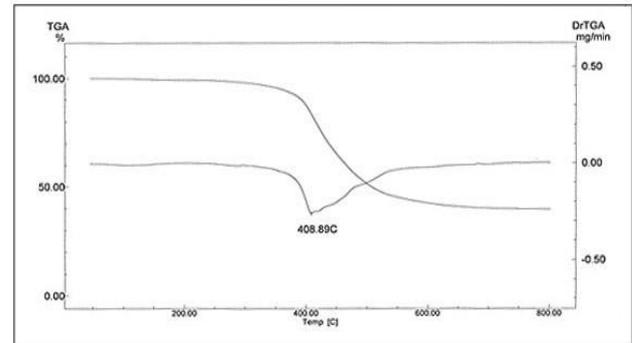
عند دراسة مخططات حيود الأشعة السينية في المدى ($2\theta = 5-80^\circ$) للكوبولي إسترات (الأشكال 7-9) لغرض معرفة الحالة البلورية التي تتواجد عليها الكوبولي إسترات المحضرة، لوحظ أن جميعها غير منتظمة بلوريا وعند مقارنة النتائج المتحصل للكوبولي إسترات نجد أن الكوبولي إستر VII أقل بلورية من البولي إستر VIII وذلك لإمكانية الإصطفاف لسلاسل الكوبولي إستر VIII، والكوبولي إستر VIII أعلى بلورية من الكوبولي إستر VI وذلك بسبب وجود مجموعة الميثوكسي في سلسلة الكوبولي إستر VI التي بدورها تزيد من مرونة السلسلة بالتالي تقلل من البلورية (الأشكال 7-9).



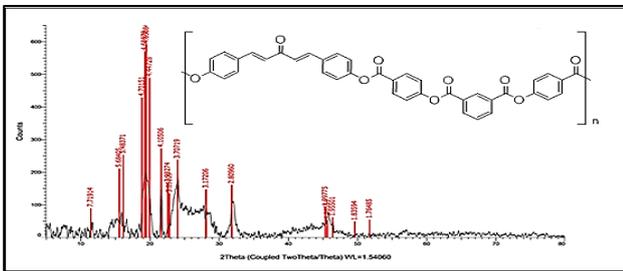
شكل 3 منحى التحلل الحراري الوزني للكوبولي إستر V



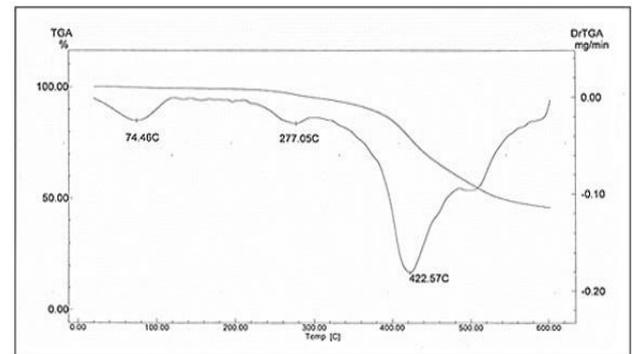
شكل 7 مخطط حيود الأشعة السينية للكوبولي إستر VI



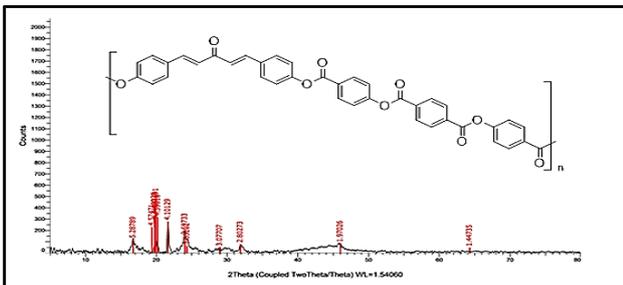
شكل 4 منحى التحلل الحراري الوزني للكوبولي إستر VI



شكل 8 مخطط حيود الأشعة السينية للكوبولي إستر VII



شكل 5 منحى التحلل الحراري الوزني للكوبولي إستر VII



شكل 9 مخطط حيود الأشعة السينية للكوبولي إستر VIII

[12] Jasmine, F. S.; Jonthan, D. R. and Roopsingh, D. (2014); A study on the synthesis and biocidal efficacy of certain random copolyesters containing chalcone moiety in the main chain, *J. Chem. Pharm. Res.* 6 (3), 1155-1160.

[13] Elsunaki, T. M.; Ghaith, S. H. G. and Aboras, H. M. (2020); Preparation of new copolyesters based on dibenzylideneacetone moiety, *Journal of Academic Research (Applied Sciences)*. 16, 12-15.

[14] Elsunaki, T. M.; Ghaith, S. H. G. and Aboras, H. M. (2017); Synthesis of new unsaturated azo Polyesters containing diarylideneacetone moiety in the main chain, *Journal of Acadimic Research*. 7 (2), 47-50.

[15] Vogel, A. I. Text Book of Practical Organic Chemistry, 4th ed., Longman, London and New York. (1984), 610.

[16] Abd-Alla, M. A.; Aly, K. I. and Hammam. A. S. (1989); Arylidene polymers VII. synthesis and chartacterization of new polyesters containing an azo group in the main chain, *High Performance Polym.* 1 (4), 223-237.

[17] Abd-Alla, M. A.; Kandeel, M. A.; Aly, A. I. and Hamman, A. S. (1990); Arylidene Polymers II. Synthesis, characterization of some new polymers of diarylidene -cyclopentanone, *J. Marcomol. Sci. Chem.* A27, 523-538.

[18] Abd-Alla, M. A. and Aly, K. I. (1990); Arylidene polymers XIII. synthesis, characterization and morphology of new unsaturated polycarbonates of diarylidene-cycloalkanones, *High Performance Polym.* 2 (4), 223-234.

5. الاستنتاجات

بمفاعلة مشتقات ثنائي البنزايلايدين مع ثنائي كلوريدات الأحماض الأروماتية المختلفة وباستخدام تقنية التكتيف بين السطوح تم الحصول على سلاسل الكوبولي إسترات بنسب ناتج ممتازة (87 – 91%). صنفت جميع الكوبولي إسترات المحضرة من المواد شبه الموصلة للكهرباء (Semiconductor) بناء على نتائج التوصيلية الكهربائية. لوحظ أن معدل امتصاص الماء للكوبولي إسترات المحضرة يتراوح ما بين 4.5 – 11.6%. أظهرت دراسة التباينة الحرارية (TGA) أن جميع الكوبولي إسترات ذات تباينة حرارية عالية وأن لها درجة تحول زجاجي (Tg₁₀) تراوحت في المدى (344 – 392 °C). عند دراسة مخططات حيود الأشعة السينية في المدى (2θ = 5 - 80°) لعينات من الكوبولي إسترات لوحظ بأنها غير منتظمة بلورياً.

6. التوصيات

بناءً على الدراسات السابقة التي تمت الإشارة إليها في المقدمة والتي أوضحت أهمية البولي إسترات والكوبولي إسترات في المجالات الطبية العديدة، فإنه من الممكن إستكمال هذا البحث بدراسة التأثيرات البيولوجية للكوبولي إسترات المحضرة على أنواع مختلفة من البكتيريا الممرضة، كما يمكن الإستفادة من النتائج المتحصل عليها في هذا البحث لتحديد التطبيقات المثلى لهذا النوع من البوليمرات.

7. المراجع

- [1] Ham, G. F. Copolymerization, Interscience Div. John Wiley and Sons, New York. (1964).
- [2] US Patent, (1966); 3, 287, 293; CA. 66, 38947q, (1967).
- [3] US Patent, (1968); 3, 390, 108; CA. 69, 37027q, (1968).
- [4] Makinen, A, Pap. Puu. (1968); 50 (11), 669 Swed; CA. 70, 39026h, (1969).
- [5] Song, Y.; Fan, J. and Wang, S. (2017); Recent progress in interfacial polymerisation, *Materials Chemistry Frontiers*. 1 (6), 1028-1040.
- [6] Reaijmakers, M. J. T. and Benes, N. E. (2016); Current trends in interfacial polymerisation chemistry, *Progress in Polymer science*. 63, 86-142.
- [7] USSR, Patent, (1967); 164. CA68, 30671, (1968).
- [8] Shahare, H. V.; Gedan, S. S.; Ahmed, R.; Chavan, S. B. and Bhojar, P. K. (2009); Synthesis and biological Evaluation of New 1-H-3(4'-hydroxyphenyl)-5-aryl- 2-pyrazoline derivatives, *J. Pharm. Res.* 8, 146-148.
- [9] Felemban, S. A. (2009); Appl. Sci, Umm Al-Qura. Univ, Saudi Arabia. 46.
- [10] Viksne, A. Kalnins, M. Rence, L. and Berzina, R. (2002); Unsaturated polyester resins based on PET waste products from glycolysis by ethylene, propylene, and diethylene glycols and their mixtures, *The Arabian Journal for Science and Engineering*. 27, 33-39.
- [11] Guo, W.; Shi, Z. L.; Liang, K.; Liu, Y. L.; Chen, X. H. and Li, W. (2007); New unsaturated polyesters as injectable drug carriers, *Polymer Degradation and Stability*. 92, 407-413.