



جمهورية العراق  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة ديالى - كلية التربية للعلوم الصرفة  
قسم الكيمياء



تحضير بوليمرات زيت زهرة الشمس بوجود  
Kaoline, LiOH, PbO<sub>2</sub> ودراسة خواصها

رسالة مقدمة الى  
مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة/ جامعة ديالى  
وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء  
من قبل الطالبة  
صفا فخري قدوري  
بكالوريوس علوم كيمياء- كلية التربية للعلوم الصرفة  
جامعة ديالى ٢٠١٣-٢٠١٤  
إشراف

أ.د. عبد المنعم عباس كريم

أ.د. غالب أدریس عطية

٢٠٢٢ م

١٤٤٤ هـ

# الفصل الأول

## *Chapter One*

### المقدمة

### *(Introduction)*

## 1. المقدمة

### 1.1 البوليمرات polymers:

أن دراسة البوليمرات لما تتمتع من أهمية كبيرة في الحياة العملية ولها تطبيقات متعددة ويمكن أن تعرف على أنها مادة تتكون من عدد كبير من الوحدات التركيبية المرتبطة ببعضها البعض وتصنف البوليمرات إلى صنفين طبيعي واصطناعي، الأول مثل النبات أو الحيوان والخشب والقطن والصوف أما الآخر ما ينتج أو يصنع من وحدات تركيبية متشابهة أو مختلفة وجميع أنواع البلاستيك واللواصق المستخدمة بشكل عام [1].

وقد تكون هذه الوحدات مرتبطة مع بعضها بشكل خطي فيدعى البوليمر بالبوليمر الخطي (Linear Polymer) وأحياناً أخرى تكون السلسلة البوليميرية متفرعة فيدعى بالبوليمر المتفرع (Branched-Polymer)، أما إذا كانت السلاسل البوليميرية متشابكة بعضها مع بعض فإن البوليمر يدعى بالبوليمر المتشابك (cross linked Polymer) وقد تكون في الحالة الصلبة يتألف البوليمر من وحدات ربط كمجموعة المذاب أو الأمين وهذه المجاميع بدورها مشحونة أو شبه مشحونة فتؤثر على بلورية البوليمر . ويطلق مصطلح البوليمرات الواطئة (Oligomers) على البوليمرات التي تحتوي على أعداد صغيرة من الوحدات التركيبية ومن أمثلتها البوليمرات الهيدروكربونية المشبعة وغير المشبعة وبوليمرات الحوامض. كما واستعمل الكثير من هذه البوليمرات في تطبيقات عدة : الأصماغ واللواصق والأصبغ والأسفلت كطلاء للقوارب. فأضخم فروع الصناعة هي صناعة المطاط وصناعة المواد البلاستيكية والورنيش وغيرها من البوليمرات [2].

### 1.1.1 خصائص البوليمرات Polymer properties:

البوليمرات لها خصائص عامة. منها الخصائص الميكانيكية والحرارية والعازلية الكهربائية وهذه تجعل منها ذات تطبيقات واسعة.

كما تعد البوليمرات من المواد الخفيفة الوزن بالمقارنة مع القوة التي تتمتع بها، وهذا يظهر بمقارنتها مع المواد الأخرى الفلزية كالنحاس والالمنيوم.

كذلك تمتلك خاصية مقاومة المواد الكيميائية لذا تستخدم في الصناعة الحاويات لحفظ العديد من المركبات الكيميائية القوية مثل حامض HF ومن الاستخدامات الأخرى ذات التطبيق الصحي مثل المحاقن الطبية والعديد من الأنابيب البلاستيكية والمطاطية وتعد البوليمرات من أهم المواد التي تستخدم في البصريات لصنع العدسات التي يتم استخدامها في الاجهزة البصرية الحديثة لخفة وزنها , حيث إن وزن البوليمرات يعادل نصف وزن الزجاج ولها مقاومة عالية ضد الكسر [3].

## 2.1.1 تصنيف البوليمرات :Classification of polymers

تصنّف البوليمرات اعتماداً على مصادرها إلى أصناف عديدة منها البوليمرات الطبيعية (Natural Polymers) والتي تنشأ من منتجات نباتية أو حيوانية كالسليولوز والمطاط الطبيعي وهذه المنتجات تكون غالية الثمن يصعب الحصول عليها لذا فهي محدودة الاستخدام ، أو أن تكون البوليمرات مصنّعة (Synthetic Polymers) وهذا النوع يحضّر من مركبات كيميائية بسيطة كالألياف الصناعية والأصباغ والبلاستيكات المختلفة.

أما الصنف الثالث فهو البوليمرات الطبيعية المحورة (Modified Natural Polymers) وهي بوليمرات طبيعية تجري عليها بعض التعديلات عن طريق إدخال مجاميع جديدة في البوليمر فيحصل تغير في تركيبها الكيميائي ، أو أنها تنشأ عن طريق تطعيم بوليمر طبيعي على آخر صناعي ومن أمثلتها اسيتات السليولوز وصوف صناعي وغيرها [4].

### 3.1.1 تصنيف البلمرة:

يمكن تصنيف البلمرة حسب ما يلي:-

#### **1- طبيعة تفاعل البلمرة**

تقسم تفاعلات البلمرة إلى نوعين هما : بوليمرات الإضافة وبوليمرات التكثيف. ويوجد عدة أشكال للبلمرة وأنظمة مختلفة لتصنيفها. وقد صنفت حسب توصيات الأتحاد العالمي للكيمياء التطبيقية إلى :-

#### **A- بلمرة الإضافة الأيونية ( Ionic Addition Polymerization )**

هي أحد أنواع بلمرة الإضافة سميت بالأيونية لان مراكزها الفعالة والتي توجه عملية البلمرة تكون بشكل ايونات سالبة او ايونات موجبة فاذا كان المركز الفعال ذرة كاربون يطلق (كارب كتيون) عندما تكون الشحنة موجبة و(كارب انيون) عندما تكون الشحنة السالبة وتعتبر البلمرة الايونية من التفاعلات السريعة التي تتم في درجات حرارة الغرفة لا تتجاوز درجة حرارة الغليان [5].

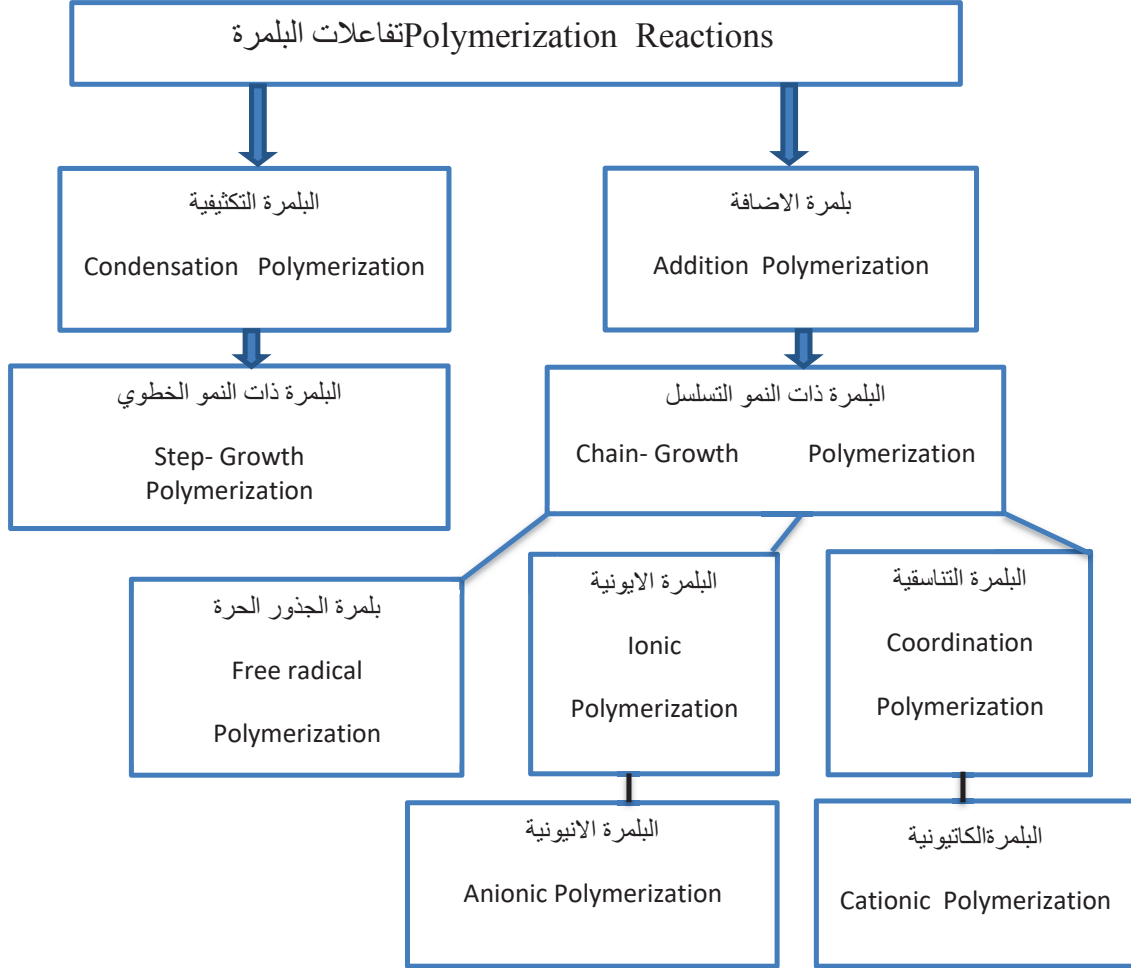
هناك العديد من خواص البوليمر كمقاومة المذيبات العازلية والكهربائية ونفاذية الغازات مهمة في تحديد استخدام البوليمر معين او المطلوب مثل اطارات السيارات. ومع ذلك ، فإن الاعتبار الرئيسي في تحديد المنفعة العامة للبوليمر هو الخصائص الميكانيكية [6].

#### **B- بلمرة الإضافة بوساطة الجذر الحر أو البلمرة ذات النمو المتسلسل**

#### **(Free Radical addition Polymerization )**

## C- بلمرة المشتركة (co-polymerization)

إن البولييمرات المشتركة هي البولييمرات التي تحتوي أكثر من نوع من الوحدات المتكررة والهدف هو الحصول على بوليمر يحوي صفات النوعين مثل butadiene– styrene والشكل ادناه (1-1) يصنف عدد من تفاعلات البلمرة [7]



شكل (1-1) تصنيف تفاعلات البلمرة حسب تصنيف الاتحاد الدولي للكيمياء التطبيقية

## 2- دراسة ظروف البلمرة (polymerization conditions)

اعتمادا على أوديان (*Odian*) يمكن تصنيف ظروف البلمرة الى :

- بلمرة الكتلة: تجرى بلمرة المونمر مضاف إليه البادئ في مفاعل تصل درجة الحرارة الى 150°C يحيط بالمفاعل نظام تبريد.

- البلمرة المستحلبة: وهنا يكون البوليمر مفيد بخصائص ذوبانية في المحاليل وقد يشكل مستحلبا بتركيز معين.
- البلمرة في المحاليل: البلمرة تجري في مذيب مناسب لكل من البوليمر والمونمر والبادئ وتستخدم البلمرة في المحاليل لإنتاج البوليمرات المستخدمة كاللواصق والاصباغ.
- البلمرة الترسيبية: وهنا يكون البوليمر غير الذائب في وسط التفاعل أو المذيب المستخدم، لذا يترسب البوليمر حال تكوينه بهيئة جزيئات صغيرة لا تزال تحوي جذور حرة قادرة على التفاعل ويمكن اخمادها. او اطفائها والحصول على درجة البلمرة المطلوبة.
- البلمرة في العوالق: استخدام المحلول عالق مثل الماء مع حامض الاكريليك في تحضير بوليمرات الاكريليك، يستخلص العالق بعد فصله بالطرد المركزي عن الماء [8].

## 2.1 بلمرة التكثيف Condensation polymerization

تتميز التفاعلات بلمرة التكثيف عن بلمرة الإضافة في حذف جزيئة ماء أو جزيء آخر صغير مثل (الكحول) إلى جانب البوليمر [9]. فضلا عن ذلك يتم إجراء تفاعلات الاسترته باستخدام محفزات مع المواد المتفاعلة عند درجات الحرارة عالية نسبيا في الحالة الحركية ويترتب عن ذلك إزالة مستمرة للماء الناتج [10] وهذه البوليمرات تكون صيغة الوحدة التركيبية المتكررة لجزيئاتها وتختلف عن صيغة جزيء المركب البسيط (المونمر) الذي يتكون البوليمر من تفاعل جزيئاته مع بعضها وهذه البوليمرات تتكون نتيجة لتفاعلات التكثيفية المعروفة في الكيمياء [11]. بلمرة التكثيف هي عملية تكاثف بين جزيئات اثنين من المونومرات المختلفة لتشكيل سلسلة كبيرة من جزيئات البوليمر [12]. مما سينتج عن ربط كل جزيئين مونومر حذف جزيء بسيط مثل حمض الهيدروكلوريك أو الأمونيا أو الماء ، وما إلى ذلك ، كنتاج ثانوي [13] وبالتالي ، فإن الوزن الجزيئي للبوليمر يكون ناتج درجة البلمرة والوزن الجزيئي لوحدة المتكررة. تسمى البوليمرات الناتجة عن بلمرة التكثيف ببوليمرات التكثيف مثل الباكلايت والنايلون والبوليستر وهي بعض الأمثلة الشائعة من بوليمرات التكثيف [14].

ويمكن التعبير عن تفاعلات البلمرة التكثيفية بما يلي :



Trimer + dimer → pentamer

Trimer + trimer → hexamer

Tetramer + monomer → pentamer

Tetramer + dimer → hexamer

Tetramer + trimer → heptamer

Tetramer + tetramer → octamer

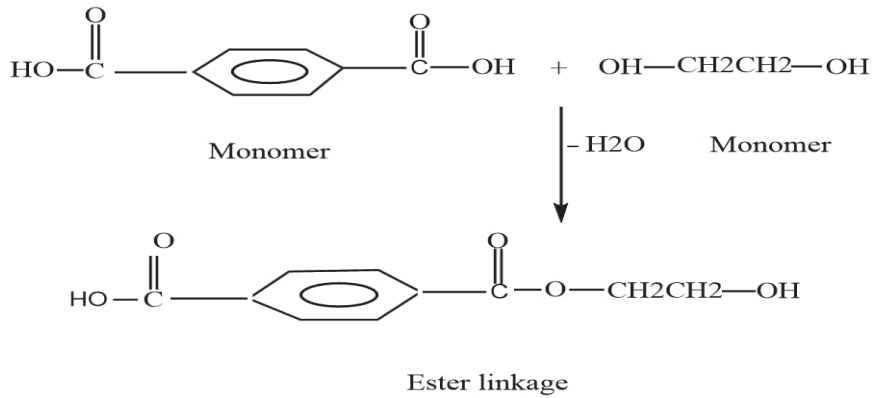
هذا يعني ان أي جزيئين حاملتين للمجاميع الفعالة بإمكانها أن تتفاعل مع بعضها وهذا ما يجعل دراسة حركية تفاعلات البلمرة التكثيفية معقدة جدا [15].

### **1.2.1 صفات بلمرة التكثيف Characteristics of condensation**

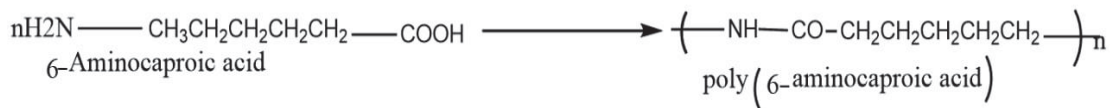
#### **:polymerization**

تتصف بلمرة التكثيف وتفاعلاتها بصفات مميزة يمكن تلخيصها بما يلي:

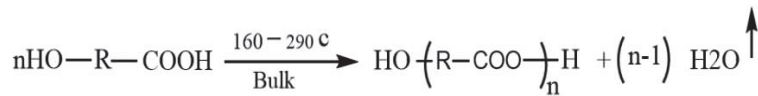
- 1- تحضر بوليمرات التكثيف عادة من مونيمرات تحتوي على مجموعتين فعاليتين أو أكثر على الأقل فعندما تستخدم المونمرات المحتوية على مجموعتين فعاليتين يتكون بوليمر خطي ، وعند استخدام عدة مجاميع يتكون بوليمر متشابك.
- 2- تتميز بوليمرات التكثيف عادة بوجود مجاميع رابطة بين الوحدات المتكررة مع بعضها كمجموعة الاستر في البولي استرات والاميد في البولي اميدات وتعد هذه السمة الاساس في تميز البوليمرات التكثيفية عن بوليمر الإضافة. والتفاعلات الاتية توضح ذلك:-



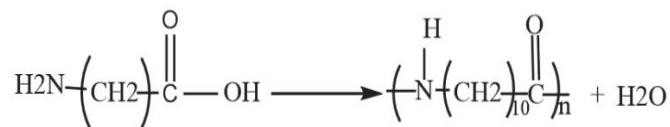
3- يمكن تحضير بوليمرات التكثيف اما من مونومير واحد يحمل نوعين من المجاميع الفعالة مثل الحوامض الأمينية والحوامض الكربوكسيلية [16].



or



or



4- ومن الأمثلة الأخرى تفاعل الحوامض الثنائية المجاميع الكاربوكسيلية كالمركبات الفعالة كتحضير البولي استر من الحوامض الثنائية الكربوكسيل للحصول على البولي استر [17].



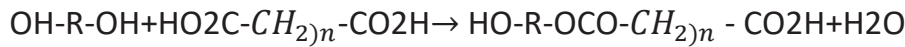
## 2.2.1 حركية البلمرة ذات النمو الخطوي

### التكثيفية Kinetics of step

#### growth polymerization

إن دراسة حركة التفاعل للبلمرة تعطي معلومات مهمة جدا عن كيفية التفاعل وطرق السيطرة على التفاعل للحصول على الصفات الفيزيائية والكيميائية المهمة للبوليمر كالوزن الجزيئي، وتوزيع الوزن الجزيئي، تأثير العوامل المساعدة على سرعة البلمرة . كما وتمتاز بلمرة التكثيف بزيادة الوزن الجزيئي بشكل تدريجي (بطيء) في البداية إلا إنه يزيد بشكل كبير جدا في مراحل التفاعل الأخيرة. كما في حالة تفاعل تحضير البولي استر من تفاعل الحوامض الثنائية الكاربوكسيل مع الدايلولات (Diols) والمبينة بالاتي:-

أ- الخطوة الأولى هي تفاعل الدايلول مع حوامض الكاربوكسيل لتكوين الدايمر ثنائي الجزيئي (Dimer) حسب المعادلة التالية .

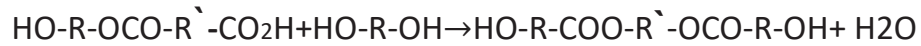


Monmer

Monmer

Dimer

ب - للدايمر الناتج إمكانية التفاعل مع المونمر لتكوين الترايمر كما في التفاعلات التالية :



Monmer

Trimer

Dimer

## 3.1 الراتنج الالكيدى واهميته وتطبيقاته Alkyd resin, its applications

### :and importance

تم استخدام مصطلح الألكيد لأول مرة بواسطة كينل في عام 1967 لوصف البوليستررات الناتجة عن تفاعل الكحولات متعددة الهيدروكسيل والأحماض متعددة المجاميع الكاربوكسيلية [18]. راتنج الألكيد هو أحد هذه المنتجات من الزيوت المستخدمة على نطاق واسع في الصناعة [19-20]. أن راتنجات الألكيد تساهم بحوالي 70% كمواد المستخدمة في طلاء الأسطح اليوم. وراتنجات الألكيد تعد كمركبات للطلاء إلى حد كبير إلى خصائصها المميزة مثل صلابة رقائقه ، ومتانة اللمعان ، ومقاومة التآكل ، وما إلى ذلك [21] .

يمكن وصف الدهانات على أنها مزيج من المكونات الكيميائية وعند نشرها على طبقة رقيقة تشكل طبقة كثيفة وملصقة. ويتم استخدامها بانتظام في حياتنا من أجل أغراض الزينة وتشكل (راتنجات الألكيد) مجموعة واسعة من الاختلافات لإيجاد طبقة متصلة تلتصق بالطبقات السفلية وتربط المكونات الأخرى معاً [22]. فضلاً عن إنها تحدد جودة أداء الطلاءات السطحية مثل درجة التجفيف والمعان وثبات الطبقة الجافة ومقاومة الطبقة الجافة للخدش والمواد الكيميائية. ويتركز تصنيف راتنجات الألكيد على طول الحامض الشحمي. واكتسبت الراتنجات الألكيدية أهمية كبيرة لسعة استخداماتها ، وتوافر المواد الداخلة في تصنيعها ، وقابلية على التحلل البيولوجي والمرونة والالتصاق الجيد وسهولة التطبيق [23]. الراتنجات الألكيدية التي تدخل في صناعة الطلاء تتطلب توسعاً مستقبلياً في ضوء التطور في صناعة السيارات ، والتطوير في الطلاءات المقاومة للتآكل ، والتوسع في نشاط السكان والاستخدامات الصناعية الأخرى [24]. وكذلك يستخدم الراتنج الألكيدي في الورنيش وأحبار الطباعة [25].

و يمكن الحصول على الراتنجات الألكيدية حسب الخاصية المطلوبة في الاستخدام عن طريق بلمرة التكتيف لكحول متعدد الهيدروكسيل (مثل الكلسيرين) من راتنجات الألكيد الجديدة التي تم تصنيعها عن طريق تفاعل (زيت عباد الشمس أو حمض اللينوليك مع الكلسيرين) في وجود أوكسيد الرصاص كعامل مساعد [26-30]. وتعد الراتنجات الألكيدية هي واحدة من أكثر المواد الوسطية التي لا غنى عنها في العالم [31]. ولا تقتصر تطبيقات راتنجات الألكيد على الدهانات فقط ولكن لها تطبيقاتها الأخرى مثل حماية السطح من المواد الكيميائية إلخ [32] ويعد زيت زهرة الشمس الأساس في صناعة أدوات التغليف الداخلة في صناعة الأغذية ومستحضرات التجميل وطلاء الأسطح و مواد التشحيم [33-37].

## 1.4 تحديد الوزن الجزيئي للبوليمرات

### 1.4.1 الوزن الجزيئي للبوليمر

الوزن الجزيئي للبوليمر يتكون من نمو السلسلة عشوائياً بطبيعته ويحتوي البوليمر على خليط من سلسلة ذات أطوال مختلفة. يوجد انتشار أو توزيع لجزيئات بوليمر مختلفة بطول سلسلة مختلف ، ومن ثم يتم إعطاء الوزن الجزيئي للبوليمر كوزن جزيئي متوسط. وتوفر الطرق المختلفة لتحديد الوزن الجزيئي معدلات مختلفة لمتوسط الوزن الجزيئي . وطرق تحديد الوزن الجزيئي للبوليمرات نوعان [38].

1- الطريقة الأولية أو المطلقة: هذه الطريقة قادرة على تحديد الوزن الجزيئي من مبادئ الخواص التجميعية Collegative properties وطرق تشتت الضوء.

2- الطرق الثانوية النسبية: في هذه الطرق تتطلب المعايرة بعينة معروفة الكتلة المولية. تحتوي البوليمرات على مجموعة واسعة من السلاسل مختلفة الطول وذات الوزن الجزيئي ، على عكس العديد من المواد الأخرى. وبالتالي لا يمكننا حساب الوزن الجزيئي الدقيق للبوليمر. بدلاً من ذلك نحسب متوسط الوزن الجزيئي للبوليمر. فمن المهم جداً تحديد متوسط الوزن الجزيئي للبوليمر. نظراً لأن خواصها تعتمد عليها. على سبيل المثال يتصرف البوليمر ذي الوزن الجزيئي المتوسط الكبير بطريقة مختلفة تماماً عن البوليمر ذي الوزن الجزيئي المتوسط الصغير. وهناك طرق مختلفة لحساب الأوزان الجزيئية المتوسطة للبوليمرات ، بما في ذلك قياس اللزوجة ، والتناضح ، واللوني لاستبعاد الحجم ، والطررد المركزي الفائق ، وانتشار الضوء ، وتحليل المجموعة النهائية ، والمعايرة التوربينية [39]. ويحدد الوزن الجزيئي معظم الخصائص للبوليمرات ويعتمد على القوى والواصر الجزيئية التي تربط بين المونومرات في السلسلة، فالبوليمر الذي يمتلك وزناً جزيئياً 1000 لكل غم يمتلك خصائص قوة ومثانة أكبر بالمقارنة مع البوليمر 8000/غم كالمطاط مثلاً . والبوليمرات المتشابهة بصورة عامة تكون بأوزان جزيئية عالية نتيجة لزيادة تركيز المونومرات في السلسلة الرئيسية.

هناك طرق ثلاث لحساب الوزن الجزيئي للبوليمر لتحديد درجة البلمرة والخصائص العامة. ويطلق عليها المعدلات العددية والوزنية واللزوجية للوزن الجزيئي. يعرف المعدل العددي للوزن الجزيئي للبوليمر في الأنموذج بالنسبة إلى العدد الكلي من مولات البوليمر وهذا يكتب بالشكل

معدل الوزن الجزيئي = الوزن الكلي لجزيئات البوليمر / العدد الكلي من مولات البوليمر

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_x M_x}{\sum n_x} \dots \dots \dots (1-1)$$

### 2.4.1 أنواع الوزن الجزيئي للبوليمرات

ان مصطلح الوزن الجزيئي للبوليمرات يتطلب معرفة دقيقة عنه وبما انه يصعب تحديده فعند استخدام تعابير مختلفة للتعبير عنه. وهذه التعابير تعطي فكرة عن الخواص العامة للبوليمر [40]. هناك ثلاثة مسميات رئيسية للوزن الجزيئي للبوليمر تشمل ما يلي.

- 1- معدل العددي للوزن الجزيئي (Mn Number average Molecular weight (Mn))
- 2- معدل الوزني للوزن الجزيئي (Mw Weight average molecular weight (Mw))

3- معدل اللزوجي للوزن الجزيئي. (viscosity average molecular weight (Mv))

### 3.4.1 تفسير انواع الوزن الجزيئي (Mn)

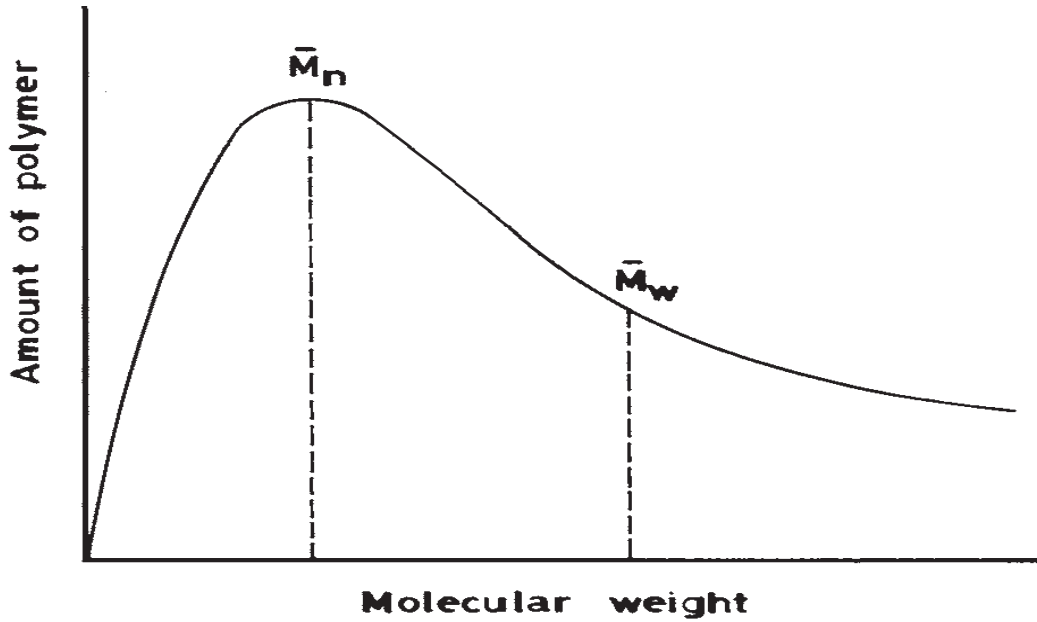
يتم عمل محلول بوليمر بتركيز معروف بإذابة وزن كمية من البوليمر في مذيبه. ثم يتم تحديد الخصائص التجميعية لهذا المحلول الذي يحسب عدد الجزيئات في حجم أو كتلة معينة. يقدم كل جزيء مساهمة متساوية في الخصائص التجميعية بغض النظر عن وزنه أو كتلته. ومن ثم تعتمد هذه الطريقة على عدد الجزيء الموجود. يُعرف الوزن الجزيئي الذي تم الحصول عليه عن طريق قياس الخاصية التجميعية باسم متوسط الوزن الجزيئي ويُشار إليه بوساطة Mn . إذا كانت العينة تحتوي على جزيئات Ni ذات الوزن الجزيئي Mi ، فسيتم إعطاء متوسط عدد الوزن الجزيئي بواسطة [41].

$$M_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} \dots\dots\dots (1-2)$$

حيث Mi هو الوزن الجزيئي لسلسلة و Ni هو عدد سلاسل ذلك الوزن الجزيئي. يمكن توقع Mn بوساطة آليات البلورة ويتم قياسه بالطرق التي تحدد عدد الجزيئات في وزن عينة معينة ؛ على سبيل المثال الطرق التجميعية مثل مقايسة المجموعة النهائية. إذا تم اقتباس Mn لتوزيع الوزن الجزيئي ، فهناك عدد متساوٍ من الجزيئات على جانبي Mn في التوزيع متوسط الوزن الجزيئية Mw متوسط الوزن الجزيئي محدد من خلال:

$$M_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} \dots\dots\dots (1-3)$$

يساهم الجزيء الأثقل في Mw أكثر من الجزيئات الخفيفة. دائماً ما يكون Mw من البوليمرات أكبر من Mn , وتتأثر قيمة Mw بشكل كبير بوجود الاصناف ذات وزن جزيئي مرتفع ؛ تماماً كما يتأثر Mn بالأنواع في الأنواع ذات الوزن الجزيئي المنخفض [42].



الشكل (2-1) منحنى توزيع الوزن الجزيئي

( متوسط  $M_z, M_{z+1}$  Higher average molecular weights)

الاوران الجزيئية الأعلى حيث يمكن وجود توزيع للأوزان الجزيئية في عينة البوليمر

يعطي قياس الوزن الجزيئي في العينة قيمة متوسطة فقط. تعد متوسطات الوزن الجزيئي الأكثر شيوعاً. متوسط عدد الوزن الجزيئي الذي يتم تمثيله بواسطة  $M_n$  ومتوسط الوزن الجزيئي  $M_w$  متوسط الوزن الجزيئي مشتق من القياسات التي في الواقع تحسب عدد الجزيئات في العينة المعينة [43].

يمكن تحديد سلسلة من متوسط الأوزان الجزيئية بالمعادلة (4):

$$M = \frac{\sum N_i M_i^{n+1}}{\sum N_i M_i^n} \dots\dots\dots (1- 4)$$

Where:  $n = 1$  gives  $M = M_w$

$n = 2$  gives  $M = M_z$

$n = 3$  gives  $M = M_{z+1}$

تزداد حساسية المتوسطات الأعلى للبوليمرات ذات الوزن الجزيئي العالي ، وبالتالي تزداد صعوبة قياسها بدقة. مما يؤدي الى استخدام طرق اخرى مثل تقنيات الانتشار أو الترسيب. على

الرغم من أن متوسطات  $z$  لا يتم اقتباسها بشكل شائع للبوليمرات ، إلا أن هناك عدة طرق مهمة لقياس أبعاد السلاسل التي تنتج أوزان جزيئية متوسط  $z$  لجميع البوليمرات الاصطناعية المتعددة التشتت .

$$M_n < M_w < M_z < M_{z+1}$$

يتم استخدام مؤشر التشتت المتعدد كمقياس لاتساع توزيع الوزن الجزيئي للبوليمر ويتم تحديده من خلال [45-44].

$$\text{Polydispersity index} = \frac{M_w}{M_n} \dots\dots\dots(1-5)$$

كلما زاد مؤشر التشتت المتعدد ، زاد الوزن الجزيئي. يحتوي البوليمر أحادي التشتت حيث تكون جميع أطوال السلاسل متساوية (مثل البروتين) على  $M_w / M_n = 1$ . أفضل البوليمرات الاصطناعية التي يتم التحكم فيها (البوليمرات الضيقة المستعملة في المعايير)  $M_w / M_n$  من 1.02 إلى 1.10 عادةً ما ينتج عن تفاعلات البلمرة المرحلية قيم  $M_w / M_n$  تبلغ حوالي 2.0 ، بينما تنتج التفاعلات التسلسلية قيم  $M / M_n$  بين 1.5 و 20 [46]. متوسط اللزوجة الوزن الجزيئي (Mv): يتم الحصول على متوسط اللزوجة الوزن الجزيئي من قياس اللزوجة ويعطى بواسطة [47].

$$Mv = \left( \frac{\sum_i M_i M_i^a}{\sum W_i} \right)^{1/a} = \left( \frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/a} \dots\dots\dots (1-6)$$

### **5.1 اللزوجة Viscosity:**

تعرف اللزوجة على أنها هي مقياس لمقاومة السائل الذي يتشوه إما بضغط القص أو إجهاد الشد. في المصطلحات اليومية (والسوائل فقط) ، اللزوجة هي "سمك" أو "احتكاك داخلي". وبالتالي ، فإن الماء "رقيق" ، وله أقل لزوجة بينما العسل "سميك" وله لزوجة أعلى. ببساطة ، كلما كان السائل أقل لزوجة ، زاد حجمه وسهولة الحركة (السيولة) [48].

## 1.5.1 تصنيف اللزوجة

**A- اللزوجة المطلقة :** بفرض كمية مائع محصورة بين لوحين متوازيين مستويين أحدهما السفلى ساكن والعلوي متحرك سرعته (V) ومساحته السطحية (A) والمسافة الرأسية بينهما (S) ويتأثر المائع بقوة مماسية (F) فتتراوح سرعة المائع من الصفر إلى (V) من أسفل إلى أعلى . تدعى النسبة القوة على السطح بذلك المزلج والنسبة السرعة على المسافة بسرعة الانزلاخ . والنسبة بين ذلك المزلج و سرعة الانزلاخ ب اللزوجة المطلقة وتقاس بوحدة Pascal.sec او البواز poise . [49-54].

**B- اللزوجة الحركية :** هي النسبة بين اللزوجة المطلقة والكثافة وهي مقاومة المائع للجريان تحت تأثير ثقله وتقاس اللزوجة الحركية بوحدة  $\text{sec m}^{-2}$  وهي 10000 ستوك .

**C- اللزوجة النسبية :** هي نسبة لزوجة المائع المطلقة على لزوجة الماء في الدرجة 20 مئوية اذا استخدمنا سنتي بواز كوحدة فان لزوجة الماء في الدرجة 20 مئوية هي 1.002 بواز تقريبا 1 سنتي بواز لذلك تكون اللزوجة النسبية هي نفسها المطلقة اذا قيست بوحدة سنتي بواز  $\eta = \frac{\eta}{\eta_0}$

**D- اللزوجة الديناميكية:** يرمز إلى اللزوجة ( الديناميكية ) بالرمز اليوناني (  $\mu$  ) ، أما وحدة قياسها في نظام الوحدات فهي " باسكال - ثانية " وتكتب بهذا الشكل " Pa·s " وهي معادلة إلى الوحدة (kg/m·s) . أما في نظام وحدات القياس فهي " بواز " ويرمز لها بالرمز "P" اختصاراً من كلمة " " وذلك نسبة إلى العالم الفرنسي جاين لويس ماري بوازوي . وعموماً فإن الوحدة المستخدمة هي في مرتبة واحد من مئة بواز لذا فهي تسمى " سانتيبواز " ، ويرمز لها بالرمز " cP " [55].

$$1 \text{ poise} = 100 \text{ centipoise} = 1$$

**E- اللزوجة الظاهرة :** اللزوجة الظاهرة ، أو القص ، تشير إلى العلاقة بين اللزوجة ومعدل القص . في السوائل النيوتونية ، لا تتغير هذه القيمة ، ولكن مع السوائل غير النيوتونية ، تتأثر اللزوجة الظاهرة بشكل مباشر بمعدل القص . يمكن حسابه بقسمة إجهاد القص على معدل القص [56].

تمثل  $\eta_0$  لزوجة المذيب النقي و  $\eta$  تكون لزوجة محلول يستخدم هذا المذيب . توجد عدة طرق تصنيف لزوجة المحلول ، أو بشكل أكثر تحديداً ، قدرة المذاب على زيادة لزوجة المحلول . يتم تحديد هذه السعة باستخدام واحد من عدة مقاييس مختلفة لزوجة المحلول . شروط لزوجة المحلول الأكثر شيوعاً [57]:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{r-1} \quad \dots \dots \dots (1-7) \text{ (Specific viscosity) اللزوجة النوعية}$$

$$\eta_i = \frac{L\eta_r}{C} \quad \dots \dots \dots (1-8) \text{ (Inherent Viscosity) اللزوجة المتصلة}$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \dots\dots\dots (1-9) \text{ (Intrinsic Viscosity) اللزوجة الجوهرية}$$

### 2.5.1 العوامل المؤثرة على اللزوجة

- 1- درجة الحرارة : تقل اللزوجة بارتفاع درجة الحرارة ، لأن زيادة درجة الحرارة يزيد من حركة الجزيئات فتقل نسبياً قوى التجاذب بين الجزيئات، فإذا قل التجاذب قلت اللزوجة. لذلك ينصح سائقوا السيارات باستخدام زيوت عالية اللزوجة في الصيف وقليلة اللزوجة في الشتاء. وقد وجد أن لزوجة السائل تقل بمقدار (1% - 2) لكل ارتفاع في درجة الحرارة مقداره 1 درجة مئوية.
- 2- الوزن الجزيئي : تزداد اللزوجة بازدياد حجم الجزيئي (الوزن الجزيئي) في المركبات المتجانسة (من نوع واحد) فمثلاً في الهيدروكربونات لزوجة المركب  $C_8 H_{18}$  . أكبر من  $C_7 H_{16}$  .
- 3- قوى التجاذب: قوى الجذب بين الجزيئات تعد مقياس مبدئي للزوجة السوائل، فكلما زاد التجاذب بين الجزيئات تزداد صعوبة حركة الجزيئات وبالتالي تزداد لزوجة السائل. فمثلاً السوائل ذات الجزيئات القطبية تكون أعلى لزوجة. وبالتالي فإن السوائل التي تمتاز بجزيئاتها بقوى تجاذب عالية تكون ذات لزوجة عالية.
- 4- وجود المواد الذائبة: في السائل تؤثر على اللزوجة، فمثلاً وجود السكر في الماء يزيد من لزوجته ، أما وجود الأملاح الأيونية في الماء فإنها تقلل من لزوجته . ووجود المواد العالقة في السائل يزيد من لزوجته ، فمثلاً الدم أعلى لزوجة من الماء بسبب وجود البروتينات والصفائح الدموية العالقه .
- 5- كما ازداد الضغط على السائل تزداد قوى التجاذب بين جزيئات السائل، وبالتالي تزداد اللزوجة بعض الشيء.
- 6- شكل الجزيء وتركيبه الجزيئات الكبيرة وغير المنتظمة الشكل تكون أكثر لزوجة من

الجزيئات الصغيرة المتماثلة في الشكل [58-59]

### 3.5.1 الأجهزة المستخدمة في قياس اللزوجة

- 1- جهاز الفسكوميتر Viscometer وله عدت انواع متاحة بعضها يستخدم في المختبر وبعضها متنقل كالتالي:

\*فسكوميتر الدوراني ( Rotational viscometer ) .

\*فسكوميتر الكره الساقطة ( Falling Sphere Viscometer ) .

\*فسكوميتر أوستوالد ( Ostwald Viscometer ) .

\*فسكوميتر الفقاعات . ( Bubble Viscometer ) .



- 2- جهاز الرايوميتتر ( Rheometer )  
 - أجهزة الأنابيب الشعرية ( Pipe or Capillary )  
 - الأسطوانة الدورانية ( Rotational cylinder )



الشكل (1-3) جهاز قياس اللزوجة ذي القرص الدوار (Viscometer) .

### 1.3. 5.1 جهاز الفسكوميتتر (Viscometer) :

الفيسكوميتتر غالبا ما يعمل بمقارنة حجم معلوم مع جريان المائع , أو العكس صحيح أي يكون المائع ثابتا والجسم يمر من خلاله .ومن ثم, فإن الفيسكوميتتر يمكن أن يوضع عند جريان المائع أو تحريكه خلال مائع ثابت. وهناك عدة أنواع من مقاييس الفيسكوميتتر المتاحة, بعضها يستخدم في المختبرات وبعضها متنقل من أجل اختبار اللزوجة

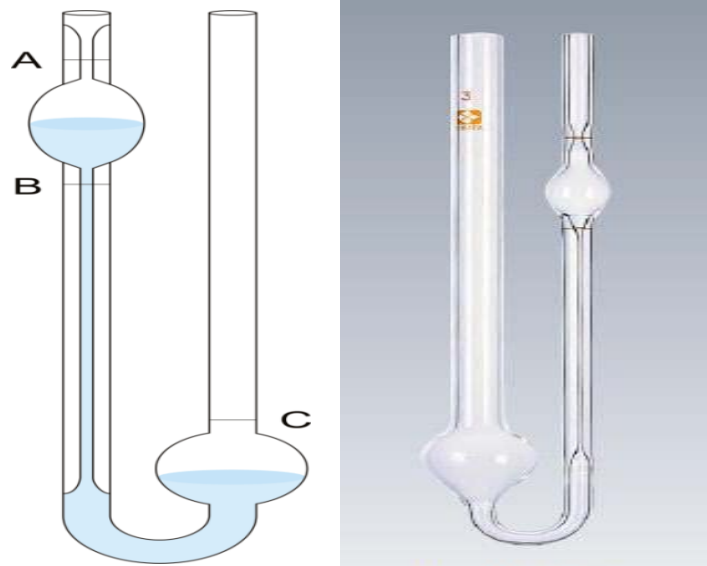
### 2.3.5.1 فسكوميتتر اوستوالد. Ostwald Viscometer :

جهاز قياس اللزوجة اوستوالد ، المعروف أيضا بقياس اللزوجة على شكل حرف U مقياس اللزوجة الشعرية هو جهاز يستخدم لقياس اللزوجة من السوائل ذات الكثافة المعروفة. وطريقة تحديد اللزوجة تتم بقياس الوقت ليعرف حجم السائل ويتكون هذا المقياس من أنبويه شعرية موضوعة في وضع رأسي وله انتفاخين.

يوجه السائل حتى يملأ الانتفاخ الأعلى (A) وذلك عن طريق شفطه أو سحبه اليه ,ثم يسمح للسائل بالهبوط من الانتفاخ A إلى B .يقاس الزمن الذي يأخذه السائل للهبوط من A إلى B

وليكن  $t_1$  وهو يتناسب مع اللزوجة الحركية .ويوجد علامتان أسفل و أعلى الانتفاخ العلوي و ذلك للإشارة الى وجود حجم معلوم , ويوجد بعض الأنواع لقياس لزوجة السوائل المعتمة لأن النوع العادي سيكون من المستحيل قياس الوقت عند مرور السائل عبر العلامات. ومن الممكن معرفة قيمة اللزوجة للسوائل من خلال حساب لزوجة السوائل الأخرى. ونحسب اللزوجة النسبية للسائلين بالعلاقة التالية :

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{d_1}{d_2} \times \frac{t_1}{t_2} \dots\dots\dots(1-10)$$



الشكل (1-4) مقياس حساب اللزوجة النسبية للسائلين

### **1.6 متوسط الازان الجزيئية المحددة بواسطة (GPC/SEC-determined average)**

Size Exclusion Chromatography (SEC) التقنية الوحيدة التي تقيس  $M_w$  و  $M_n$  و  $M_z$  و  $M_z + 1$  في نفس الوقت عن طريق قياس التوزيع الكامل للبوليمر. ويسمح SEC أيضًا بحساب متوسط وزن جزيئي آخر ، وهو ذروة الوزن الجزيئي  $M_p$  ، والمُعَرَّف على النحو التالي:  $M_p =$  الوزن الجزيئي لأعلى قمة لذلك ،  $M_p$  هو طريقة توزيع الوزن الجزيئي. تم اقتباس  $M_p$  للبوليمرات الموزعة بشكل ضيق للغاية ، مثل معايير البوليمر المستخدمة في المعايرة وتتم العملية بإمرار العينة عبر الاحجام المسامية لتقوم على فصل مكوناتها وكل حسب نسبته [60].

### **7.1 حركية الامتزاز Adsorption Kinetic**

يطلق مصطلح (حركية الامتزاز) على سرعة سحب الجزيئات الممتزة من المحلول والتصاقها بالمادة المازة بعد التغلب على كل القوى الجزيئية والضمنية التي تعيق عملية الامتزاز في المحلول . ولحركية الامتزاز اهمية كبيرة , فهي تحدد المدة الزمنية التي تحدث خلالها عملية الامتزاز , والوصول الى حالة الاتزان التي تتوقف بعدها عملية الامتزاز , وان حركية الامتزاز تعتمد على عوامل كثيرة منها تركيز المادة الممتزة , ومواقع السطح المشاركة في الامتزاز , ودرجة الحرارة , ووجود العامل المساعد [61]. وهناك عدة نماذج حركية تصف الية التحكم في عملية الامتزاز .

### 1.7.1 أنموذج المرتبة الاولى – الكاذبة Pseudo-First Order

**Model** هذا النموذج يمثل معدل تغير امتزاز المذاب مع الوقت ويتناسب

طرديا مع الفرق في تركيز التشبع ومقدار امتزاز المادة الصلبة مع مرور الوقت وتسمى معادلة Lagergren معادلة المرتبة الاولى – الكاذبة [62] .

$$\frac{dQ_1}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \dots \dots \dots (1 - 11)$$

حيث ان :  $Q_e - Q_t$  , هما الكميات الممتز عند زمن  $t$  وعند التوازن ( $mg, g^{-1}$ ), على التوالي

$k_1$  هو ثابت معادلة المرتبة الاولى – الكاذبة لعملية الامتزاز  $min^{-1}$  .

بعد التكامل وتطبيق الشروط الحدودية  $t=0$  الى  $t=t$  ,  $Q_t=0$  الى  $Q_t=t$  تصبح المعادلة كالآتي:

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log} Q_e - k_1 \cdot t \dots \dots \dots (1-12)$$

وعند الرسم  $\text{Log}(Q_e - Q_t)$  مقابل  $t$  يعطي خطا مستقيما يمثل حركية المرتبة الاولى والذي يسمح بحساب ثابت سرعة الامتزاز  $k_1$  .

### 2.7.1 أنموذج المرتبة الثانية- الكاذبة Pseudo Second Order

**Model**

يمكن وصف حركية الامتزاز من خلال نموذج المرتبة الثانية- الكاذبة [63-64].

$$\frac{dQ_1}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \dots \dots \dots (1-13)$$

$K_2$ : هو ثابت معدل التوازن لامتزاز من المرتبة الثانية- الكاذبة ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ).

بعد التكامل وتطبيق الشروط الحدودية  $t=0$  الى  $t=t$  ,  $Q_t=0$  الى  $Q_t=t$  تصبح المعادلة كالآتي:

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + k_2 \cdot t \dots \dots \dots (1 - 14)$$

واعادة ترتيب المعادلة (14) تصبح بصورة خطية كالآتي :

$$\frac{1}{Qt} = \frac{1}{k_2 Qe^2} \left[ \frac{1}{Qe} \right] t \dots \dots \dots (1-15)$$

بما ان السرعة الابتدائية للامتزاز (h) هي :

$$h = k_2 Qe^2 \dots \dots \dots (1-16)$$

اذ تصبح المعادلة (15) كالآتي:

$$\frac{1}{Qt} = \frac{1}{h} + \frac{(1)}{Qe} t \dots \dots \dots (1-17)$$

### معادلة أرهينيوس 1.8 : The Arrhenius Equation

تعد معادلة ارهينوس ذات اهمية بالغة في دراسة ايجاد المتغيرات الترموديناميكية وعلاقة معدل سرعة التفاعل مع طاقة التنشيط للتفاعل الكيميائي وتعطي صورة واضحة عن اثر العوامل المحفزة على سير التفاعلات الكيميائية ولها الهيئة التالية [65]:

$$K=A e^{-E_a/RT} \dots \dots \dots (1-18)$$

حيث K كما معرف سابقا وA عامل التردد و E طاقة التنشيط و R الثابت العام للغازات و T ودرجة الحرارة المطلقة

وبأخذ اللوغارتم الطبيعي (ln) لكلا الطرفين كالآتي:

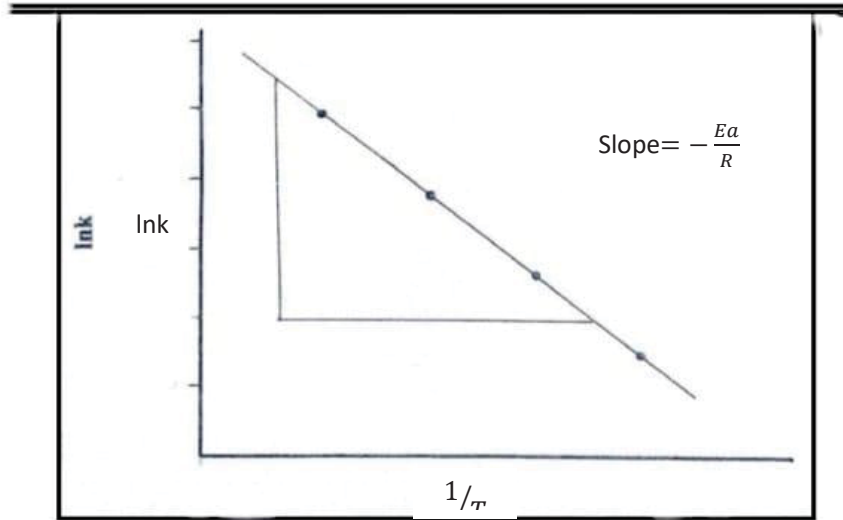
$$= \ln(A e^{-E_a/RT}) \dots \dots \dots (1-19) \quad \ln k$$

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \dots \dots \dots (1-20).$$

وبإعادة الترتيب (1-20). تمثل طاقة التنشيط (Ea) (R = 8.314 J/mol K) (13). ثابت مقداره (R) بينما درجة الحرارة المطلقة يرمز لها (T) حيث درجة الحرارة المطلقة = الحرارة بالدرجة المئوية مضاف لها

(273) .

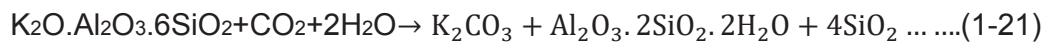
و (A) تمثل تردد التصادم (collision frequency) ويسمى بمعامل التردد (frequency factor) ويمكن ان يتم معاملته كثابت لتفاعل معين في نطاق واسع نسبيا" من درجة الحرارة يلاحظ من المعادلة (1-20) ستعطي طاقة التنشيط إذا تم تمثيلها بيانيا مع مقلوب درجة الحرارة مع اللوغاريتم الطبيعي لمعدل سرعة التفاعل كما في الشكل (5-1) .



الشكل (5-1) التمثيل البياني لطاقة التنشيط

### 9.1 طين الكاولين (Kaolinite) :

الصيغة الكيميائية للكاولين ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) وهو عبارة عن الطين من سليكات الالومنيوم المميح قليلا او كثيرا التي تنتج من تجوية الصخور البركانية التي كان فيها Feldspaar معدنا اصيلا. ويمكن توضيح التفاعل كما يلي:



ويمكن إجمال اهم الخصائص الفيزيائية للمعادن المشكلة للتربة بصفة عامة قبل عملية التكليس كما في الجدول (1-1).

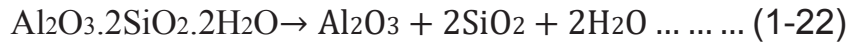
الجدول (1-1) يبين المكونات العامة للكاولين والفلدسبار والفلنت مع خصائصها.

Sand or flint	Feldspar	Kaolinite	
SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	الصيغة
غير لدن	غير لدن	لدن	اللون
مقاوم للصهر	رابط صهور بسهولة	مقاوم للصهر	قابيله الانصهار

1710 درجة مئوية	1150 درجة مئوية	1785 درجة مئوية	نقطة الانصهار
لا يتقلص	ينصهر	تقلص كبير	التقلص اثناء الحرق

أن تعرض مزيج المعادن لدرجات حرارة بمدى (600-900) درجة مئوية سوف تبدأ مكوناتها بالتفكك كتحويل  $CaCO_3$  الى  $CaO$  وفقدان ماء التبلور الاول أو الثاني لعدد من تلك المعادن, أو تحدث بعض التحولات البلورية من هيئة الى هيئة اخرى أو تغير طورها خلال فترة التخليص.

يعد الطين هو المقوم الشائع (الكاولين عادة) في كل المنتجات الخزفية ، ولهذا السبب تكون التفاعلات الكيميائية التي تحدث عند تسخين الطين مهمة جدا . وأول تأثير للتسخين هو طرد ماء الاماهة ويحدث هذا بدرجة 600-900 درجة مئوية تقريبا ويمتص كمية كبيرة من الحرارة مخلفا مزيجا من الالومينا والسليكا .



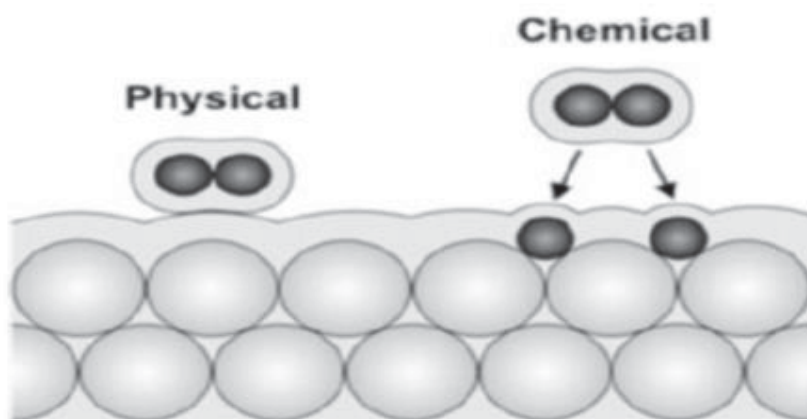
كما يعتبر طين الكائولين معدن صناعي متعدد الاستخدامات [66-70].

### **10.1 الامتزاز Adsorption:**

اصبح الامتزاز ذا اهمية بالغة في عديد من الصناعات الحديثة من خلال الدراسات الكثيرة التي اجريت من الناحية النظرية والتطبيقية , لذا يمكن تعريف الامتزاز على انه هو عملية التصاق او تجمع المادة الممتزة سائلة او غازية (Adsorbate) على سطح مادة صلبة المادة المازة (Adsorbent) او هي عملية ارتباط فيزيائي او كيميائي لعدد من الجزيئات مع المواقع الفعالة على سطح المادة الصلبة, وهذه العملية تؤدي الى تكوين طبقة او عدة طبقات من الجزيئات او الذرات المتركمة والمتمركزة بكثافة على سطح المادة الصلبة. تعتمد درجة الامتزاز على العلاقة بين طبيعة وحجم المادة الممتزة والمساحة السطحية للمادة المازة , ويعرف الامتزاز ايضا على انه انتقال الملوثات الذائبة (المادة الممتزة ) من المحاليل المائية الى سطح مادة صلبة (السطح الماز) [74-71]. و يمكن تمثيل ظاهرة الامتزاز كالاتي [75]



ظاهرة الامتزاز يصنف الى صنفين اعتمادا على طبيعة القوى التي تعمل على تماسك جزيئات المادة الممتز بسطح المادة المازة [76]. ويمكن توضيح ما تقدم كما في الشكل (1-6)



شكل (6-1) التميز ما بين الامتزاز الكيميائي والفيزيائي [77]  
جدول (2-1) الفرق بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي [78-81].

الامتزاز الكيميائي	الامتزاز الفيزيائي
طبيعة القوى الرابطة تكون اقوى متمثلة بأواصر كيميائية.	طبيعة القوى الرابطة تكون قوى ضعيفة متمثلة بقوى فاندرفال.
انثالبية التفاعل اعلى من 80 جول / مول	انثالبية التفاعل اقل من 40 جول / مول
نوعي يجب توافر شروط معينه لحدوثه.	عملية غير نوعية ممكن حدوثه تحت أي شروط

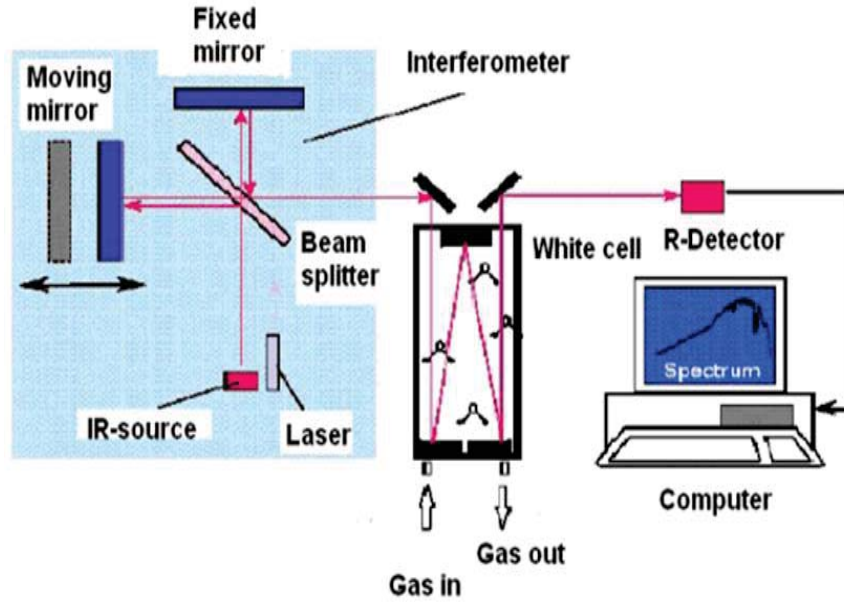
## 11.1

## تشخيص المتراكبات البوليمرية

### Characterization of polymer compounds

#### 1-11-1 مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FTIR Spectroscopy):

هي طريقة طيفية كهرومغناطيسية معتمدة على اهتزاز بعض الاواصر والمجاميع الجزيئية تحت تأثير مصدر خارجي من اشعة IR وفق طول موجي محدد . للحصول على طيف امتصاص أو انبعاث المادة سواء كانت صلبة أو سائلة أو غازية. يقوم المطياف بجمع البيانات والمعلومات عالية الدقة على مدى طيفي واسع يستخدم لقياس مدى امتصاص العينة ضمن عدد موجي معين [82-83] وأن مخطط عمل الجهاز موضح في الشكل (7-1)



الشكل(7-1): مخطط يوضح جهاز طيف الاشعة تحت الحمراء

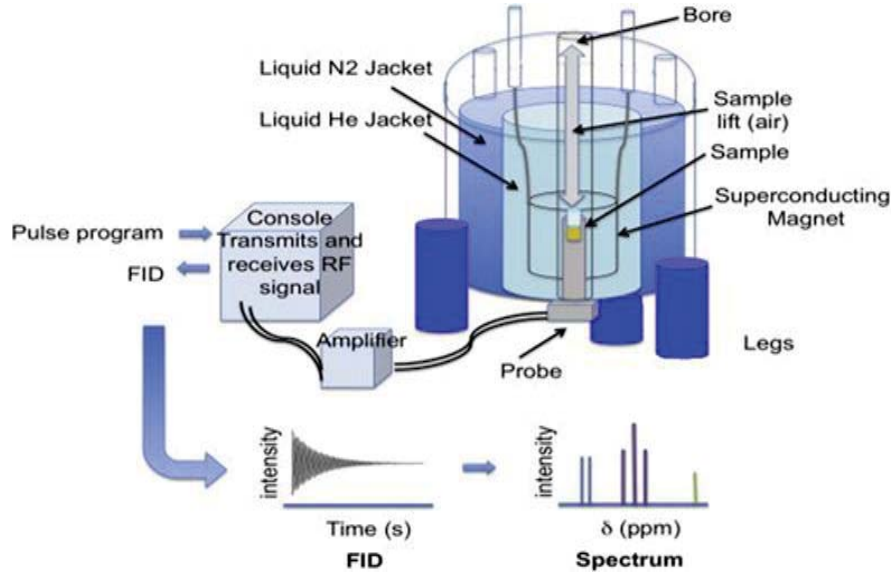
### 2.11.1 مطيافية الرنين المغناطيسي النووي للبروتون

#### Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^1\text{H-NMR}$ )

يستخدم الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للحصول على بيانات ومعلومات حول ديناميكية وبنية البروتون [84]. تعتمد هذه المطيافية على جمع الانوية التي تحتوي على عدد من البروتونات التي يكون لها عزم مغناطيسي ذاتي وزخم مداري زاوي تستخدم المواد المتداخلة في التركيب الكيميائي دون حدوث ضرر بالمادة وتعيين البنية البلورية للجزيئات ودراسة التفاعلات الجزيئية مع بعضها البعض وتستخدم لفحص حركية انتقال للجزيئات في محاليل سائلة او صلبة وفي مختلف المخاليط

[85], أن الشكل (8-1) مخطط عمل مطيافية الرنين لنوي المغناطيسي للبروتون.





الشكل (8-1) يوضح عمل مطيافية الرنين المغناطيسي النووي للبروتون

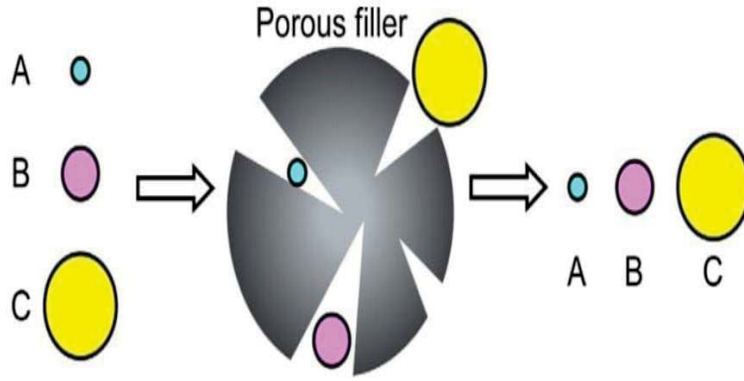
تصنف هذه التقنية من التقنيات الطيفية التي تضمن امتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي وانبعائه كما هو الحال في مطيافية امتصاص الاشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية ولكل تقنية من هذه التقنيات تطبيقاتها الخاصة بها . يتضمن العمل بتقنية NMR توفر بعض الشروط مثل وجود مجال مغناطيسي ثابت وقوي وآخر متغير ونموذج بإمكانه امتصاص الاشعاع بالمنطقة الراديوية Radio Frequency (RF) ، تنتج التحاليل من هذه التقنية على شكل رسومات تتضمن ترددات الامتصاص مقابل كثافة الاشارات الظاهرة بالترددات المميزة لها .

### 3.11.1 كروماتوغرافيا التغلغل بالهلام

## Gel Permeation Chromatography (GPC)

هذه الطريقة يمرر البوليمر تحت ضغط عالي عبر عمود ملئ بهلام السليكا تدعى كروماتوغرافيا التغلغل الهلامي (GPC) لأنها تستخدم هلام السليكا المسامية لفصل البوليمرات ذات الأحجام المختلفة (GPC) . هونوع من اللوني السائل ويُعرف أيضًا باسم كروماتوغرافيا استبعاد الحجم (SEC) Size Exclusion Chromatography أو كروماتوغرافيا الترشيح الهلامي. إلى جانب ذلك هناك اتجاه حديث لاستخدام مصطلح (SEC) فقط ، لأن آلية الفصل تعتمد على استبعاد الحجمي. ومازالت هذه تقنية في طور التطبيق وغالبا ما تستخدم البوليمرات مثلا في الشكل (9-1) يمر البوليمر "C" ، الذي له أكبر حجم جزيئي ، فقط عبر مسار قصير ، لأن حجمه يعيق الوصول إلى المنطقة الاعمق من مادة الحشوة المسامية وهكذا . فإن النظام الكروماتوغرافي يتم

فصله مبكرًا بالحرف "C" في المقابل ، تمر البوليمرات ذات الحجم الجزيئي الأصغر عبر مسار تدفق أطول ، حيث يمكنها الوصول إلى مناطق أعمق من الحشو المسامي لذلك ، تتحرك البوليمرات الصغيرة وتخرج من العمود بشكل أبداً من "C" فضلاً عن ذلك ، فإن زمن استبقاء الحرف "A" أعلى من زمن "B" لأن "A" مع أصغر حجم يخترق المنطقة الأعمق من المسام. في حالة عدم وجود تفاعلات بين مواد التعبئة وجزيئات العينة يتم إزالة "C" ذات الحجم الأكبر أولاً من العمود ، متبوعاً بالبوليمرات "B" و "A" الأصغر. وفقاً لهذا المبدأ ، مما يشير إلى أن هذه الطريقة الكروماتوغرافيا تعتمد على حجم البوليمر ومع ذلك لا تفصل GPC البوليمرات بناءً على اختلافها في الوزن الجزيئي [86-89].



الشكل (9-1) مبدأ عمل تقنية GPC في فرز وتحديد نسب مكونات البوليمر حيث إن A,B,C هي مكونات محلول البوليمر.

#### 4.11.1 الأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-Spectrophotometer :

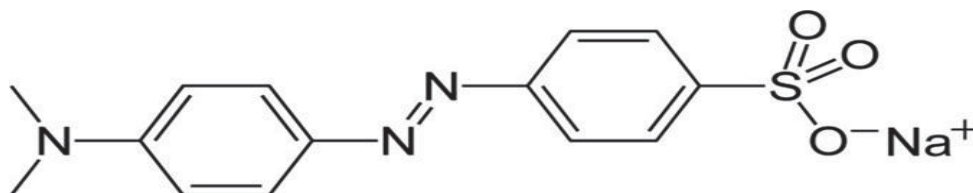
في مطياف الضوء المرئي/فوق البنفسجي تم دمج جهاز مطياف الضوء المرئي مع مطياف الأشعة فوق البنفسجية في جهاز واحد ، وهذا الجهاز مزود بمصدرين للضوء أحدهما مصدر للأشعة المرئية والآخر مصدر للأشعة فوق البنفسجية مع استخدام كشاف يستطيع كشف طاقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ، ولذلك يمكن لهذا الجهاز قياس الأشعة الممتصة في نطاق الأشعة المرئية وفوق البنفسجية [90] .

## 5.11.1 حيود الأشعة السينية : X-Ray Diffraction

تُعدُّ تقنية حيود الأشعة السينية تقنية الطرق الشائعة لدراسة تركيب البلورات , إذ تعتمد على التداخل البناء للأشعة السينية احادية اللون والعينة البلورية التركيب. يتم انبعاث هذه الأشعة السينية بواسطة انبوب اشعة الكاثود لإنتاج اشعاع احادي اللون مركز لكي يتم توجيهه نحو العينة, كما يعطي طيف الحيود نوع المعدن وكميته في العينة [91-92].

## 12.1 صبغة المثيل البرتقالي (MO) Methyl Orange Dye

المثيل البرتقالي (MO) يستخدم تمثيلا لكثير من الاصباغ الازوونية الانيونية , الصيغة الجزيئية لصبغة المثيل البرتقالي ( $C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$ ) وتم اختيار المثيل البرتقالي كعينة بسيطة لسلسلة من الاصباغ الأزو الأكثر شيوعا, والصيغة التركيبية للصبغة MO [93-94].



أشار Asiagwa وآخرون (2008) في دراسته أنه يمكن الحصول على الزيوت المستخدمة في الصناعات الكيميائية كمواد خام للإنتاج من النباتات والحيوانات البرية و البحرية , بالرغم من ان اغلب الزيوت قد يتم الحصول عليها من النباتات بنسبة 60% و 36% من المصادر الحيوانية اما 4% المتبقية فتأتي من الحياة البحرية على نطاق واسع في الصناعات. راتنج الألكيد هو أحد هذه المنتجات من الزيوت المستخدمة على نطاق واسع في الصناعة [95].

قام (Chiplunkar'2016) باستخدام زيت زهرة الشمس لتكوين راتنج الكيدي بطريقة التحلل الكحولي ثم استرة مع مونمر آخر لكثرة توافرها ورخص ثمنها كما يتم تصنيعها باستخدام نسب مختلفة من انهندريد الفثالك والماليك يتم الحصول على الخصائص الفيزيائية والكيميائية المرغوبة وشخصت باستخدام الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وتقنيات التحليل الطبقي بالرنين المغناطيسي النووي البروتوني (H1NMR) فيما أكد الباحث في دراسته ان (سرعة فقدانها للخاصية الدبقية) للراتنجات الالكيدية قد تعتمد على زيادة تركيز انهندريد الماليك في الالكيد فكان له أثر إيجابي على اداء

رقاقة الطلاء الالكيدي وخاصة من ناحية الجفاف [96].

كما أشار (Ikhuoria) إلى أن تحضير الراتنج قد يكتمل تفاعله عادة في غضون (2-3) ساعة إلى أن يصل التفاعل إلى درجة حرارة التشغيل فان عينات الخليط تكون قابلة للذوبان تماما في وسط التفاعل بالرغم قسم من هذه تفاعلات (التحلل الكحولي) يستغرق 4-5 ساعات باستخدام كميات مختلفة من المحفزات وتمزج المواد جميعها بكمياتها السيتوكيومترية دفعة واحدة منذ بدء تفاعل التحلل الكلسيريدي [97].

كما أكد ايكوريا وآخرون (2004) بأن استخدام استرات المثيل من زيت بذور المطاط التي تم تحضيره بطريقة التحلل الكلسيريدي مع الانهدرايد الفثالك يتم الحصول على خصائص بوليمر متميزة فقد أشار الباحث في دراسته ان خصائص البوليمر الناتج تعتمد على درجة البلمرة ومعدل الاسترة [98].

أكد كل من رملي واوخ وآخرون (2021) في دراستهم إلى أن تحلل الكحول الاستره هما طريقتان مختلفتان لتحضير بولي الالكيدات من الزيوت النباتية قد يكون لتشكيل احادي الكلسيرين (MG) وثنائي الكلسيريدي DG دور فعال في خصائص الالكيدات المتعددة [99].

وقد قام اوزوه وآخرون عام 2016 بدراسة تأثير نوع المحفز والتركيز على تحويل المجموعة الوظيفية في زيت بذور الخروع في إنتاج راتنج الألكيد إذ اثبتت عملية بلمرة باستخدام زيت الخروع

تحت التفاعل المحفز تأثير نوع المحفز والتركيز على إنتاج راتنج الألكيد باستخدام زيت بذور الخروع (CSO). دراسة أثر هيدروكسيد الليثيوم وأكسيد الرصاص (II) وكربونات الكالسيوم وهيدروكسيد الصوديوم وأكسيد الكالسيوم. كمحفزات تقدير الأحماض الدهنية لـ CSO الخام باستخدام GC-MS بينما تم تحديد التفسير الهيكلي لراتنجات الألكيدية المحضرة من CSO باستخدام مطياف FTIR. الراتنج الألكيدي المعدل لـ CSO تمت دراسة حركية باتباع التغير في القيمة الحامضية باستخدام المحفزات هيدروكسيد الليثيوم ، أكسيد الرصاص (II) ، كربونات الكالسيوم ، هيدروكسيد الصوديوم وأكسيد الكالسيوم على التوالي. حصل على كفاءة إنتاج 95% ، 95% ، 91% ، 89% و 88% لوحظ أكمال التفاعل باستخدام هيدروكسيد الصوديوم وأكسيد الكالسيوم على التوالي في وقت التفاعل استغرق 150 دقيقة. وكان وقت اكتمال تفاعل التحلل الكحولي أسرع في LiOH مقارنة بالمحفز PbO و CaCO<sub>3</sub> و NaOH و CaO. تشير المعلمات الفيزيائية والكيميائية للزيت وتقييم الأداء الرقاقة الطلائية الألكيد إلى إنها مواد مستدامة لطلاء الأسطح. أثبت الباحث إن العوامل المحفزة لها الاثر الفعال في عمليات البلمرة وتختلف من زيت إلى آخر ذلك حسب البنية الهيكلية والمواقع الفعالة التي تحدث عندها البلمرة [101-100].

في عام 2016 تم استخدام زيت عباد الشمس لتكوين راتنج الألكيدي بطريقة (التحلل الكحولي - استرة) بسبب وفرتها ورخص ثمنها. وتصنع باستخدام نسب مختلفة من أنهيدريد الفثاليك والماليك. للحصول على الخصائص الفيزيائية والكيميائية المرغوبة وشخصت باستخدام الأشعة تحت الحمراء (FTIR) وتقنيات التحليل الطيفي و بالرنين المغناطيسي النووي البروتوني (1H NMR).

إن خصائص جفاف لراتنجات الألكيد تعتمد على زيادة تركيز أنهيدريد الماليك في الألكيد فكان له الأثر الإيجابي على إداء رقاقة الألكيدي وخاصة زمن الجفاف ، واختبار الرقاقة الناتجة ، واختبار الالتصاق المتقاطع ، وقياس اللمعان ، واختبار المقاومة الكيميائية. استنتاج أن زيت حامض عباد الشمس يمكن أن يجد تطبيقاً محتملاً كمواد خام في أغراض طلاء السطح [102].

أشار (Kapoor K.L) أن عملية الامتزاز هي عملية طاردة للحرارة وبحسب قاعدة لي شاتليه فان نقصان درجة الحرارة يؤدي الى زيادة سعة الامتزاز . في حال عدم حصول انتشار داخل المسامات السطح الماز [103] . وأكد (Schramke J.A) بأن تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز يعتمد على نوع الامتزاز وطبيعة المازة والمادة الممتزة [104].

وأشار (-A. Scharm, F. Ricca) في دراسته بأن الامتزاز غير الانتقائي يفيد في ايجاد المساحة الفعلية للسطح الماز الذي حدث عليه الامتزاز [105].

ذكر (D. Basmadjian) أن عملية دخول الجزيئة الممتزة داخل السطح الماز وانتشارها فيه يسمى بالامتصاص (Absorption) وفي بعض الاحيان يحدث الامتصاص والامتزاز معا وفي هذه يطلق عليها بالتشرب (Sorpton) [106].

### **14-1 أهداف البحث**

- 1- تشكل الدراسة قاعدة مقدمة لصناعة بوليمرات الكيدية او اللواصق، للأستخدام في صناعة الاصباغ وتطبيقاتها.
- 2 - تحضير بوليمرات مختلفة من زيت زهرة الشمس باستخدام عوامل محفزة مختلفة

- 3- دراسة حركية تفاعل البلمرة للبوليمرات المحضرة.
- 4- حساب الوزن الجزيئي للبوليمرات المحضرة من حسابات اللزوجة ( الفسكوميتريية).
- 5 - الحصول على بوليمرات ذات استخدامات اقتصادية .
- 6- تصنيع عامل محفز بطريقة التكليس من معدن الكاولينيت.
- 7- دراسة السعة الامتزازية للعامل المحفز وقابليته على التحفيز.