جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة بابل

كلية العلوم / قسم الكيمياء

تحضير و تشخيص بعض البوليمرات التكثيفية باستخدام الكليسرول

بحث مقدم الى جامعة بابل - كلية العلوم - قسم الكيمياء

كجزء من متطلبات نيل شهادة البكالوريوس في علوم الكيمياء

تقدمت به الطالبة

نورا حميد فيحان عبيد

بأشراف

م . م رواء حفظي زعولي

﴿ يَرْفَعِ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ

وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ وَاللَّهُ

بِمَا تَعْمَلُونَ خَبِيرٌ ﴾

المجادلة: {11}

الشكر والاهداء

اللهم صلي على محمد وال محمد خير المرسلين و الحمدلله على حسن التوفيق و التدبير. لكل بداية نهاية و سنواتي الدراسية الطويلة قد شارفت على الانتهاء وليست الا بداية لمرحلة جديدة فختاما و اكراما لكل من اعانني و ساندني في هذه الرحلة ارغب بالتقدم بالشكر و اهداء تخرجي لهم الى سندي و قوتي في هذه الحياة امي وابي فان كان للكلمات قوة و صوت فاقل ما ارغب في ايصاله هو شكري و امتناني الواسع الى من تحمل الشقاء و الصعاب و سهر الليالي و من يطمئن علي وهو اكثر من احتاج للاطمئنان والدي العزيز و والدتي العظيمة

الى مصدر بهجتي ومن تقاسم معي التعب و الايام الصعبة و السهلة اخوتي واخواتي

و الى اساتذتي الفاضلين وزملائي الاعزاء

واخص بالشكر مشرفتي م.م رواء حفظي زعولي على توجيهي و مساعدتي في اتمام هذا البحث بافضل شكل

و في النهاية ارغب بشكر نفسي القوية الصبورة المجتهدة الواثقة فما كان الوصول الى هنا سهلاً الا بعون الله وتوفيقه و ثم بصبري و اجتهادي ....

نورا

❖الجزء النظري

المقدمة :

البوليمر هو مركب ذو وزن جزيئي مرتفع مكون من وحدات جزئية مكررة [1] .

و تتكون الكلمة من مقطعين مشتقة من الكلمة اليونانية الكلاسيكية (poly) و تعني متعدد, (meres) تعني اجزاء [3;2] يمكن تعريف البلمرة بانها عملية تكوين بوليمر ذو وزن جزيئي عالي او مونمر متشابك crosslink polymer من جزيئات غير مشبعة ذات وزن جزيئي صغير تدعى مونمرات [4]

تتفاعل **المونمرات** كيميائيا مع بعضها لتشكل البوليمر ولدى المونمر القدرة على التفاعل مع جزيئات اخرى من نفس النوع او نوع اخر [5] . و لأن التفريق بين البوليمرات يكون غالبا بالونمرات المكونة لها، فإن سلاسل البوليمرات في أي مادة لا يكون لها نفس الطول. وهذا بعكس الجزيئات الأخرى التي تتكون من عدد معين من الذرات، ويكون لكل جزيء ووزن جزيئي محدد. وتختلف أطوال سلاسل البوليمرات لإن السلاسل تنتهي بطريقة عشوائية أثناء تطور عملية البلمرة فمثلا، عملية تكون البولي إثيلين "Polyethylene" تتضمن تشابك آلاف الوحدات من جزيئات الإثلين معا لتكوين سلسلة لها الوحدة المتكررة $-CH_2-$ [6]

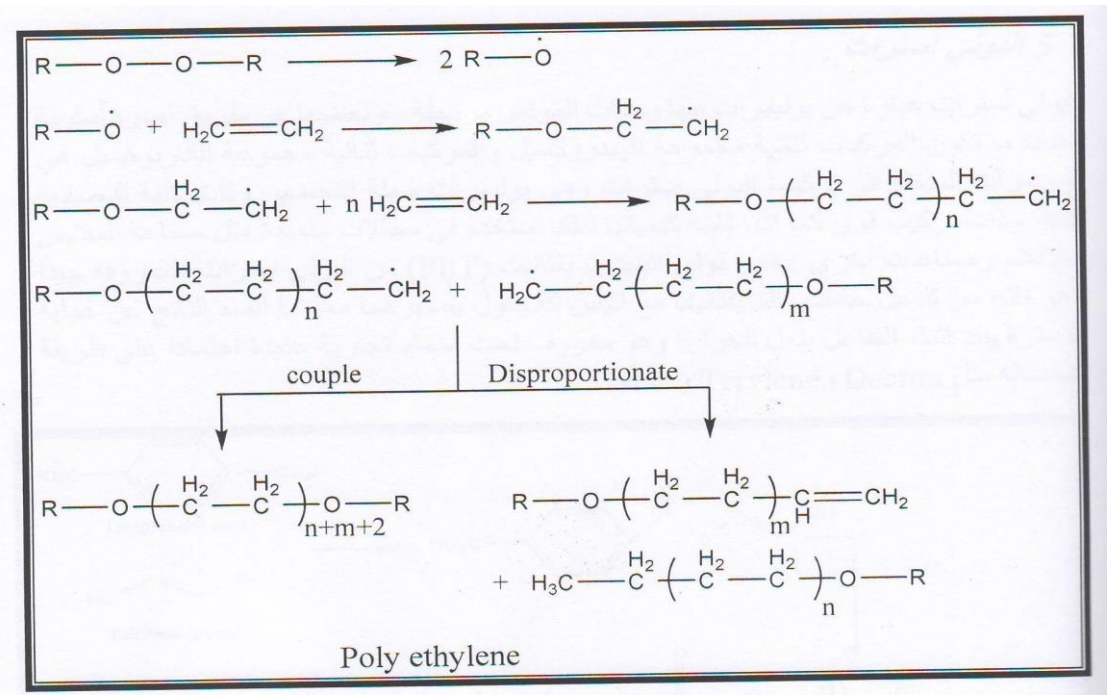
أن البوليمرات متواجدة على نطاق واسع الى حد ما فالبوليمرات البيولوجية مثلا موجوده منذ نشأة الحياة على سبيل المثال الحمض النووي والبروتينات و شهدت البوليمرات نموا هائلا فاصبحت موجودة في كل مكان من المواد البلاستيكية البسيطة مثل انابيب السباكة و لفائف الطعام و اكياس القمامة الى مواد عالية التخصص و مصممة خصيصا لاستخدامها في مكونات الطائرات واجهزة الكمبيوتر و الرعاية الصحية [7] لهذا أصبحت البوليمرات تلعب دوراً أساسياً وكلّياً في استخدامات الحياة اليومية وذلك بسبب خواصها الفريدة [8].

يمكن تصنيف البوليمرات حسب الية تفاعلها الى قسمين رئيسيين :-

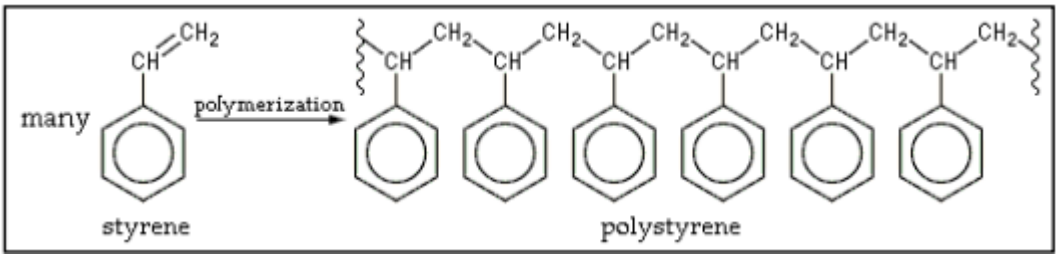
اولا: بوليمرات الاضافة

هي بوليمرات تنتج من اضافة المونمرات مرارا و تكرارا بعضها لبعض وتسميه البوليمر الناتج من هذه العملية بالعادة يعتمد على وحده المونمر المكرره [9;10;11]

تتم بلمرة الاضافة بواسطة ميكانيكية بلمرة الجذور الحرة وتتفاعل المونمرات مع بعضها لتكوين البوليمرات عن طريق تحويل الروابط الثنائية الى روابط احادية و تتضمن ثلاث خطوات هي خطوة البدء , مرحلة النمو او التكاثر , مرحلة الانتهاء [12] . إن تحضير بوليمرات الاضافه بميكانيكية الجذور الحره يحتاج الى بادئ للجذور الحره مثل البيروكسيدات ذات الصيغه العامه (R-O-O-R) الحاويه على الاصره (-O-O-) التي تنكسر بالتسخين معطية جذور الالكوكسيد التي تعمل كبادئ للجذور الحره على سبيل المثال تتفاعل البادئات مع مونمرات الاثلين ليبدأ تفاعل تكوين بوليمر البولي اثلين وبذلك يمر البوليمر بمراحل النمو والتوسيع ومن ثم الانهاء [13;14].



وايضا بولي بروبلين وهو ثاني اهم بوليمر بعد البولي اثلين من حيث الانتاج السنوي ويتم بدرجة حرارة (165-170c) [15] polypropylene والبولي ستايرين [9]



16

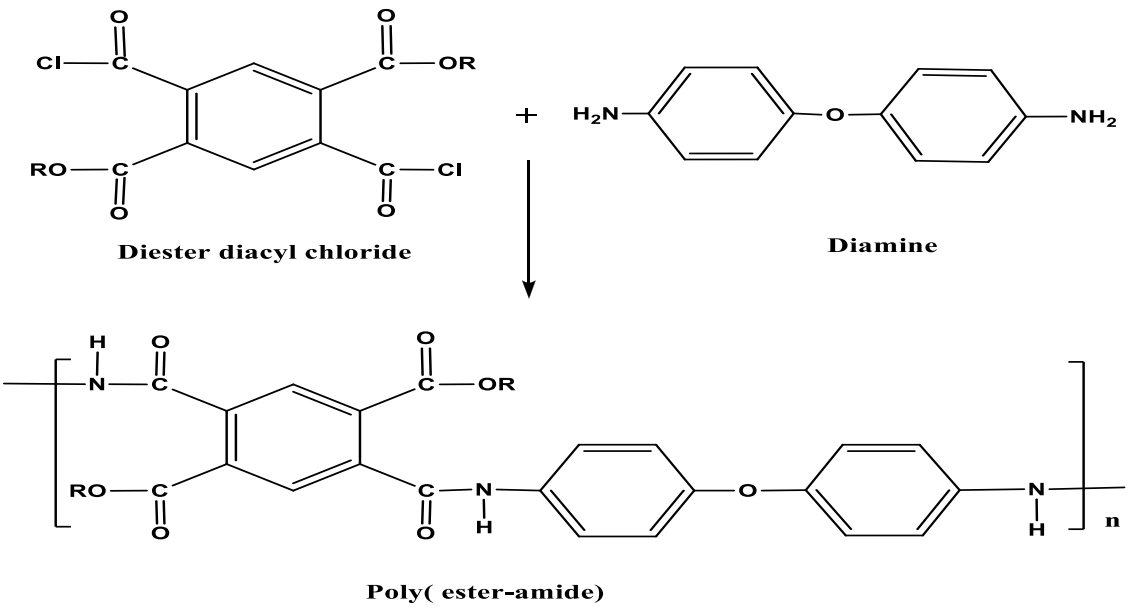
ثانيا : بوليمرات التكثيف (Condensation Polymers) .

هذا النوع من البوليمرات يتكون من تكاثف بين جزيئات المونمر و يتضمن فقدان لجزيئات صغيرة أثناء اصطناعه مثل (NH_3, HCL, H_2O)،و تكون هذه العملية ممكنة اذا احتوى المونمر على اكثر من مجموعة فعالة (Functional group) لتكوين الداي مير dimer و التراي مير trimer و التترا مير tetramer من امثلتها Dacron [9]

وهذه البوليمرات تكون صيغة الوحدة التركيبية المتكررة لجزيئاتها تختلف عن صيغة جزيء المركب البسيط (المونومر) الذي يتكون البوليمر من تفاعل جزيئاته مع بعضها . وهذه البوليمرات تتكون نتيجة لتفاعلات التكثيف المعروفة في الكيمياء العضوية مثل : - تفاعلات تكوين الأستر (Ester) وتكوين الأميد (Amide) وغيرها والتي ينتج من تكوينها خروج جزيئات الماء أو النشادر وغيرها. وخروج هذا المنتج الثانوي هو السبب وراء اختلاف صيغة الوحدة التركيبية للبوليمر عن صيغة المونومر . وبالتالي فإن الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة في البوليمر تكون أصغر من مجموع الصيغتين الجزيئيتين للمونومرين المتحدين [17]

وقد قام Corrado و مساعديه بتحضير بوليمر تكثيفي غير مشبع من maleic anhydride مع phthalic anhydride و propylene glycol في درجة حرارة من 250 C^0 -100 C^0 [18]

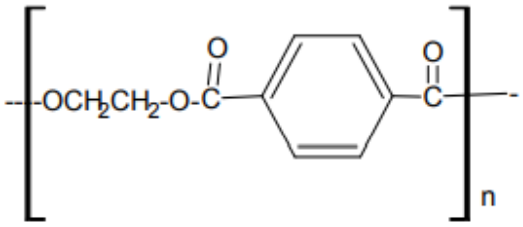
كما حضر بولي(استر امايد) بنجاح بواسطة البلمرة التكاثفية في المحلول من تفاعل ثنائي استر – ثنائي اسيل كلورايد (diester-diacyl chloride) مع ثنائي الأمين(diamine)



بالاضافة الى تحضير البولي (استر امايد) من تكاثف glutaric anhydride مع aminoalcohols اجري التفاعل في محلول ثنائي مثيل الفورماميد باستخدام عوامل مساعدة مختلفة [19]

البولي استر

البوليستر هي عبارة عن متسلسلة بوليمرية تعد من أهم البوليمرات التكثيفية وأكثرها استخدامًا و تحتوي على مجموعة وظيفية استرية في كل وحدة مكررة من سلسلتها الرئيسية. و هي مشتقة من الأحماض ثنائية الكربوكسيل (أحيانًا أنواع أخرى من الأحماض) والديول (Diol). يستخدم مصطلح البوليستر في الصناعات على وجه التحديد للبولي إيثيلين تيريفثالات (PET)وبولي بيوتنيل ترفيالات (PBT) على الرغم من وجود العديد من اشكال البوليستر[22,21,20] ويكون اساسيا في صناعة بعض للدائن مثل Dacron , Terylene [23] ، و تصنف البولي استر كلدائن حرارية اعتمادا على هيكلها الكيميائي [20] .



وقد وضع Carothers and Hill الذي بدا دراسه حول العديد من عمليات البلمرة ذات النمو التدريجي اسس البوليستر في بداية الثلاثينيات مصنع بدرجات حرارة انصهار منخفضة و حساسة للتحلل المائي مثل البوليستر المنتج من البروبلين غلايكول مع حامض الكاربوكسيلك السداسي [24] كما يمكن تصنيف البوليستر الى مجموعتين :

1-بوليستر لدن حراريا : thermoplastic polyester

هو البولي استر الاكثر انتاجا و لديه العديد من مجالات التطبيق مثل الياف النسيج و الزجاج عادة ما يكون البوليستر المستخدم في المنسوجات عبارة عن PET[25,26] وهو من البوليمرات الصديقة لبيئة والمهمة صناعيا هو Poly(trimethylene terephthalate) (PTT) المتكون من البلمرة التكثيفية المتعدده ل -1, 3 propanediol (PDO) مع dimethyl terephthalate (DMT) [23] مع الميثانول كمنتج ثانوي

2- بوليستر متصلد حراريا : thermoset polyesters

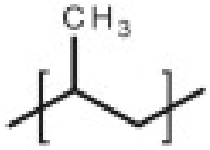
تتميز الراتنجات المتصلده حراريا بعدم امكانية اعادة تشكيلها بالحرارة بعد تحويلها الى مادة صلبة نتيجة لتكون سلاسل بوليمرية طويلة متشابكة مع بعضها و هو ما يسمى بالربط التشابكي و يتصف بخواص حرارية جيدة و مقاومة كهربائية ممتازة [27]

الاهمية الصناعية للبوليمرات

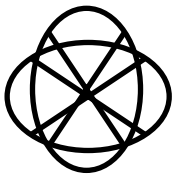
دخلت البوليمرات المطورة حديثًا بسرعة في التطبيقات الطبية ، مثل البوليستر والبولي أميد كمواد خياطة تركيبية [28]

فاستخدمت البوليمرات في تغليف الادوية و امبولات بلاستيكية و المحاقن المعبأة مسبقا [29] بالاضافة الى السيليكون عبارة عن مطاط خامل للغاية ، يستخدم في القسطرة ، وبديل النواة اللبية ، والجراحة التجميلية ، والعدسات داخل العين ، وأجهزة تصريف المياه الزرقاء ، وأغشية غسيل الكلى[30،31]

و البولي أوليفين او البولي بروبلين للحاويات ومواد الخياطة والشبكات الجراحية وأغشية جهاز الأكسجين [32،33]



poly(propylene)
(PP)



الجزء العملي

الجزء العملي :

1.1 المواد الكيميائية المستخدمة

المادة الكيميائية	الشركة	النقاوة %
Phthalic anhydride	Fluka	99.5
Xylene	MERCK	99
Hexane	GCC	98
Carbon tetrachloride	MERCK	98
Maleic anhydride	MERCK	99
Glycerol	MERCK	97

2.1 الاجهزة المستخدمة

تم إجراء القياسات الفيزيائية والطيفية للمركبات المحضرة باستخدام الأجهزة الآتية:-

1- جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء (FT.IR) :-

سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT.IR) للبوليمرات المحضرة باستخدام قرص بروميد البوتاسيوم وباستخدام الجهاز الأتي :-

FT-IR-408 Shimadzu-EA 1108, I.R. spectrophotometer

(جامعة الكوفة – كلية الصيدلة)

FT-IR-8400s Shimadzu-EA 1108, I.R. spectrophotometer

(جامعة بابل , كلية العلوم , قسم الكيمياء)

جهاز درجة الانصهار:-

قيست درجات الانصهار للبوليمرات المحضرة باستخدام جهاز قياس درجة الانصهار نوع Callen kamp MFB-600-Melting point apparatus

.

1.2.1 طريقة تحضير البوليمر (N1)

في بيكر زجاجي (Pyrex) سعتة 250 مل وضع (0.01 mole,0.92 g) من الـ Glycerol مع (0.01mole,1.36g) من Phthalic anhydride مع (0.01 mole ,0.98 gm) من malic anhydride مزج الخليط جيدا بمحرك زجاجي ثم سخن تدريجيا حتى درجة حرارة 150-180م° فوق هيتر كهربائي (Hotplate stirrer) فتكون منصهر البوليمر , ثم رفعت درجة الحرارة تدريجيا حتى 230-200م° لحين تكون كتلة تعطي فقاعات كبيرة , ثم انتفخت الى كتلة كبيرة الحجم مع تغير باللون واللزوجة للمزيج , في هذه المرحلة ترك البيكر ليبرد ثم اخرجت الكتلة الهشة من البيكر وترك في فرن التجفيف الى اليوم التالي وبذلك حضر البوليمر N1 المتوقع . وبعده اجريت الفحوصات الفيزياوية للمركب المحضر .

2.2.1 طريقة تحضير البوليمر (N_2)

في بيكر زجاجي (Pyrex) سعتة 250 مل وضع (0.1 mole,0.92 g) من الـ Glycerol مع (0.1mole,0.98g) من Malic anhydride مزج الخليط جيدا بمحرك زجاجي ثم سخن تدريجيا حتى درجة حرارة 150-180م° فوق هيتر كهربائي (Hotplate stirrer) فتكون منصهر البوليمر , ثم رفعت درجة الحرارة تدريجيا حتى 180-225م° لحين تكون كتلة تعطي فقاعات كبيرة , ثم انتفخت الى كتلة كبيرة الحجم مع تغير باللون واللزوجة للمزيج , في هذه المرحلة ترك البيكر ليبرد ثم اخرجت الكتلة الهشة من البيكر وترك في فرن التجفيف الى اليوم التالي وبذلك حضر البوليمر N_2 المتوقع. وبعده اجريت الفحوصات الفيزياوية للمركب المحضر .

تعيين سلوك الانتفاخ Determination swelling behavior

لدراسة سلوك الانتفاخ تم وزن (0.15g) من بوليمرN_1 ووضع في طبق زجاجي (petri dish) وغمر لمدة 4 يوم في احد المذيبات (زايلين ,هكسان، Carbon tetrachloride) وضعت في الهود (hood) بدرجة حرارة الغرفة .

ثم يتم فصل السائل الزائد بالسكب والتجفيف باستخدام ورقة ترشيح جافة ووزن النموذج . وتم قياس درجة الانتفاخ لكل نموذج مقابل الزمن حسب المعادلة.

$$\Delta m = m_t - m_0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

إذ إن m_0 هو وزن البوليمر الجاف عند (t=0)

m_t وزن البوليمر المنتفخ عند الزمن (t)

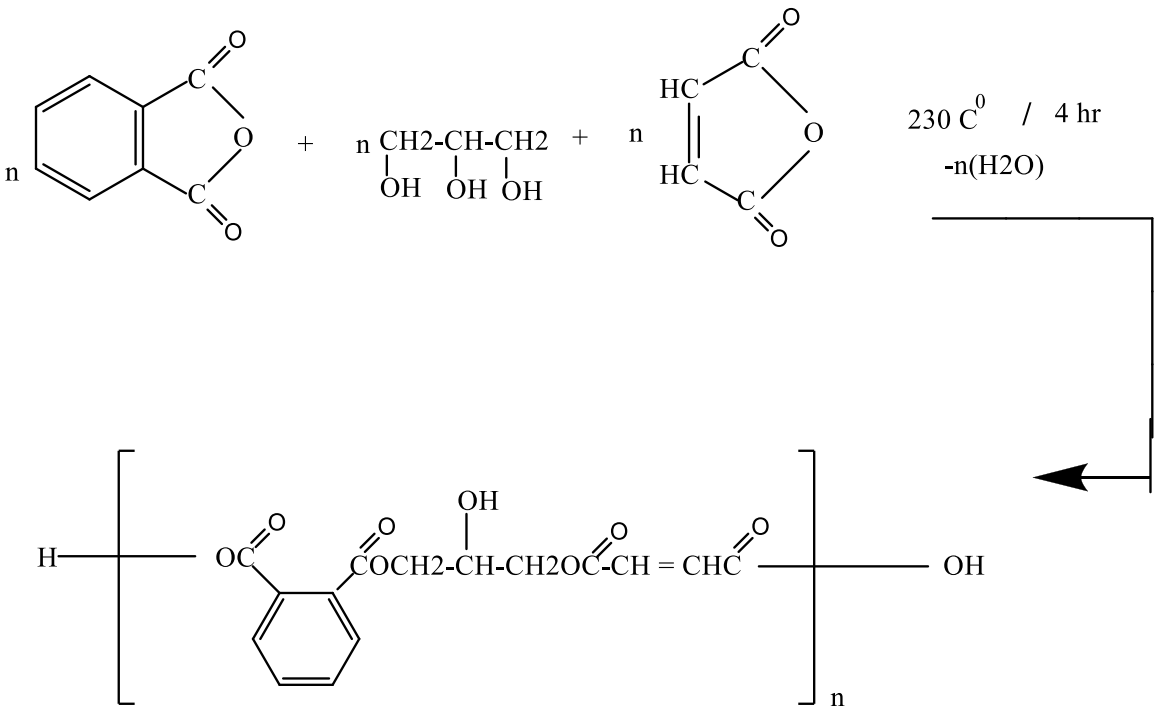
$$\%swelling = (\Delta m / m_0)*100 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

المناقشة

تحضير وتشخيص البولي استر

3.1 تحضير البوليمر N_1 Synthesis of polymer N_1

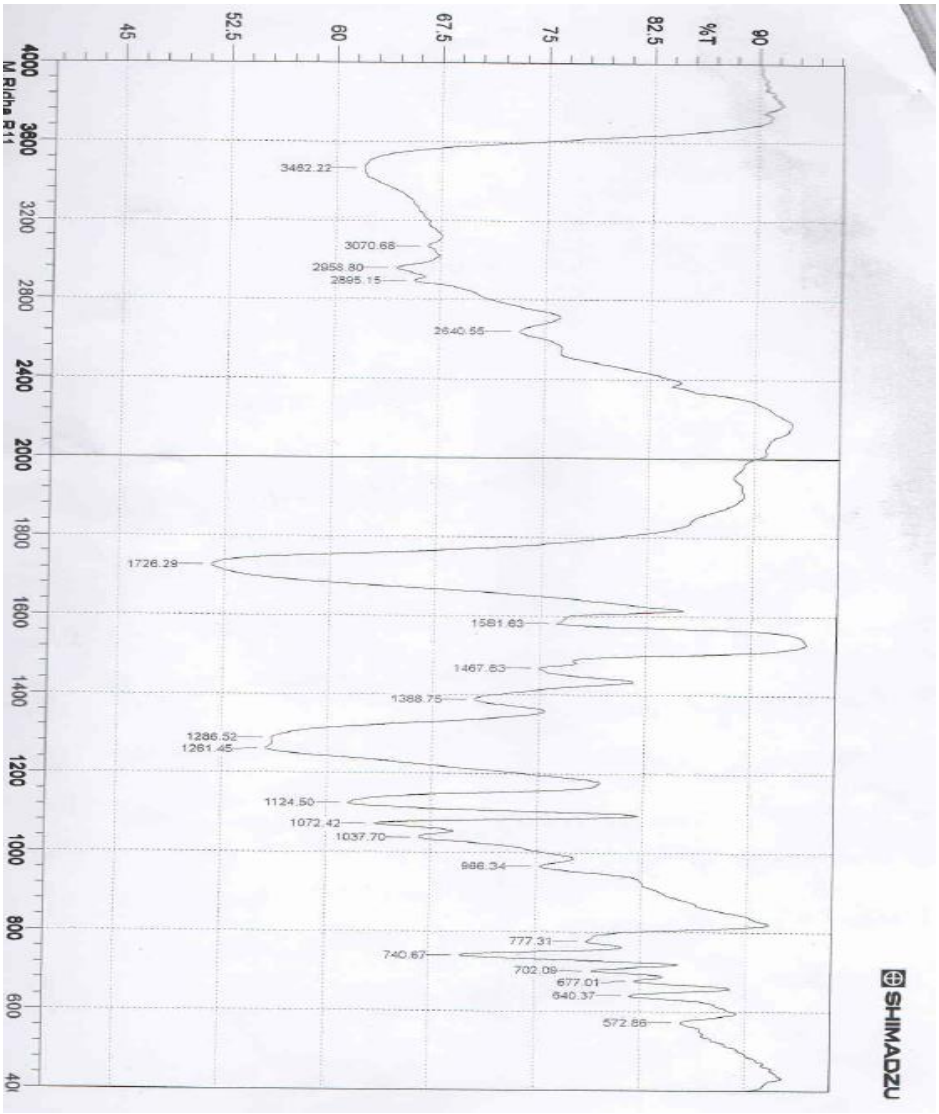
تم تحضر البوليمر من خلال تفاعل الاسترة المباشرة بين الفثالك انهدريد والكليسرول ومماليك انهدريد من خلال تفاعل التعويض النيوكليوفيلي من قبل الزوج الالكتروني في ذرة الأوكسجين في الكليسيرول على كاربونيل الحامض اللامائي .والمعادلة الاتية تمثل تحضير البوليمر



تشخيص البوليمر N_1 Characterization of polymer N_1

شخص البوليمر N_1 من خلال طيف الاشعة تحت الحمراء إذ اظهر الطيف حزمة امتصاص جديدة ومميزة تعود لمط مجموعة كاربونيل (C=O) الاسترية عند (1726) سم$^{-1}$ مما يدل على كونه بولي استر بالاضافة الى ذلك اظهر الطيف حزم الامتصاص الآتية : حزمة عريضة متمركزة عند (3462) سم$^{-1}$ تعود لمط مجموعة (OH) الكحولية اما بالنسبة لحزمة الامتصاص (2895) سم$^{-1}$ تعود لمط

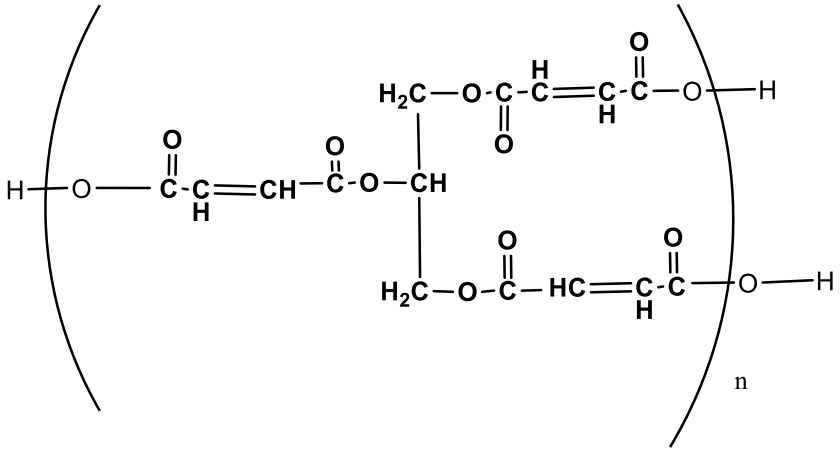
مجموعة (O-H) الكاربوكسيلية و وحزمة الامتصاص (2640) تعود لمط (C-H) الأليفاتية غير المتناظرة كما اظهر الطيف حزمة امتصاص (1581) سم$^{-1}$ تعود لمط مجموعة (C=C) الاروماتية [35,34]. طيف الأشعة تحت الحمراء للبوليمر نظرياً تدل على صحة تركيب البوليمر المحضر

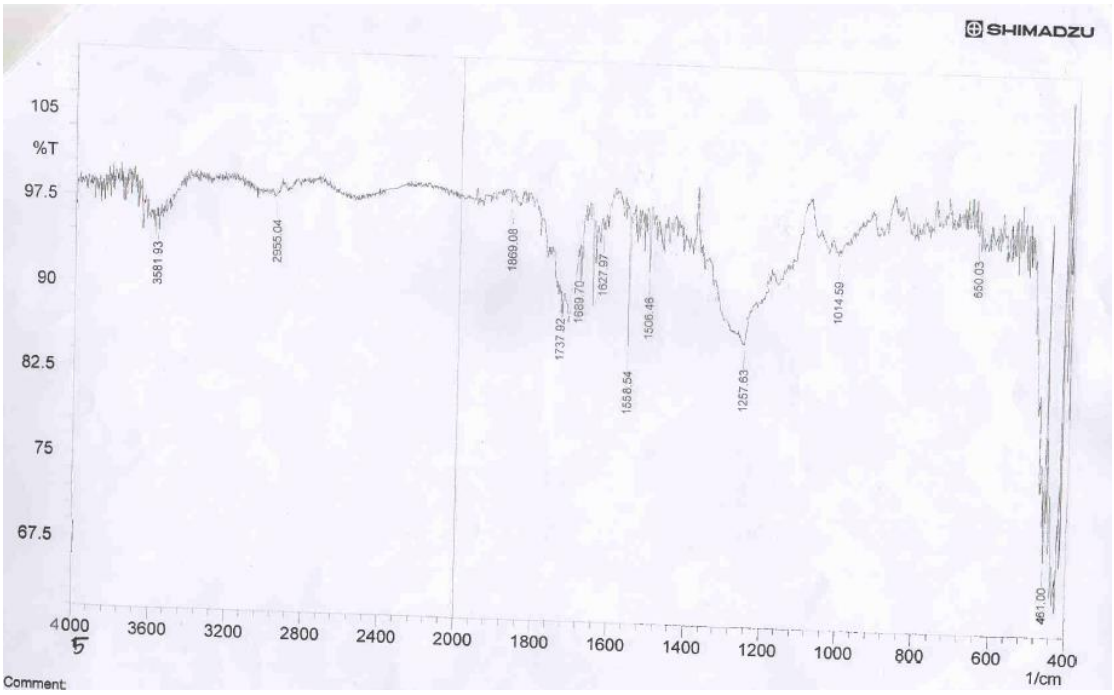


شكل (1-3)طيف الاشعة تحت الحمراء للبوليمرN1

تشخيص البوليمر N_2 Characterization of polymer N_2

شخص البوليمر N_2 من خلال طيف الاشعة تحت الحمراء إذ اظهر الطيف حزمة امتصاص جديدة ومميزة تعود لمط مجموعة كاربونيل (C=O) الاسترية عند (1737) سم$^{-1}$ مما يدل على كونه بولي استر بالاضافة الى ذلك اظهر الطيف حزم الامتصاص الآتية : اما بالنسبة لحزمة الامتصاص (2955) سم$^{-1}$ تعود لمط مجموعة (O-H) الكاربوكسيلية و(650) تعود لمط (C-H=). كما اظهر الطيف حزمة امتصاص (1689) سم$^{-1}$ تعود لمط مجموعة (C=C) الاليفاتية اما بالنسبة لحزمة الامتصاص (1506) سم$^{-1}$ تعود لمط مجموعة (C-H) [35,34]. طيف الأشعة تحت الحمراء للبوليمر نظرياً تدل على صحة تركيب البوليمر المحضر.



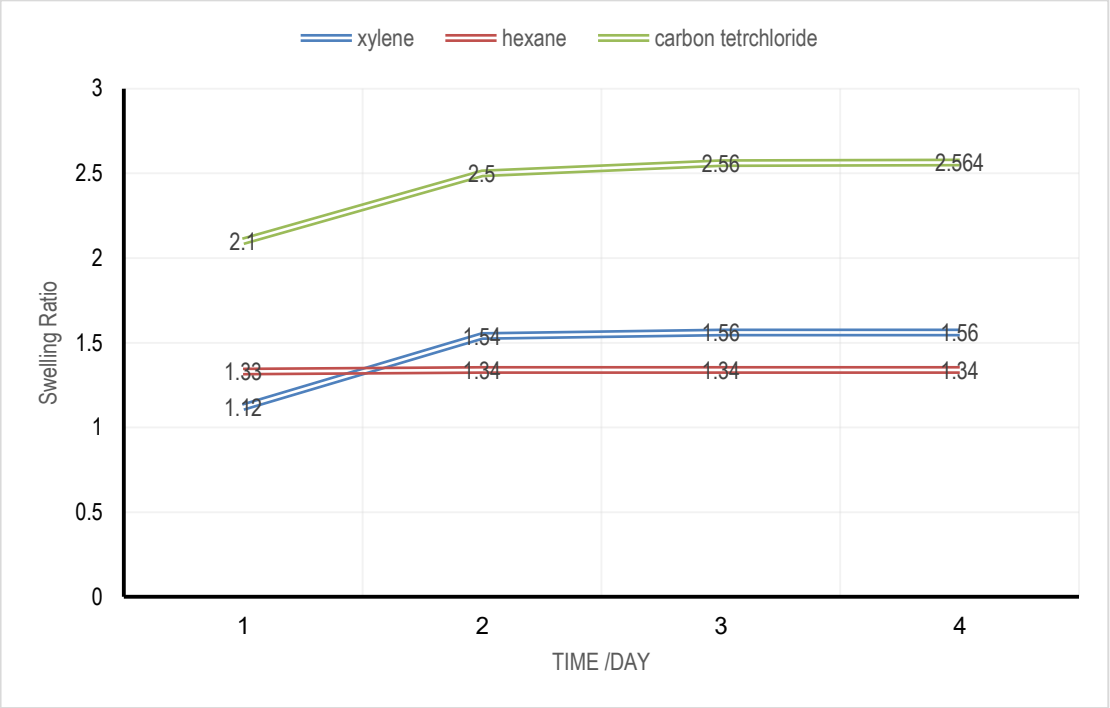


شكل (2-3)طيف الاشعة تحت الحمراء للبوليمرN2

سلوك الانتفاخ

نموذج البوليمر المحضرN_1 بوزن (0.15gm) وضع في طبق بتري مملوء بمذيب لا يذوب فيه البوليمر . حسبت النسبة المئوية للانتفاخ للبوليمر في كل من المذيبات (زايلين,الهكسان,رابع كلوريد الكاربون) بالنسبة للزمن (4 يوم) الموضحة في الجدول.

TIME (day)	Swelling %		
	solvents		
	xylene	Hexane	Carbon tetrachloride
1	1.12	1.33	2.1
2	1.54	1.34	2.5
3	1.56	1.34	2.56
4	1.56	1.34	2.564



شكل (3-3) يمثل نسبة الانتفاخ للبوليمر N1 في مذيبات مختلفة

المصادر

1// McGraw-Hill Encyclopedia of Science & Technology, 10th Edition, Volume 14 (PLAS-QUI),page.162 / 2007

2// Elias H-G. An Introduction to Polymer Science. Weinheim: VCH; 1997

3//Billmeyer FW. Textbook of Polymer Science. New York: Wiley– Interscience; 1971.

4// Campbell, D.; Pethrick, R. A.; White, J. R. 1989, Polymer Characterization Physical Techniques. Chapman and Hall, p. 11-13

5// Karak N. Fundamentals of Polymers: Raw Materials to Finish Products. PHI Learning Pvt Ltd; 2009

6//واي باك مشين يوليو 2019 على موقع 12 نسخة محفوظة ما هي البوليمرات، من جامعة بابل.

7// Polymers in our daily life / Hasan Namazi / 2017

8// Polymers / Gary E. Wnek/2008

9// Baeurle (2009). "Multiscale modeling of polymer materials using field-theoretic methodologies: a survey about recent developments". Journal of Mathematical Chemistry46 (2) 363–426. doi:10.1007/s10910-008- 9467-3.

10// Clayden, J., Greeves, N. and Warren, S. (2000). Organic chemistry, Oxford University Press ISBN 0198503466 pp. 1450–1466

11//Young, R. J. (1987) Introduction to Polymers, Chapman & Hall ISBN0-412-22170-5

12// تحضير و تشخيص بعض بوليمرات القصدير العضوية / علي محسن علي الحازمي / 2004

13// تحضير وتشخيص بعض البوليمرات التكثيفية باستخدام بعض الكحولات المتعددة / حوراء ابراهيم / 2018

14 // The Role of Polymer Structure in Formation of Various Nano- and Microstructural Materials: 30 Years of Research in the Laboratory of Nano- and Microstructural Materials at the Centre of Polymer and Carbon Materials PAS † / Natalia Oleszko-Torbus , Barbara Mendrek , Agnieszka Kowalczuk , Wojciech Wałach , Barbara Trzebicka * and Alicja Utrata-Wesołek / 2021

15// 1 author: Gary Wnek / polymer /2008

16//Jenkins, A. D.; Kratochvíl, P.; Stepto, R. F. T.; Suter, U. W. (1996). "Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996)" Pure and Applied Chemistry 68(12): 2287–2311. doi:10.1351pac199668122287. See definition 3.1, p. 2305.

17// د.عمر بن عبدالله الهزازي /الطبعة الاولى - كتاب كيمياء البوليمرات / الفصل الثالث / ص130 /2018

18// G. Corrado; E. Bertotti and B. Sopino; Ger. Often.; 2; 952, 679; C.A. 93, 16916p / 1980.

19// Thomas F., Helmut K. and Hartwig H., e-Polymers ,Vol. 3, P.(1-15),2003.

20// Whinfield and Dickson. Improvements Relating to the Manufacture of Highly Polymeric Substances, British Patent 578,079, 1941; Polymeric Linear Terephthalic Esters, U.S. Patent 2,465,319 / 1949

21// Yamashita H, Nakano Y. Polyester: Properties, Preparaton and Applications. New York: Nova Science Publishers, Incorporated; 2008. pp. VII-X

22// Deopura BL, Alagirusamy R, Joshi M, Gupta B, editors. Polyesters and Polyamides. Vol. 71. England: Woodhead Publishing in Textiles, Cambridge; 2008. pp. 1-11

23// encyclopedia vol.3 / February 13, 1995

24// POLYESTER edited by Hosam El-Din M. Saleh / 2012.

25// Dave H, Ledwani L, Chandwani N, Kikani P, Desai B, Chowdhuri MB, Nema SK. Use of dielectric barrier discharge in air for surface modification of polyester substrate to confer durable wettability and enhance dye uptake with natural dye eco-alizarin. Composite Interfaces. 19(3-4):219-229. DOI: 10.1080/15685543.2012.702594 /2012

26// wang X, Lu W, Chen Y, Li N, Zhu Z, Wang G, Chen W. Effective elimination of antibiotics over hot-melt adhesive sheath-core polyester fiber supported graphitic carbon nitride under solar irradiation. Chemical Engineering Journal. 2018 // ;335:82-93. DOI: 10.1016/j. cej .2017.10.061

.

27// Ali-Almosawi / polyester composites / المجلة العراقية للهندسة الميكانيكية و هندسة المواد / 2015

28//A. Lendlein / Polymers in biomedicine / Macromol. Biosci., 10 (2010), pp. 993-997

29// D.G. Johnson, T.S. Khire, Y.L. Lyubarskaya, K.J.P. Smith, J.-P.S. Desormeaux, J.G. Taylor, T.R. Gaborski, A.A. Shestopalov, C.C. Striemer, J.L. McGrath / Ultrathin silicon membranes for wearable dialysis / Adv. Chronic Kidney Dis., 20 (2013), pp. 508-515

30// P.J. Mackenzie, R.M. Schertzer, C.M. Isbister / Comparison of silicone and polypropylene Ahmed glaucoma valves: two-year follow-up / Can. J. Ophthalmol., 42 (2007), pp. 227-232

31// U. Klinge, B. Klosterhalfen

Modified classification of surgical meshes for hernia repair based on the analyses of 1,000 explanted meshes

Hernia, 16 (2012), pp. 251-258

32// D.R. Jenke

Extractables and leachables considerations for prefilled syringes

Expert Opin. Drug Deliv., 11 (2014), pp. 1591-1600

33// Applications of synthetic polymers in clinical medicine / M.F. Maitz / 2015

34-Pretsch E., Buhlmann P. & Baderscher M.; Structure determine of Organic compound; Springer, 4thEd, p.244, (2009).

35-Pavia L., Lampman L., Kris S. & Vyvyan R.; Introduction to spectrophotometer; 4 th Ed, (2009)

تم بعونه تعالى