

حركية تفاعل الأسترة المتعددة لحمض السباسيك والجلسيرول

د. أحمد فلاح**

باسل الحريب*

د. فواز الديري**

الملخص

دُرست حركية تفاعل الأسترة المتعددة لحمض السباسيك والجلسيرول في الحال المنصهرة وبدرجات حرارة مختلفة (140,150,160,170,185) °C. تم خلال التفاعل تعيين العدد الحمضي للبولي إستر المحضر، وُجِد أن تفاعل الأسترة المتعددة من المرتبة الثانية وطاقة تنشيط 40.7 kJ/mol حتى درجات تحول (80,81,83,84,90)% على الترتيب. يصل التفاعل بعد هذه الدرجات إلى حال توازن كيميائي. رُسمت العلاقة بين مقلوب العدد الحمضي والزمن وُجِد أن هذه العلاقة خطية، وهي من مزايا تفاعلات المرتبة الثانية، كما لوحظ أن كلاً من العدد الحمضي ولوغاريتم العدد الحمضي يتناقص مع الزمن، وهي من مزايا تفاعلات المرتبة الثانية. عُينت درجة البلمرة ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني خلال أزمنة مختلفة ولوحظ أن علاقة كل من درجة البلمرة ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني بالزمن علاقة خطية.

الكلمات المفتاحية: حمض السباسيك، الجلسيرول، العدد الحمضي، درجة البلمرة ، معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني، الأسترة المتعددة، الحركية .

* طالب دكتوراه - قسم الكيمياء-كلية العلوم- جامعة دمشق.

** أستاذ دكتور - قسم الكيمياء-كلية العلوم - جامعة دمشق.

Kinetics of polyesterification reaction of sebacic acid and glycerol Basel Hreb – Ahmad Falah - Fawaz Deri

Basel Hreb*

Dr. Ahmad Falah**

Dr. Fawaz Deri**

Abstract

The polyesterification reaction kinetics of sebacic acid and glycerol were studied in melt phase at different temperatures 140°C, 150°C, 160°C, 170°C and 185°C. During the reaction, the acid value of the synthesised polyester was determined, we found that the polyesterification reaction was overall under second order with an activation energy of 40.7 kJ/mol up to (80,81,83,84,90)% conversion. After these conversion, the reaction reaches a state of chemical equilibrium. The relation between the inverse of acid value and time was drawn up and it was linear and is a characteristic of second-order reactions. It was also observed that both the acid value and the logarithm of the acid value decrease with time and are characteristic of second-order reactions too. The Degree of Polymerization, number average molecular weight and weight average molecular weight were determined at different times with linear function between the acid value and times.

Key words: sebacic acid, glycerol, Acid value, Degree of Polymerization, Number average molecular weight, Weight average molecular weight, polyesterification, kinetics.

*PhD., Student, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria.

** Department Of Chemistry, Faculty Of Science, Damascus University, Syria.

مقدمة:

تُحضر البولي إسترات من تفاعل الحموض الثنائية أو المتعددة الوظيفة الكربوكسيلية مع الديولات والبوليوولات [1]، ومع ازدياد الاهتمام للحفاظ على البيئة تهدف صناعة البوليميرات إلى تطوير بوليميرات مستدامة صديقة للبيئة ذات خواص مطلوبة لمختلف التطبيقات، فأصبح الطلب كبيراً على البوليميرات القابلة للتحلل الحيوي Biodegradation (البولي إسترات بشكل رئيس) [2] وتعتمد الخواص الميكانيكية للبولي إسترات على حركية تفاعلات تشكلها [3]، وقد سمح هذا التنوع للبولي إسترات بتصنيع العديد من المنتجات الشائعة في العالم، وأصبحت مهمة في الصناعة بسبب خواصها الميكانيكية الجيدة [4]، وتكلفتها المنخفضة [5-4]، وذات خواص صديقة للبيئة وقابلة للتحلل الحيوي [6]، وهي سهلة المعالجة [7]، وذات مقاومة جيدة للتآكل [4-8]، ووزن منخفض ومقاومة للحرارة وذات تشوه منخفض ومتانة عالية [8]، وبسبب هذه الخواص جعلت لها تطبيقات مهمة في مختلف الاستخدامات [9-10-11-12-13]. تعدُّ البولي إسترات واحدة من أهم المواد الحرارية المستخدمة في التطبيقات المركبة في مجالات متنوعة كتحضير الأجزاء الهيكلية للسيارات وقطع غيارها ومواد البناء والأجهزة الكهربائية والإلكترونية بسبب مقاومتها الحرارية والكيميائية الفائقة وخواصها الميكانيكية والكهربائية الممتازة [7]، كما تستخدم في الزراعة [2]. تم تحضير بولي إسترات من تفاعل الحمض الليميري و 6,1 هكسان ديول وبلاماء الفثالتيك بوجود أملاح الزنك أو المنغنيز ودراسة حركية البولي إسترات الناتج من خلال دراسة ثباته الحراري باستخدام تقنية TGA و DSC [14]، وصُنعت بولي إسترات (بلاماء المالثيك و بلا ماء الفثالتيك) مع البروبيلين غليكول. يُعابر البولي إسترات الناتج بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم ويُعين العدد الحمضي، ولوحظ انخفاض قيمة العدد الحمضي مع الزمن [15]. وصُنعت بوليميرات تشاركية أساسها البولي بوتيلين تيرفتالات وبولي إسترات وبولي أميدات أساسها الحمض الليميري،

وُدِّس تأثير طول السلسلة ومكوناتها في سلوك الانصهار والخواص الحرارية لهذه البوليميرات [16]، وُدِّس حركية تفاعل 10,1 ديكان ديول مع الحمض الديميري الدسم C_{36} ووُجِد أن التفاعل من المرتبة الثانية وطاقة تنشيط 39.9 J/mol وعُيِّن العدد الحمضي ودرجة البلمرة ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني خلال أزمنة مختلفة ودرجات حرارة مختلفة [16]. حُضِر بولي إستر حيوي (بولي بوتيلين -2- ميتيل سكسينات) من تفاعل 4,1 بوتان ديول مع حمض -2- ميتيل سكسينات بالبلمرة بالتكاثف والأسترة المباشرة باستخدام حفاز نيترا بوتيل تيتانات [17].

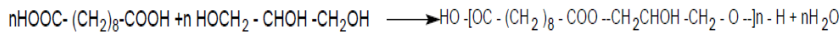
هدف البحث:

يهدف البحث إلى دراسة حركية تفاعل الأسترة المتعددة في الحال المنصهرة لبولي إستيرات أساسها حمض السباسيك مع الجليسول، ودراسة علاقة كل من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة بالزمن واستنباط آلية ملائمة للتفاعل وكيفية حدوثه.

مواد البحث:

حمض السباسيك ذو نقاوة فوق 98% من شركة (sigma-Aldrich ألمانيا)، جلسيرول ذو نقاوة 99%

تحضير بولي (حمض السباسيك جلسيرول): يصطنع البولي إستر (بولي حمض السباسيك جلسيرول) من تفاعل حمض السباسيك مع الجليسول وفق المعادلة الآتية:



طريقة العمل:

يوضع في دورق أسطواني مزود بخلاط ومدخل لغاز الآزوت ومنظم حراري (20 غرام من حمض السباسيك) بقمع ويسخن بالسخانة الكهربائية، وعند ثبات درجة الحرارة المطلوبة (185,170,160,150,140) °C يسخ الآزوت في دورق التفاعل ثم تضاف الكميات الجزيئية المكافئة من الجليسول (9.2 غرام) خلال دقيقتين، يزال

الماء الناتج بالتفاعل من وعاء التفاعل بقرقرة غاز الآزوت ويجمع في فاصل الماء، مما يساعد التفاعل للمضي قُدماً نحو تشكل البولي إستر. أثناء سير التفاعل [5-15] [4] تسحب العينات خلال فترات زمنية مختلفة ويعين العدد الحمضي لكل عينة، ثم تُحلّ العينات باستخدام مزيج من ميتانول - نتراهدروفوران (25-75 V/V)، بعد الانحلال التام تُضاف قطرتان من مشعر فينول فتالين ويُعاير بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم 0.1 نظامي حتى ظهور اللون الزهري ثم نسجل الحجم المستهلك لمعايرة العينة (V₂) ، كما نعاير 10 مل كعينة شاهدة (V₁). ثم نقوم بحساب العدد الحمضي من العلاقة (1)، ثم تُعين علاقة كل من معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة بالزمن.

النتائج والمناقشة:

أجري تفاعل الأسترة المتعددة في الحال المنصهرة عند درجات حرارة مختلفة (140,150,160,170,185) °C وعُيِّنَت قيم العدد الحمضي للمنتج عند كل درجة حرارة بالعلاقة:

$$A_v = \frac{(V_2 - V_1)(0.056)(1000)}{W} \quad (1)$$

A_v: العدد الحمضي مقدراً بالـ mg KOH / g polymer

V₂: حجم محلول KOH اللازم لمعايرة العينة مقدراً بالـ (ml)

V₁: حجم محلول KOH اللازم لمعايرة الشاهد مقدراً بالـ (ml)

W: وزن العينة المأخوذ مقدراً بالـ (g).

يُراقب سير التفاعل بتتبع انخفاض قيمة العدد الحمضي [18].

تبين الجداول 1,2,3,4,5 قيم العدد الحمضي بدلالة الزمن عند درجات الحرارة المدروسة.

الجدول (1) قيم العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل عند درجة الحرارة 140°C

درجة الحرارة °C	Log A _v	1/A _v (g polymer / mg KOH)	A _v (mg KOH /g polymer)	زمن التفاعل (دقيقة)
140	2.326979	0.004710	212.3	0
	2.280578	0.005241	190.8	5
	2.250908	0.005612	178.2	15
	2.222196	0.005995	166.8	20
	2.187803	0.006489	154.1	35
	2.034628	0.009234	108.3	60
	1.745057	0.017986	55.6	180
	1.627366	0.023585	42.4	240
	1.605305	0.024814	40.3	280

الجدول (2) قيم العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل عند درجة الحرارة 150°C

درجة الحرارة °C	Log A _v	1/A _v (g polymer / mg KOH)	A _v (mg KOH /g polymer)	زمن التفاعل (دقيقة)
150	2.326979	0.004710	212.3	0
	2.312177	0.004873	205.2	3
	2.225826	0.005945	168.2	10
	2.152288	0.007042	142	25
	2.022841	0.009488	105.4	45
	1.978637	0.010504	95.2	60
	1.911158	0.01227	81.5	90
	1.834421	0.014641	68.3	120
	1.646404	0.022573	44.3	150

الجدول (3) قيم العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل عند درجة الحرارة 160°C

درجة الحرارة °C	Log A _v	1/A _v (g polymer / mg KOH)	A _v (mg KOH /g polymer)	زمن التفاعل (دقيقة)
160	2.326979	0.004710	212.3	0
	2.24403	0.005701	175.4	5
	2.177248	0.006649	150.4	10
	2.131619	0.007386	135.4	15
	2.026125	0.009416	106.2	30
	1.773786	0.016835	59.4	45
	1.683047	0.020747	48.2	60
	1.603144	0.024938	40.1	90
	1.562293	0.027397	36.5	120
	1.546543	0.028409	35.2	150

الجدول (4) قيم العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل عند درجة الحرارة 170°C

درجة الحرارة °C	Log A _v	1/A _v (g polymer / mg KOH)	A _v (mg KOH /g polymer)	زمن التفاعل (دقيقة)
170	2.326979	0.004710	212.3	0
	2.256237	0.005543	180.4	5
	2.15351	0.007022	142.4	8
	2.147058	0.007128	140.3	10
	2.09691	0.008	125	15
	1.992554	0.010173	98.3	20
	1.752048	0.017699	56.5	45
	1.550228	0.028169	35.5	60
	1.528917	0.029586	33.8	80

الجدول (5) قيم العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل عند درجة الحرارة 185°C

درجة الحرارة °C	Log A _v	1/A _v (g polymer / mg KOH)	A _v (mg KOH / g polymer)	زمن التفاعل (دقيقة)
185	2.326979	0.004710	212.3	0
	2.357363	0.004392	175.7	2
	2.244772	0.005692	168.8	5
	2.227372	0.005924	142.2	8
	2.1529	0.007032	133.3	10
	2.12483	0.007502	127.7	12
	2.106191	0.007831	106.5	15
	2.02735	0.00939	59.9	20
	1.777427	0.016694	30.7	25
	1.487138	0.032573	22.5	35
	1.352183	0.044444	21.1	45

لقد استندت الطريقة المستخدمة في التحليل من أجل دراسة حركية التفاعل على النتائج المتوفرة من المراجع [19,18,16] في حركية تفاعلات الأسترة المتعددة الأخرى، وذلك بملاحظة الاتجاه غير الخطي لانخفاض قيم العدد الحمضي مع الزمن، كما لوحظ أن مرتبة التفاعل الكلية هي من المرتبة الثانية التي هي المرتبة الأولى بالنسبة لكل من تركيز مجموعات الهيدروكسيل ومجموعات الكربوكسيل حيث إن كميات الحمض والجلسيرول التي أُخذت في بداية التفاعل كانت متساوية، كما أن التفاعل كان متجانساً. ومن أجل حركية تفاعل المرتبة الثانية تستخدم العلاقة الآتية:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = kt \quad (2)$$

حيث إن:

C_A, C_{A_0} : تركيز مجموعات الكربوكسيل عند الأزمنة t_0 و t مقدراً بالـ (m.mol.L^{-1}) .
 k : ثابت سرعة التفاعل المرتبة الثانية مقدراً بالـ $(\text{m.mol.L}^{-1})^{-1} \text{ min}^{-1}$.

t: زمن التفاعل مقدراً بالـ (min).

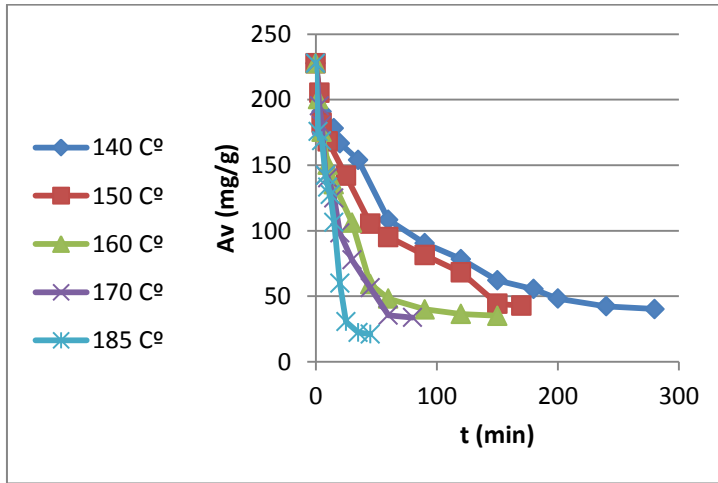
$$CA_0 = \frac{10^3 (Av)_0}{56.1}$$

$$CA = \frac{10^3 (Av)}{56.1}$$

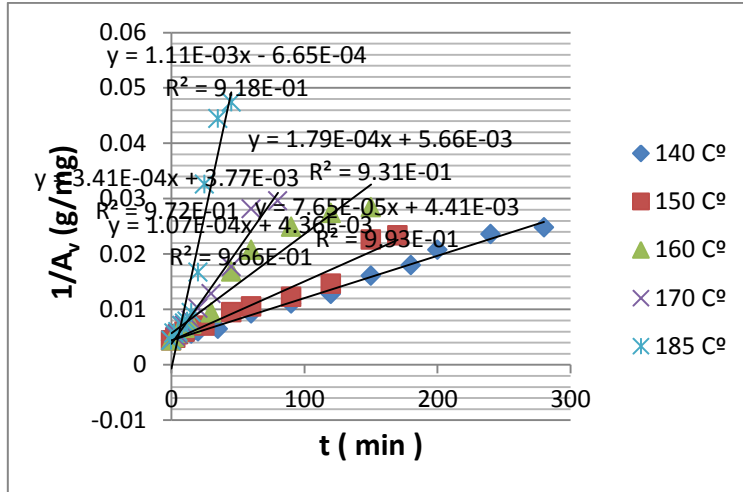
وإذا كانت Av و Av_0 هي قيم العدد الحمضي عند الأزمنة t و t_0 فيمكن أن تأخذ العلاقة (2) الصيغة الآتية:

$$\frac{1}{A_V} - \frac{1}{A_{V_0}} = \frac{kt}{0.0561} \quad (3)$$

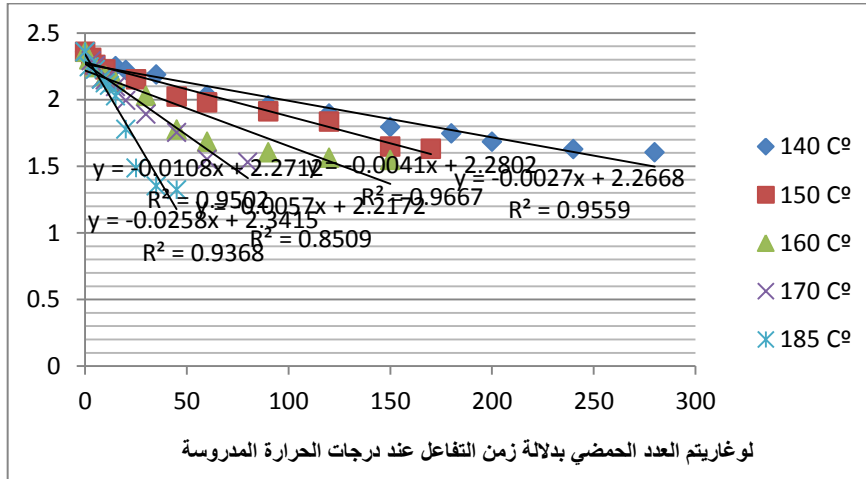
باستخدام المعادلة (3) نجد أن التفاعل يكون من المرتبة الثانية حتى درجات التحول (90,84,83,81,80) % المحسوبة باستخدام المعادلة (5) عند درجات الحرارة (185,170,160,150,140) °C على الترتيب.



الشكل (1) العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة



الشكل (2) مقلوب قيم العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة



الشكل (3) لوغاريتم العدد الحمضي بدلالة زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة

وُجِدَ من الأشكال 1,2,3 أن التفاعل من المرتبة الثانية، وعُيِّن ثابت سرعة التفاعل من الشكل (2) ووُجِدَ أنه عند ارتفاع درجات التحول فوق النسب التي أُشير إليها يؤول التفاعل إلى حالة توازن كيميائي (نلاحظ من منحنيات تحولات العدد الحمضي

بدلالة الزمن أن هناك ثباتاً في العدد الحمضي وهذا يدل على أن هناك توازناً كيميائياً بدأ يتوطد).

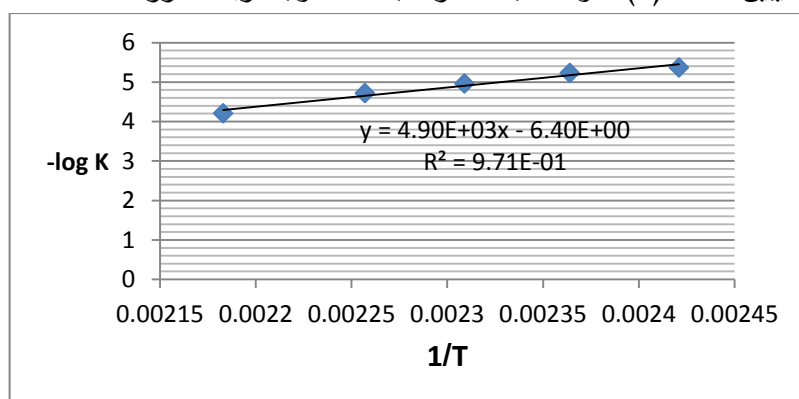
ثابت سرعة التفاعل وطاقة التنشيط:

يُبين الشكل (4) تحولات - لوغاريتم ثابت السرعة بدلالة مقلوب درجة الحرارة المطلقة ويبين الجدول (6) قيم ثابت سرعة التفاعل عند درجات الحرارة (185,170,160,150,140) °C والتي تتماشى مع علاقة أرينوس [20]:

الجدول (6) ثابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية عند درجات الحرارة المدروسة

درجة الحرارة (°C)	درجة الحرارة (K)	مقلوب درجة الحرارة (K ⁻¹)	ثابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية (m.molL ⁻¹) ⁻¹ min ⁻¹ (K)	- لوغاريتم ثابت سرعة التفاعل (-log K)
140	413	0.002421	4.28E-06	5.368556
150	423	0.002364	5.9E-06	5.229148
160	433	0.002309	1.1E-05	4.958607
170	443	0.002257	1.9E-05	4.721246
185	458	0.002183	6.2E-05	4.207608

كما يبين الشكل (4) تحولات ثابت السرعة بدلالة مقلوب درجة الحرارة



الشكل (4) - لوغاريتم ثابت سرعة تفاعل المرتبة الثانية بدلالة مقلوب درجة الحرارة

حُسبت طاقة التنشيط E_a لتفاعل الأسترة المتعددة من الشكل (4) [21-22] من أجل تفاعل المرتبة الثانية من أجل نسب التحول (90,84,83,81,80)% فكانت 40.7 kJ/mol .

تعيين الأوزان الجزيئية للبولي إسترات المحضرة:

يعدُّ الوزن الجزيئي للبوليميرات من الخصائص المهمة جداً لها، وتعتمد عليه معظم خصائص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية إضافة إلى الاستخدامات التكنولوجية الأخرى، فقد يكون الوزن الجزيئي مرتفعاً في حالة لدائن التلدن الحراري، لدائن التصلب الحراري ومنها ما يكون منخفضاً يلائم صناعة اللواصق والطلاء، لذا لا بد من السيطرة على الوزن الجزيئي أثناء عمليات تحضير اللدائن لاستخدامها في التطبيقات الصناعية.

تعيين درجة التحول:

يُعين درجة التحول [23] بالعلاقة الآتية:

$$P = \frac{B_0 - B}{B_0} \times 100 \quad (4)$$

حيث إن:

B_0 : العدد الحمضي في اللحظة t_0 ((عند بدء التفاعل))

B : العدد الحمضي في اللحظة t .

تعيين معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني:

يُعين معدل الوزن الجزيئي العددي M_n [23] بالعلاقة الآتية:

$$M_n = X_n M_0 = \frac{M_0}{(1-p)} \quad (5)$$

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

P: درجة التحول.

M_0 : الوزن الجزيئي للمونومير .
 X_n : درجة البلمرة
 في حين يعين معدل الوزن الجزيئي الوزني M_w [23] بالعلاقة الآتية:

$$M_w = M_0 X_w$$

$$X_w = \frac{1 + P}{1 - P} \quad (6)$$

تعيين درجة البلمرة: تُعين درجة البلمرة [23] بالعلاقة الآتية:

$$n = \frac{M_n}{M_0} \quad (7)$$

وتبين الجداول 7,8,9,10,11 قيم درجات التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة عند درجات الحرارة (140,150,160,170,185) °C .

الجدول (7) درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة عند 140°C

درجة البلمرة n	معدل الوزن الجزيئي الوزني M_w	معدل الوزن الجزيئي العددي M_n	درجة التحول p%
1	202.2	202.2	0
1.112683	247.7692	224.9846	0.101272
1.191358	279.5852	240.8926	0.160622
1.272782	312.5129	257.3565	0.214319
1.377677	354.9325	278.5663	0.27414
3.818345	1341.939	772.0694	0.738106
4.404564	1579.006	890.6029	0.772963
5.007075	1822.661	1012.431	0.800283
5.26799	1928.175	1065.188	0.810174

الجدول (8) درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة عند °C150

درجة البلمرة n	معدل الوزن الجزيئي الوزني Mw	معدل الوزن الجزيئي العددي Mn	درجة التحول p%
1	202.2	202.2	0
1.0346	216.1924	209.1962	0.033443
1.163925	268.4914	235.3457	0.140838
1.49507	402.4065	302.3032	0.331135
2.014231	612.3552	407.2776	0.503533
2.230042	699.629	450.9145	0.551578
3.108346	1054.815	628.5075	0.678285
4.792325	1735.816	969.0081	0.791333

الجدول (9) درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة عند °C160

درجة البلمرة n	معدل الوزن الجزيئي الوزني Mw	معدل الوزن الجزيئي العددي Mn	درجة التحول P %
1	202.2	202.2	0
1.059381	226.2138	214.2069	0.056053
1.210376	287.2762	244.7381	0.173811
1.411569	368.6386	285.4193	0.291569
1.567947	431.8777	317.0388	0.362223
3.574074	1243.156	722.6778	0.720207
4.404564	1579.006	890.6029	0.772963
5.294264	1938.8	1070.5	0.811116
5.816438	2149.968	1176.084	0.828073
6.03125	2236.838	1219.519	0.834197

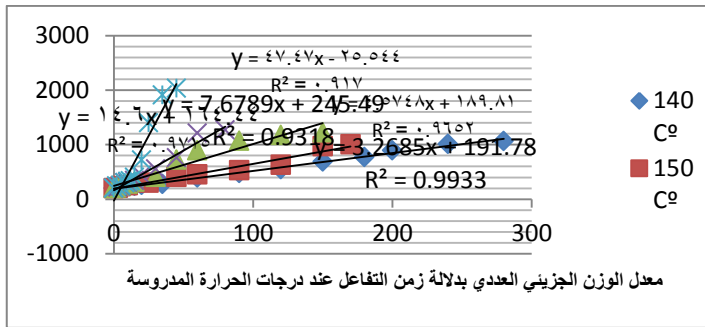
الجدول (10) درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة عند 170°C

درجة البلمرة n	معدل الوزن الجزيئي الوزني M_w	معدل الوزن الجزيئي العددي Mn	درجة التحول p%
1	202.2	202.2	0
1.087602	237.6264	219.9132	0.080546
1.176829	273.7098	237.9549	0.150259
1.490871	400.7081	301.4541	0.329251
1.513186	409.7324	305.9662	0.339143
1.6984	484.633	343.4165	0.411211
0.004945	901.3234	0.999939	0.633537
3.757522	1317.342	759.771	0.733867
5.980282	2216.226	1209.213	0.832784
6.281065	2337.863	1270.031	0.840791

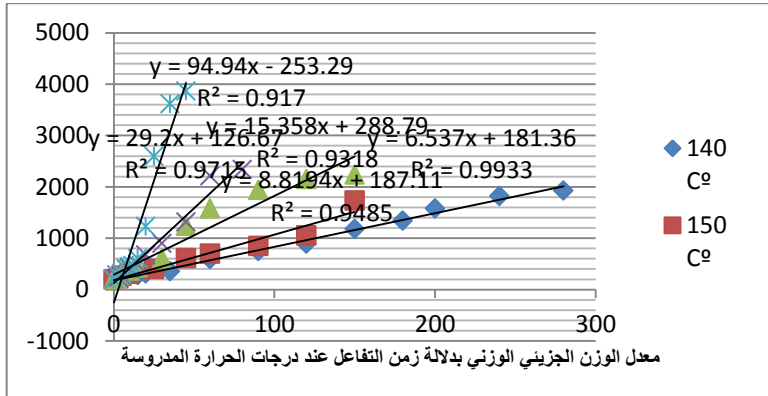
الجدول (11) درجة التحول ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة عند 185°C

درجة البلمرة n	معدل الوزن الجزيئي الوزني M_w	معدل الوزن الجزيئي العددي Mn	درجة التحول p%
1	202.2	202.2	0
1.20831	286.4404	244.3202	0.172398
1.257701	306.4145	254.3072	0.204899
1.492968	401.5561	301.8781	0.330193
1.592648	441.8669	322.0335	0.372115
1.66249	470.111	336.1555	0.398493
1.993427	603.942	403.071	0.498351
3.54424	1231.091	716.6454	0.717852
6.915309	2594.351	1398.276	0.855393
9.435556	3613.539	1907.869	0.894018
10.06161	3866.716	2034.458	0.900612

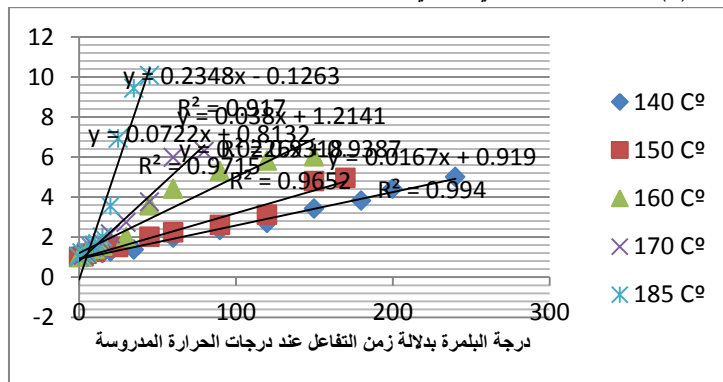
نلاحظ من الجداول السابقة أن درجة البلمرة الأعلى كانت 10.061 مقابل معدل وزن جزيئي عددي 2034.45 ومعدل وزن جزيئي وزني 3866.716 عند درجة حرارة 185°C وتراوحت درجة البلمرة بين 4.96028 و 10.0616 عند درجات الحرارة (140, 150, 160, 170, 185)°C. وتبين الأشكال 5, 6, 7 تحولات معدل الوزن الجزيئي العددي ومعدل الوزن الجزيئي الوزني ودرجة البلمرة مع الزمن فوجد أن هذه العلاقة أقرب إلى العلاقة الخطية.



الشكل (5) معدل الوزن الجزيئي العددي بدلالة زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة



الشكل (6) معدل الوزن الجزيئي الوزني بدلالة زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة



الشكل (7) درجة البلمرة بدلالة زمن التفاعل عند درجات الحرارة المدروسة

الاستنتاجات:

- 1- يتبع تفاعل الأسترة المتعددة في الحالة المنصهرة بين حمض السباسيك والجلسيرول حركية المرتبة الثانية من أجل درجات التحول (90,84,83,81,80) % وذلك عند درجات الحرارة (185,170,160,150,140) °C على الترتيب.
- 2- تم تعيين طاقة التنشيط لتفاعل الأسترة وكانت تساوي 140.7 kJ/mol من أجل درجات التحول السابقة.
- 3- إن الزيادة في مرتبة تفاعل الأسترة فوق درجات التحول (90,84,83,81,80) % يقود لأن يكون التفاعل في حالة توازن كيميائي.
- 4- تبين أن العلاقة بين كل من معدل الوزن الجزيئي العددي ومعدل الوزن الجزيئي الوزني ودرجة البلمرة مع الزمن هي أقرب إلى العلاقة الخطية.
- 5- تبين بعد تعيين الوزن الجزيئي للبولي إسترات المحضرة ودراسة سلوكيتها أنه يمكن استخدامها في مجال صناعة الطلاء التي لا تحتاج إلى أوزان جزيئية مرتفعة.

References:

- [1] U. D. N. Bajpai, Nivedita, 1996. Plasticizing polyesters of Dimer acid and 1,4-butanediol, Chemical Engineering journal, chap 22,p583-597.
- [2] Changfeng Zhou, 2019, Biobased long-chain aliphatic polyesters of 1,12-dodecanedioic acid with a variety of diols: Odd-even effect and mechanical properties, Materials Today Communications, p 450-458
- [3] J.L. Marti'n , 1999 , Kinetic analysis of an asymmetrical DSC peak in the curing of an unsaturated polyester resin catalysed with MEKP and cobalt octoate , Polymer, p 3451–3462 .
- [4] Bojan Jankovic,2010,The kinetic analysis of isothermal curing reaction of an unsaturated polyester resin: Estimation of the density distribution function of the apparent activation energy, Chemical Engineering Journal.p 331–340 .
- [5] J. Rydz, 2015, Polyester based (bio)degradable polymers as environmentally friendly materials for sustainable development, Int. J. Mol. Sci , p 564–596.
- [6] Mikael Skrifvars, 2019, Study on the mechanical properties of unsaturated polyester sandwich biocomposites composed of uniaxial warp-knitted and non-woven viscose fabrics , Composites Part A , p 196–206.
- [7] Xiao-Feng Liu, 2019 , A novel phosphorus-containing semi-aromatic polyester toward flame retardancy and enhanced mechanical properties of epoxy resin, Chemical Engineering Journal .
- [8] N.P. Prorokova , 2019 , Improving the wettability of polyester fabric with using direct fluorination, Journal of Fluorine Chemistry.
- [9] TECH SPOTLIGHT, 2001, Unfilled liquid crystal polymers, Advanced Materials & Processes.
- [10] B.Gawdzik, 2001, Influence of TDI concentration on the properties of unsaturated polyester resins, J.Appl. Polym. Sci.p1201–1206.
- [11] H.seok Park, 2012, Synthesis of elastic biodegradable polyesters of ethylene glycol and butylenes glycol from sebacic acid .

- [12] S.Yang, MinLiu, L.Long , 2017 , Characterization of a cutinase from *Myceliophthora thermophila* and its application in polyester hydrolysis and deinking process, *Process Biochemistry*.
- [13] Maxime Vagenende , 2019 , Amorphous random copolymers of lacOCA and manOCA for the design of biodegradable polyesters with tuneable properties, *European Polymer Journal* , p 685–693.
- [14] A. Bajpaia,, J. Simon, 1999, Evaluation of kinetic parameters of dimer acid based metal-containing polyesters using thermogravimetric analysis *Thermochimica Acta* .
- [15] T. Salmi,E. Paatero, 1994, Kinetics of melt polymerization of maleic and phthalic acids with propylene glycol , *chemical engineerin Science*, Vol. 49, No. 24B, pp. 5053-5070.
- [16] أحمد فلاح، 2013، حركية تفاعل 1,10 ديكان ديول مع الحمض الليمبيري الدسم، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية - مجلد 29-العدد الثاني
- [17] Y. Wu, Q. Xie, 2014, Wang, Synthesis and characterization of a novel aliphatic polyester based on itaconic acid, *Polym. Eng. Sci* , p 2515–2521.
- [18] V. Kale, H.S. Vedanayagam, R .Subbarao, M.B. Rao,(1994),*J. Appl. Polym. Sci* ,V. 53, P(807-814).
- [19] H.S. Vedanayagam, V .Kale, R .Subbarao, 1992, Kinetics of reaction of C₃₆ dimeric fattyacids and ethylenediamine in solution, *J. Appl. Polym. Sci*, V. 45, Issue 12 , P (2245-2248).
- [20] T.Ariia , 1998 , A kinetic study of the thermal decomposition of polyesters by controlled-rate thermogravimetry, *Thermochimica Acta*, p 139-149.
- [21] A. Lodha, R. S. Ghadage and S. Ponrathnam, 1997, Polycondensation reaction kinetics of wholly aromatic polyesters , *Polymer* Vol. 38 No. 25, p. 6167-6174.
- [22] M. Vargas, K. Sachsenheimer, G. Guthausen, 2012, In-situ investigations of the curing of a polyester resin , *Polymer Testing* 31 p :127–135.
- [23] R.O. Ebeuele, (1996), *Polymer science and technology*, University of Benin Nigeria , P165 .