جمهورية العراق
وزارة للعليو العالي والبحث لعهمي
جامعة القادسية
كلية التربية
قسم الكيمياء

تحضري وتشخص أنيواع جديدة من راتنجات الالكيد المستخدمة في صناعة الاصباغ ودراسة خواصها الحرارة والفيزيائيةي

رسالة قدمتها الطالبة

نور محمد عبد الحسن

الى مجلس كلية التربية / جامعة القادسية

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء الصناعية

بكالوريوس تربية كيمياء (2013-2014) م

إشراف الأستاذ الدكتور

محمدعلي مطر

2016 م / تشالاول نير

محرم / 1438 هـ

((بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ))

﴿ فَلا تَعْلَمُ نَفْسٌ مَّا أُخْفِيَ لَهُم مِّن قُرَّةِ أَعْيُنٍ جَزَاء بِمَا كَانُوا يَعْمَلُونَ ﴾

((صدَقَ الله العَظِيم))

السجدة / 17

قرار لجنة المناقشة

نحن اعضاء لجنة المناقشة نشهد اننا اطلعنا على هذه الرسالة وقد ناقشنا الطالبة (**نور محمد عبدالحسن**) في محتوياتها وفيما لها من علاقة بها ووجدناها انها جديرة بالقبول بدرجة (امتياز) للحصول على درجة الماجستير في كيمياء البوليمر.

رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم: الدكتور نبيل عبد عبد الرضا

المرتبة العلمية: استاذ

العنوان : جامعة القادسية / كلية التقانات الاحيائية

التاريخ: ٢٠ / ٣ / ٢٠١٧

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: عباس علي صالح

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

العنوان : جامعة بغداد / كلية العلوم للبنات

التاريخ: ٧ / ٣ / ٢٠١٧

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: فاضل سليم مني

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

العنوان : جامعة بغداد / كلية التربية

التاريخ: ٧ / ٣ / ٢٠١٧

عضو اللجنة(المشرف)

التوقيع:

الاسم: الدكتور محمد علي مطر

المرتبة العلمية: استاذ

العنوان : جامعة القادسية / كلية الهندسة

التاريخ: ٧ / ٣ / ٢٠١٧

مصادقة عمادة كلية التربية

التوقيع:

الاسم: الدكتور خالد جواد العادلي

المرتبة العلمية : استاذ

العنوان : جامعة القادسية / كلية التربية

التاريخ : ١٨/ ٤ /٢٠١٧

إقرار المشرف

أشهد أنَّ هذه الرسالة الموسومة : ((تحضير وتشخيص أنواع جديدة من راتنجات الالكيد المستخدمة في صناعة الاصباغ ودراسة خواصها الحرارية والفيزيائية)) قد اشرفت عليها في كلية التربية بجامعة القادسية وهي من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء – الكيمياء الصناعية

التوقيع:
المشرف: د. محمد علي مطر
المرتبة العلمية: أستاذ
العنوان: كلية التربية/ جامعة القادسية
التاريخ: / / 2016

توصية السيد رئيس قسم الكيمياء

بناء" على التوصيات المتوافرة أرشح هذه الرسالة للمناقشة

رئيس قسم الكيمياء
التوقيع:
الاسم: د. ليث سمير جاسم
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
التاريخ: / / 2016

إقرار المقوم اللغوي

أشهد أنً رسالة الماجستير الموسومة: ((تحضير وتشخيص أنواع جديدة من راتنجات الالكيد المستخدمة في صناعة الاصباغ ودراسة خواصها الحرارية والفيزيائية)) قد تمت مراجعتها من الناحية اللغوية .

التوقيع

الاسم:

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: / / 2016

إقرار المقوم العلمي

أشهد أن رسالة الماجستير الموسومة: ((تحضير وتشخيص أنواع جديدة من راتنجات الالكيد المستخدمة في صناعة الاصباغ ودراسة خواصها الحرارية والفيزيائية)) قد قوّمت علمياً وهي من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء– الكيمياء الصناعية .

التوقيع

الاسم:

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: / / 2016

الإهداء

الى من بلغ الرسالة وأدّى الأمانة .. ونصح الأمة .. الى نبيّ الرحمة ونورالعالمين

سيدنا محمد صلى الله عليه واله سلم

الى من كلله الله بالهيبة والوقار .. إلى من علمني العطاء بدون انتظار .. إلى من أحمل أسمه بكل افتخار .. أرجو من الله أن مديِ في عمرك لترى ثماراً قد حان قطافها بعد طول انتظار وستبقى كلماتك نجوم أهتدي بها اليوم وفي الغد وإلى الأبد

...والدي العزيز

الى ملاكي في الحياة .. إلى معنى الحب وإلى معنى الحناذ والتفاني .. إلى بسمة الحياة وسر الوجود

الى من كان دعاؤها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى .....

أمي الحبيبة

الى أخواني ورفقاء دربي وهذه الحياة بدونكم لاشيء معكم أكون أنا وبدونكم أكون مثل أي شيء

...أناوخي

الباحثه

نور

شكر وتقدير

الحَمَدُ لله على دوام فضله وحميد فعله وتقديره الحسَن الجميل، فسبحان من لا يُسألُ عن فعله ولا يُنازعُ في أمره ، وسبحان من كتَبَ على نفسه الرحمَةَ قبل ابتداء خلقه ، وله الحمد والثَّناءُ العليُّ كما وجَبَ لوجهه البَقَاءُ السرمدي وكما جعل نبينا محمد(صلِ الله عليه وسلم) خير النبيين وآله ملوكنا أفضل المخلوقين واختارهم على علمٍ على العالمين ، آل المُصطفى الطيبين الطاهرين صلواتك عليهم اجمعين .

أمًا بعد فيسعدني ويشرفني أن أتقدم بالشكر الجزيل و الثناء الجميل الى استاذي المشرف الفاضل الدكتور محمد علي مطر لآقتراحه موضوع الرسالة ولآرائه السديدة التي أغنَت البحث وأسهمت مساهمة فعَّالة في إعداده المُنَّظم على النحو الذي هو عليه ولما قدمه لي من متابعة وتوجيه وعون ومساعدة في عملي وأتمنى له كل الخير والصحة والنجاح والموفقةِ .

ويسعدني ، أيضا"، أن أشكر الكادر التدريسي في قسم الكيمياء لما قدّموه لي من مساعدة علمية فجزاهم الله عني خير الجزاء .

الخلاصة :

تضمن البحث تحضير أنواع جديدة من راتنجات الالكيد الناتجة من خلال تفاعل مركبات كحولية تحتوي على عدة مجاميع هيدروكسيلية مع حوامض ثنائية القاعدة مثل حامض الفثالك اللامائي بوجود أنواع مختلفة من الزيوت النباتية تحتوي على حوامض دهنية احادية . وباستعمال أوكسيد الرصاص كعامل مساعد . حيث تمتلك راتنجات الالكيد خصائص مميزة مثل سهولة التصنيع ، ذوبانية عالية في المذيب المستخدم إضافة الى قلة التكلفة . وتستعمل راتنجات الالكيد في صناعة الأصباغ واحبار الطباعة وطلاء السطوح . ويحضر راتنج الالكيد بعدة طرق ومن الطرق المستعملة في البحث الطريقة الكحولية وفي هذه الطريقة يتم الحصول على الالكيدات مشتركة من دون اللجوء الى تحطيم الزيوت وتتم هذه العملية بمرحلتين : **المرحلة الاولى : المرحلة الكحولية (Alcoholysis stage)، المرحلة الثانية : مرحلة الاسترة (Esterification Stage)** وأيضا، تضمن البحث دراسة الخواص الفيزيائية كتعيين القيمة الحامضية ، رقم اليود ، التطايرية وزمن الجفاف .حيث أظهرت راتنجات الالكيد المحضرة نتائج متفاوتة في الخواص الفيزيائية المذكورة اعلاه فكانت الراتنجات (AR1 ,AR4 , AR5) المحضرة من زيت عباد الشمس(C_{57}) وزيت جوز الهند (C_{41}) وزيت الكتان (C_{57}) على التوالي اعلى قيم من راتنجات (AR2 ,AR3) المحضرة من حامض اللينوليك(C_{18}) وزيت اللوز المر(C_{14}) على التوالي ويعود السبب الى طول سلسلة الحامض الدهني المكون منها راتنج الالكيد فكلما كانت السلسلة طويلة كانت قيمة الحامضية ، رقم اليود ، التطايرية وزمن الجفاف عالية . وأيضا"، طبقت اختبارات فيزيائية اخرى مثل رقم التصوبن ، الكثافة واللزوجة حيث أظهرت راتنجات الالكيد المحضرة نتائج مختلفة فكانت الرتنجات (AR2 , AR3) أعلى قيم من

الراتنجات (AR1 ,AR4, AR5) أي عكس الأختبارات السابقة وهنا يعود السبب الى قصر سلسلة الحامض الدهني المكون منها راتنج الالكيد فكلما كانت السلسلة قصيرة كانت قيمة (التصوبن و الكثافة واللزوجة) عالية إي إنَّها تمتلك أقل عدد نسبي من مجاميع الكاربوكسيل الوظيفية (الفعالة) مقارنة بالسلسلة القصيرة للاحماض الدهنية . وأيضا"، درست قابلية المقاومة الكيميائية والذوبانية لراتنجات الالكيد حيث أظهرت مقاومة وذوبانية جيدة جدا وخصوصا" في المذيبات القطبية اللابروتينية (aprotic polar solvents) مثل (Acetone , DMSO , DMF , THF) والمذيبات غير القطبية مثل (Benzene) . كما وتم دراسة الثبات الحراري لراتنجات الالكيد من خلال تقنية التحليل الحراري الوزني(TGA) في غطاء من غاز النتروجين وبمعدل تسخينºC 10 / دقيقة عند 300ºC وكانت درجة الحرارة التي عندها تفقد البوليمرات نصف وزنة هي 300< مما يدل على الاسقرارية الحرارية الجيدة . أما نسب التفحم لراتنجات الالكيد عندºC 200 فكانت عالية إذ كانت نسب التفحم للراتنجات (AR1, AR2, AR3,AR4,AR5) هي (69,50,98,81,74) % كان راتنج (AR3) أعلى قيمة تفحم وذلك لأحتواء هذا الراتنج في تركيبه على حلقات اروماتية .أما نسبة المتبقي لراتنجات الالكيد عند 300ºC (AR1, AR2, AR3, AR4, AR5) هي (52,20,65,52,51) % على التوالي ايضا اظهر راتنج (AR3) أعلى نسبة مقارنة بالراتنجات الاخرى وأيضا"، تضمن البحث أستخدام تقنية التحليل التفاضلي المسعري (DSC) فكانت قيم درجة التحول الزجاجي(Tg) للراتنجات تتراوح من (35– 50 مº) وقيم درجة الانصهار(Tm) تتراوح من (270– 300 مº) وقيم درجة التبلور (Tc) تتراوح من (85–167 مº) . وأيضا"، شخصت هذه البوليمرات طيفيا" بواسطة تقنينين هما (FT-IR , ^{1}H-NMR) لمعرفة الروابط الاسترية الموجودة في تفاعل التكثيف .

المختصرات

^{1}H-NMR	Proton (1) Nuclear Magnetic Resonance
FTIR	Fourier transform infrared
DSC	Differential scanning calorimetry
DTA	Differential thermal analysis
DMF	*N,N*-Di methyl form amide
DMSO	Dimethyl sulphoxide
AR	Alkyd Resin
THF	Tetrahydrofuran
TGA	Thermo gravimetric analysis
DT	Decomposition temperature
Top	Optimum decomposition temperature
Ti	Initial decomposition temperature
Tf	Final decomposition temperature
$T_{50\%}$	Temperature of 50% weight loss, obtained from TGA
δ	Chemical shift in NMR
Char %	Char yield %
Ar.	Aromatic
al.	Aliphatic
Tg	Degree glass transition
Tm	Melting point
Tc	Degree of crystallization
TMA	Thermo mechanical analysis
TVA	Thermo volatlaisation analysis
ppm	Part per million

المحتويات

الفصل الاول (المقدّمة)		
التسلسل	الموضوع	الصفحة
1	المقدّمة	1
1-1	البلمرة التكثيفية (الخطوية)	4
2-1	البولي استرات الغير مشبعة	7
3-1	راتنج الالكيد	9

4-1	كيمياء راتنجات الالكيد	12
5-1	تصنيف راتنجات الالكيد	14
6-1	صناعة راتنجات الالكيد	16
1-6-1	الطريقة الحامضية (طريقة الحامض الدهني)	17
2-6-1	الطريقة الكحولية او زيت الدهني	18
3-6-1	الكحولية والحامضية	21
7-1	تطبيقات راتنجات الالكيد	22
8-1	الاستقرارية (الثبات) الحراري	24
1-8-1	التحليل الحراري الوزني (TGA)	26
2-8-1	التحليل الحراري المسعري التفاضلي (DSC)	27
9-1	الهدف من الدراسة	28
	الفصل الثاني (العملي)	
التسلسل	الموضوع	الصفحة
2	الجزء العملي	
1-2	المواد الكيميائية المستعملة	29
2-2	الاجهزة المستعملة	32
3-2	طرائق تحضير المركبات	34
1-3-2	طريقة تحضير راتنج الالكيد	34
2-3-2	التراكيب الكيميائية للبوليمرات المحضرة	36
3-3-2	الاختبارات الفيزيائية المستعملة بالبحث	40
1-3-3-2	اختبار تعيين القيمة الحامضية	40
2-3-3-2	اختبار تعيين رقم اليود	41
3-3-3-2	اختبار تعيين رقم التصوبن	42
4-3-3-2	اختبار تعيين الكثافة	43

2-3-3-5	اختبار تعيين زمن الجفاف	44
2-3-3-6	اختبار تعيين اللزوجة	44
2-3-3-7	اختبار تعيين التطايرية	45

الفصل الثالث (التائنج والمناقشة)		
التسلسل	الموضوع	الصفحة
3	النتائج والمناقشة	46
3-1	تحضير وتشخيص البوليمرات المحضرة	46
3-1-1	تحضير وتشخيص البوليمر (AR1)	46
3-1-2	تحضير وتشخيص البوليمر (AR2)	51
3-1-3	تحضير وتشخيص البوليمر (AR3)	55

3-1-4	تحضير وتشخيص البوليمر (AR4)	59
3-1-5	تحضير وتشخيص البوليمر (AR5)	63
3-2	الاختبارات الفيزيائية المستخدمة	67
3-2-1	اختبار تعيين القيمة الحامضية	67
3-2-2	اختبار تعيين رقم اليود	69
3-2-3	اختبار تعيين رقم التصوبن	70

4-2-3	اختبار تعيين الكثافة	71
5-2-3	اختبار تعيين زمن الجفاف	71

الجداول

التسلسل	الموضوع	الصفحة
1-1	بعض المجاميع الرابطة لبعض البوليمرات التكثيفية	5
2-1	مكونات الاحماض الدهنية لمختلف الزيوت المستعملة بالطلاء	11
1-2	المواد الكيميائية المستعملة وصيغتها ونقاوتها والشركة المجهزة	29
2-2	توضيح نسب المواد الكيميائية للتفاعل	35
1-3	توضيح قيم الحامضية للراتنجات المحضرة	68
2-3	توضيح قيم اليود للراتنجات المحضرة	70
3-3	توضيح قيم التصوبن للراتنجات المحضرة	71
4-3	توضيح قيم الكثافة للراتنجات المحضرة	72
5-3	توضيح قيم زمن الجفاف للراتنجات المحضرة	74
6-3	توضيح قيم اللزوجة للراتنجات المحضرة	76
7-3	توضيح قيم التطايرية للراتنجات المحضرة	77
8-3	توضيح قيم المقاومة الكيميائية للراتنجات المحضرة	78
9-3	بيان قيم الذوبانية ودراسة تأثير المذيبات على الراتنجات المحضرة	80
10-3	بيان السلوك الحراري لراتنجات الالكيد	82
11-3	بيان (Tg,TC,Tm) في التحليل الحراري التفاضلي	87

الاشكال

التسلسل	الموضوع	الصفحة
1-1	الصيغة التركيبية العلية للبولي أستر غير الشبمع	7
1-2	التركب الكيميائي للبوليرمـ (AR1)	36
2-2	التركب الكيميائي للبوليرمـ (AR2)	37
3-2	التركب الكيميائي للبوليرمـ (AR3)	38
4-2	التركب الكيميائي للبوليرمـ (AR4)	38
5-2	التركب الكيميائي للبوليرمـ (AR5)	39
1-3	طيف FT-IR للبوليرمـ (AR1)	49
2-3	^{1}HNMR للبوليرمـ (AR1)	50
3-3	طيف FT-IR للبوليرمـ (AR2)	53
4-3	^{1}H-NMR للبوليرمـ (AR2)	54
5-3	طيف FT-IR للبوليرمـ (AR3)	57
6-3	^{1}H-NMR للبوليرمـ (AR3)	58
7-3	طيف FT-IR للبوليرمـ (AR4)	61
8-3	^{1}H-NMR للبوليرمـ (AR4)	62
9-3	طيف FT-IR للبوليرمـ (AR5)	65
10-3	^{1}H-NMR للبوليرمـ (AR5)	66
11-3	منحنى (TGA) للبوليرمـ(AR1)	83

12-3	منحنى (TGA) للبوليرمر(AR2)	83
13-3	منحنى (TGA) للبوليرمر(AR3)	84
14-3	منحنى (TGA) للبوليرمر(AR4)	84
15-3	منحنى (TGA) للبوليرمر(AR5)	85
16-3	منحنى (DSC) للبوليمر(AR1)	87
17-3	منحنى (DSC) للبوليمر(AR2)	88
18-3	منحنى (DSC) للبوليمر(AR3)	88
19-3	منحنى (DSC) للبوليمر(AR4)	89
20-3	منحنى (DSC) للبوليمر(AR5)	89

الفصل الأول

المقدمة

Introduction

1- المقدِّمة Introduction

من أشهر الراتنجات القديمة التي أثبتت كفاءة عالية والمستعملة على نطاق واسع في صناعة البويات والأصباغ اللامعة والنصف لامعة وطلاء السطوح وأحبار الطباعة هي راتنجات الالكيد (Alkyd resin) تمتلك راتنجات الالكيد خصائص مميزة مثل انخفاض التكلفة ، سهولة التصنيع ، ذوبانية عالية للراتنج في مذيب قليل التكلفة [1] .

مصطلح الالكيد " Alkyd" مشتق من جزأين؛ إذا تشير " al" إلى اختصار الكحول (alcohol) وتشير " Kyd " الى اختصار الحامض (Acid) للدلالة على مبدأ تحضيره [2] . و في عام (1847) م قام العالم بيرزليوس (Berzelius) بتجربة حصل فيها على بوليمر راتنجي هشّ كأول ناتج تكثيف للبولي استر تكون من تفاعل حامض الترتريك (Tartaric acid) مع الكليسرول (glycerol) [3] . وفي عام (1856 م) تمت محاولة من قبل العالم (Van Bemmelan) الذي حضر كليسريدات من حامض السكسنيك (Succinic acid) وحامض البنزويك (Benzoic acid) [4] . وفي عام (1912 م) قامت شركة جنيرال اليكتريك في الولايات المتحدة الامريكية بالبحث بالتفصيل عن راتنجات الالكيد والتي تكفلت بالتحقيق في هذه المنتجات البوليمرية وذلك لخصائصها الحرارية المتحولة حيث قام كل من العلماء (Callahan [5]، Friedbury [6]، Arsem [7]، Howell [8]، Dawson [9])

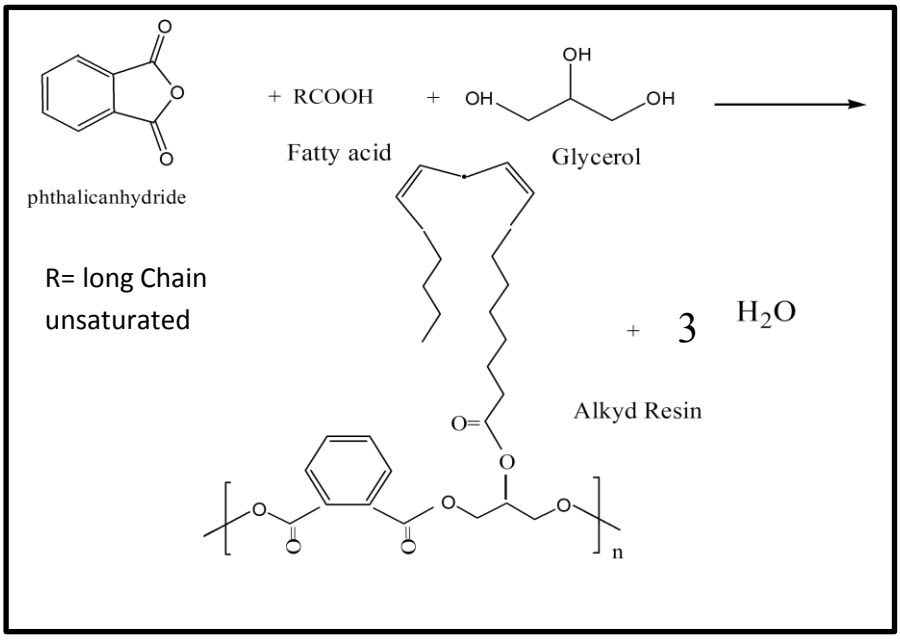
بدراسة تفاعل تكثيف فثالك انهيدريد – كليسرول واشاروا الى انه عند استبدال جزء من فثالك انهيدريد (phthalic anhydride) بواسطة حامض احادي القاعدة مثل حامض الاوليك (Oleic acid) فالنواتج كانت اكثر مرونة وخصائص الذوبان افضل من فثالات الكليسرول . وفي عام (1915 م) استخدم (Kienle) [10] . مصطلح الالكيدات وصنفها اعتمادا على طول سلسلة الزيت وعرفها على أنها بلمرة راتنجات البولي استرات غير المشبعة مع الزيوت النباتية أو

الأحماض الدهنية لذلك راتنجات الالكيد هي نواتج رئيسية لتفاعلات التكثيف المتعددة بين كحولات متعددة الهيدروكسيل وحوامض كاربوكسيلية متعددة القاعدة [11] . وأنواع التفاعلات هذه توضح بالصيغة الآتية :

حوامض ثنائية القاعدة + كحولات متعددة (OH) + زيوت نباتية أو حوامض دهنية ← راتنج الالكيد + ماء

والتفاعل الرئيس الذي يحدث في جميع راتنجات البولي استر بما فيها الالكيدات هو عبارة عن تفاعل تكثيف لمجموعات الكاربوكسيل مع مجموعات الهيدروكسيل وفصل جزيئات الماء وتكوين استر . في هذه العملية يتم ادخال الزيوت الخام (زيت الكتان ، زيت فول الصويا ، زيت عباد الشمس ، جوز الهند وزيت الخروع وغيرها) [12 ، 13] ومفاعلتها مع كحولات متعددة الهيدروكسيل مثل الكليسرين (Glycerine) وخماسي اريثريتول (Pentaerythritol) من ثمً إضافة الحوامض الكاربوكسيلية ثنائية القاعدة حامض الفثالك اللامائي الحاوي على مجموعتين أو ماليك انهيدريد وباستعمال مذيب مناسب (الزايلين) (Xylene) [15,14] . وتضبط درجة الحرارة والضغط للحصول على درجة حرارة معينة للناتج النهائي سواء' الراتنج كان قصيرا" أم متوسطا" أم طويلا" ولان التفاعل انعكاسي يتطلب نزع الماء منه وتسهل اضافة المذيبات (الزايلين) نزع الماء من خلال تكوين خليط ابخرة ايزوتروبي. وتتفاوت الالكيدات فيما بينها على فوق نوعية الزيت المستعمل (فيما اذا كان الزيت مؤكسدا" أم لا وعلى طول السلسلة القاعدية أما قصيرة أو متوسطة أو طويلة) . وأن اختيار الزيت أو الحامض الدهني لأنتاج الالكيدات عادة مايكون له تأثير عميق على الخصائص النهائية للالكيدات [16] .

وبالنسبة للأحماض الدهنية تكون حاوية على أواصر مزدوجة سهلة التأكسد بأوكسجين الهواء لذا من الممكن ان تحصل عملية بلمرة مؤكسدة للأواصر الثنائية أثناء تصنيع الالكيد وهو تفاعل غير مرغوب فيه كونه يؤدي لتفرع الجزيئات اي الحصول على بنية شبكية ترفع من شأنها كثافة المنتج ويزداد لونه عمقا بدلا" من شفافيته كما تتراجع الانحلالية وقد تؤدي الى الجلتنة (Gelation) لذلك يعمد بتطبيق التفاعل بجو خامل[17] . وان الطلائات التقليدية لراتنجات الالكيد مع اي زيت او حامض يعتمد على المذيبات العضوية المستعملة وان راتنج الالكيد المحضر لكي يكون جاهزا" للاستعمال في الأصباغ يخفف بمذيب عضوي مناسب مثل الزايلين او تولوين . وهذه المذيبات تستخدم من أجل تقليل اللزوجة او تماسك المواد وذلك ليكون الطلاء بشكل موحد وبعد التطبيق لم يعد هناك حاجة للمذيب يجب أن يتبخر تماما" عن الفليم ومذيبات الطلاء وهذه المذيبات هي مذيبات عضوية متطايرة مثل الهيدروكاربونات الاليفاتية والاروماتية [18] . ويمكن توضيح تفاعل تكوين راتنجات الالكيد بشكل عام من خلال المخطط (1-1) ادناه

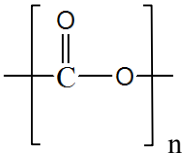
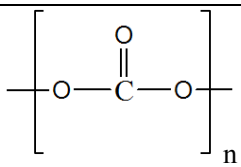


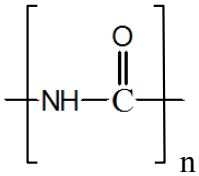
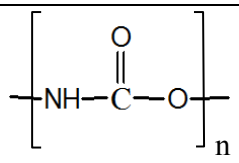
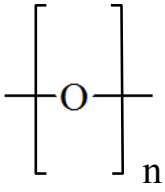
المخطط (1-1) يوضح بشكل عام التركيب الكيميائي لراتنجات الالكيد

1-1- البلمرة التكثيفية (الخطوية) Condensation Polymerization

تتضمن هذه البلمرة دراسة البوليمرات التي يتم تحضيرها حسب ميكانيكية النمو الخطوي وتدعى عادة مثل هذه البوليمرات (بالبوليمرات التكثيفية) نظرا إلى غالبية البلمرة التكثيفية التي تنتمي الى البلمرة الخطوية . وتنشأ بوليمرات هذا النوع عن طريق بلمرة مونومير واحد او اكثر شرط ان يحتوي كل مونومير على مجموعتين وظيفيتين[19] (Di functional group) في حاله تحضير البوليمرات الخطية (Liner polymers) وعلى اكثر من مجموعتين لتحضير البوليمرات المتشابكة (Croslinked polymers) وفيها ترتبط جزيئات المونوميرات مع بعضها لتكوين الداي مير(Dimer) والتراي مير(Trimer) والتترامير(Tetramer).....وهكذا . اي ان المونومير يختفي منذ المراحل الاولى من التفاعل مكونا جزيئات تتألف من وحدات تركيبية متعددة (Oligomers) ثم ترتبط هذه الجزيئات الوسطية فيتضاعف طول السلسلة البوليميرية وذلك في المراحل الاخيرة من التفاعل مكونة جزيئات بوليمرية ذات اوزان جزيئية عالية[20] وتمتاز هذه البلمرة بشكل عام بوجود مجاميع رابطه (Inter linkage groups) بين الوحدات المتكررة . والجدول(1-1) يوضح بعض المجاميع الرابطة لبعض البوليمرات التكثيفية [21]

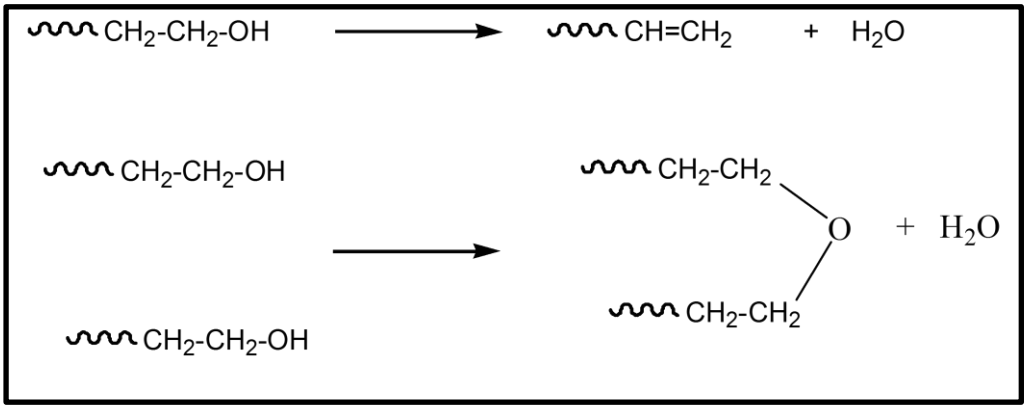
جدول(1-1) بعض المجاميع الرابطة لبعض البوليمرات التكثيفية

البوليمير	المجموعة الرابطة
بولي استر(polyester)	
بولي كاربونات(polycarbonate)	

بولي اميد(polyamide)	
بولي يورثان(polyurethane)	
بولي ايثر(polyether)	

ان الحركية التي تتم بها البلمرة ذات النمو الخطوي تختلف الى حد كبير عن حركية البلمرة ذات النمو المتسلسل والتي فيها تنشأ كل جزيئة بوليمرية من مركز فعال وبتفاعل متسلسل واحد في وقت قصير جدا وعندما ينتهي التفاعل المتسلسل فان الجزيئة البوليمرية لاتعاني اي تفاعلات اخرى عدا تفاعلات انتقال السلسلة النامية عليه ففي البلمرة ذات النمو المتسلسل لايحصل هناك أيّ تغيير في الوزن الجزيئي بعد ان يتكون البوليمر[22] . بينما البلمرة ذات النمو الخطوي فان جزيئة البوليمر تتكون من عدة تفاعلات منفصلة ففي المراحل الاخيرة فقط تحصل أغلب التفاعلات بين جزيئات البوليمر المتوسطة الوزن وبذلك فان الوزن الجزيئي في هذا النوع من البلمرة يزداد كلما استمرت عملية البلمرة . وثمة نقطة هامة جديرة بالذكر، وهي أنه يجب أن يكون عدد الدالات المتفاعلة متكافئة وهذا يعكس مدى أهمية استعمال كميات موزونة وزنا دقيقا من المونوميرات الحاملة لنوعين من المجاميع الدالة[23] . والنقطة الاخرى المهمة في هذه البلمرة هي ضرورة استعمال مونوميرات نقية وذلك بغية ضمان وجود النسب الصحيحة للمونوميرات اضافة الى الشوائب ربما تؤدي الى تفاعلات ثانوية غير مرغوب بها تؤدي الى تحديد الوزن الجزيئي او تغيير شكل الجزيئة البوليمرية . يلاحظ احيانا، أنه على الرغم من توفر النقاوة في

المونوميرات واستعمال النسب المتكافئة منها حدوث تفاعلات جانبية تحدث وتخل بالتوازن الكيميائي ،أيّ جعل نسب المجاميع الفعالة غير متكافئة وهذا بالنتيجة يؤثر على التوازن الجزيئي كما هو الحال في تحضير البولي استرات؛ إذا إنّ جزء من مجاميع الهيدروكسيل الموجودة في الكحول ربما تخرج بشكل ماء كما هو مبين في المعادلات ادناه[24] :



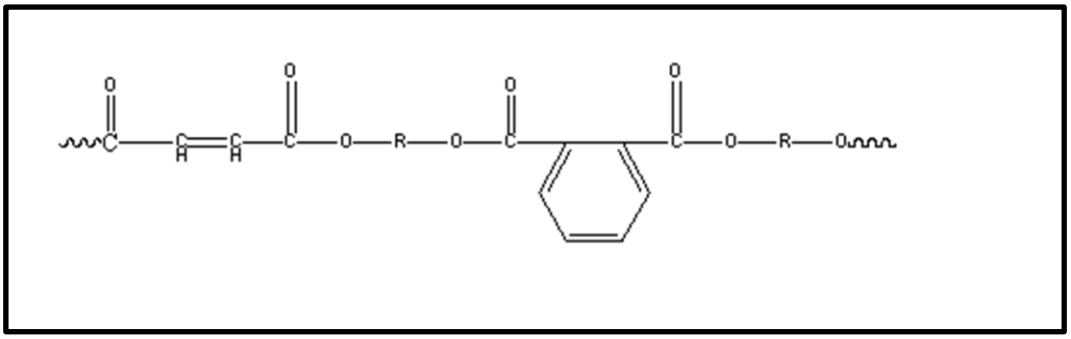
المخطط (1-2) يوضح تحضير البولي استرات بالبلمرة التكثيفية

وتمتاز البلمرة التكثيفية بخروج نواتج عرضيه مثل جزيئات (الماء ،الامونيا ،HCl) وخروج هذه الجزيئات هو السبب الرئيس المؤدي إلى اختلاف الصيغة التركيبية للبوليمر عن صيغه المونومير وتتضمن البلمرة التكثيفية العديد من ميكانيكيات التفاعلات العضوية ومنها التفاعلات التي تحتوي ميكانيكيه الاضافة الى مجموعه الكاربونيل ثم الحذف(Reactions involving Addition-Elimination to the Carbonyl group) والتي استعملت في تحضير البولي ايميدات الاروماتية [25].

1-2- البولي أسترات الغير مشبعة Unsaturated Polyesters

البولي أستر الغير مشبع المذاب في الستايرين ذو تركيب خطي linear وزنه الجزيئي واطئ ويحتوي على آصرة مزدوجة قابلة للتشابك والدخول في تفاعل بلمرة مشتركة

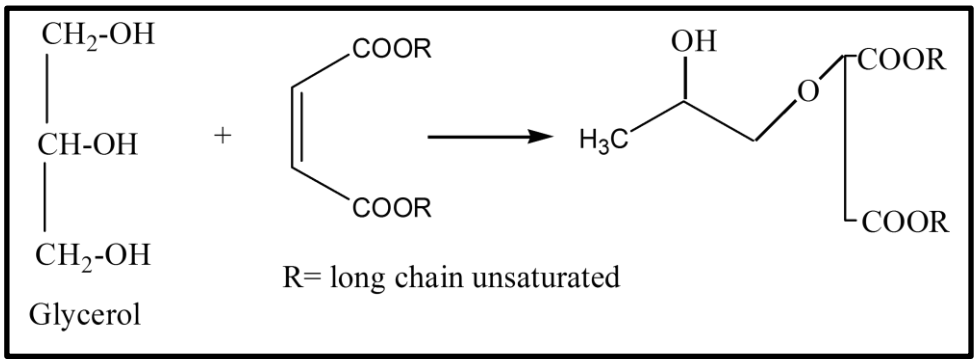
(Copolymerization) ويحتوي كذلك على مجاميع كاربوكسيلية للأستر [26] يمتلك البولي أستر غير المشبع الصيغة التركيبية العامة الآتية:



الشكل (1-1) الصيغه التركيبيه العامه للبولي أستر الغير مشبع

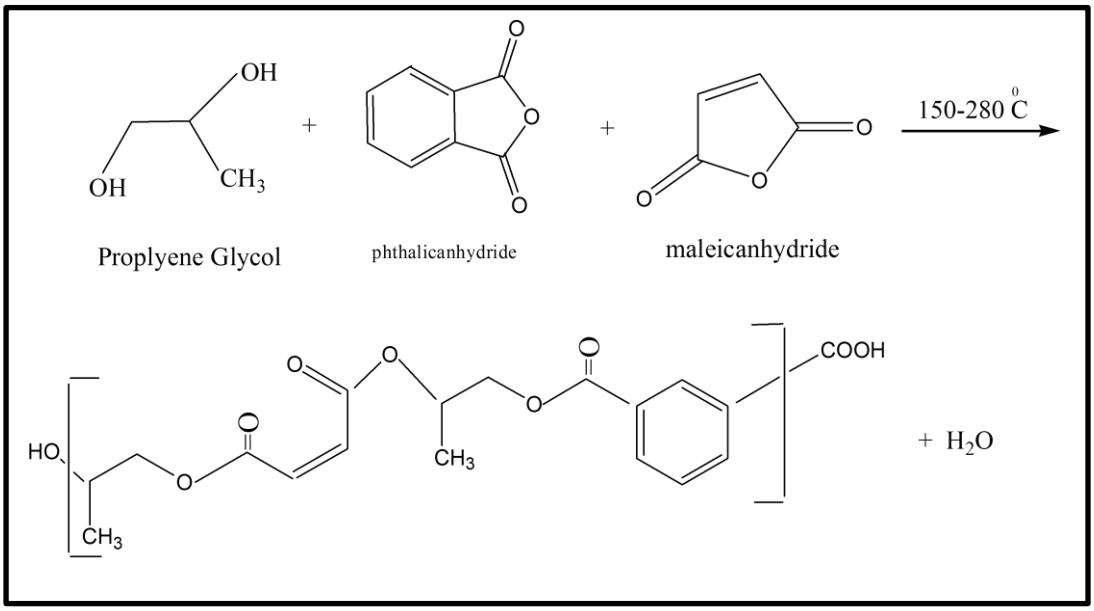
يحضر البولي أستر بعملية البلمرة التكثيفية (Condensation Polymerization) لثلاث وحدات أساسية هي حوامض كاربوكسيلية مشبعة (Saturated Carboxylic acids) وحوامض كاربوكسيلية غير مشبعة (Unsaturated Carboxylic acids) وكلايكولات (Glycols) مع فقدان جزيئة ماء وزيادة في الوزن الجزيئي وتدعى هذه العملية بعملية الأسترة (Esterification) إن للمواد الأولية أهمية كبيرة في كيمياء البولي استر غير المشبع إذ إن الحوامض المشبعة إما تكون حوامض أليفاتية أو أروماتية تقلل من زيادة تركيز الموقع غير المشبع على طول السلسلة لتقليل التشابك والحصول على قوة مناسبة للناتج النهائي أي تغيير الخواص الميكانيكية والكيميائية للناتج وعلى العموم فإن الحوامض الأروماتية ثنائية القاعدة تزيد من صلابة الناتج و الحوامض الأليفاتية تزيد من مرونته [27] . وغالبا" ما يستعمل لهذا الغرض حامض الفثاليك اللامائي لرخص ثمنه .أما الحوامض غير المشبعة فإنها تقوم بتوفير مواقع للتشابك العرضي (Cross-Linking) فمثلا يستعمل حامض الماليك (Maleic acid) على نطاق تجاري واسع لاعتبارات اقتصادية وقد ثبت علميا بأن البلمرة المشتركة للماليت (Maleate)مع الستايرين (Styrene) تكون أكثر بطئا من الفيوماريت (Fumarates) لأن الكلايكولات يمكن أن تضاف عبر حامض الماليك غير

المشبع لتعطي مشتقات حامض الماليك طبقا للتفاعل الآتي:



المخطط (1-3) تفاعل الكلايكولات مع حامض الماليك غير المشبع

إن الكلايكول يكون بمثابة جسر للحامض بعملية الأسترة وتكوين راتنج البولي أستر وفي الغالب تضاف زيادة منه لتحديد الوزن الجزيئي ومنع فقدان الكلايكول [28] . ومن الأمثلة على البولي أسترات غير المشبعة بولي(بروبلين فيوماريت فثالات) .

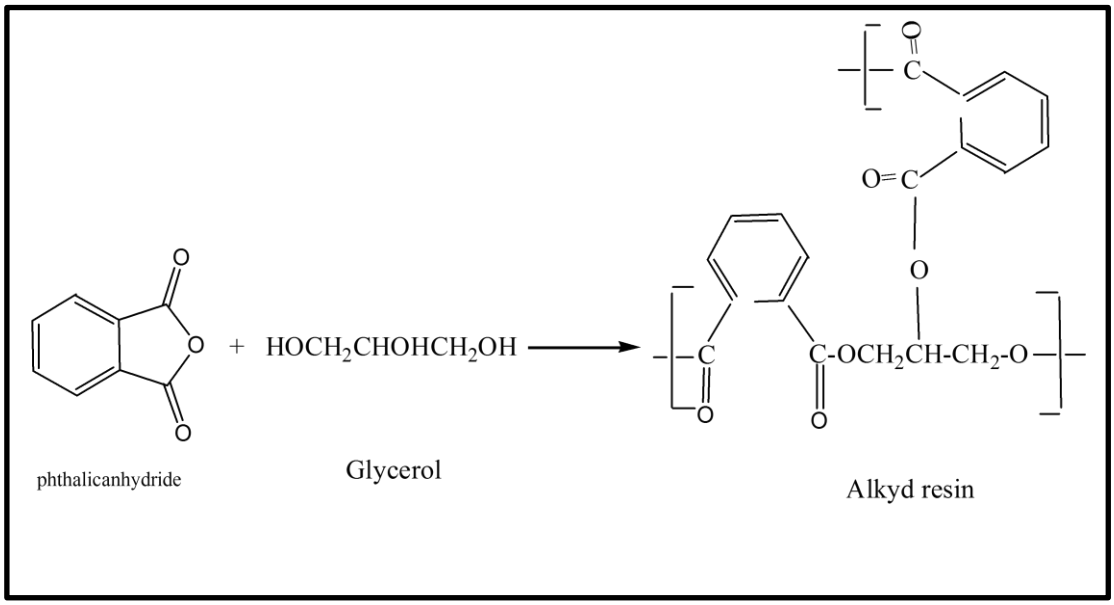


المخطط (1-4) تحضير البولي أستر الغير مشبع بولي (بروبلين فيوماريت فثالات)

1-3- راتنجات الالكيد Alkyd Resins

هو بولي إستر محور بإضافة أحماض دهنية . يتم تصنيع الألكيد (Alkyd) من كحولات عديدة الهيدروكسيل (Polyols) وحامض ثنائي الكربوكسيل Dicarboxylic acid)) أو

أنهيدريد حامض كربوكسيلي (C\arboxylic acid anhydride)[29] . تعطي الأحماض الدهنية الداخلة في تكوين الألكيد (Alkyd) مرونة تجعله يستعمل في صناعة الطلاءات المرنة . صنعت راتنجات الالكيد الاولية من خلال البلمرة المشتركة لانهيدريد الفثالك مع الكليسرين فينتج مبلمر هش متشابك . يمكن التحسن من صفات تلك الراتنجات من خلال اضافة حمض احادي القاعدية او كحول خلال عملية البلمرة . ويوضح تحضير راتنج الالكيد في المخطط (1-5) .



المخطط (1-5) يبين تحضير راتنج الالكيد

و كانت راتنجات الألكيد أول البولي أسترات ذات أهمية تجارية رئيسة .استعملت الألكيدات أولا" في السوق من قبل شركة جنيرال اليكتريك في الولايات المتحده الأمريكية التي تكون علامته التجارية هي (Glyptal) ليصبح اسم بديل لراتنجات الالكيد [30] وإنً استعمال حوامض كاربوكسيل ثنائية القاعدة مثل الفثالك او الماليك انهيدريد مهمة جدا باضافة صلابة ومقاومة كيميائية ومتانة للالكيد . وان الفثالك انهيدريد اكثر استعمالا" بسبب سعره المنخفض وسهل المعالجة وان الكحولات المتعددة الهيدروكسيل الاكثر شيوعا هو الكليسرين بسبب الزيوت الطبيعية هي في شكل كليسريدات ثلاثية (Triglyceride) . واقل تكلفة منه خماسي ايرثريتول

(Pentaerythriitol) . والكحولات عديدة الهيدروكسيل عادة مهمة جدا في اللون والحفاظ على لون الالكيد لكن تختلف في خصائص المتانة [31–34] عادة تنشأ الزيوت او الاحماض الدهنية المستعملة في تصنيع الالكيد من مصادر طبيعية مثل زيت :(الكتان ، عباد الشمس ، جوز الهند ، اللوز المر فول الصويا)، وغيرها من الزيوت الطبيعية وعادة أنً الموقع الجغرافي يؤثر في الاختيار . ومكونات الاحماض الدهنية لبعض الزيوت المستعملة عادة في طلاء السطوح توضح في الجدول (1–2) ادناه .

جدول (1–2) مكونات الاحماض الدهنية لمختلف الزيوت المستعملة بالطلاء [35,36]

الزيوت	الاحماض المشبعة	حامض الاوليك (C18:1)[a]	حامض اللينوليك (C18:2)[a]	حامض اللينولينيك (C18:3)[a]	اخرى	عدد متوسط للاواصر المزدوجة للكليسريدات الثلاثية
الخروع	2	5	4	1	88[b]	3
القطن	26	19	54	1	–	3.9
الكتان	9	19	15	57	–	6.6
النخيل	51	39	10	–	–	1.8
بذور اللفت	6	56	26	10	2	–
فول الصويا	16	23	53	8	–	4.6
عباد الشمس	10	42	47	1	–	–

[a] Number of carbons : Number of double bonds

[b] Ricinoleic acid

1-4- كيمياء راتنجات الالكيد The Chemistry Alkyd Resins

إنَ أيّ راتنج يتكون من العديد من الجزيئات الصغيرة (Monomer) من نوع الاستر يمكن تسميته راتنج عديد الاسترات (البولي استر) وبهذا المفهوم الواسع النطاق يمكن اعتبار الالكيدات بولي استرات على الرغم من أنّ الاستعمال العام يحدد اطلاق مصطلح الالكيد على البولي استرات التي يتم انتاجها من زيت ثلاثي الكليسرين او حامض هذا الزيت .

$$n\,R(OH)_2 + n\text{-}1\,R_1(COOH)_2 \longrightarrow HO\text{-}(R\text{-}O\text{-}C\text{-}R_1\text{-}C\text{-}O\text{-}R)\text{-}OH + 2n\text{-}1\,H_2O$$

مخطط (1-6) معادلة عامة للبولي استرات

وفي عام (1936 م) أظهر (Carothers) [37] علاقة وظيفية فعالة لمونوميرات البولي استر لتشكيل بوليمر ناتج من تفاعلات التكثيف . ثم عام (1930 م) فسر (Kienle)[38, 39] ان استخدام مركبات ثلاثية الفعالية (Trifunctional) مثل الكليسرين (Glycerine) الحاوي على ثلاث مجاميع هيدروكسيل وظيفية وخماسي اريثريتول (pentaerythritol) تؤدي الى تكوين مادة جلاتينية (Gelation) . يكون فيها الوزن الجزيئي غير محدد فقط لكسر الكتلة البوليمرية قبل اكتمال تفاعل المتعدد الاسترة . وفي البداية يفترض تساوي مولات الهيدروكسيل ومحتوى الكاربوكسيل. وهذه النتيجة على النقيض من توزيع جاوسن[40] الخطي للوزن الجزيئي (Gausian distribution) في الياف البولي استر المصنعة مع مونوميرات ثنائية الفعالية (Difunctional) مثل الفثالك والماليك انهيدريد واثلين كلاليكول وبالاضافة الى حامض البنزويك (Benzoic acid) والاحماض الدهنية (مركبات احادية الوظيفة (Monofunactional) .

وهذه المركبات المذكورة أعلاه تشكل الغالبية العظمى من الالكيدات التجارية . وإنً التنبؤ بنقطة تكوين المادة الجلاتينية[41] (Gle) مهمة جدا بسبب تحقيق افضل جفاف للالكيدات قرب هذه النقطة . وإنً المحتوى العالي للحامض الدهني (long Oil) حوالي 70% يعطي الكيد مرن ومتوافق مع مذيبات دهنية عديمة الرائحة ملائمة للخشب المعماري وطلاء المعادن . بينما المحتوى المنخفض للحامض الدهني (Short Oil)[42] أيّ : بمعنى زيت حاوي على نسبة احماض اروماتية عالية فانه يكون اكثر صعوبة والالكيد يكون سريع التجفيف ويذوب في الزايلين (Xylene) وملائمة لطلاء الاغراض المنزلية . وبالنسبة لتفاعلات احادية الفعالية ومتعددة الفعالية ،أيضا"، تسمح بتبادل كبير في مجموعة النهاية المتبقية للهيدروكسيل او محتوى الكاربوكسيل عند ارتفاع الوزن الجزيئي . وهذا يوفر مواقع التشابك العرضي مع راتنجات فعالة مثل راتنجات الفورمالديهايد الامينية . ويمكن تعديل راتنجات الالكيد مع مونوميرات الفاينيل لتحسن سرع الجفاف وخواص المقاومة . وفي كثير من الاحيان يستعمل الماليك انهيدريد في صيغة الالكيد ليوفر موقع تركيب لمونومير الفاينيل . ويستعمل حامض اخر او مركبات هيدروكسيل وظيفية (فعالة) بسبب انخفاض التكلفة[43] . وبذلك أخذت جميع هذه الميزات لتشكيل مجموعة واسعة من البوليمرات المفيدة بصيغ مختلفة تستخدم اليوم في صناعات واسعة .

1-5- تصنيف راتنجات الالكيد Classification of Alkyd Resins

تقسم الراتنجات بشكل عام الى نوعين؛ هما : 1) راتنجات طبيعية ، 2) راتنجات صناعية

1) الراتنجات الطبيعية (Natural Resins) : لايحدث لهذه الراتنجات اي تفاعلات كيميائية أثناء الجفاف ولكن يحدث فقط تطاير للمذيبات والراتنجات الطبيعية منها ماهو من أصل نباتي فهي متعددة مثل راتنج القلفونية (الروزين Rosin) وراتنج الكوبال ومن الانواع الشائعة ايضا هي

السليلوزات وراتنجات الاكريلك . أما الراتنجات الطبيعية ذات الاصل الحيواني فهي ، مثل: راتنج الشيلاك (الجملاك) والذي تفرزه حشرة اللاك الموجودة في الهند [44].

2) الراتنجات الصناعية (Resins) : هي التي يتم جفافها عن طريق التفاعلات الكيميائية [45] واحد الراتنجات الصناعية راتنج البولي استر (راتنج الالكيد) لذلك صنفت الراتنجات الصناعية (المعدلة او المحسنة) وفقا لنوع وكمية الزيت المتفاعل مع الكحول المتعدد على وفق ما يأتي :

أ) راتنجات الالكيدات المجففة (مؤكسدة) : Drying Alkyd Resins

تمتاز هذه الراتنجات أنها تجف بسرعة نتيجة كون أغلب سلاسل الاحماض الدهنية الداخلة في تركيب هذه الزيوت غير مشبعة مما يجعلها ذات قدرة على التفاعل مع اوكسجين الهواء ونوع الاحماض هي حامض اللينوليك وحامض اللينولينيك . وتصل نسبة الزيوت فيها 60% واكثر وتسمى **طويلة السلسلة (long oil)** وتذوب في المذيبات الاليفاتية . ومن افضل الزيوت المستعملة في انتاج الراتنج المجففة هي زيت بذرة الكتان (linseed oil) أو زيت الخروع بنزع الماء منه [46] .

ب) راتنجات الالكيدات الغير مجففة Non Drying Alkyd Resins (NonOxidizing)

تحتوي هذه على احماض دهنية مشبعة مثل حامض اللوريك (lauric acid) ($C_{12}H_{24}O_2$) ويمكن انتاج الراتنج غير مجفف بتفاعل بولي يول (Polyol) ثنائي مجموعة الهيدروكسيل مثل الاثلين كلايكول مع احماض ثنائية مجموعة الكاربوكسيل . ومن أهم الزيوت المستعملة زيت الخروع او زيت جوز الهند وتبلغ نسبة الزيوت في الراتنج الغير مجفف 25% الى 40% والذي يسمى **زيت بقصير السلسلة (Short oil)** وهو يعطي اغشية صلبة نصف لامعة وهشة ويذوب في المذيبات العطرية مثل الزايلين والنفثا [47] . وعندما تكون نسبة الزيت من 40% الى 60% فانها تعتبر **زيوت متوسطة (Medium oil)** ويذوب في خليط من المركبات

الاروماتية والالفاتية ويعطي غشاء اكثر مرونة . وعندما تكون نسبة الزيت من 60% الى 80% فإنً الراتنج يعتبر **زيت طويل السلسلة جدا (Very long oil)** وتمتاز بمرونة اغشيته وقوة لمعانه ويذوب في المذيبات الهيدروكربونية الاليفاتية مثل الكيروسين . واحيانا يكون **راتنج الالكيد عديم الزيت** اي خالي من الزيت يذوب في الكحولات [48] . ومن الراتنجات الصناعية الاخرى هي **راتنجات الايبوكسي (Epoxy resins)** ظهرت هذه الراتنجات في عام (1936م) وتتميز بميزات خاصة في المجال الانشائي مثل مقاومته للكيمياويات والعوامل الجوية والتآكل[49] . **وراتنجات البولي يوريثان الصناعي** وهذه الراتنجات من اقوى واحسن المواد الرابطة إذ يعطي قوة لصق عالية جدا بالاضافة الى مقاومة الكيمياويات والاحتكاك والصدمات والرطوبة . وتستعمل الدهانات المصنعة من راتنج البولي يوريثان في الدهانات الداخلية والخارجية والاخشاب[50] ويدخل، أيضا"، في صناعة الورنيشات ذات الخواص الممتازة في الحماية من الكيمياويات والاحتكاك . ويمتاز ،أيضا"، **راتنج السيليكون** بتحمله درجات حرارة عالية تصل الى (600 م) كما ان له مقاومة جيدة للماء[51] و **راتنج الفينول** ،أيضا"،المناسب لخزانات المياه وعلب الاطعمة لمقاومته للمواد البايولوجية ومقاومته للماء [52].

1-6- صناعة راتنجات الالكيد Manufactur of Alkyd Resins

يتمّ تحضير راتنجات الالكيد بشكل اساسي بعملية الاسترة وفيها يتفاعل احماض متعددة القاعدة وكحولات متعددة الهيدروكسيل مع زيوت مختلفة او احماض دهنية وعند استعمال الحامض الدهني فان العملية تتضمن استرة مباشرة عندما يكون الزيت هو مصدر الحامض الدهني[53] . وهناك أربعة طرائق أساسية عامة تميزت بها صناعة راتنجات الالكيد، وهي :

1) طريقة الحامض الدهني (Fatty acid method) : في هذه الطريقة يستعمل الحامض الدهني ويتضمن استرة مباشرة .

2) طريقة الحامض الدهني – الزيت (Fatty acid – Oil method) : هذه الطريقة تتضمن استعمال مزيج من نسب محددة من الاحماض الدهنية والزيوت الناتجة في كل من الاسترة المباشرة والكحولية (alcoholysis) .

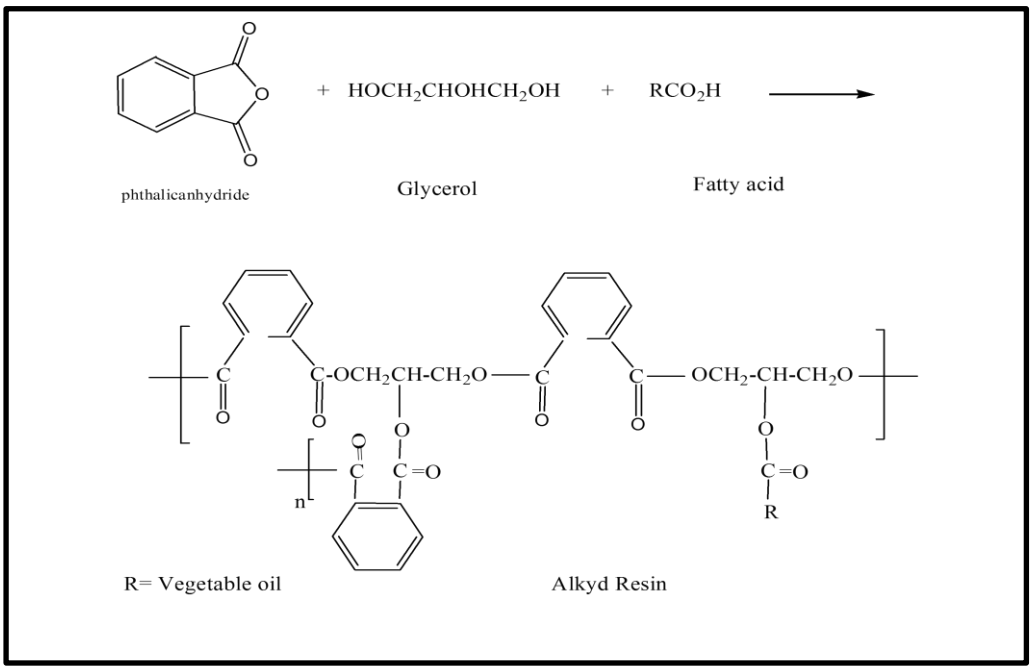
3) طريقة الزيت المخفف (Oil Dilution method) : في هذه الطريقة يتم تحضير الالكيد بواحدة من الطرق أعلاه ومن ثم يخفف مع الزيت بدرجات حرارة مرتفعة لتركيز الزيت المطلوب

4) الطريقة الكحولية (Alcoholysis method) : تتفاعل الزيوت الثلاثية الكليسريد (Triglyceride) مع خماسي ايرثريتول (Pentaerythritol) لتكوين استرات جزئية مع مجاميع هيدروكسيل حرة .

اختلافات عديدة في الطرائق التي ذُكرت أعلاه [54, 55] . وهناك طرائق تصنيع اخرى تستعمل عندما تقتضيها اعتبارت مثل مادة كيميائية غير اعتيادية او خواص فيزيائية للمعدلات وخصائص خاصة مطلوبة لانهاء الراتنج . طرق الحامض الدهني والكحولية هي الأكثر أهمية التي ،غالبا"، مايعملون بها كما موضح بالشكل الآتي .

1-6-1- الطريقة الحامضية (طريقة الحامض الدهني) Fatty Acid – Method

في هذه الطريقة تستعمل الأحماض الدهنية الحرة وهذه العملية تتضمن في الأغلب استرة الاحماض الدهنية المشحونة بشكل تام والكحولات متعددة الهيدروكسيل والحوامض ثنائية القاعدة بخطوة واحدة [56] وتسخن بدرجة حرارة عادة بين (210-250 م°) ولكن قد تصل الى (280 م°) مع الحفاظ على مواصفات الالكيد . وهذه الطريقة تعطي فرصة في السيطرة على الاحماض الدهنية للالكيد للحصول على راتنجات الكيد تعطي وصفا" للوزن الجزيئي وتوزيعه[57, 58]. وتعطي هذه الطريقة اعلى جودة ولكن بسبب تكلفتها تُفضَل الطريقة الكحولية عليها [59] والمعادلة العامة للتفاعل الذي حدث تعطى ادناه :



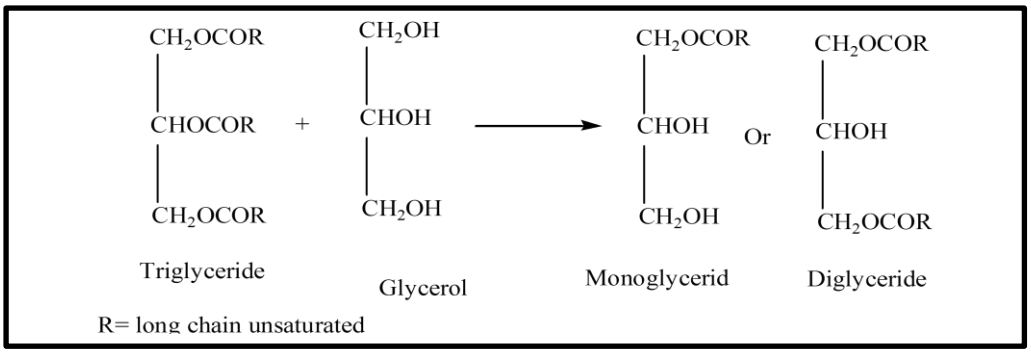
المخطط (1-7) يوضح معادلة التفاعل للطريقة الحامضية

1-6-2-الطريقة الكحولية او زيت الحامض الدهني : The Alcoholysis method

هذه الطريقة مرغوب بها تجاريا"، فممكن من الزيوت النباتية انتاج الالكيدات وهذه عادة ارخص من الطريقة الحامضية [60] التي تم فيها مفاعلة الحامض الدهني ، الكحولات المتعددة الهيدروكسيل والحامض الثنائية القاعدة معا والذي يؤدي الى عدم التوافق بسبب تفضيل التفاعل للحامض ثنائي القاعدة والكحولات متعددة الهيدروكسيل بدل من الزيت [61] . ولتجنب ذلك ،غالبا"، ما يتم استعمال الطريقة الكحولية . تفاعل الكحولية هو التوجه نحو الحصول على استر جزئي لانتاج بوليمر خطي في البلمرة اللاحقة . وفي هذه العملية الحامض الدهني يستبدل بالزيت الدهني المشتق منه وهكذا تجب الحاجة الى تحرير الحامض من كليسرول استر. وهذه العملية تتضمن مرحلتين : **أ) المرحلة الكحولية ، ب) مرحلة متعددة الاسترة**

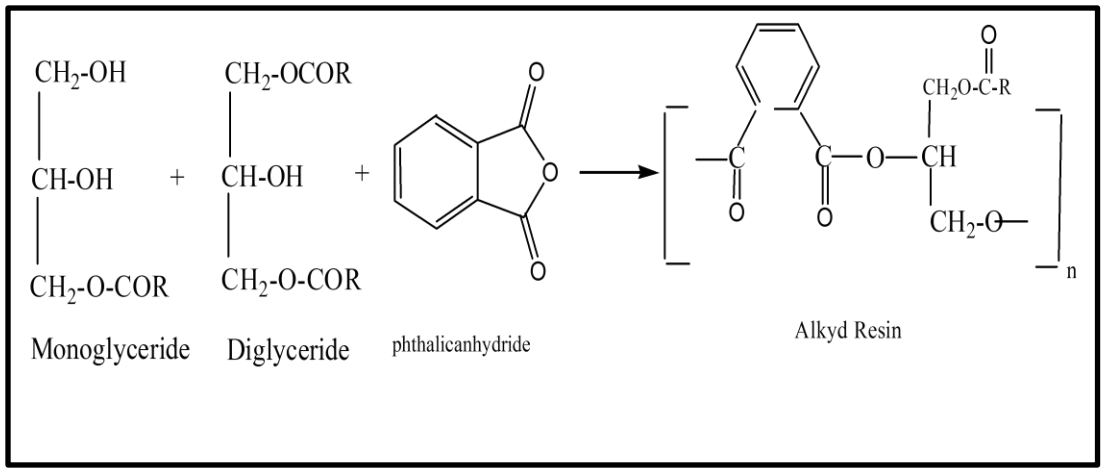
أ) المرحلة الكحولية (The alcoholysis stage) : وفيها يتم تسخين الزيت بدرجة حرارية من (230-250 م°) ثم يضاف اوكسيد الرصاص المتسامي والكحولات متعددة الهيدروكسيل.

ثم يعاد تسخين المزيج بدرجة (230–250 م°) . المرحلة الكحولية تكتمل عندما يظهر محلول صافي [62] . والمرحلة الكحولية تعطى بمعادلة التفاعل الاتي :



المخطط (1–8) يوضح المرحلة الكحولية

ب) المرحلة متعددة الاسترة (Polyesterification stage) : في نهاية المرحلة الكحولية يتم إضافة الحامض متعدد القاعدة ويكتمل تخليق الالكيد في المواصفات المطلوبة بدرجة حرارية (210–240 م°) . ونقطة النهاية للمرحلة متعددة الاسترة تحدد بواسطة الفحص المتكرر لرقم الحامضية او من خلال لزوجة التفاعل [63] . بعد انتهاء التفاعل يترك الناتج ليبرد ويصب في زجاجة ساعة وتجري الفحوصات الفيزيائية عليه مثل رقم الحامضية حوالي (10) او اللزوجة وغيرها ومعادلة التفاعل للمرحلة متعددة الاسترة تعطى أدناه :



المخطط (1–9) يوضح معادلة التفاعل لمرحلة متعددة الاسترة

وبالموازية مع طريقة الحامض الدهني فان الطريقة الكحولية تعطي الاختلافات التالية في خصائص الالكيد وحققت بسرعة اكبر لزوجة عالية للالكيدات مثل :

1) تفاعلات التكثيف بين مكونات الالكيد او معدلات الالكيد تتضمن استرة كحول او استر .

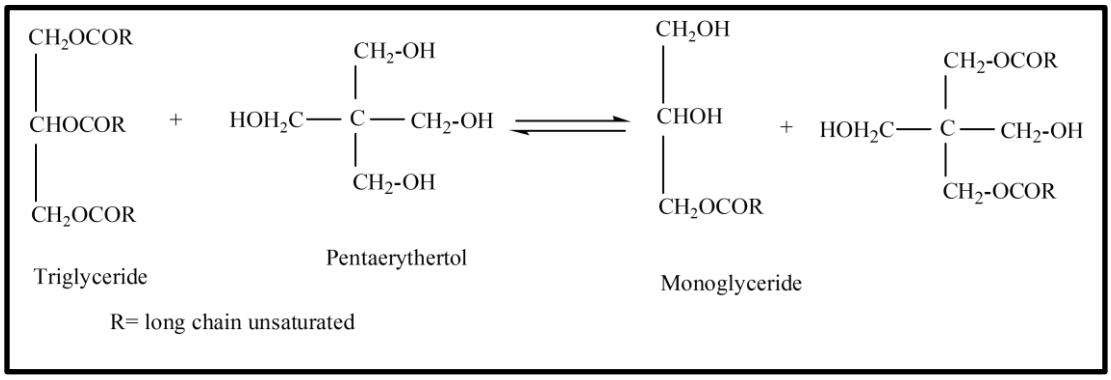
2) تفاعلات الاضافة للهيدروكاربونات الغير مشبعة للحامض الدهني احادي القاعدة تتضمن جذور حرة او تفاعلات ديلز–الدر[64] (Diels-Alder) مع مكونات الالكيدات الاخرى او الاوكسجين .

3) تفاعلات الاضافة خصوصا لانواع الجذور الحرة مع مكونات الالكيدات الغير مشبعة اخرى

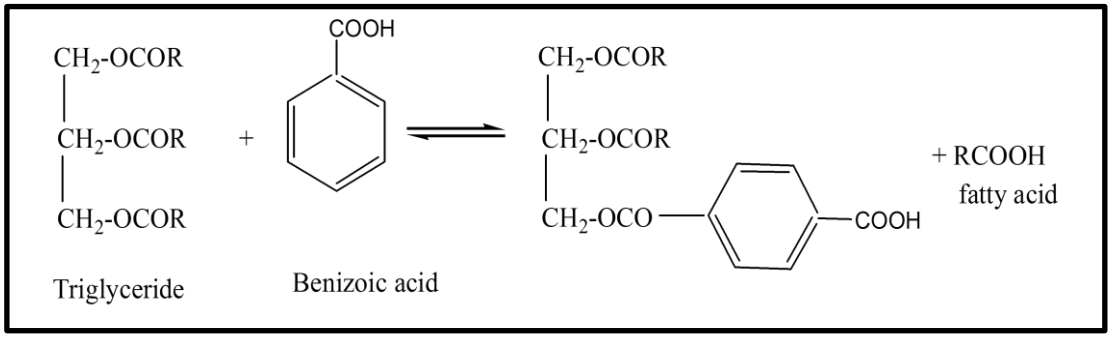
4) التفاعلات الجانبية مثل نازعة الكاربوكسيل (Decarboxylation) .

1–6–3– الكحولية والحامضية Alcoholysis and Acidolysis

هذه التفاعلات هي حالة خاصة للاسترة فقط عندما مجاميع الهيدروكسيل او الكاربوكسيل والايثر تتضمن تفكك كحولي جزئي او تفكك حامضي جزئي من ثلاثي كليسريد ويوضح بالمعادلات الاتية :



المخطط (1–10) يوضح تفاعل الكليسريدات الثلاثية مع خماسي اريثريتول



المخطط (1–11) يوضح تفاعل الكليسريدات الثلاثية مع حامض البنزويك

و تفاعلات الكحولية والحامضية هي تفاعلات تستعمل في تحضير الالكيدات من الزيوت وفي تحضير راتنجات الالكيد اذا كان اضافة الفثالك انهيدريد والبولي يول (polyol) معا فالكميات اساسا من البولي يول- فثالات غير ذائبة . ولتجنب هذه الصعوبة اما الطريقة الكحولية [65] او الطريقة الحامضية [66] تستعمل لصنع استرات جزئية من الحامض او البولي يول قبل المتابعة . ومع ذلك فان تفاعلات الحامضية المستعملة اقل انتشارا . وعندما يستعمل الكليسرول في تفاعلات الكحولية يتم استعمال مولين (بوحدة المول) من الزيت مع خماسي اريرثرتول للحصول على حامض دهني احادي الكليسريد وعند استعمال مول واحد من الزيت مع خماسي اريرثرتول فان الحامض الدهني الناتج هو ثنائي الاستر وهو ناتج مفضل .

1-7- تطبيقات راتنجات الالكيد Applications of Alkyd resins

تعتبر راتنجات الالكيد الصناعية المادة الرابطة (Binder) الاساسية في أغلب الدهانات الزيتية التجارية تقريبا (200000 طن) من راتنجات الالكيد يتم انتاجها سنويا . إذ تعطي الاحماض الدهنية الداخلة في تكوين الالكيد مرونة تجعله يستعمل في صناعة الطلاءات المرنة ويمكن ان يستعمل كطبقة عازلة للأسلاك او صناعة احبار الطباعة للاستعمال في صناعة الطباعة . وعلاوة على ذلك ، راتنج الالكيد يمكن ان يستعمل، أيضا"، في صناعة قوالب البلاستيك [68,67] ويستعمل هذا الراتنج ،أيضا"، في تزيين وحماية المعادن ، الاثاث ، المركبات والمباني وغيرها وعندما تستعمل الراتنجات كطلاء (دهان) فيمكن استعمالها للاسطح الرطبة لانها مقاومة للكيمياويات والاحتكاك والرطوبة لكن ضرورة ايقاف مصدر الرطوبة حيث تشكل طبقة عازلة بعد جفافها ؛ إذ تمتلك راتنجات الالكيد قابلية التصاق عالية بسبب التركيب الكيميائي لهذه الراتنجات والمتمثلة في مجموعة الكاربوكسيل والهيدروكسيل والمجاميع القطبية التي تعطي متانة والتصاق عالية وتكسب المادة صلادة وقوة لذلك تستعمل في التطبيقات التي تتطلب أداء"وظيفيا عاليا [69] . وإنَ الأصباغ او الدهانات المصنوعة من راتنجات الالكيد هي عبارة عن

مزيج من مواد غير ذائبة تكون معلقة في وسط زيتي سائل او معلقة في وسط مستحلب مائي ويتكون هذا الوسط من مجموعة من المواد العضوية او اللاعضوية ويتمتع الدهان بقوة التصاق عالية على الاسطح التي يتم طلاؤُها [70] . ويوجد نوعان رئيسان للاصباغ المستعملة :

1) دهانات زيتية : يكون الوسط السائل في هذا النوع من الاحماض الدهنية غير المشبعة في بعض روابطها ويستعمل هذا النوع في طلاء كافة الاسطح . ويوجد عدة أنواع من الأصباغ الزيتية معتمدة على نوع الزيوت ونوع راتنج الالكيد ، إذ إنّ الزيت يحدد الصلابة للورنيش أما الراتنج فيحدد اللمعان والبريق .

وتقسم الاصباغ او (الورنيشات الزيتية) على :

أ) الورنيشات طويلة الزيوت : وهي التي تكون نسبة الزيوت بها اكبر من الراتنج لذلك تكون بطيئة الجفاف ولكن تكون طبقة قوية ومرنة ولكن مقاومتها للرطوبة ضعيفة .

ب) الورنيشات متوسطة الزيوت : وتكون نسبة الراتنج والزيوت متقاربة وتكون اسرع في الجفاف من النوع السابق وذات مقاومة متوسطة للرطوبة .

ج) الورنيشات قصيرة الزيوت : وتكون نسبة الراتنج فيها اكبر من الزيوت ومن ثمً تكون سريعة جدا في الجفاف ولمعانها كبير ومانعة للرطوبة بدرجة جيدة ولكنها تكون فيلم غير مرن [71] .

2) دهانات مائية مستحلبة : يكون الوسط السائل من الماء وهذا النوع من الدهانات لايمكن استعماله على الاسطح المعدنية او اللدنة [72].

وهناك انواع اخرى من الاصباغ قد تكون عضوية وهذه الاصباغ لم يتم ايجادها في الطبيعة والتي يتم تصنيعها من قطران الفحم والنفط ونواتج التقطير . واصباغ غير عضوية التي تكون على شكل اكاسيد مثل اوكسيد الرصاص او اوكسيد الكروم والكوبلت الازرق وغيرها [73] .

1-8- الاستقرارية (الثبات) الحراري Thermal stability

ان قابلية البوليمر على مقاومة درجات الحرارة العالية تسمى بالثبات الحراري (Thermal stability) وتعني الدرجة الحرارية التي عندها يبدأ البوليمر بتحرير غازات او سوائل او يغير شكله او وزنه الجزيئي [74, 75] . وتقسم التغيرات الكيميائية التي يمر بها البوليمر عند الدرجات الحرارية العالية على نوعين رئيسين هما :

1) التفاعلات التي تشمل تكسر السلسلة الرئيسة في البوليمر .

2) التفاعلات التي يمر بها البوليمر مع الاحتفاظ بالسلسلة الرئيسة .

ويتمّ النوع الاول عندما يتعرض البوليمر الى حرارة عالية، إذ إنَّ الطاقة المتولدة عن الحركة الحرارية لبعض نقاط النظام تعادل او تزيد على طاقة الاواصر الكيميائية التي تربط ذرات السلسلة وبذلك تحطمها . وإنَّ العامل الذي يحدد ثبات البوليمر هو قوة الاواصر بين الذرات التي تشد هيكل السلسلة والتي تقل بوجود ذرات او مجاميع اخرى مرتبطة مع السلسلة . وان الانحلال الحراري يحدث أمّا بين أواصر كاربون–كاربون في السلسلة الرئيسة أو في السلاسل الجانبية وتتكسر الاواصر الكيميائية بين ذرات الكاربون باحدى الطرائق الاتية :

أ) الانتقال البيني لذرات الهيدروجين الذي يشطر السلسلة الى قسمين احدهما مشبع النهاية والاخر غير مشبع ويلاحظ مثل هذا الانحلال العشوائي للاواصر الكيميائية في البولي اثيلين.

ب) انحلال السلسلة عند نقاط معينة في نهايتها (Depolymerization) وينتج عن هذه العملية مونوميرات اولية او مركبات متشابهة تقريبا لجزيئة المونومير فعندما يتعرض المطاط الطبيعي الخام لبضع ساعات لدرجة حرارة (140 م°) او اعلى فسوف يحصل له انحلال والدليل على انحلاله هو سيلولته . وتؤثر العديد من العوامل على الثبات الحراري للبوليمرات[76] مثل عوامل تركيبية ترتبط بالتركيب الكيميائي للوحدة التركيبية ومنها الانتظامية (Regularity) مثل

المجاميع الجانبية والمتفرعة ، المعوضات ، درجة التشابك ، الوزن الجزيئي والمحتوى الاروماتية وغيرها . فضلا عن عوامل آلية كمعدل تسخين الفرن وحاملة النموذج وحساسية اجهزة التسجيل كما واستعملت عدة تقنيات لدراسة الثبات الحراري للبوليمرات منها [77] :

1) تقنية التحليل الحراري الوزني Thermo gravimetric analysis (TGA)

2) تقنية التحليل الحراري المسعري التفاضلي Differention scaning (DSC) calorimetr

3) تقنية التحليل الحراري التفاضلي Differention thermal analysis (DTA)

4) تقنية التحليل الحراري الميكانيكي Thermo mechanical analysis (TMA)

5) تقنية التحليل الحراري المعتمدة على نواتج التحلل الحراري Thermo (TVA) volatlaisation analysis

1-8-1-التحليل الحراري الوزني (TGA) Thermo gravimetric analysis

تعدّ البوليمرات الثابتة حراريا من البوليمرات المهمة في التطبيقات المختلفة وهذه الطريقة هي احدى التقنيات المستعملة لتقييم ودراسة الاستقرارية الحرارية وقابلية مقاومة اللهب للمواد البوليمرية قيد الدراسة وتعتمد هذه الطريقة على قياس مقدار النقص في وزن المادة نتيجة التسخين ويستعمل لذلك جهاز يسمى الميزان الحراري (Thermo balance) ويسجل التغير في كتلة العينة بدلالة درجة الحرارة او الزمن ويقاس عادة بوجود غاز الاوكسجين او النتروجين او بوجود جو من غازي الاوكسجين والنتروجين بنسبة (1-5%) على التوالي لغرض عدم حدوث الاكسدة [78] . التغيرات الكيميائية التي تحدث اثناء عملية التسخين من خسارة العينة للوزن تشير الى حدوث تفكك المواد بشكل منحني يسمى المنحني الحراري (Thermo gram) ويمكن بهذه

الطريقة تحليل مكون واحد او اكثر وهذا المنحني يقدم بيانات ومعلومات مفيدة بشان خصائص المادة الخاضعة للقياس ومن هذه المعلومات [79] .

1) مراقبة جودة المواد الخاضعة للقياس .

2) الدراسة الحركية لعملية فقدان الوزن .

3) دراسة درجة حرارة تفكك المواد (DT) خلال مراحل مختلفة من فقدان الوزن (5% ، 10%، 50%) .

4) تحليل محتوى حشو البوليمرات مثل اسود الكاربون في الزيوت ، الرماد والكاربون في الفحم ومحتوى الرطوبة) .

5) دراسة معدل سرعة التفكك وطاقة التنشيط .

6) دراسة قابلية مقاومة المواد للهب من خلال معرفة محتوى التفحم .

وهناك جملة من العوامل المؤثرة في قياس (TG) [76] منها : طبيعة وحجم جسيمات تعبئة النموذج ، شكل البودقة (Poona) ، معدل التدفق ، سرعة التسخين والغلاف الخارجي المستخدم

1-8-2- التحليل الحراري المسعري التفاضلي (DSC)

إنَّ المبدأ الاساسي في هذه الطريقة هو جعل العينة والمادة القياسية عند درجة الحرارة نفسها وذلك عن طريق تطبيق طاقة كهربائية اثناء تسخينهما او تبريدهما بسرعة خطية منتظمة . ويعبر المنحني الناتج عن العلاقة بين سرعة سريان الحرارة (Heat flow) اي (dH/dt) بالملي كالوري/ثانية وبين درجة حرارة النظام . وفي هذه الطريقة تعرض العينة والمادة القياسية الى برنامج من درجات الحرارة وعندما يحصل تحول ما في العينة يلزم اخذ او اعطاء طاقة حرارية للعينة او المادة القياسية حتى نحافظ على نفس درجة الحرارة لهما معا [77] ، وهذه الطاقة مكافئة بشكل دقيق لطاقة التحول للعينة وتستعمل هذه الطريقة لتعيين ($\triangle H$) بطريقة اسهل وادق من طريقة (DTA) . يتراوح مدى درجات الحرارة في هذا الجهاز مابين (190 الى

600 م°) ويتراوح كتل العينة مابين (0.2–0.4 غم) في هذا الجهاز لايمكن اجراء تحليل لعينة ما إلاً في وجود غاز مثل غاز النتروجين . ويستعمل هذا النوع من التحليل لتعيين نسبة المادة المتبلورة في البوليمر وتعتمد هذه الطريقة على قياس حرارة الانصهار ($\triangle Hf$) للبوليمر التي تتناسب مع المحتوى البلوري للعينة . ولعمل تحليل ما يتم احضار بوتقة خاصة بجهاز ال (DSC) وتوضع على الميزان ويهمل وزنها ثم يتم وزن حوالي (0.2 غم) من العينة المراد تحليلها ثم بعد ذلك يتم اغلاق البوتقة تماما وبها العينة بواسطة مكبس خاص بالجهاز ثم توضع البوتقة بمحتواها داخل الجهاز بجانب المادة القياسية ومن ثم يتم اغلاق الجهاز عليها لتكون في جو من النتروجين ثم بعد ذلك يجري التحليل بالمدى المراد [78]

أهداف الدراسة : Objective of study

1) تهدف الدراسة الى انتاج أنواع مختلفة من راتنجات الالكيد تحتوي على مجموعة الاستر للحصول على قابلية التصاق عالية وجفاف عالي من دون اضافة مادة مجففة ومرونة عالية مقارنة براتنجات الالكيد المستعملة في الاسواق ومن ثمً استعمالها في صناعة الاصباغ .

2) تحضير راتنجات الالكيد بمفاعلة الزيوت النباتية او احماض دهنية مع حوامض كاربوكسيلية متعددة القاعدة (حامض الفثالك اللامائي) وكحولات متعددة الهيدروكسيل (الكليسرين ، بروبلين كلايكول ، ثلاثي ايثانول امين وغيرها) بوجود عوامل حفازة مثل اوكسيد الرصاص .

3) دراسة وتشخيص البوليمرات المحضرة طيفيا بواسطة تقنيتي (^{1}H-NMR , FTIR) .

4) دراسة وتقييم الاستقرارية الحرارية للبوليمرات المحضرة وذلك من خلال تقنيتين التحليل الحراري الوزني (TGA) والتحليل الحراري المسعري التفاضلي (DSC) . **5)** دراسة قابلية ذوبان (Solubility) البوليمرات المحضرة في مجموعة من المذيبات العضوية المختلفة .

الفصل الثاني

الالالا الالايلاي

Experimental Part

2- الجزء العملي (Experimental part)

(2-1) المواد الكيميائيةالمستعملة:

تم استعمال المواد المجهزة من الشركات المبينة إزاء كل منها:-

جدول (2-1) المواد الكيميائية المستخدمة وصيغها ونقاوتها والشركة المجهزة

ت	المادة	الصيغة الكيميائية	الوزن الجزيئي Gm/mol	النقاوة	الشركة
1	Bitter almond oil	$C_{14}H_{14}O_2$	214.15	98%	**BDH-Chemicals Limited Poole/ England**
2	Linseed oil	$C_{57}H_{103}O_6$	883.62	>98%	
3	Coconut oil	$C_{41}H_{72}O_6$	660.44	99.8%	
4	Linoleic oil	$C_{18}H_{32}O_2$	344.19	>98%	
5	Sunflower oil	$C_{57}H_{96}O_6$	876.62	98%	
6	Methanol	CH_3OH	34.04	99%	
7	Acetone	C_3H_6O	58.08	99.8%	
8	Toluene	C_7H_8	92.14	99.7%	
9	Benzene	C_6H_6	78.11	99.8%	
10	Carbon tetrachloride	CCl_4	153.82	99.8%	
11	Pathalic anhydrid	$C_8H_4O_3$	148.12	99.5%	**MERCK – Schuchardt / Germany**
12	Lead oxide	Pb0	223.20	99%	
13	Xylene	$C_6H_4(CH_3)_2$	106.17	99.9%	
14	Tetrahydrofurane (THF)	C_4H_8O	72.11	99.9%	
15	propylene glycol	$C_3H_6(OH)_2$	76.09	99.5%	
16	Vulcaresin (Resole) (Poly methanol)	$(C_6H_2)_3(CH_2)_7(OH)_5$	405	99%	

17	Dimethy Sulphoxide (DMSO)	$(CH_3)_2SO$	78.13	%99.8	**MERCK – Schuchardt / Germany**
18	Ethandiol	$C_2H_6O_2$	62.07	99%	**Scharlab S.L./Spain**
19	Ethanol	C_2H_5OH	46.07	95.9%	
20	Tri ethanol amine	$C_6H_{15}NO_3$	149.17	99.8%	
21	poly ethylene glycol	$(CH_2)_n(OH)_2$	4000	99.9%	
22	Hydrochloric acide	HCl	36.46	35% pure	**HIMEDIA Hi Media/India**
23	Sodium chloride	NaCl	58.44	98%	
24	Potassium hydroxide	KOH	56.105	97.8%	
25	Potassium Iodide	KI	166.0028	97	
26	Sodium thiosulfate	$Na_2S_3O_3$	158.09	99	
27	Sulfuric acid	H_2SO_4	98.07	99%	**Sd fine- CHEM Limited / India**

(2-2) الاجهزة المستعملة (Instruments)

1- جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR Spectrophotometer)

سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء في قسم الكيمياء في كلية التربية في جامعة القادسية بواسطة جهاز من شركة (Shimadzu) من نوع (8400) .

2- الميزان The Balance

تم استعمال ميزان حساس ذي أربع مراتب بعد الصفر من نوع Sartorius /BL2105Germany

3- التحليل الحراري الوزني (TGA)

تمّ القياس باستعمال جهاز-Polymer laboratories co. England, Model PT 1000 في المختبر المركزي/ كلية العلوم الصرفة- أبن الهيثم / جامعه بغداد وبمعدل تسخين 10مْ / دقيقة بغطاء من غاز الهليوم و بمعدل حرارة (300-25) مْ.

4- طيف الرنين النووي المغناطيسي (^{1}H-NMR)

تمّ تسجيله باستعمال مطياف Bruker, Ultra Shield 300MHz (سويسري المنشأ) باستعمال ($DMSO-d_6$) بوصفه مذيباً. وفي جامعة (تربية تدريسي) طهران-ايران .

5- التحليل الحراري التفاضلي المسعري (DSC)

تمّ القياس باستعمال جهاز قياس التحليل الحراري التفاضلي (DSC) نوع (DSC 131 Evo, SETARAM) ذو منشأ (France) وفي جامعة القادسية / كلية التربية / قسم الكيمياء

6- فرن التجفيف Oven

تمّ استعمال فرن تجفيف من نوع / Hot Air Sterilizer Laboratary Oven . M6040P / Germany

7- المسخن The Heatmentin :

تمّ استعمال مسخن حراري للتسخين ذي حرارة تصل الى اكثر من 250°C من نوع . Jencons /HV65 / England

8- جهاز قياس اللزوجة The Viscosimeter :

تمّ استعمال جهاز قياس اللزوجة لقياس لزوجة نماذج راتنج الالكيد المحضر في قسم الكيمياء / كلية التربية/ جامعة القادسية / بواسطة جهاز من شركة (Brookfield) من نوع (RVDV- II+P 8500) بفولتية (230 V~) وبتردد (50/60 Hz) وبقوة (30 VA) . تم تصنيع الجهاز في (U.S.A) .

(2-3) طرائق تحضير المركبات Preparation methods of compounds

(2-3-1) طريقة تحضير راتنج الالكيد[83] :

يتم تحضير راتنج الالكيد بالطريقة الكحولية بمرحلتين، هما:

1) المرحلة الكحولية (Alcoholysis Stage) :

تمّ اخذ احد الزيوت النباتية حسب النسب المذكورة بالجدول (2-2) مثل (زيت اللوز المر مع (14.6 غم) (0.191 مول) من بروبلين كلايكول) او(زيت الكتان مع (14.6 غم) (0.036 مول) من ريزول راتنج بولي ميثانول { فلكارزن }) او (حامض اللينوليك مع (14.6 غم) (0.097 مول) من ثلاثي ايثانول امين) او (زيت جوز الهند مع (14.6 غم) (0.235 مول) من ايثان دايول (اثلين كلايكول) او (زيت عباد الشمس مع (14.6 غم) (0.0036 مول) من بولي اثلين كلايكول) ويتم مزجهما في دورق دائري ثلاثي الفوهة سعته (250 مل) وبدرجة حرارة (120 م°) لمدة (30 دقيقة) . ثم اضيف (0.4 غم) (0.001 مول) من العامل المساعد اوكسيد الرصاص وترفع درجة الحرارة الى (240 م°) ولمدة (1 ساعة) حيث يتم الحصول على محلول واضح وبذلك تنتهي هذه المرحلة .

2) مرحلة الاسترة (Esterification Stage) :

في هذه المرحلة يبرد التفاعل بخفض درجة الحرارة الى (210 م°) ثم اضيف (0.236 مول) (35 غم او اقل) من حامض الفثالك انهيدريد الكمية تختلف حسب نوع الالكيد قصير أو متوسط أو طويل ولمدة (17 دقيقة) وبعدها أضيف (60 مل) من الزايلين من خلال قمع التقطير للتخلص من الماء الزائد اثناء عملية التصعيد وترفع درجة الحرارة الى (240 م°) ولمدة (4 ساعة) وبعد هذه المدة يكتمل التفاعل من خلال ملاحظة لزوجة الراتنج الناتج ويترك ليبرد بدرجة بدرجة حرارة (150 م°) ثم يصب الراتنج المحضر في زجاجة ساعة لتجري عليه الفحوصات اللازمة اي قياس الخواص الفيزيائية مثل القيمة الحامضية ، اللزوجة ، قيمة اليود ، رقم التصوبن وغيرها من الخواص .

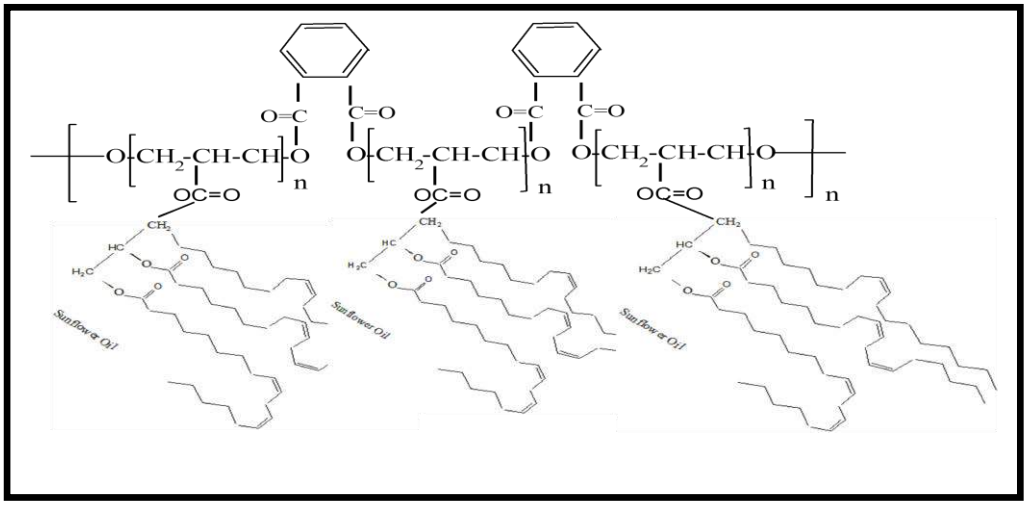
ملاحظة : جرى التفاعل اعلاه بوجود جو خامل من غاز النتروجين وذلك لمنع الأكسدة التي تحدث عند درجة الحرارة العالية وتسبب اسوداد لون الراتنج من جهة وتقلل من قيمة الراتنج من جهة أخرى وامرار الغاز الخامل (N_2) له ميزة اخرى انه يأخذ معه بخار الماء الناتج اثناء التفاعل ولكن العيب الوحيد الذي يجب الاحتياط له هو انه يحمل معه بعض حامض الفثالك انهيدريد الذي يتسامى وللتخلص من هذا العيب تم اضافة الزايلين ولان درجة الحرارة المستعملة عالية (240 م°) فان الزايلين يتطاير مع الماء فيجمع بخاره في قمع الفصل فينفصل عن الماء ويعاد استعماله .

جدول (2–2) يبين نسب المواد الكيميائية المستخدمة في التفاعل

المواد	Short	Medium	Long
الزيوت	%40–25	%60–45	%70–60
حامض الفثالك انهيدريد	>35 غم	35–30 غم	30–20غم
الكحولات	14.6غم	14.6غم	14.6غم
اوكسيد الرصاص	0.4 غم	0.4 غم	0.4 غم
الزايلين	60 مل	60 مل	60 مل

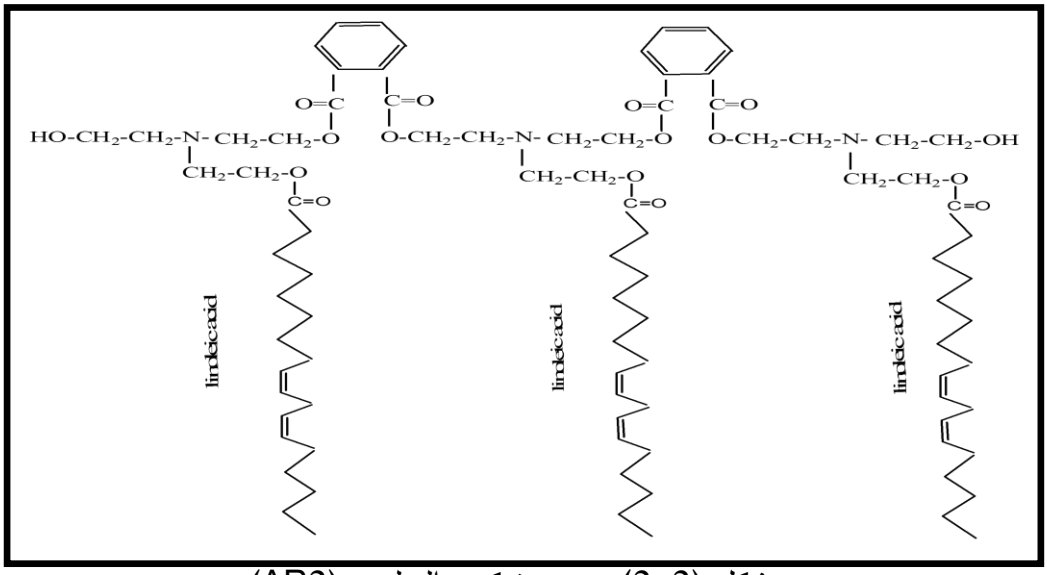
(2-3-2) التراكيب الكيميائية للبوليمرات (الراتنجات المحضرة)

(AR1) راتنج الالكيد ناتج من تفاعل زيت عباد الشمس (Sunflower Oil) مع بولي اثلين كلايكول (Polyethylene glycol) .



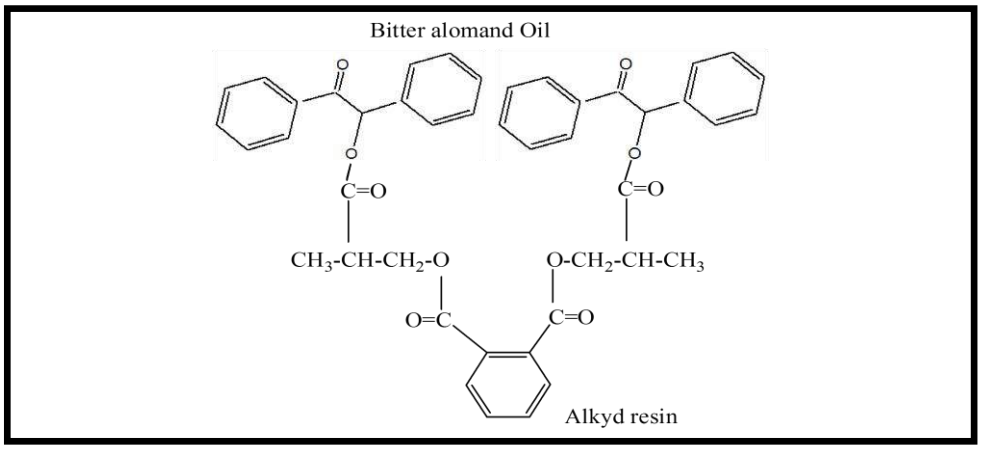
شكل (2-1) يوضح تركيب البوليمر (AR1)

(AR2) راتنج الالكيد ناتج من تفاعل حامض اللينوليك (linoleic acid) مع ثلاثي ايثانول امين (Triethanol amine) .



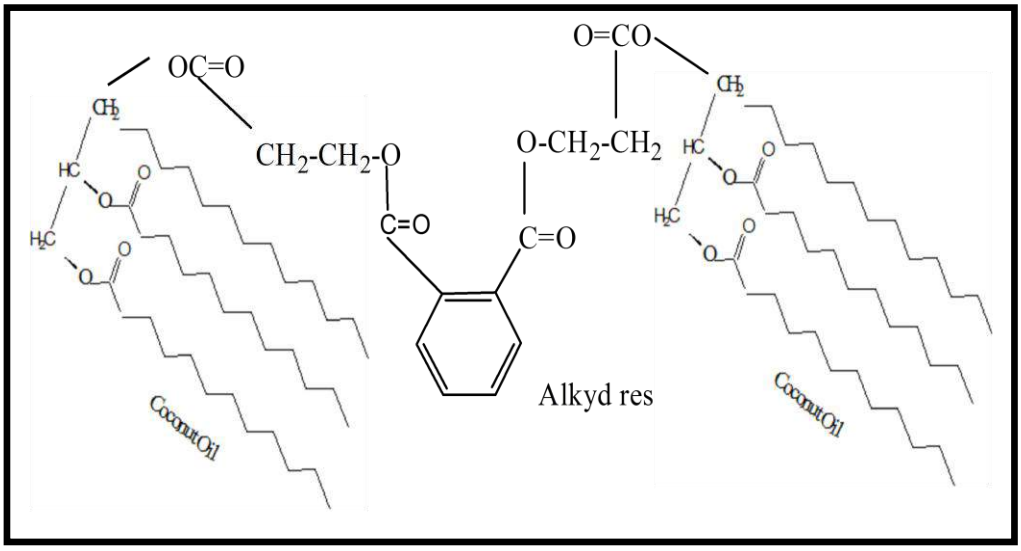
شكل (2-2) يوضح تركيب البوليمر (AR2)

(AR3) راتنج الالكيد ناتج من تفاعل زيت اللوز المر (Bitter alomand Oil) مع بروبلين كلايكول (Propylene glycol) .



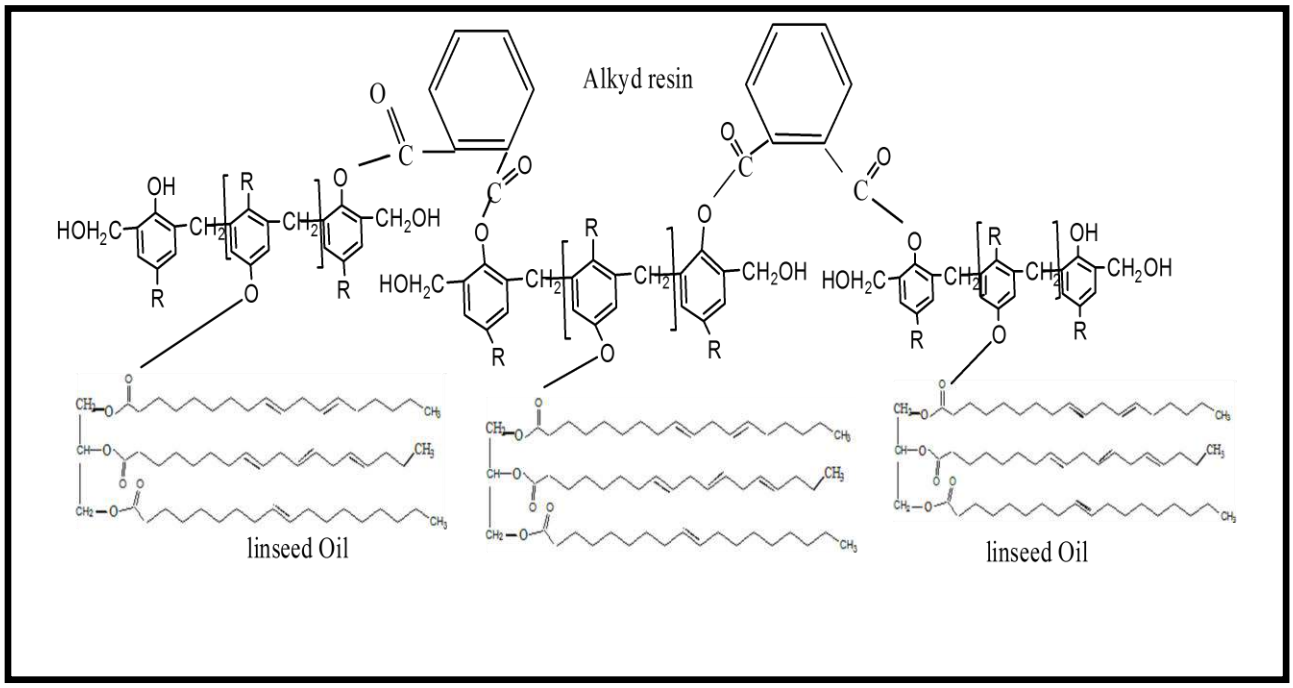
شكل (2–3) يوضح تركيب البوليمر (AR3)

(AR4) راتنج الالكيد ناتج من تفاعل زيت جوز الهند (Coconut Oil) مع اثلين كلايكول (Ethylene glycol) .



شكل (2–4) يوضح تركيب البوليمر (AR4)

(AR5) راتنج الالكيد ناتج من تفاعل زيت الكتان (linseed Oil) مع ريزول (راتنج بولي ميثايلول) فلكارزن (Resole (poly methylol resin .



شكل (2-5) يوضح تركيب البوليمر (AR5)

(2-3-3) الاختبارات الفيزيائية المستخدمة في البحث :

2-3-3-1- اختبار تعيين القيمة الحامضية : Acid number test

القيمة الحامضية : والتي تمثل عدد الملي غرامات هيدروكسيد البوتاسيوم KOH اللازمة لمعادلة واحد غرام من النموذج وتقاس بكمية مجاميع حامض الكاربوكسيل في المركبات الكيميائية مثل الاحماض الدهنية [84] وتستعمل المعادلة الاتية في تعين القيمية الحامضية :

$$V_{AN} = \frac{V_{KOH} * 0.1 * 56.1}{W}$$

إذ إنَّ : V_{AN} = تمثل القيمة الحامضية

V_{KOH} = تمثل حجم KOH المستعمل في تسحيح النموذج

0.1 = تمثل النورمالية في محلول KOH

56.1 g/mol = الوزن الجزيئي لهيدروكسيد البوتاسيوم KOH

W = تمثل وزن النموذج .

طريقة العمل :

تمّ أخذ (0.2 غم) من النموذج (الراتنج المحضر) وذوب في (5 ml) من الكحول (ميثانول) ومن ثم يسحح مع محلول KOH عياريته (0.1 N) ولحساب عيارية هيدروكسيد البوتاسيوم تستخدم المعادلة الاتية العيارية = عدد المكافئات الغرامية للمذاب / حجم المحلول باللتر

ثم يضاف دليل الفينونفثالين[85-87] للحصول على نقطة التعادل عند درجة حرارة الغرفة .

2-3-3-2- اختبار تعيين رقم اليود : Iodine Number test

رقم اليود : هو عدد غرامات اليود I_2 الممتص بواسطة (100 غرام) من زيت او دهن معين ويستعمل لمعرفة عدم التشبع للاحماض الدهنية الحرة او الكليسريدات الثلاثية ومن ثمّ ميل الدهن للتاكسد كذلك يستعمل في عميلة هدرجة الدهون وحتى في الكشف عن غش الزيوت حيث يعتبر من ثوابت الدهن او الزيت[88] .

و لحساب قيمة اليود من المعادلة الاتية :

$$\text{Iodine Value} = \frac{(BL_1 - EP_1) * TF * C_1 * K_1}{\text{Size}}$$

إذ إنَ : BL_1 :تمثل مستوى بلانك = 47.07 ml

EP_1 : تمثل الحجم المسحح (الحجم النازل من السحاحة)

TF : يمثل العامل المسحح = 1.006

C_1 : ويمثل التركيز المتحول = 1.269

K_1 : يمثل وحدة التحويل = 1

Size : يمثل حجم النموذج = 0.1 gm

طريقة العمل :

تمّ أخذ (0.1 غم) من الراتنج المحضر ووضع في دورق مخروطي سعته(250 مل) مع التحريك ثم يضاف (5 مل) من رباعي كلوريد الكاربون مع التحريك وبعدها يضاف (5 مل) من محلول (Hanus solution) المحضر من (25 مل) ماء و (25 مل) رابع كلوريد الكاربون اي بنسبة (25:25) مع التحريك لمدة (1 دقيقة) ثم يحفظ في مكان مظلم بدرجة (20 م°) لمدة نصف ساعة . ثم يضاف (5 مل) من يوديد البوتاسيوم المحضر من اضافة (15 غم من يوديد البوتاسيوم + 85 ml ماء مقطر) ولمدة (30 دقيقة) . ثم يسحح مع (0.1 M) من ثايوسلفات الصوديوم المحضر لحين ظهور اللون الاصفر وبعدها نضيف دليل النشا ونستمر بالتسحيح الى حين تغير اللون الى الاخضر المزرق[89] .

2-3-3-3- اختبار تعيين رقم التصوبن : Saponification Number test

رقم التصوبن : هو عدد الملي غرامات لهيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لتعادل الاحماض الدهنية الناتجة عند تحلل غم واحد من الدهن . ويعتمد رقم التصوبن على طول سلسلة الاحماض الدهنية المكونة منها الزيت وكلما كانت السلسلة طويلة للحامض الدهني فإنَّ قيمة رقم التصوبن منخفضة؛ أنَّها تمتلك أقل عدد نسبي من مجاميل الكاربوكسيل الوظيفية (الفعالة) بوحدة الكتلة للدهن موازية مع السلسلة القصيرة للاحماض الدهنية [90]. ولحساب رقم التصوبن تستعمل المعادلة الاتية :

$$\text{Saponification Value} = \frac{28.05 * (\text{blank titration} - \text{Sample titration})}{\text{Weight sample}}$$

إذ إنّ : 28.05 تمثل عدد ملي غرامات هيدروكسيد البوتاسيوم في 1 cm^3

blank titration : تمثل محلول بلانك المستخدم للتسحيح (HCl) .

Sample titration : تمثل الحجم النازل من السحاحة

weight sample : تمثل وزن النموذج

طريقة العمل :

تمّ أخذ (1 غم) من النموذج ويوضع في دورق مخروطي ثم يؤخذ بالماصة (5 مل) من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم المحضر ثم نضيف الى الدورق (4 مل) من مذيب (ايثانول – ايثر) بنسبة (10:10) وبعدها صعد المزيج لمدة (30 دقيقة) وبعد عملية التصعيد يضاف للمحلول (5 مل) من الماء المقطر ثم يبرد المحلول في درجة حرارة الغرفة وبعدها يضاف (3–5 قطرات) من دليل الفينونفثالين الى المحلول ثم يوضع المسحح المحضر (HCl) في السحاحة ويسحح المحلول مع (HCl) ويلاحظ الحجم [91].

2–3–3–4– اختبار تعيين الكثافة : Density test

الكثافة : هي كتلة وحدة الحجوم من المادة [92] وتعتمد الكثافة على الضغط ودرجة الحرارة فكلما زادت درجة الحرارة قلت الكثافة وبالعكس بينما العلاقة طردية بين الضغط والكثافة .

الكثافة = الكتلة / الحجم .

طريقة العمل :

توزن قنينة البكنوميتر وهي فارغة وحجم القنية معلوم (25 مل) ثم يوضع الراتنج المحضر في القنينة وتوزن مرة أُخرى ثم توضع في حمام مائي بدرجة حرارة (25 م°) لمدة (30 دقيقة) . وتحسب الكثافة بهذه الطريقة من المعادلة الاتية [93]:

$$\text{Density} = \frac{\text{Wt. Piknometer with sample - wt. Piknometer empty}}{\text{Volume}}$$

إذ إنّ : Wt.Piknometer وزن البكنوميتر

2-3-3-5- اختبار تعيين زمن الجفاف : Drying test

يتمّ وضع (1غم) من الراتنج المحضر على لوحة من الالمنيوم تم تنظيفها مسبقا بالايثانول للتاكد من عدم وجود ملوثات على السطح تؤثر على النتيجة . وبدرجة حرارة مناسبة حوالي (27 م) ثم يترك مدة من الزمن وبعدها يتم تسجيل وقت جفاف الراتنج[94] .

2-3-3-6- اختبار تعيين اللزوجة : Viscosity test

اللزوجة : هي مقاومة مائع ما للجريان ومقدار مقاومته لضغط يجبره على التحرك والسيلان كلما زادت لزوجة مائع ما قلت قابليته للجريان[95] . وهناك جهاز يستعمل لتعيين اللزوجة ،أي : مقاومة سائل لحركة شيء فيه وهناك أنواع كثيرة من أجهزة قياس اللزوجة تختلف بطريقة القياس

طريقة العمل :

يتمّ توصيل جهاز قياس اللزوجة من نوع (RVD-II) يحدد رقم السبندل المناسب قد يكون (2,3,5,6) بما يناسب لزوجة الراتنج المحضر وتسجل درجة الحرارة قد تكون (25, 26, 27م°) بالاضافة الى تحديد السرعة المناسبة قد تكون (100 ,50 ,20) هذه الارقام تظهر

في شاشة الجهاز وعند التحكم بمحرك الجهاز يتم تدوير رقم السبندل ويبدأ بتسجيل اللزوجة في شاشة الجهاز [96] .

2-3-3-7- اختبار تعيين التطايرية : volatile matter test

في هذا الاختبار توزن زجاجة الساعة وهي فارغة ثم يؤخذ (0.2 غم) من الراتنج المحضر ويوضع في زجاجة الساعة وتوزن مرة اخرى ثم توضع في فرن التجفيف بدرجة حرارة (140 م°) ولمدة (2 ساعة) وبعدها توزن الزجاجة الحاوية على النموذج بعد التجفيف ومعرفة الفرق بالوزن في الحالتين يتم ايجاد قيمة التطاير . وتحسب القيمة من المعادلة الاتية

$$V = (\text{Wt. before drying} - \text{Wt. after drying}) * 100$$

الفصل الثالث

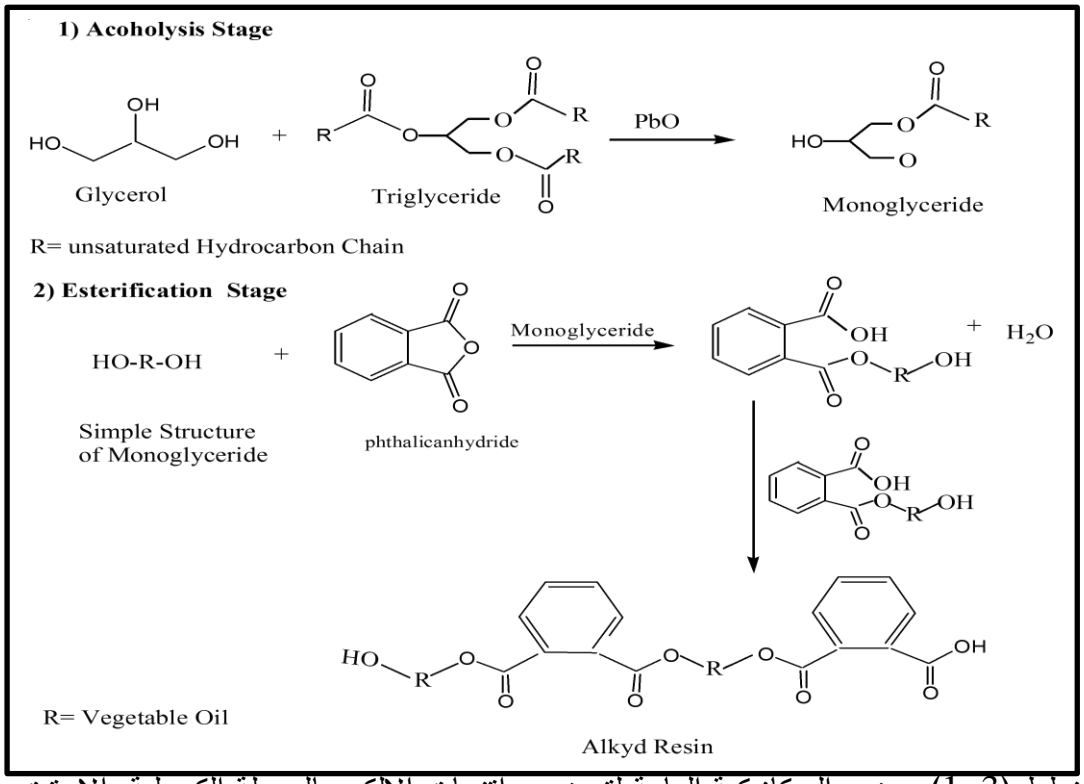
النتائج والمناقشة

Results & Discussion

3- النتائج والمناقشة Result and Discussion

3-1- تحضير وتشخيص البوليمرات المحضرة

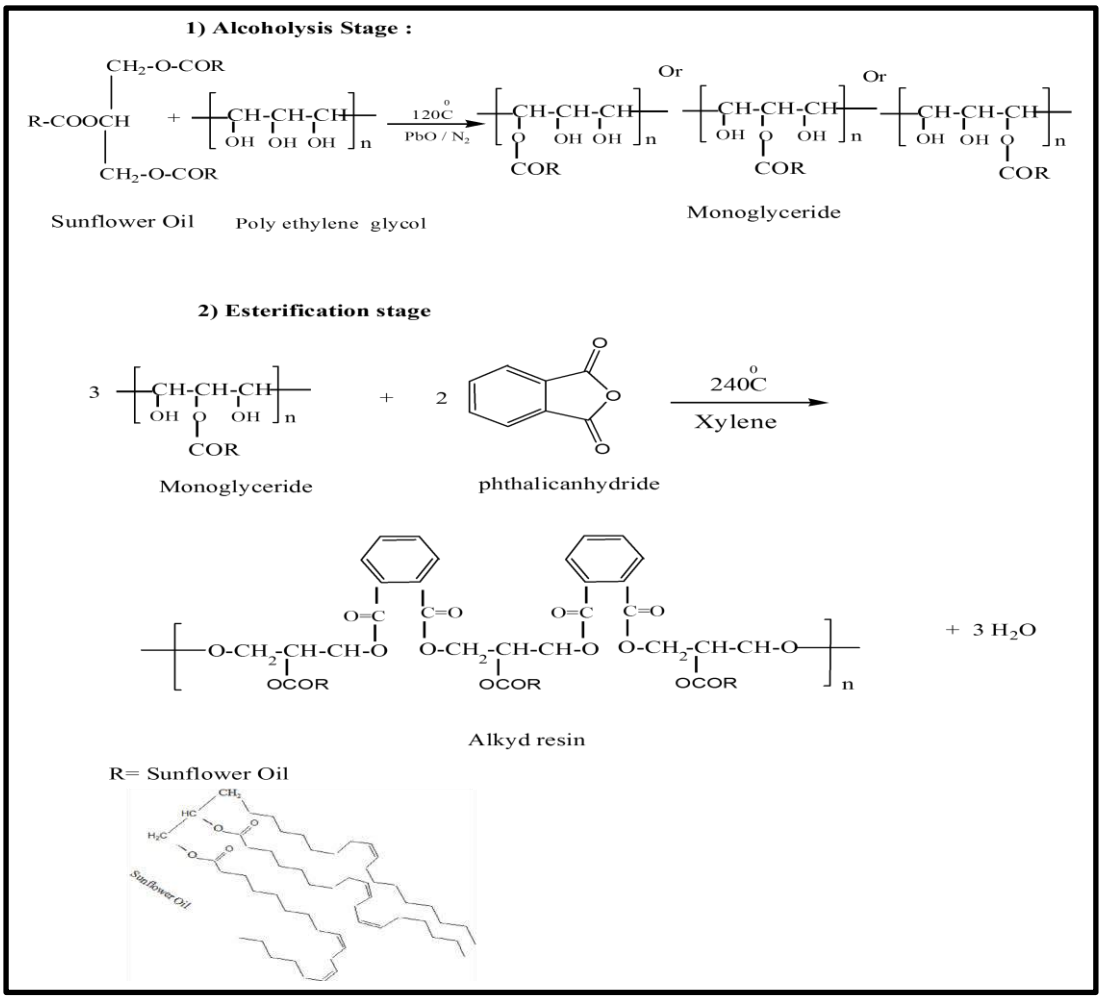
حضرت البوليمرات استنادا الى طريقة التحضير المذكورة في طريقة العمل وتمّ تشخيص جميع البوليمرات المحضرة في هذه الرسالة من خلال دراسة أطياف الاشعة تحت الحمراء **IR** **(Infrared spectra)** واطياف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني[97] (**^{1}H-NMR spectra)** والموضحة في المخطط (3-1) ميكانيكة التفاعل ادناه بشكل عام:



مخطط (3-1) يوضح الميكانيكية العامة لتحضير راتنجات الالكيد بالمرحلة الكحولية والاسترة

3-1-1- تحضير وتشخيص البوليمر (AR1)

حضر البوليمر من مفاعلة زيت عباد الشمس مع (0.0036 مول) من بولي اثلين كلايكول بوجود اوكسيد الرصاص كعامل مساعد وصعد التفاعل لمدة (6 ساعة) وبدرجة حرارة (120-240 م°) [98] بحسب المعادلة في مخطط التفاعل (3-2)



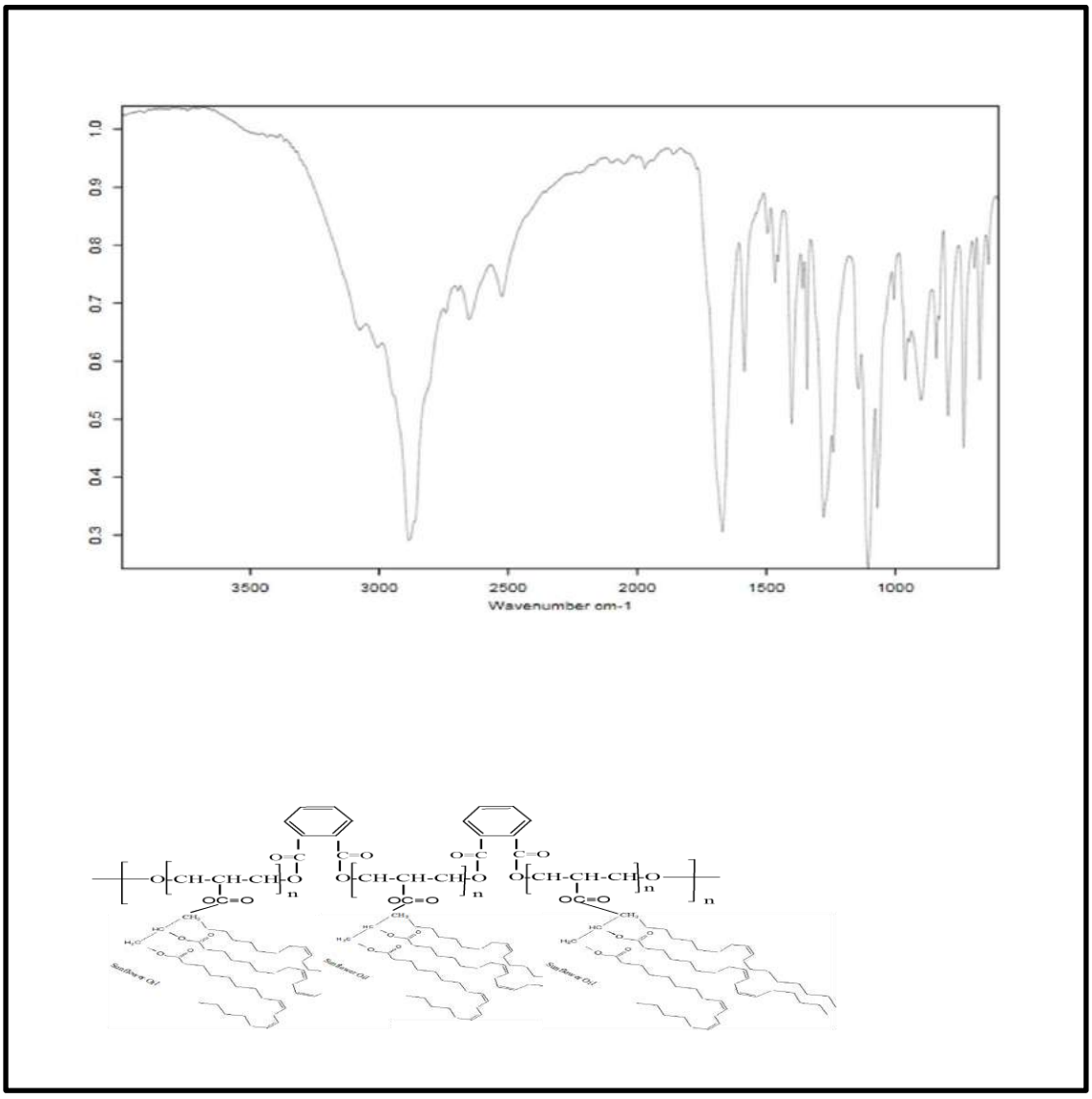
مخطط التفاعل (3–2) يوضح تحضير (AR1)

أظهر طيف الـ(FT-IR) للبوليمر **(AR1)** الشكل (3–1) الحزم التشخيصية الآتية:

رقم المركب	الحزم التشخيصية المميزة لطيف الـ(IR, cm^{-1})					
	ν(C-H) arom.	ν(C-H) ali.	ν(C=O) ester	ν(C=C) arom.	ν(C=C) alkene	ν(C-O)
AR1	**3008**	**2923** **2854**	**1743**	**1465**	**1615**	**1110**

يعود ظهور حزمة متميزة عند التردد($3008\ cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C–H) الاروماتية . بينما يعود ظهور حزمتين متميزتين عند الترددين ($2923، 2854\ cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C–H) الاليفاتية ، كذلك يعود ظهور الحزمة عند التردد ($1743\ cm^{-1}$)

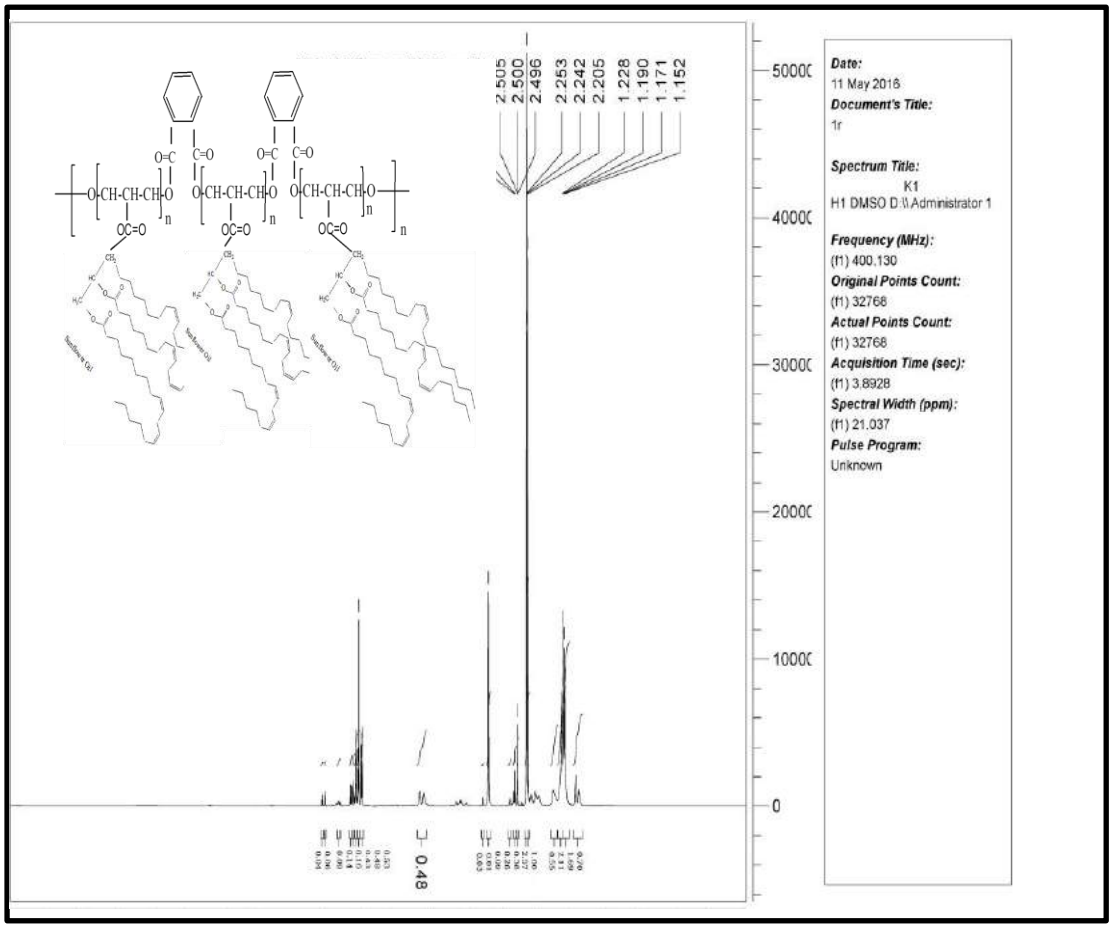
الى اهتزاز مط الاصرة (C=O) في مجموعة الاستر . وايضا يعود ظهور الحزمة عند التردد ($1465cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C=C) الاروماتية ، وايضا يعود ظهور الحزمة عند التردد ($1615\ cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C=C) الكين ، وكذلك ظهور الحزمة عند التردد ($1110\ cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C–O) .



الشكل (3–1) يوضح طيف FT-IR للبوليمر (AR1)

أظهر طيف الـ (^{1}H-NMR) للبوليمر (AR1) اشارات عند (δ=1.15–1.22) تعود الى بروتونات مجموعة الميثل ، كذلك ظهور عدة اشارات على نطاق الازاحات

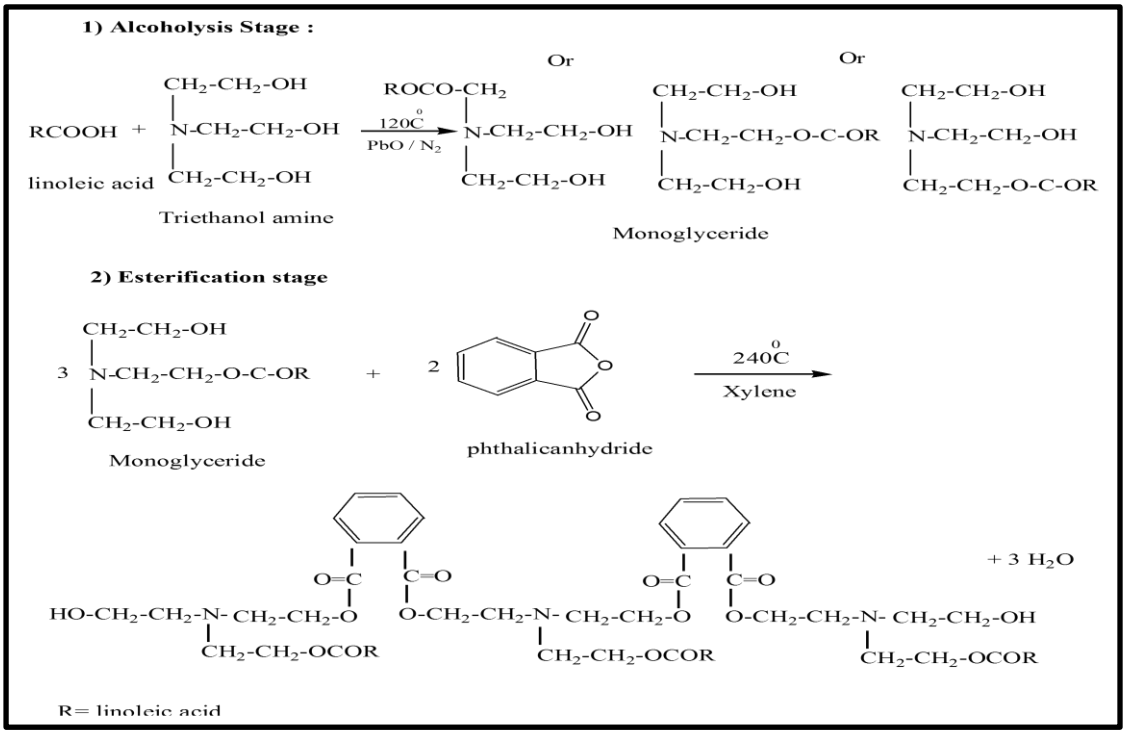
(δ=2.20–2.25 ppm) تعود الى بوتونات (CH_2) ، كذلك ظهور عدة اشارات عند الازاحات (δ=2.49–2.60 ppm) تعود الى بروتونات (OCH_2) واظهر الطيف ،أيضا"، اشارة منفردة عند (δ=2.5 ppm) تعود الى بروتونات (DMSO) كذلك ظهور اشارة منفردة عند (δ=3.34 ppm)تدل على جزيئة ماء (H_2O) ، بالاضافة الى ظهور عدة اشارات عند نطاق الازاحات (δ=7.04–7.12 ppm) تعود الى بروتونات الحلقة الاروماتية



الشكل (3–2) طيف ^{1}H-NMR للبوليمر (AR1)

3–1–2–تحضير وتشخيص البوليمر (AR 2)

حضر هذا البوليمر من مفاعلة حامض اللينوليك مع (0.097 مول) ثلاثي أمين وبوجود اوكسيد الرصاص كعامل مساعد وصعد التفاعل لمدة (6 ساعة) وبدرجة حرارة (120–240 م°) بحسب المعادلة في مخطط التفاعل (3–3)



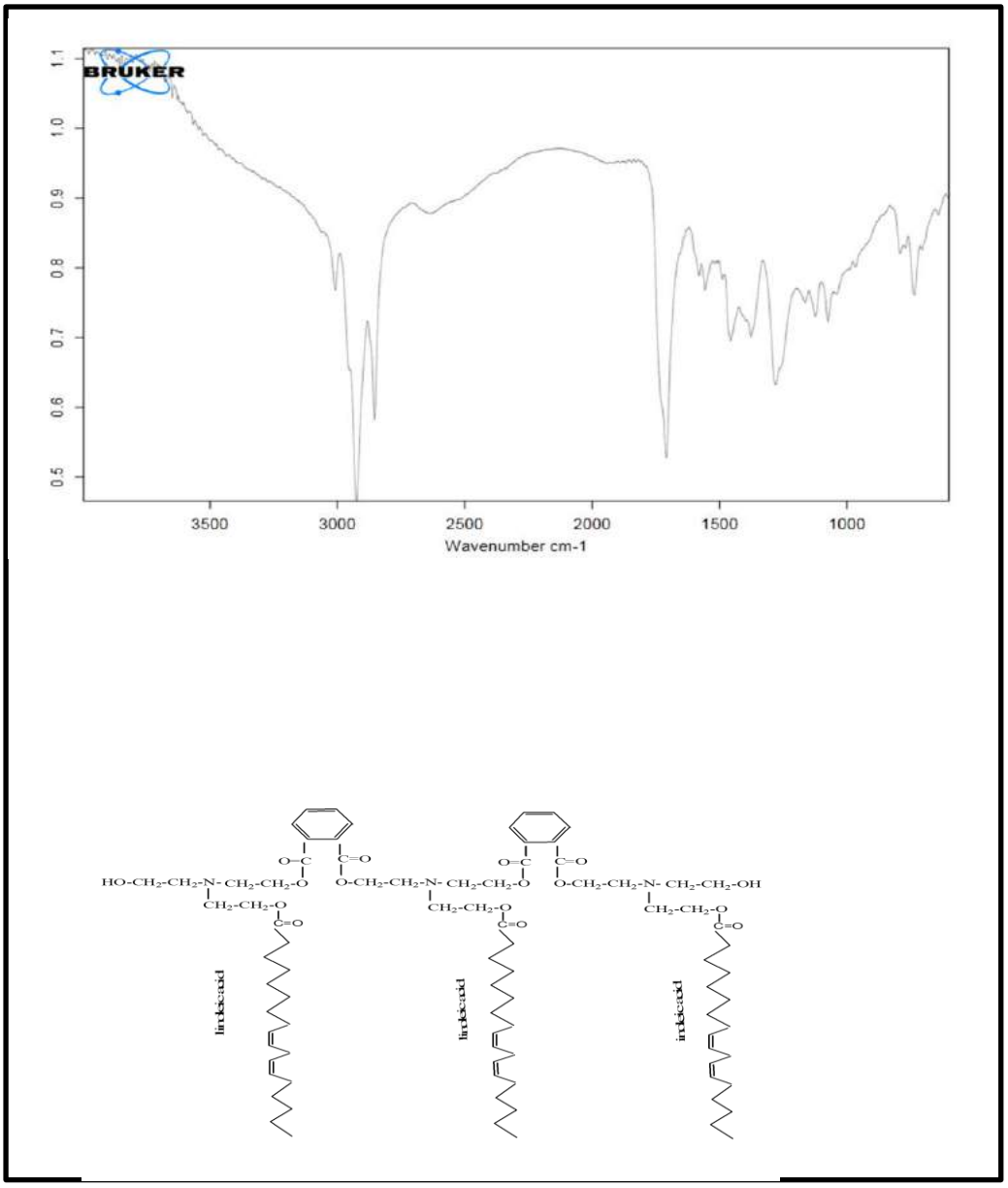
المخطط التفاعل (3–3) يوضح تحضير (AR 2)

أظهر طيف الـ(FT-IR) للبوليمر **(AR2)** الشكل (3–3) الحزم التشخيصية الآتية:

رقم المركب	الحزم التشخيصية المميزة لطيف الـ(IR, cm^{-1})						
	ν(C-H) arom.	**ν(C-H) ali.**	**ν(C=O) ester**	**ν(C=C) arom.**	**ν(C=C) alkene**	**ν(C-N) amine**	**ν(C-O)**
AR2	**3001**	**2923** **2854**	**1735**	**1458**	**1575**	**1257**	**1126**

يعود ظهور حزمة متميزة عند التردد ($3001\ cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C–H) الاروماتية . بينما يعود ظهور حزمتين متميزتين عند الترددين ($2923، 2854\ cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C–H) الاليفاتية . وايضا يعود ظهور الحزمة عند التردد ($1735\ cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C=O) في مجموعة الاستر . وايضا يعود ظهور الحزمة عند التردد ($1458\ cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C=C) الاروماتية . وأيضا يعود ظهور حزمة عند التردد ($1575\ cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C=C) الكين .في حين ظهور حزمة متميزة عند

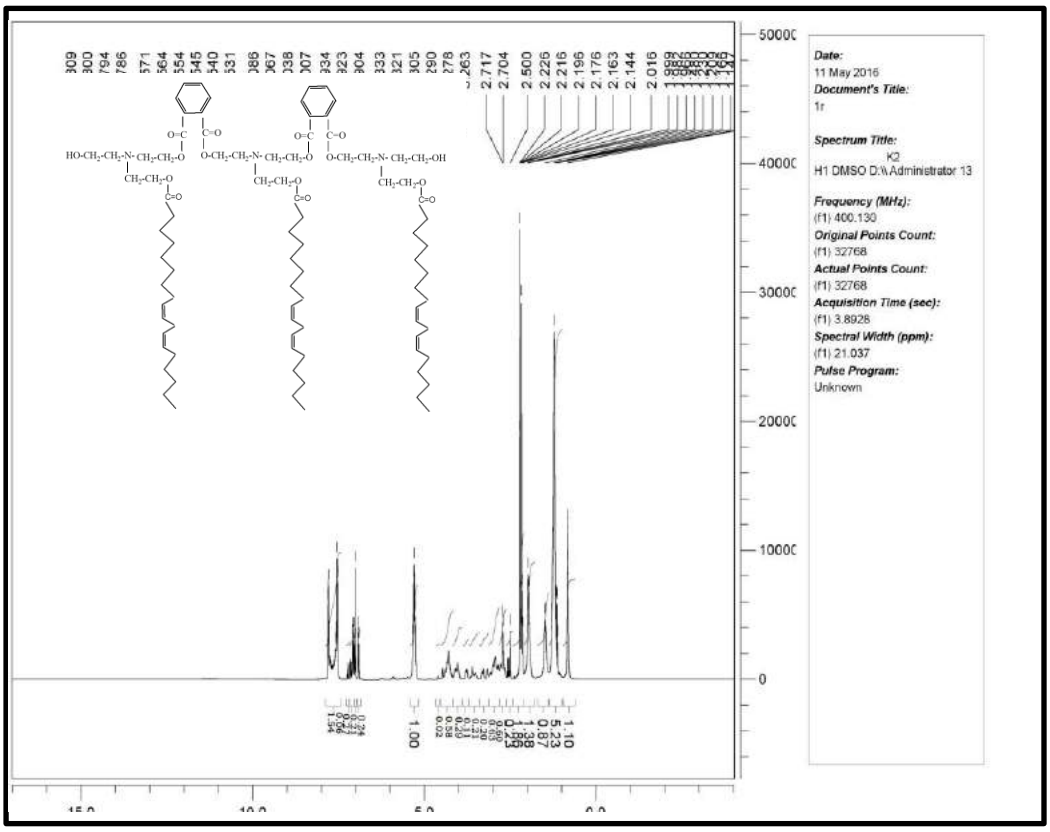
التردد ($1257\ cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C–N) في مجموعة الامين . وكذلك ظهور الحزمة عند التردد ($1126\ cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C–O) .



الشكل (3–3) يوضح طيف FT-IR للبوليمر (AR2)

أظهر طيف الـ (^{1}H-NMR) للبوليمر (AR2) اشارات عند (δ=0.81–1.23 ppm) تعود الى بروتونات مجموعة الميثل ، كذلك ظهور عدة اشارات على نطاق الازاحات (δ=1.96–2.22 ppm) تعود الى بوتونات (CH_2) ، كذلك ظهور عدة اشارات عند الازاحات (δ=2.27–22.27 ppm) تعود الى بروتونات (OCH_2) واظهر الطيف ،أيضا"، اشارة

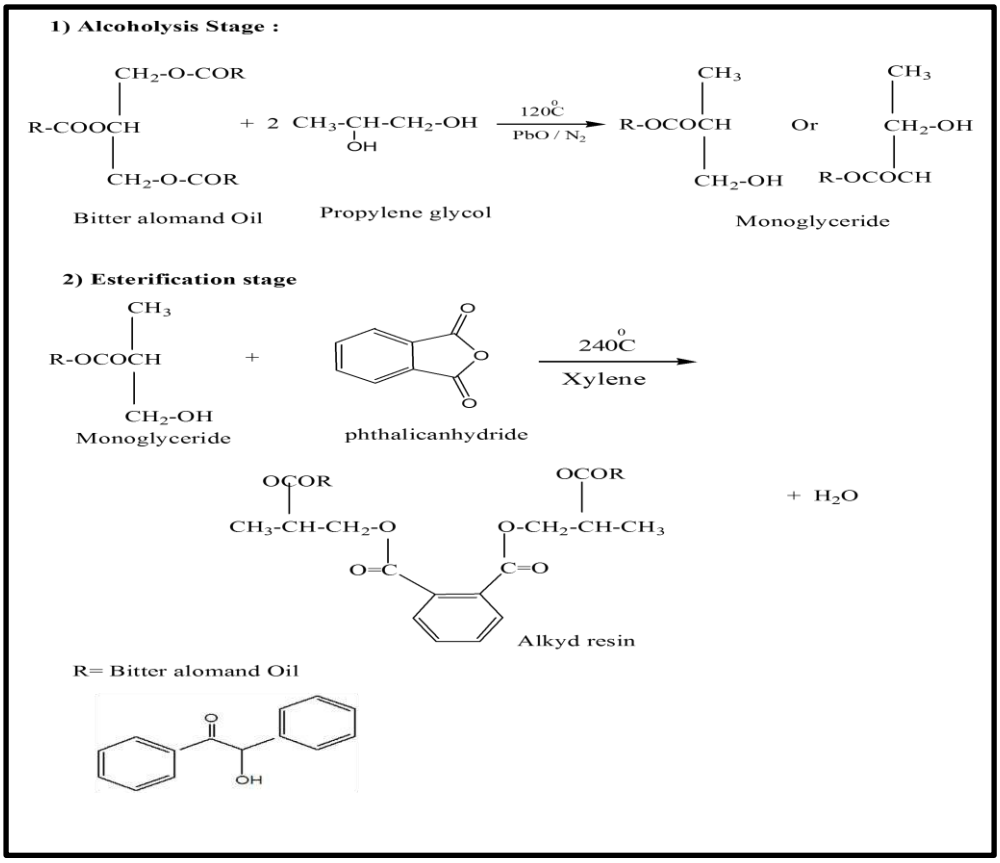
منفردة عند (δ=2.5 ppm) تعود الى بروتونات (DMSO)، فضلا عن ظهور اشارات عند نطاق الازاحات (δ=5.26–5.33 ppm) تدل على بروتون مجموعة الهيدروكسيل (OH) ، وظهور عدة اشارات عند نطاق الازاحات (δ=6.90–7.08 ppm) تعود الى بروتونات الحلقة الاروماتية .



الشكل (3–4) طيف ^{1}H-NMR للبوليمر (AR2)

3–1–3– تحضير وتشخيص البوليمر (AR 3)

حضر هذا البوليمر من مفاعلة زيت اللوز المر مع (0.191 مول) من بروبلين كلايكول وبوجود اوكسيد الرصاص كعامل مساعد وصعد التفاعل لمدة (6 ساعة) وبدرجة حرارة (240– 120 م°) بحسب المعادلة في مخطط التفاعل (3–4) :



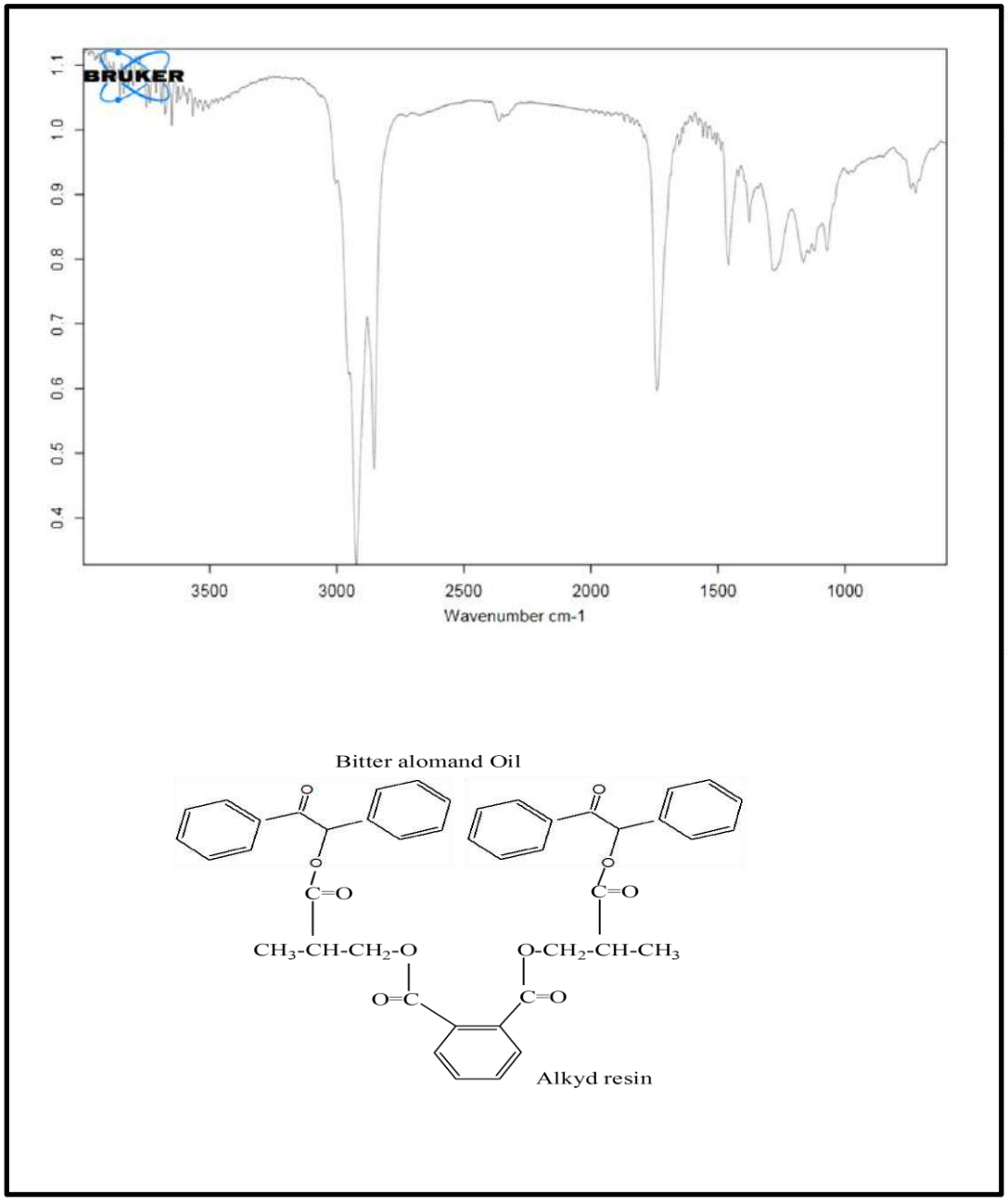
مخطط التفاعل (3–4) يوضح تحضير (AR 3)

أظهر طيف الـ(FT-IR) للبوليمر **(AR3)** الشكل (3–5) الحزم التشخيصية الآتية:

رقم المركب	الحزم التشخيصية المميزة لطيف الـ(IR, cm^{-1})					
	ν(O-H) alcohol	**ν(C-H) arom.**	**V(C-H) ali**	**ν(C=O) ester**	**ν(C=C) arom.**	**ν(C-O)**
AR3	**3505**	**3002**	**2923** **2854**	**1745**	**1475**	**1220**

يعود ظهور حزمة متميزة عند التردد ($3505\ cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (OH) مجموعة الهيدروكسيل في زيت اللوز المر . في حين تعود ظهور الحزمة عند التردد(cm^{-1} 3002) الى اهتزاز مط الاصرة (C–H) الاروماتية . بينما ظهور حزمتين متميزتين عند الترددين ($2854\ cm^{-1}$ ،2923) الى اهتزاز مط الاصرة (C–H) الاليفاتية . ويعود ،أيضا"، ظهور الحزمة عند التردد ($1745\ cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C=O) في مجموعة الاستر

،أيضا"، يعود ظهور الحزمة عند التردد ($1475\ cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C=C) الاروماتية ، كذلك ظهور الحزمة عند التردد ($1220\ cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C–O) .

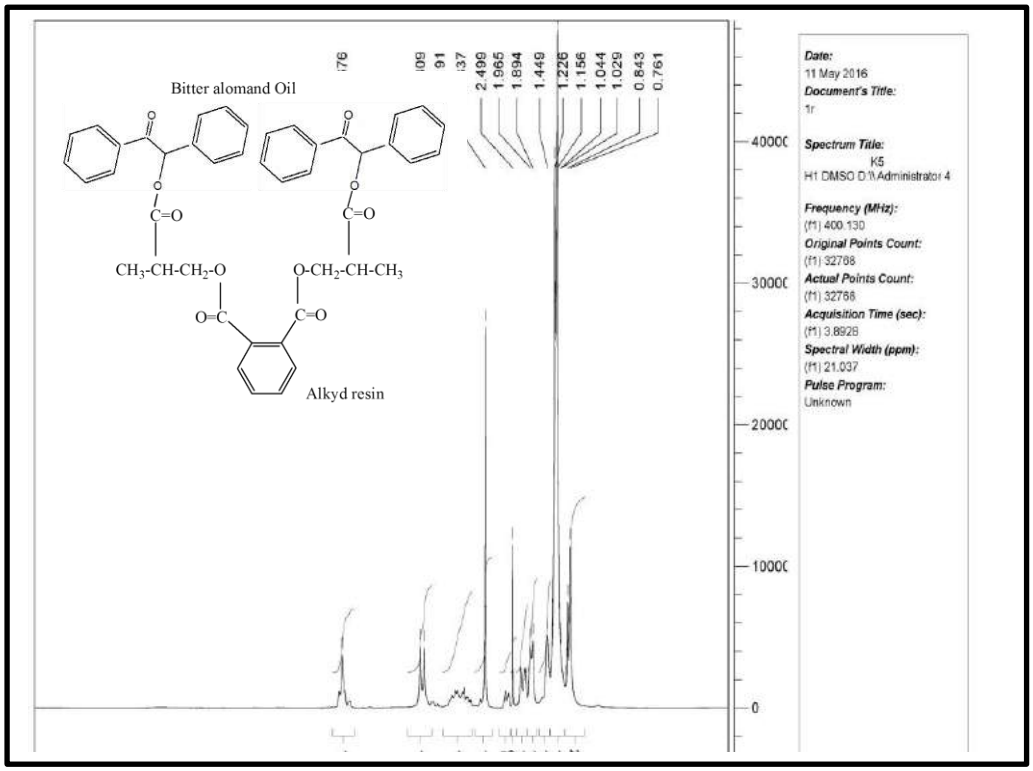


الشكل (3–5) يوضح طيف FT-IR للبوليمر (AR3)

أظهر طيف الـ (^{1}H-NMR) للبوليمر (AR3) اشارات عند (δ=1.15–1.44) تعود الى بروتونات مجموعة الميثل ، كذلك ظهور عدة اشارات على نطاق الازاحات (δ=1.89–1.96 ppm) تعود الى بوتونات (CH_2) ، واظهر الطيف ،أيضا"، اشارة منفردة

عند (δ=2.49 ppm) تعود الى بروتونات (DMSO) كذلك ظهور اشارة منفردة عند (δ=3.33 ppm) تدل على جزيئة ماء (H_2O) ، كذلك اشارات عند نطاق الازاحات

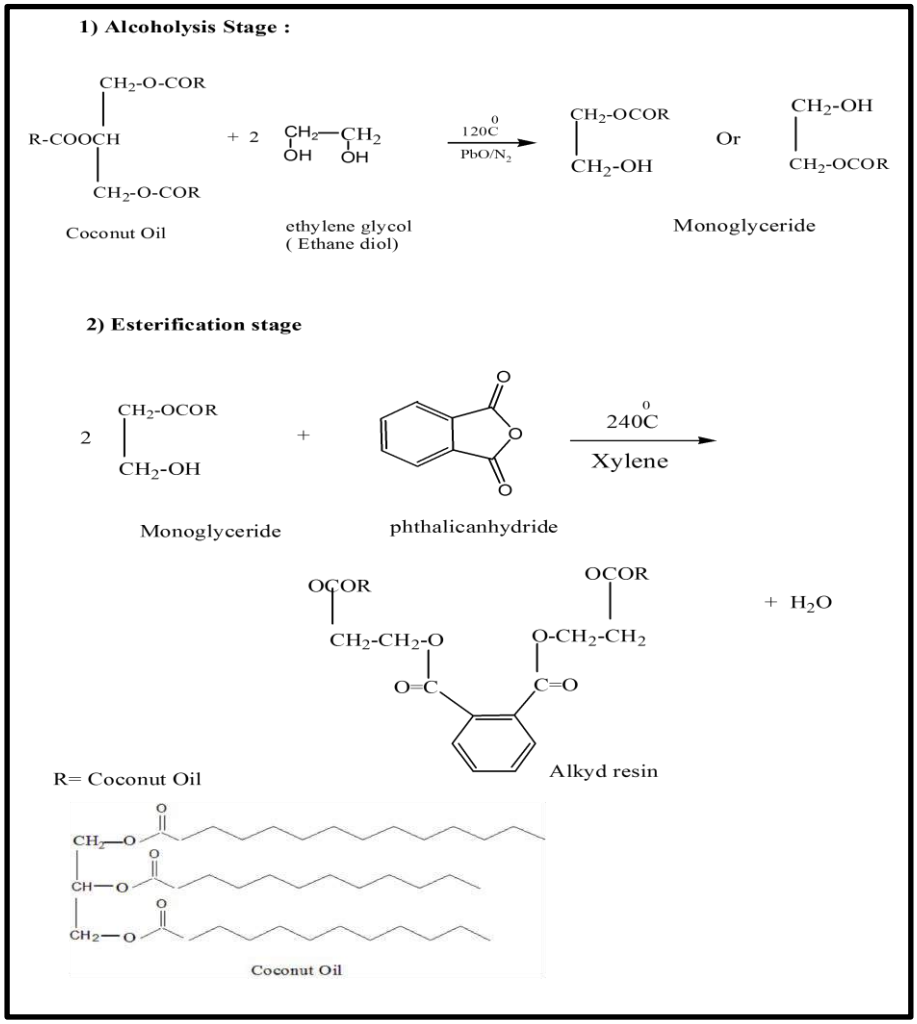
(δ=5.19–5.30 ppm) تدل على بروتونات مجموعة الهيدروكسيل (OH) في زيت اللوز المر بالاضافة الى ظهور عدة اشارات عند نطاق الازاحات (δ=7.67 ppm) تعود الى بروتونات الحلقة الاروماتية .



الشكل (3–6) طيف ^{1}H-NMR للبوليمر (AR3)

3–1–4– تحضير وتشخيص البوليمر (AR 4)

حضر هذا البوليمر من مفاعلة زيت جوز الهند مع (o.235 مول) من اثلين كلايكول (ايثان دايول) وبوجود اوكسيد الرصاص كعامل مساعد وصعد التفاعل لمدة (6 ساعة) وبدرجة حرارة (120–240 م°) بحسب المعادلة في مخطط التفاعل (3–5) :



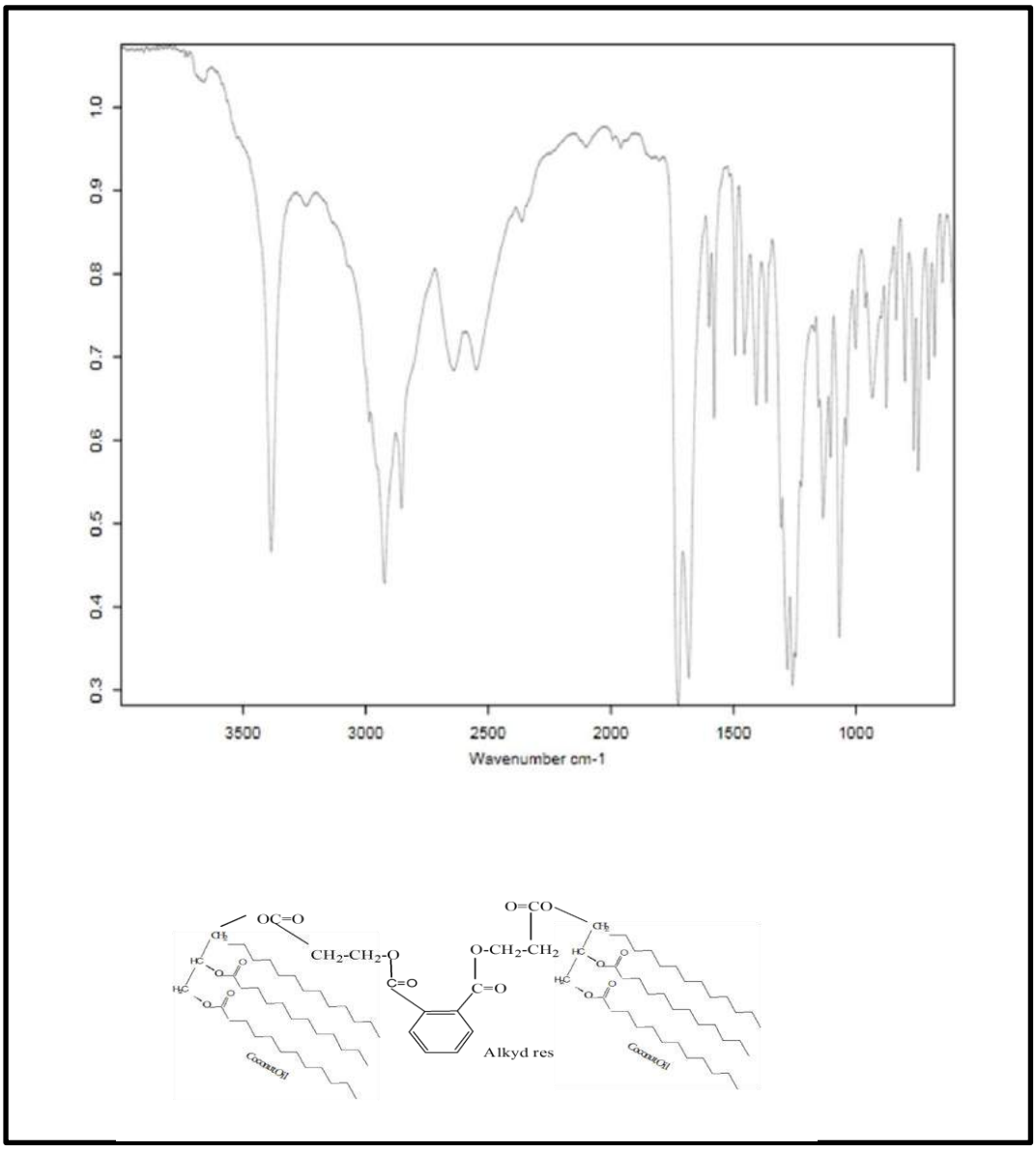
مخطط التفاعل (3–5) يوضح تحضير (AR 4)

أظهر طيف الـ(FT-IR) للبوليمر **(AR4)** الشكل (3–7) الحزم التشخيصية الآتية:

رقم المركب	الحزم التشخيصية المميزة لطيف الـ(IR, cm^{-1})					
	ν(C-H) arom.	ν(C-H) ali.	ν(C=O) ester	ν(C=C) arom.	ν(C=C) alkene	ν(C-O)
AR4	3100	2931 2854	1681	1445	1650	1300

يعود ظهور حزمة متميزة عند التردد ($3100\ cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C–H) الاروماتية . في حين يعود ظهور حزمتين متميزتين عند الترددين ($2931-2854\ cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C–H) الاليفاتية . وايضا يعود ظهور الحزمة عند التردد ($1681\ cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C=O) في مجموعة الاستر . في حين يعود ظهور الحزمة عند التردد

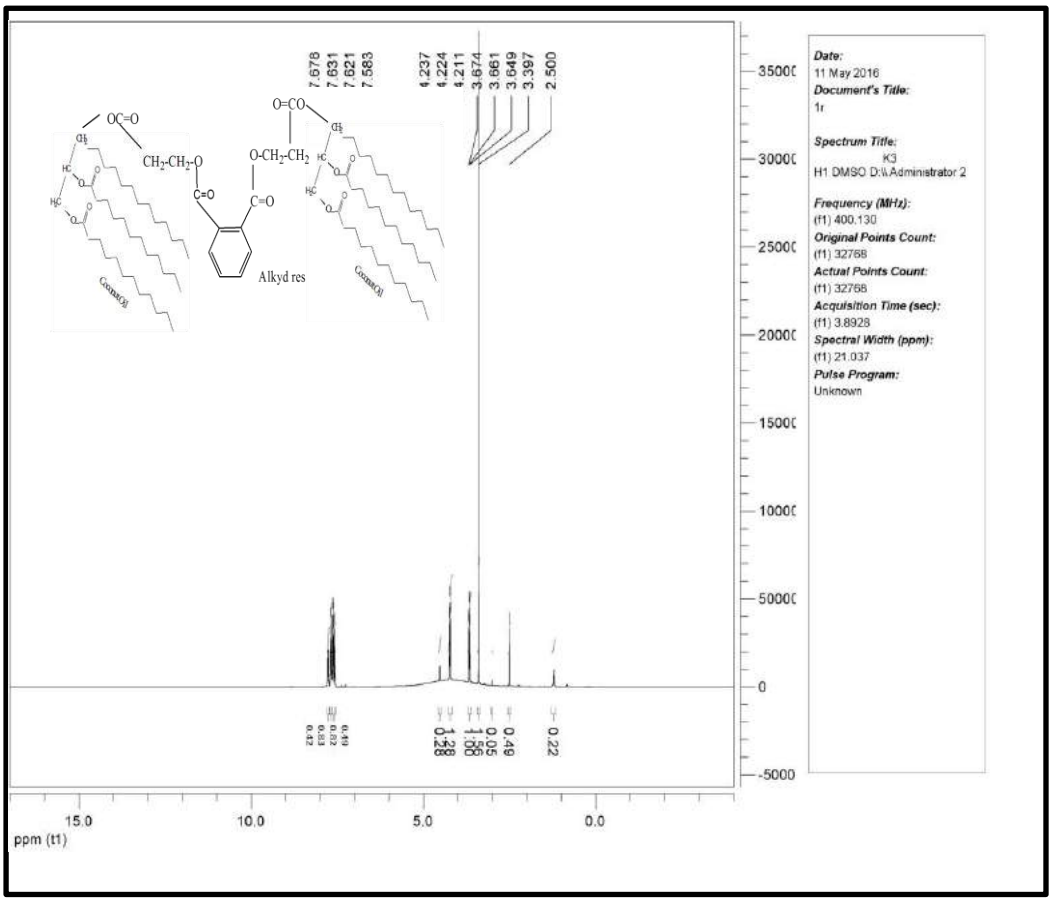
($1445\ cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C=C) الاروماتية . وايضا يعود ظهور الحزمة عند التردد ($1650\ cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C=C) الكين. وكذلك ظهور الحزمة عند التردد ($1300\ cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C–O) .



الشكل (3–7) يوضح طيف FT-IR للبوليمر (AR4)

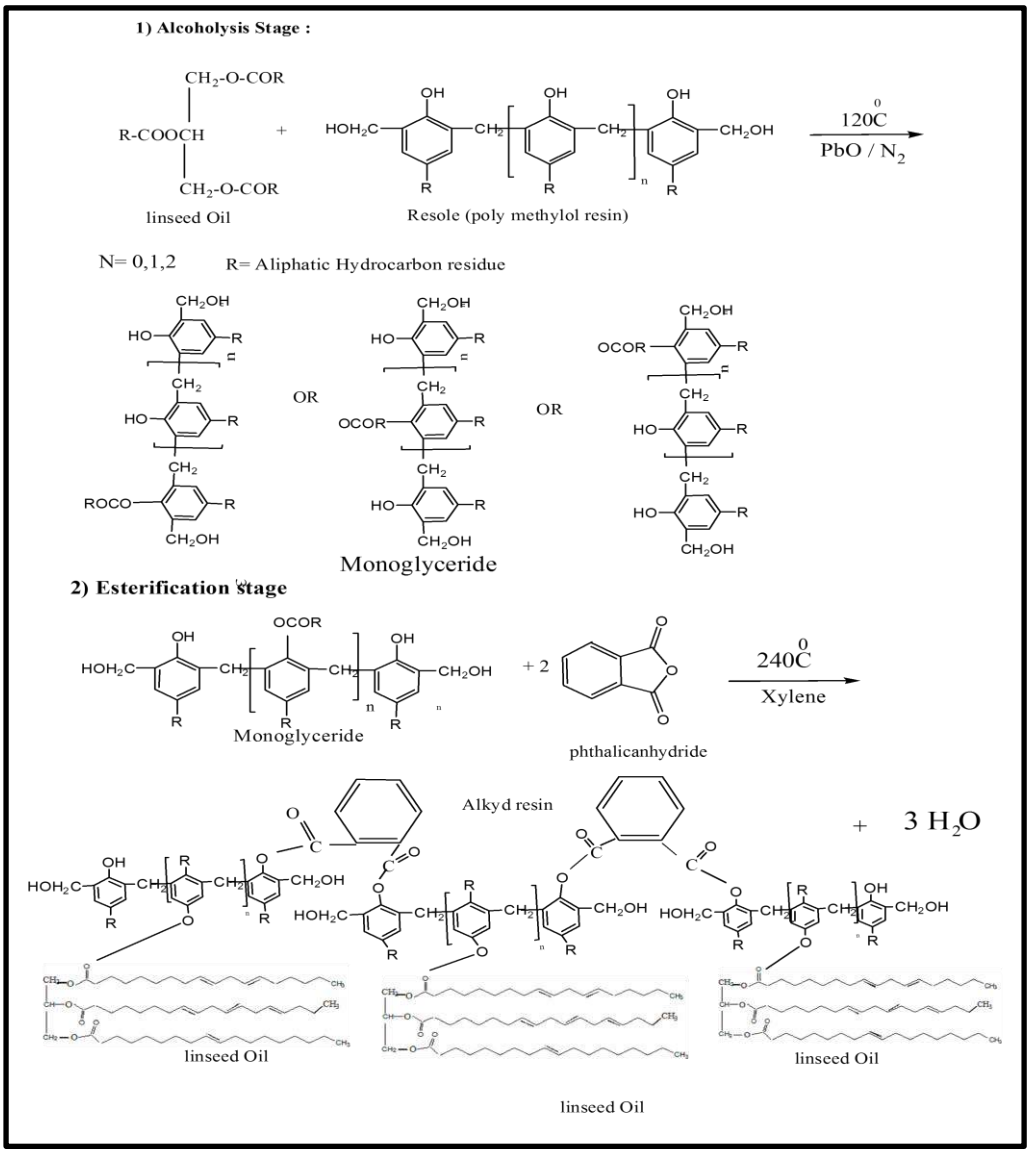
أظهر طيف الـ (^{1}H-NMR) للبوليمر (AR4) اشاراة منفردة عند (δ=2.5 ppm) تعود الى بروتونات (DMSO)، كذلك ظهور اشارة منفردة عند (δ=3.39 ppm) تدل على جزيئة ماء H_2O ، كذلك ظهور عدة اشارات عند الازاحات (δ=3.64–3.67 ppm) تعود الى

بروتونات مجموعة الميثل، كذلك ظهور عدة اشارات عند نطاق الازاحات (δ=4.21–4.23 ppm) تعود الى بروتونات مجموعة (OCH_2) ، فضلا عن ظهور عدة اشارات متعددة عند نطاق الازاحات (δ=7.58–7.67 ppm) تعود الى بروتونات الحلقة الاروماتية



الشكل (3–8) طيف ^{1}H-NMR للبوليمر (AR4)

3–1–5–تحضير وتشخيص البوليمر (AR 5) : حضر هذا البوليمر من مفاعلة زيت الكتان مع (0.036 مول) من الريزول (راتنج بولي ميثايلول) وبوجود اوكسيد الرصاص كعامل مساعد وصعد التفاعل لمدة (6 ساعة) وبدرجة حرارة (120–240 م°) بحسب المعادلة في مخطط التفاعل (3–6) :



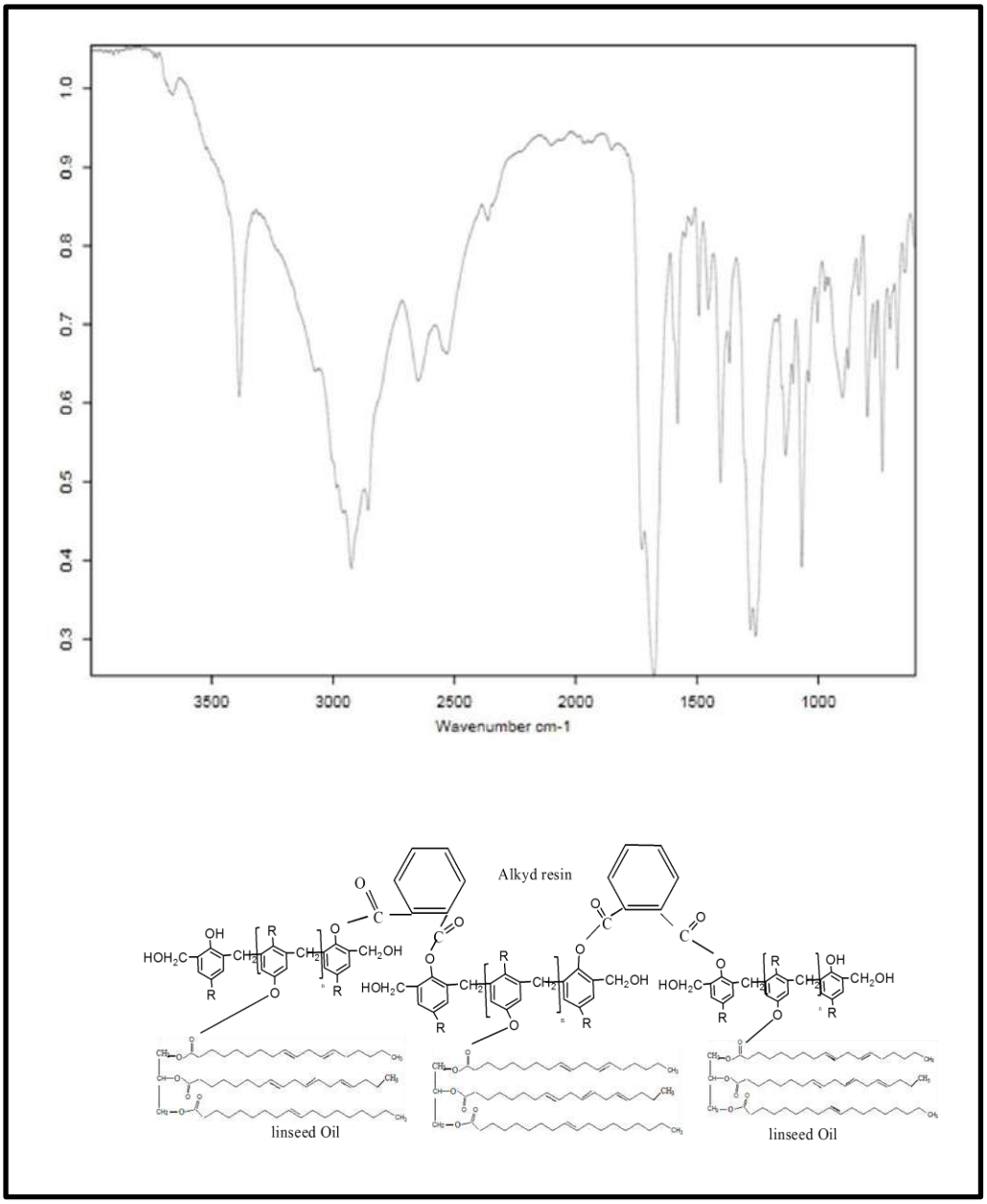
مخطط التفاعل (3–6) يوضح تحضير (AR 5)

أظهر طيف الـ(FT-IR) للبوليمر **(AR5)** الشكل (3–9) الحزم التشخيصية الآتية:

رقم المركب	الحزم التشخيصية المميزة لطيف الـ(IR, cm^{-1})					
	ν(C-H) arom.	**ν(C-H) ali.**	**ν(C=O) ester**	**ν(C=C) arom.**	**ν(C=C) alkene**	**ν(C-O)**
AR5	**3095**	**2923** **2854**	**1750**	**1465**	**1630**	**1257**

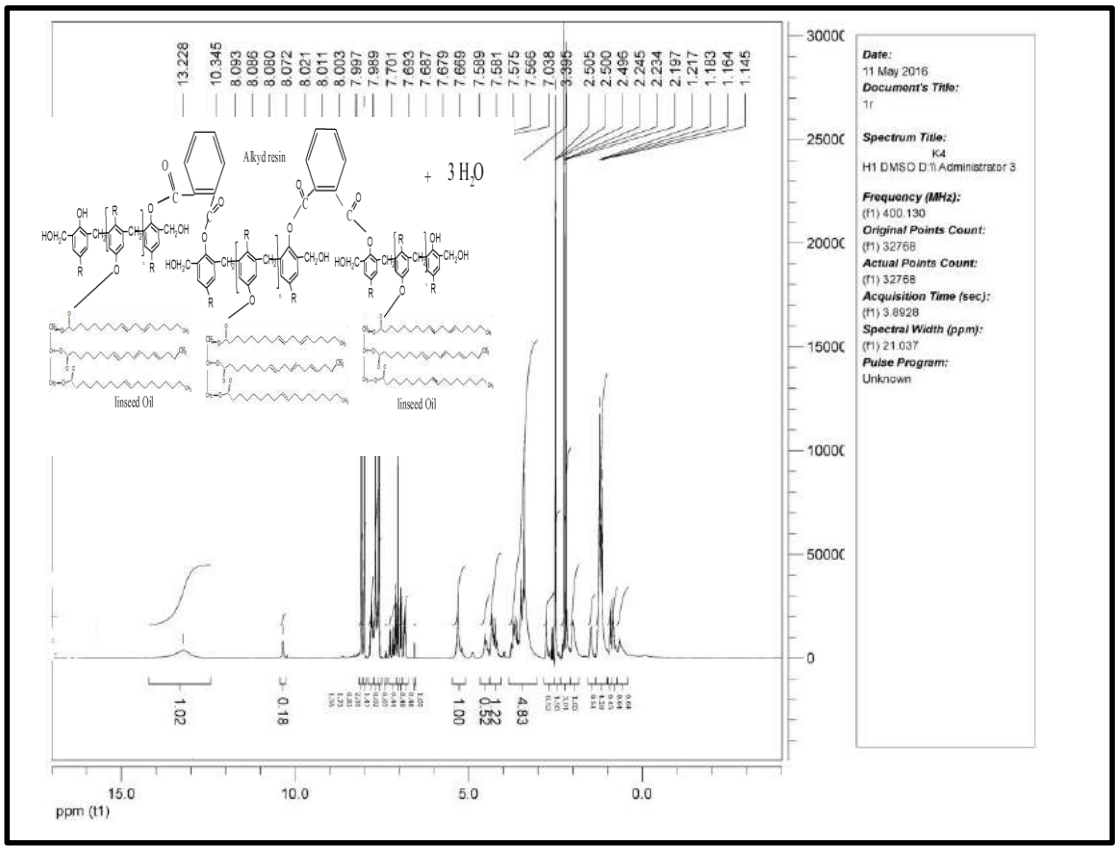
يعود ظهور حزمة متميزة عند التردد ($3095\ cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C–H) الاروماتية . في حين يعود ظهور حزمتين متميزتين عند الترددين ($2923، 2854\ cm^{-1}$) الى

اهتزاز مط الاصرة (C–H) الاليفاتية . ،أيضا"، يعود ظهور الحزمة عند التردد ($1750\ cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C=O) في مجموعة الاستر . وايضا يعود ظهور الحزمة عند التردد ($1465cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C=C) الاروماتية ،أيضا، يعود ظهور الحزمة عند التردد ($1630\ cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C=C) الكين. كذلك ظهور الحزمة عند التردد ($1257\ cm^{-1}$) الى اهتزاز مط الاصرة (C–O) .



الشكل (3–9) يوضح طيف FT-IR للبوليمر (AR5)

أظهر طيف الـ (^{1}H-NMR) للبوليمر (AR5) اشارات عند (δ=1.14–1.21) تعود الى بروتونات مجموعة الميثل ، كذلك ظهور عدة اشارات على نطاق الازاحات (δ=2.19–2.24 ppm) تعود الى بوتونات (CH_2) ، واظهر الطيف ايضا اشارة منفردة عند (δ=2.49–2.50 ppm) تعود الى بروتونات (DMSO) كذلك ظهور اشارة منفردة عند (δ=3.39 ppm) تدل على جزيئة ماء (H_2O) ، فضلا عن ظهور عدة اشارات عند نطاق الازاحات (δ=7.56–7.58 ppm) تعود الى بروتونات الحلقة الاروماتية .



الشكل (3–10) طيف ^{1}H-NMR للبوليمر (AR5)

3–2– الاختبارات الفيزيائية المستخدمة

3–2–1– اختبار تعيين القيمة الحامضية : يستفاد من تعيين القيمة الحامضية لمعرفة عدد الملي غرامات هيدروكسيد البوتاسيوم KOH اللازمة لمعادلة واحد غرام من النموذج (الراتنج المحضر) وتقاس بكمية مجاميع حامض الكاربوكسيل في المركبات الكيميائية مثل الاحماض

الدهنية . وان زيادة هذه القيمة دلالة على حدوث تزنخ للمادة الدهنية إذ إنً هناك حد مسموح به لكمية الحوامض الدهنية الحرة الموجودة في الكليسريدات الثلاثية (الزيت) . وهذه الخاصية مهمة في تقييم نوعية البذور الزيتية وقت الاستخراج . وتحتوي هذه البذور على انزيم(lipase) .الذي يتحلل تحت ظروف مناسبة من رطوبة ودرجة حرارة الى كليسريدات ثلاثية (زيوت) لذلك عملية الخزن الجيدة لهذه البذور مهمة جدا في منع البذور الزيتية من التلف ويقلل من انتاج الاحماض الدهنية في البذور الزيتية . وعند تصنيع راتنجات الالكيد فان الاحماض الدهنية الحرة تثبط بسرعة في التفاعلات الكحولية لذلك فان الزيت النباتي التالف غير مناسب لتصنيع راتنجات الالكيد [99]. وطبق هذا الاختبار على كل راتنج الكيد محضر باخذ 0.2 غم منه ووضعه في 5 مل من الميثانول وثم يسحح مع محلول هيدروكسيد البوتاسيوم وباستعمال دليل الفينونفثالين وللحصول على نقطة التعادل عند تغير اللون .

وقد لوحظ من النتائج المبينة في الجدول (3-1) حدوث تغيرات بين كل راتنج محضر بحسب نوع الزيت المستعمل وفترة تخزينه . وتزداد القيمة الحامضية للراتنج المحضر بازدياد طول سلسلة الحامض الدهني المكون منه الزيت النباتي . فيلاحظ ان (AR1) الراتنج المحضر من زيت عباد الشمس اظهر قيمة حامضية عالية وذلك لطول سلسلة الحامض الدهني المكون منه زيت عباد الشمس حيث يحتوي على (57) ذرة كاربون .

وأظهر ،أيضا"، الراتنج المحضر من زيت جوز الهند (AR 4) والراتنج المحضر من زيت الكتان(AR 5) حامضية عالية لكون زيت جوز الهند حاويا" على (41) ذرة كاربون ويحوي زيت الكتان على (57) ذرة كاربون .

أمًا بالنسبة للراتنجات (AR 3, AR 2) المحضرة من حامض اللينوليك وزيت اللوز المر على التوالي فاظهرت أقل قيمة حامضية من الراتنجات أعلاه وذلك لقصر سلسلة الحامض

الدهني المكونة منه الزيوت أعلاه إذ يملك حامض اللينوليك (18) ذرة كاربون ويملك زيت اللوز المر على(14) ذرة كاربون .

جدول (3–1) يبين قيم الحامضية لراتنجات الالكيد المحضرة

Long	Meduim	Short	Alkyd resin
9881	9.53	9.25	AR1
..72	..13	7885	AR2
7.57	9.29	7.01	AR3
..77	6669	4441	AR4
10.39	10.09	9.95	AR5

3–2–2– اختبار تعيين رقم اليود

هو عدد غرامات اليود اللازمة لاشباع الاواصر المزدوجة الموجودة في 100 غم من الدهون . فهو خاصية يستفاد منها في قياس درجة عدم التشبع (الاواصر المزدوجة) الموجودة في الاحماض الدهنية غير المشبعة (علما ان رقم اليود للحوامض الدهنية المشبعة = صفر) . كذلك يستعمل رقم اليود في الكشف عن غش الزيوت النباتية إذ يعتبر من ثوابت الزيوت . وكلما كان رقم اليود عاليا" معناه يحتوي على نسبة عالية من الاحماض الدهنية غير المشبعة واذا انخفض رقم اليود فيدل على تشبع الاحماض الدهنية [100] .

وقد لوحظت النتائج للراتنجات المحضرة من خلال الجدول (3–2) فأظهرت الراتنجات (AR1, AR 4 , AR 5) قيمة يود عالية بسبب طول سلسلة الاحماض الدهنية غير المشبعة لزيت عباد الشمس (C_{57}) وزيت جوز الهند (C_{41}) وزيت الكتان (C_{57}) . ،أيضا"، زيت عباد الشمس وزيت الكتان تكون حاوية على اواصر مزدوجة في تركيبها وكما قيل سابقا ان رقم اليود يقيس درجة عدم التشبع (الاواصر المزدوجة) . بينما يلاحظ من النتائج ان AR (AR 2

3) أظهرت أقل قيمة لرقم اليود مقارنة بالراتنجات اعلاه بسبب قصر السلسلة للحامض اللينوليك (C_{18}) وزيت اللوز المر(C_{14}) ووجود عدم التشبع بكميات قليلة في السلسلة .

جدول (3-2) يبين قيم رقم اليود لراتنجات الالكيد المحضرة

Long	Meduim	Short	Alkyd resin
156	144	171	AR 1
136	144	150	AR 2
96	98	100	AR 3
127	133	140	AR 4
170	177	144	AR 5

3-2-3- اختبار تعيين رقم التصوبن

هو عدد ملي غرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لصوبنة (1 غم) من الدهن او الزيت ويستفاد من عدد (قيمة) التصوبن :

أ) معرفة طول سلسلة الحامض الدهني في الكليسريدات ؛إذ تتناسب قيمة الصوبنة عكسيا مع طول سلسلة الحامض الدهني (كلما كانت قيمة الصوبنة قليلة كان الحامض الدهني ذو سلسلة طويلة وبالعكس) بسبب أنها تمتلك اقل عدد نسبي من مجاميع الكاربوكسيل الوظيفية (الفعالة) بوحدة الكتلة للدهن موازنة مع السلسلة القصيرة للاحماض الدهنية .

ب) تقدير الوزن الجزيئي التقريبي للدهن (الكليسريدات المختلطة خصوصا) ،أيضا"، ويعتبر رقم التصوبن من الثوابت المهمة لتشخيص بعض الزيوت [101]. وقد لوحظت النتائج من الجدول (3-3) فتبين أنً الراتنجات المحضرة من زيوت نباتية ذو سلسلة طويلة الحامض الدهني AR 1, AR 4 , AR 5) مثل زيت عباد الشمس ، زيت جوز الهند ، زيت الكتان على التوالي أظهرت قيمة صوبنة أقل من الراتنجات (AR2, AR3)المحضرة من الزيوت النباتية قصيرة

السلسلة مثل حامض اللينوليك وزيت اللوز المر على التوالي . وذلك لأنً رقم التصوبن يتناسب عكسيا مع طول سلسلة الحامض الدهني فضلا عن انها تمتلك أقل عددا" نسبيا" من مجاميع الكاربوكسيل الوظيفية (الفعالة) موازنة مع السلسلة القصيرة للاحماض الدهنية .

جدول (3-3) يبين قيم التصوبن لراتنجات الالكيد المحضرة

Long	Medium	Short	Alkyd resin
187	190	193	AR 1
188	191	196	AR 2
252	258	263	AR 3
189	192	195	AR 4
199	185	194	AR 5

3-2-4- اختبار تعيين الكثافة

تمً تعيين كثافة راتنجات الالكيد المحضرة طبقا الى المواصفة (NF EN 1097-6) باستعمال قنينة البكنوميتر بمواصفة (S96118226) إذ طبق الاختبار بأخذ كمية من الراتنج المحضر ووضعه في البكنوميتر وحساب وزن الراتنج مع البكنوميتر ومن ثمً ايجاد الفرق بالوزن بين البكنوميتير وهي مملوءة وهي فارغة على حجم البكنوميتير(25 مل) .

ولوحظت النتائج للراتنجات المحضرة بالجدول (3-4) إذ تقل كثافة راتنجات الالكيد بزدياد طول سلسلة الحامض الدهني وبالعكس ،أيضا"، يعود السبب لوجود اقل عدد نسبي من مجاميع الكاربوكسيل الفعالة . فيلاحظ الراتنجات (AR 1 , AR 4 , AR 5) المحضرة من زيت عباد الشمس ، جوز الهند، الكتان على التوالي أظهرت كثافة اقل من الراتنجات (AR 2 , AR 3)

يعود ذلك الى طول سلسلة الحامض الدهني المكونة منه الزيوت التي تتناسب عكسيا مع كثافة راتنج الالكيد .

جدول (3-4) يبين قيم الكثافة لراتنجات الالكيد المحضرة

Long	Medium	Short	Alkyd resin
06966	06991	06996	AR 1
08888	08853	08858	AR2
0.925	0.930	0.935	AR3
04993	04994	04404	AR4
08778	08782	08788	AR5

3-2-5- اختبار تعيين زمن الجفاف

يوجد نوعان من التجفيف تجفيف فيزيائي ، تجفيف كيميائي ،من الراتنجات المجففة كيميائيا هي راتنجات الالكيد . وتتميز هذه الراتنجات بأنها تجفّ بسرعة نتيجة لكون معظم سلاسل الاحماض الدهنية الداخلة في تركيب هذه الزيوت غير مشبعة مما يجعلها ذات قدرة على التفاعل مع اوكسجين الهواء اي حدوث عملية الجفاف نتيجة لحدوث عملية الاكسدة والبلمرة لراتنج الالكيد وميكانيكية التأكسد التلقائي عملية معقدة [102] وفها اكثر من نوع من الوسطيات يمكن تشكيلها وان الاواصر المزدوجة في الاحماض الدهنية او الزيوت النباتية قد تكون مقترنة او غير مقترنة وشكل الاواصر المزدوجة تاثيرات في رسم التشابك العرضي[104,103] الذي يتكون في عملية البلمرة وعموما عملية الاكسدة التلقائية تقسم الى خمس[105] مراحل وهي 1) بدء ،2) تكوين الهيدروبيروكسيد ،3) تفكك الهيدروبيروكسيد ، 4) التشابك العرضي ،5) انحلال .

وهناك ثلاثة أنواع من المجففات [106] :

1) المجففات الابتدائية : وهي أملاح عضوية مثل (Octoates , Tallates , Naphthenates) للفلزات الانتقالية في الغالب المنغنيز او الكوبلت انها تحفز مباشرة اكسدة الزيت وعادة يستعمل كميات متفاوتة من (0.005 الى 0.1)% فلز اعتمادا على الزيت وظيفتها الاساسية هي لتعزيز جفاف سطح الفلم بسرعة .

3) المجففات الثانوية : وهي املاح عضوية من الزنك ، الكالسيوم ، الرصاص او الباريوم وليس لها اي تأثير مباشر على الاكسدة عند استعمالها لوحدها لكن عندما تستعمل بالاقتران مع المجففات الابتدائية تحدث تاثير وزيادة كبيرة في معدل امتصاص الاوكسجين من الزيت .

4) مجففات التناسق : وهي مركبات الزركونيوم او الالمنيوم والتي تساعد في عملية البلمرة بواسطة تكوين مركبات التناسق .

ولوحظ من خلال النتائج المبينة بالجدول (3–5) الاختلاف في زمن الجفاف بين كل راتنج الكيد محضر اعتمادا على : أ) طول سلسلة الحامض الدهني المكون منه راتنج الالكيد فيكون زمن جفاف (AR 3 , AR 2) الراتنجات المحضرة من حامض اللينوليك وزيت اللوز المر اقل جفافا من الراتنجات (AR 5 , AR 4 ,AR 1) المحضرة من زيت عباد الشمس ، زيت جوز الهند وزيت الكتان وذلك بسبب موقع الاصرة المزدوجة التي تحدث عليها عملية التجفيف (الاكسدة) وان عدد ذرات الكاربون ثنائية الاليل أهمية خاصة لانها تميز مراكز التشابك العرضي .

ب) يعتمد ،أيضا"، على نوع الزيت النباتي المستعمل ومن أفضل الزيوت المستعملة في انتاج الراتنجات المجففة هي زيت بذرة الكتان ، زيت عباد الشمس ، زيت جوز الهند وزيت الخروع بنزع الماء منه .

ج) سمك لوحة الالمنيوم الموضوع عليها النموذج فاذا كان سمك اللوحة 120 um تتطلب مزيد من الوقت لتجفّ موازنة مع لوحة الالمنيوم التي يكون سمكها 30 um

د) المجفف المستعمل (المذيب) لكي يعجل من عملية التجفيف لانه من دون المجفف تكون العملية بطيئة جدا لكن كميات المجففات يجب ان تبقى الى ادنى مستوى ممكن لانها ليست فقط تحفز التجفيف بل تحفز التفاعل بعد التجفيف والتي تسبب تقصف وانقسام وتغير اللون .

جدول (3-5) يبين قيم زمن الجفاف للراتنجات المحضرة

Alkyd resin	Short	Medium	Long
AR 1	30 دقيقة	45 دقيقة	56 دقيقة
AR 2	17 دقيقة	23 دقيقة	35 دقيقة
AR 3	10 دقيقة	15 دقيقة	20 دقيقة
AR 4	20 دقيقة	25 دقيقة	33 دقيقة
AR 5	40 دقيقة	66 دقيقة	60 دقيقة

3-2-6- اختبار تعيين اللزوجة

إنَّ لزوجة المحلول هي وسيلة مهمة لتشخيص البوليمرات اذ تعد مقياس للوزن الجزيئي للبوليمر اذ ان لزوجة المحلول هي مقياس للحجم وإنَّ محاليل البوليمرات تتميز بصفة فريدة عن محاليل المواد الاخرى بكونها اكثر لزوجة . ومن العوامل المؤثرة على اللزوجة :

أ) الضغط : يعد تأثير الضغط على اللزوجة قليل الأهمية لكن يظهر تأثير اللزوجة عندما يزداد الضغط عن(68 بار) .

ب) درجة الحرارة : عند ارتفاع درجة الحرارة تنخفض لزوجة السوائل؛ وذلك عند ارتفاع حرارة السائل تزداد المسافات بين الجزيئات فيقل الاحتكاك بينها ومن ثم تقل اللزوجة [107]. ويلاحظ أنَّ لزوجة راتنجات الالكيد تزداد اثناء التفاعل لكل انواع الزيوت المستخدمة في التصنيع ويلاحظ ،أيضا"، أنَّ اللزوجة تزداد ببطئ خلال الساعات (2–3) من التفاعل . بعد ذلك تزداد اللزوجة بشكل كبير في تفاعل الاسترة الحاصل بين احادي الكليسريد وفثالك انهيدريد ومع ذلك بعد 5 او 6 ساعات ينتهي التفاعل ويتكون راتنج الكيد لزج جدا، أي: تكون السلاسل البوليمرية بشكل مادة هلامية (جيلاتينية) .

وعلى وفق هذا الاختبار باستعمال جهاز قياس اللزوجة نوع (RVDV-II+P 8500) وبفولتية (230 V~) وبتردد (60/50) وبقوة (30) VA .

ولوحظ من خلال النتائج المبينة في الجدول (3–6) اختلاف لزوجة راتنجات الالكيد باختلاف الزيوت النباتية المكونة منها وفيلاحظ الزوجة تكون عالية بالنسبة للراتنجات قصيرة السلسلة (AR2,AR3) المحضرة من حامض اللينوليك وزيت اللوز المر وتنخفض قيمة اللزوجة في راتنجات طويلة السلسلة للحامض الدهني(AR1, AR4, AR5) وذلك لوجود الاواصر المزدوجة المقترنة في سلاسل الاحماض الدهنية .

جدول (3–6) يبين قيم اللزوجة للراتنجات المحضرة

Alkyd resin	Short	Medium	Long	درجة الحرارة	رقم السبندل	السرعة
AR 1	cp 110	cp100	cp 90	2888	6	100
AR 2	cp 180	cp 4920	cp140	25.5	6	50
AR 3	cp 170	cp 160	cp 130	2566	6	100
AR 4	cp 60	cp 40	cp 30	2566	6	100
AR 5	cp 190	cp 170	cp130	2566	6	100

3-2-7- اختبار تعيين التطايرية

طبق هذا الاختبار بأخذ كمية من نماذج راتنج الالكيد المحضرة حوالي (0.2 غم) ووضعها في زجاجة ساعة وتوزن ثم ادخالها في الفرن بدرجة حرارة (140 م°) ولمدة ساعتين وبعدها حساب الفرق بالوزن قبل وبعد دخولها بالفرن . وقد لوحظت نتائج قيمة التطابرية لراتنجات الالكيد المحضرة من خلال الجدول (3-7) إذ يبين اختلاف قيمة التطايرية بين كل راتنج محضر فتكون الراتنجات (AR 2, AR 3) تظهر أقل قيمة تطايرية بسبب قصر سلسلة الحامض الدهني المكون منها حامض اللينوليك وزيت اللوز المر بينما الراتنجات (AR1 ، AR4 , AR5) أظهرت قيمة تطايرية عالية بسبب طول السلسلة المكون منها زيت عبادالشمس الحاوي في تركيبه على اواصر مزدوجة ذات القدرة على التفاعل مع الاوكسجين فتتطاير بسرعة ونفس الحال لزيت الكتان .

جدول (3-7) يبين قيم التطايرية للراتنجات المحضرة

Alkyd resin	volatile
AR 1	% 98
AR2	% 65
AR3	% 40
AR4	% 70
AR5	% 85

3-2-8- اختبار تعيين المقاومة الكيميائية

تم اختبار مدى مقاومة راتنجات الالكيد المحضرة تجاه بعض المواد الكيميائية ؛ إذ لوحظ من النتائج المبينة في الجدول (3-8) اختلاف المقاومة الكيميائية بين كل راتنج ؛ إذ حيث يلاحظ أنَ الراتنجات (AR1 , AR2 , AR3, AR4, AR5) المحضرة من زيت عباد الشمس

، حامض اللينوليك ، اللوز المر ، جوز الهند وزيت الكتان على التوالي تكون هذه الراتنجات مقاومة اي (غير ذائبة) في الماء وذلك بسبب أنَّ الراتنجات مكونة من سلسلة من الحامض الدهني الغير مشبع اي انها مركبات عضوية غير قطبية والماء مذيب قطبي . وايضا"، أنَّ جميع الراتنجات السابقة تكون غير مقاومة اي (ذائبة) في مذيب رباعي هيدروفيوران (THF) وذلك لانه مذيب عضوي غير قطبي .

ويلاحظ ايضا راتنجات (AR1 , AR4) المحضرة من زيت عباد الشمس وزيت جوز الهند تكون غير مقاومة (ذائبة) في حامض الهيدروكلوريك وحامض الكبريتيك وهيدروكسيد الصوديوم وكلوريد الصوديوم . بينما تكون بقية الراتنجات (AR5, AR3, AR2) مقاومة (غير ذائبة) في المذيبات أعلاه ويعود السبب الى اختلاف نوع الزيوت النباتية المصنعة منها راتنج الالكيد بحسب طبيعتها ومدى مقاومتها تجاه المذيبات .

جدول (3-8) يبين قيم المقاومة الكيميائية للراتنجات المحضرة

THF	Nacl	KOH	H_2SO_4	HCl	Dist. H_2O	Alkyd resin
_	_	_	_	_	_	AR1
_	+	+	+	+	_	AR2
_	+	+	+	+	_	AR3
_	_	_	_	_	_	AR4
_	+	+	+	+	_	AR5

(_) يشير الى راتنجات الالكيد غير المقاومة(ذائبة)

(+) يشير الى راتنجات الالكيد المقاومة غير الذابة

3-2-9- اختبار تعيين الذوبانية ودراسة تأثير المذيبات على الراتنجات المحضرة

ذوبانية راتنجات الالكيد أجريت بشكل نوعي في بعض المذيبات العضوية الشائعة ولخصت في الجدول (3-9) وتم قياس الذوبانية بأخذ (0,01 غم) من عينة الراتنج المحضرة وأذيب في (2 مل) من المذيب ، إذ أظهرت راتنجات الالكيد قابلية ذوبان عالية في المذيبات الثنائية القطب اللابروتينية (Polar aprotic solvents) من هذه المذيبات (DMF , Acetone , Toluene , Xylene) والمذيبات غير القطبية مثل ($CHCl_3$, Benzene) ومذيبات اخرى مثل ميثانول ، ايثانول وكيروسين ويعزى سبب الذوبانية في هذه المذيبات بسبب سلوكها بوصفها (قواعد لويس) اذ تزيد من معدل سرعة التفاعل اي معدل التكوين بولي استر وذلك بسبب التآصر الهيدروجيني بين ذرة الاوكسجين لمجموعة الكاربوكسيل استر (O- Carboxyl ester) والمذيب بالاضافة الى ذلك فان تفاعل (حامض-قاعدة) بين المذيب والبولي استر (راتنج الالكيد) يمنع تفكك البروتون [108] .

من العوامل المؤثرة ،أيضا"،على الذوبانية (درجة الحرارة ، التحريك ومساحة السطح) ويلاحظ ،أيضا"، من خلال الجدول (3-9) ان راتنجات (AR5 , AR1) المحضرة من زيت عباد الشمس وزيت الكتان على التوالي تذوب جزيئا في كل من الميثانول والايثانول وذلك لان هذه الراتنجات مكونة من احماض دهنية طويلة السلسلة وحركة السلاسل في هذه الراتنجات تكون مقيدة اي السلاسل قريبة من بعضها البعض وجزيئات المذيب (الميثانول والايثانول) لاتستطيع مهاجمة السلسلة واذابة هذه الراتنجات بسهولة .

جدول (3–9) يبين ذوبانية راتنجات الالكيد

Alkyd Resin	Solvent							
	Xylene	DMF	Toluene	Acetone	DMSO	Benzene	Methanol	Ethanol
AR1	+	+	+	+	+	+	+-	+-
AR2	+	+	+	+	+	+	+	+
AR3	+	+	+	+	+	+	+	+
AR4	+	+	+	+	+	+	+	+
AR5	+	+	+	+	+	+	+-	+-

+ soluble at room temperature
+ - partially soluble

3–3– دراسة وتقييم الثبات الحراري لراتنجات الالكيد المحضرة :

يعرف الثبات الحراري على انه الدرجة الحرارية المحددة التي يبدأ عندها الانحلال الكيميائي للبوليمرات ترافقه نواتج متطايرة ، أو أنه اقصى درجه حرارية يتعرض لها البوليمر من دون حدوث تغيرات ملحوظة في جو من النيتروجين او الاوكسجين او غاز خامل[109] . ويعد الثبات الحراري من أهم الخصائص الحرارية والتي من خلالها يمكن معرفة امكانية استعمال البوليمرات في المجالات التطبيقية التي تتعرض فيها المادة الى درجات حرارية مرتفعة . كما واستعملت عدّة تقنيات لدراسة الثبات الحراري للبوليمرات منها تقنيه التحليل الحراري الوزني Thermo gravimetric analysis (TGA) وهي احدى التقنيات المستعملة لتقييم ودراسة الاستقرارية الحرارية وقابلية مقاومة اللهب للمواد البوليمرية قيد الدراسة [110] ؛ وذلك من خلال تحديد التغير في الوزن الذي يحدث عند تسخين العينة , التغيرات الكيميائية التي تحدث اثناء عمليه التسخين من خساره العينة للوزن تشير الى حدوث عمليه تفكك (تحطم) المواد الخاضعة للقياس . الخسارة في الوزن التي يسببها تفكك المواد يشكل منحني (TG) وهذا المنحني يقدم

بيانات ومعلومات مفيدة بشان خصائص المادة الخاضعة للقياس. وقد تم تعيين السلوك الحراري للبوليمرات المحضرة من خلال هذة التقنية (TGA) ، وذلك في جو من غاز خامل الهليوم وبمعدل تسخين (10 درجة مئوية لكل دقيقة) وبدرجة حرارة من (25–300م) لذلك تقنية (TGA) يمكن ان تكون بمثابة مؤشر مفيد لمعرفة تحلل المواد البوليمرية وهذا الاسلوب هو الاكثر تفضيلا لمعرفة تقييم وموازنة وترتيب الاستقرارية الحرارية للبوليمرات قيد الدراسة . ومن خلال المنحنيات الموضحة بالاشكال ادناه (3–11) (3–12) (3–13)(3–14) (3–15) والجدول (3–10) اذا يلاحظ عملية فقدان الوزن الابتدائية (T_i) للبوليمرات (AR_5-AR_1) بدأت بشكل طفيف من درجة (190 م°) وحتى درجة (260 م) . ثم بعد ذلك عملية فقدان الوزن بالزيادة حتى درجة (300 م°) ، زيادة الفقدان في الوزن يمكن ان تكون بسبب التفاعلات الكيميائية مع المواد الغازية والتي تودي الى تكوين مركبات غير متطايرة او بسبب التحول الفيزيائي الذي يحدث بسبب امتصاص المواد الغازية من قبل البوليمر [111] ؛ إذ لوحظ ،أيضا"، إنً درجات الحرارة عند فقدان راتنجات الالكيد (AR_5–AR_1) 50 % من وزنها ($T_{50\%}$) ازدادت عن الدرجة النهائية للقياس 300 م° < ، بينما كانت النسبة المئوية للمتبقي عند درجة 300 م° ، لراتنجات الالكيد (AR_5–AR_1) تتراوح مابين (20– 65%) ؛ إذ بلغت نسبة التفحم العالية للبوليمرات المحضرة (AR_5–AR_1) عند درجة 200 م° (%Char) تتراوح بين (50–98%) ، ان بعض النسب العالية للتفحم تعمل كطبقة عازلة او كحاجز يقلل من تفكك الطبقات السفلى للبوليمرات وبالتالي تزيد الثبات الحراري ومقاومة الاحتراق . وكذلك ان زيادة التراكيب

الاروماتية في تركيب البوليمر يعمل على زيادة نسبة التفحم وهذا مايجعل تفككها يكون اصعب .وجود ،أيضا"، مجاميع (مثلينية ، هيدروكسيلية) في تركيبها يزيد من الاستقرارية [112].

جدول (3–10) بعض خصائص الثبات الحراري لمنحنيات التحليل الحراري الوزني (TGA) لراتنجات الالكيد

Alkyd Resin	DT/°C				$T_{50\%}$	Residue at °C300	Char % *At 200°C*
	T_i	T_{op1}	T_{op2}	T_f			
AR_1	201	150	252	>300	>300	51	74
AR_2	190	150	250	>300	>300	52	81
AR_3	260	200	288	>300	>300	65	98
AR_4	200	150	250	>300	>300	20	50
AR_5	220	160	270	>300	>300	52	69

DT : Decomposition temperature.**درجة حرارة التفكك**

$\mathbf{T_i}$: Initial decomposition temperature.***درجة حرارة التفكك الابتدائية***

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

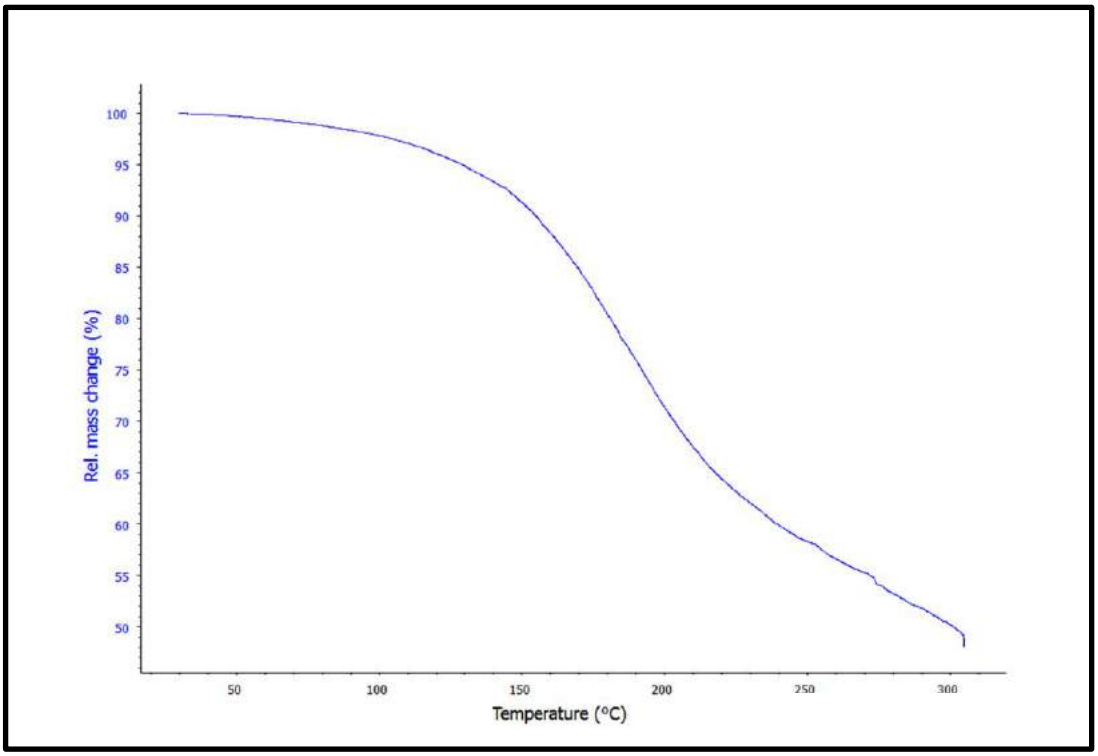
$\mathbf{T_f}$ **:** Final decomposition temperature.***درجة حرارة التفكك النهائية***

$\mathbf{T_{50\%}}$: Temperature of 50% weight loss, obtained from TGA

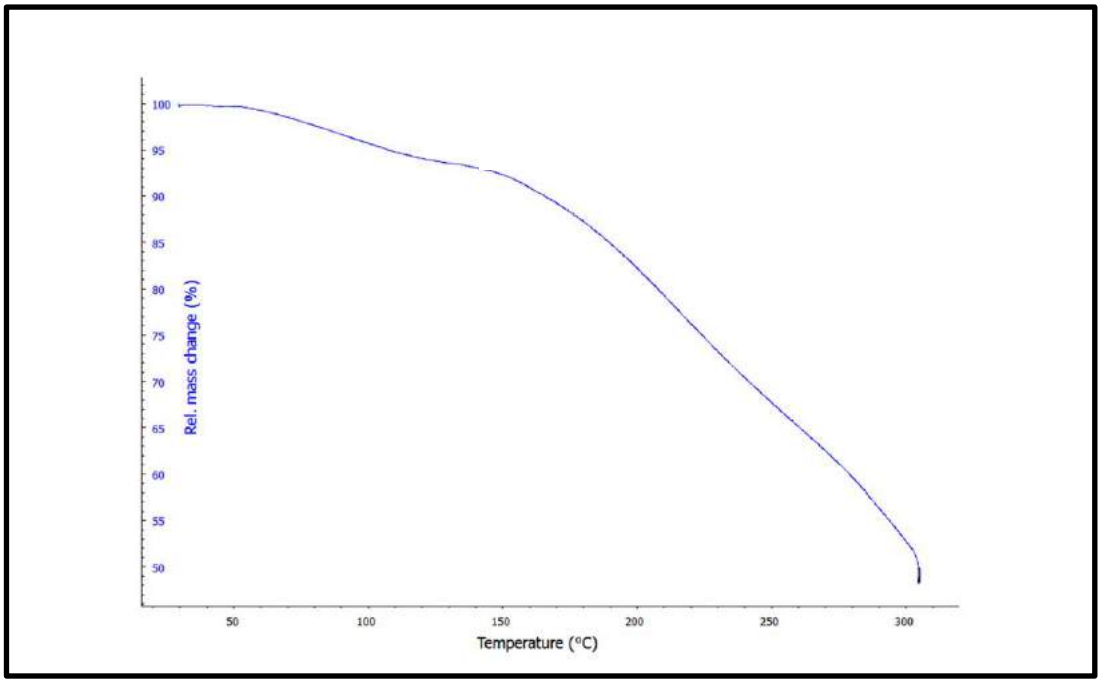
درجة حرارة التفكك عند فقدان البوليمر 50% من وزنة

Char% at 200°C : Residual weight percentage at 200°C in Argon by TGA.

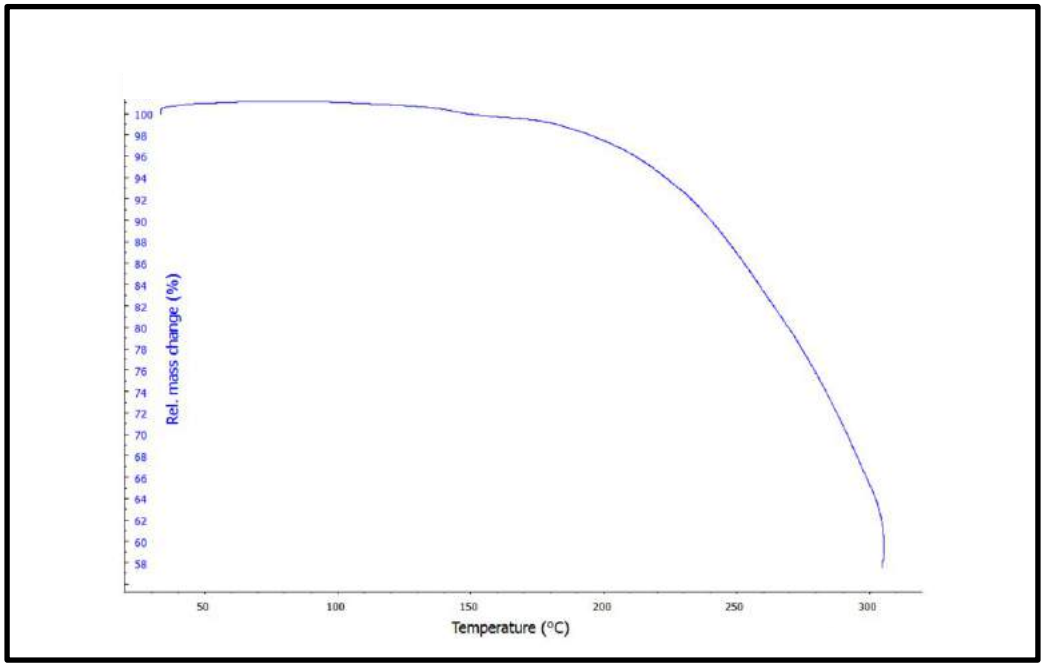
النسبة المئوية لتفحم العينة عند درجة



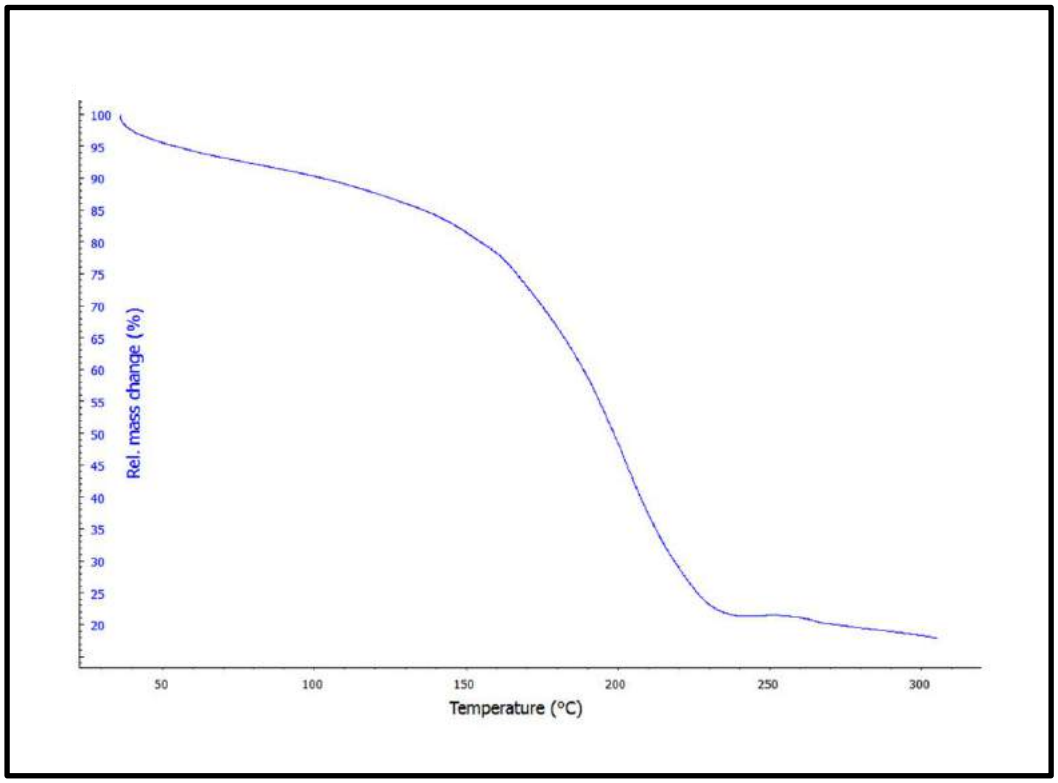
شكل (3-11) منحني (TGA) للبوليمر (AR1)



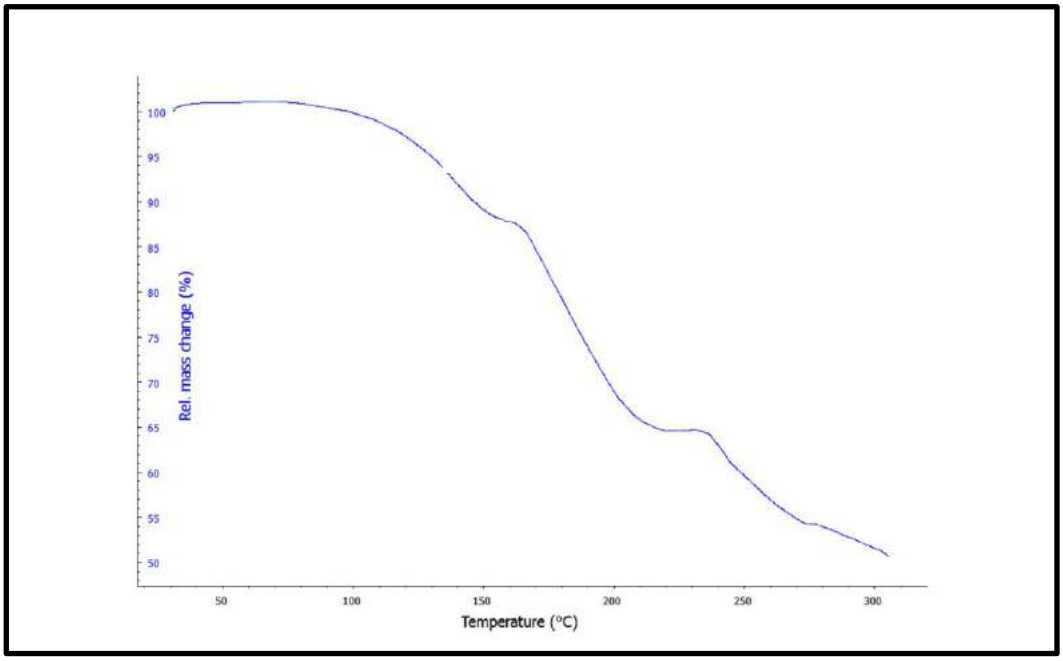
الشكل (3–12) منحني (TGA) للبوليمر (AR2)



الشكل (3–13) منحني (TGA) للبوليمر (AR3)



الشكل (3–14) منحني (TGA) للبوليمر (AR4)



الشكل (3–15) منحني (TGA) للبوليمر (AR5)

3-4- دراسة وتقييم التحليل الحراري التفاضلي لراتنجات الالكيد المحضرة

يعبر هذا النوع من التحليل عن كمية الطاقة الممتصة من العينة في اثناء تسخينها وتبريدها او عند درجة حرارة ثابتة ويتحقق ذلك عن طريق وضع العينة داخل جهاز القياس تحت درجة حرارة ثابتة ووقت ثابت ليتم بعدها تحديد درجة التحول الزجاجي (Tg) ، ودرجة الانصهار (Tm) ودرجة التبلور (Tc) .[113] ويبين منحني (3-16) لعينة حضرت من تفاعل زيت عباد الشمس مع بولي اثلين كلايكول واظهرت النتائج قيمة التحول الزجاجي (Tg) للمزيج (36,41 م°) مشيرة الى حصول تدفق درجة الحرارة وبعدها يزداد معدل امتصاص العينة الى ان تصل الى درجة الانصهار (Tm) عند (300 م°) اذ تذوب تماما ثم يقل معدل امتصاص العينة للحرارة وعن طريق المنحني عينت درجة التبلور (Tc) للمزيج وكانت (167,4 م°) . كما يبين منحني (3-17) لعينة حضرت من تفاعل حامض اللينوليك مع ثلاثي ايثانول امين واظهرت النتائج قيمة التحول الزجاجي (Tg) للمزيج (36,3) مشيرة الى حصول زيادة في تدفق درجة الحرارة وبعدها يزداد معدل امتصاص العينة الى ان تصل الى درجة الانصهار (Tm) عند (263 م°) حيث تنصهر تماما ثم يقل معدل امتصاص العينة للحرارة وعن طريق المنحني عينت درجة التبلور (Tc) للمزيج وكانت (77,1 م°) .

كما يبين المنحني (3-18) لعينة حضرت من تفاعل زيت اللوز المر مع بروبلين كلايكول واظهرت النتائج قيمة التحول الزجاجي (Tg) للمزيج (35 م°) مشيرة الى حصول زيادة في تدفق درجة الحرارة وبعدها يزداد معدل امتصاص العينة للحرارة الى ان تصل الى درجة الانصهار (Tm) عند (295 م°) .

كما يبين المنحني (3-19) لعينة حضرت من تفاعل زيت جوز الهند مع ايثان دايول (اثلين كلايكول) واظهرت النتائج قيمة التحول الزجاجي (Tg) للمزيج (36,4 م°) مشيرة الى

حصول زيادة في تدفق درجة الحرارة وبعدها يزداد معدل امتصاص العينة للحرارة الى ان تصل درجة الانصهار (Tm) عند (250 م°) اذا تذوب تماما ثم يقل معدل امتصاص العينة للحرارة وعن طريق المنحني عينت درجة التبلور (Tc) للمزيج وكانت (85,1 م°) .

كما يبين المنحني (3–20) لعينة حضرت من تفاعل زيت الكتان مع ريزول راتنج بولي ميثانول (فلكارزن) واظهرت النتائج قيمة التحول الزجاجي (Tg) للمزيج (50 م°) مشيرة الى حصول زيادة في تدفق درجة الحرارة وبعدها يزداد معدل امتصاص العينة للحرارة الى ان تصل درجة الانصهار (Tm) عند (268 م°) اذا تذوب تماما ثم يقل معدل امتصاص العينة للحرارة وعن طريق طريق المنحني عينت درجة التبلور (Tc) للمزيج وكانت (119,3 م°) .

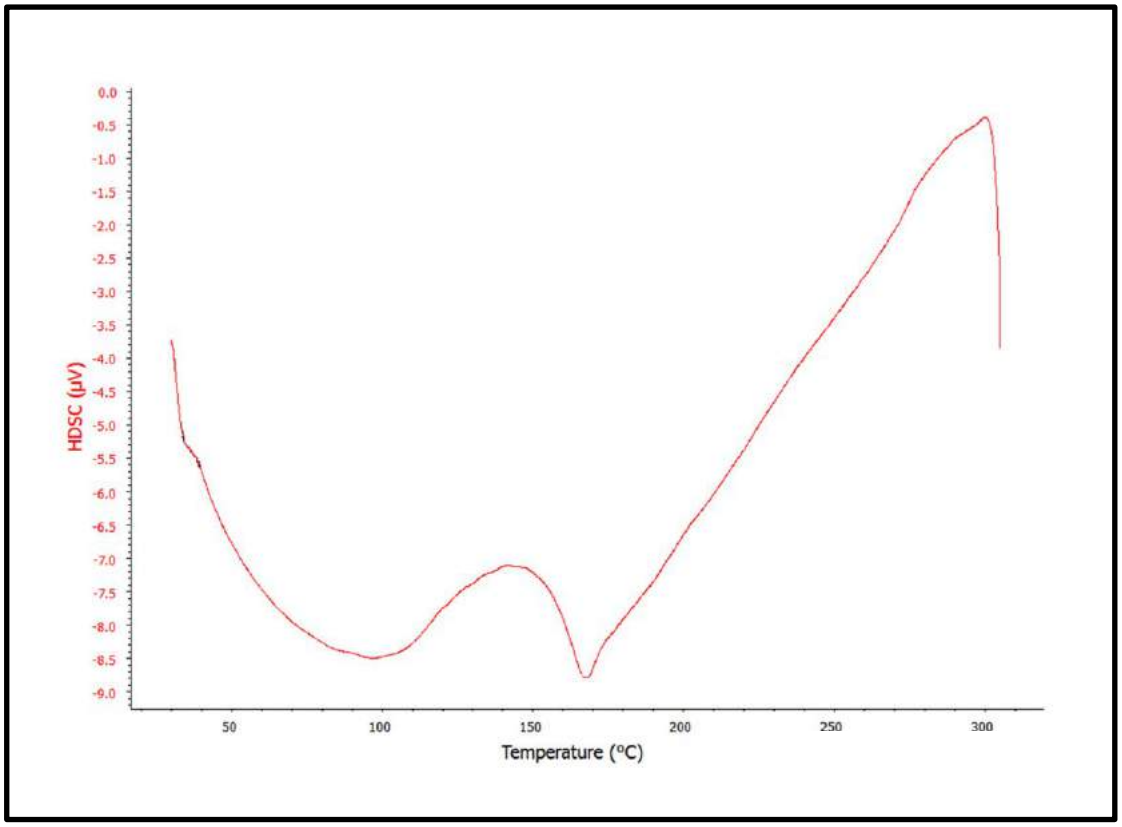
جدول (3–11) يبين درجة التحول الزجاجي ، درجة الانصهار ودرجة التبلور في التحليل الحراري التفاضلي .

Samples	Tg (°c)	Tm (°c)	Tc (°c)
AR_1	36.41	263	167.4
AR_2	36.3	295	77.1
AR_3	35	295	1.5.1
AR_4	36.4	250	85.1
AR_5	50	268	119.3

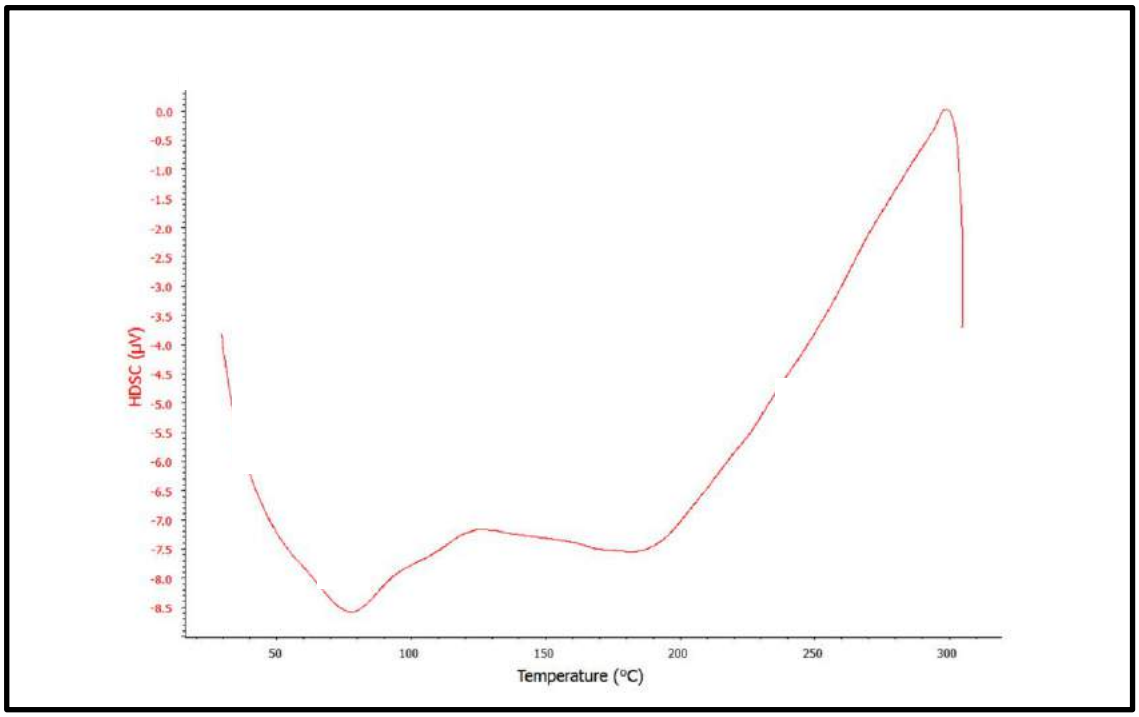
Tg : Degree glass transition

Tm : Melting Ponit

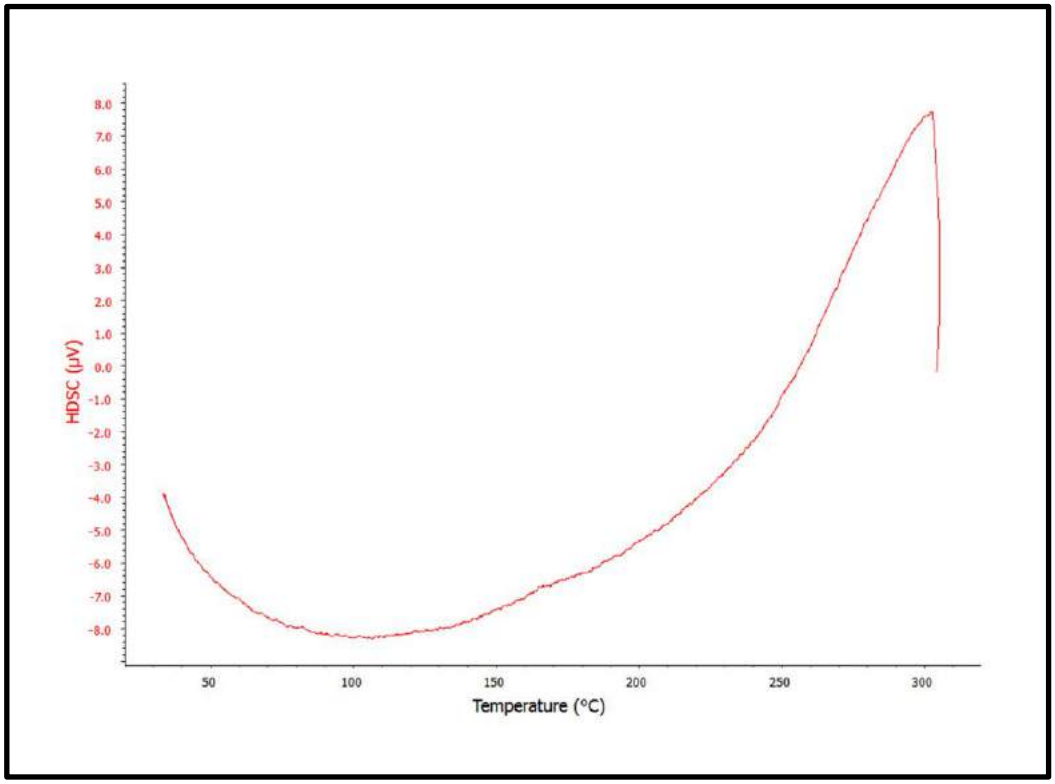
Tc : Degree of crystallization



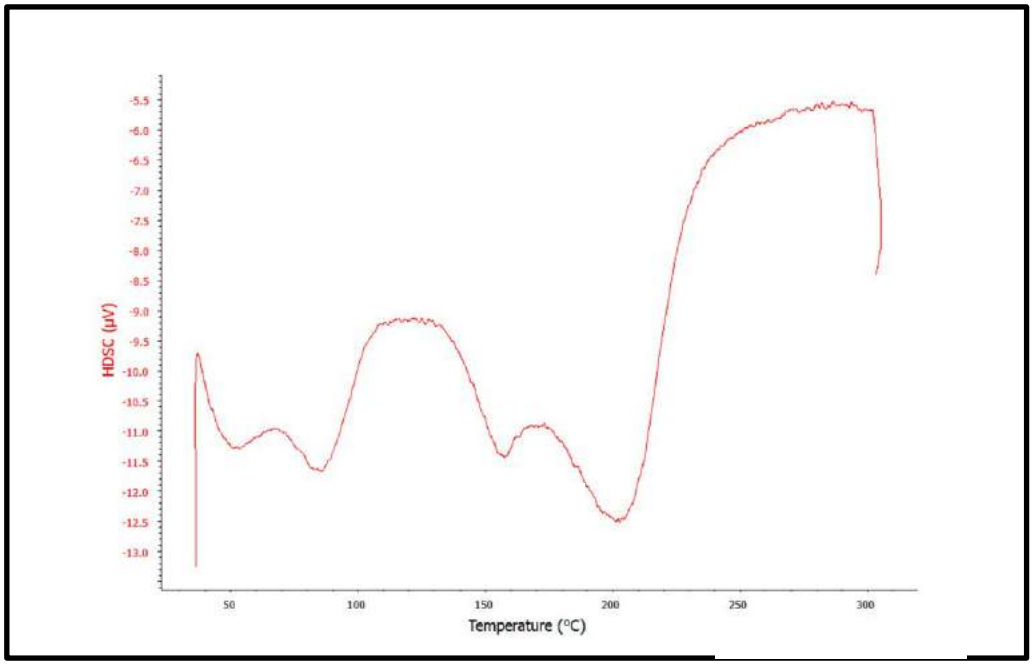
الشكل (3-16) منحني (DSC) للبوليمر (AR1)



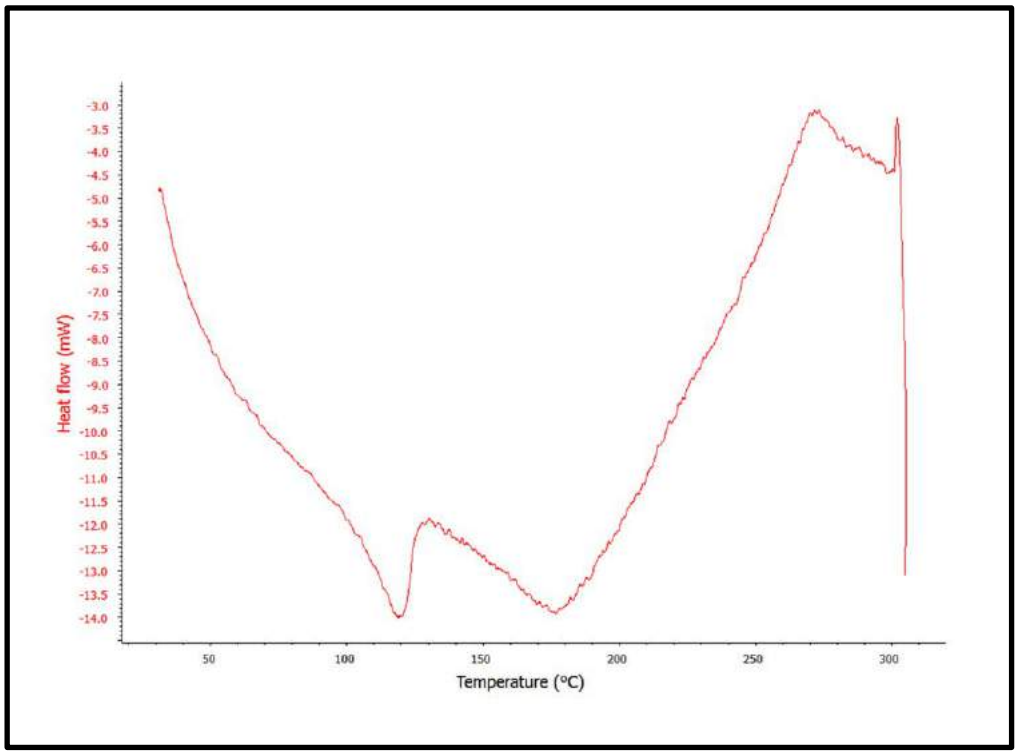
الشكل (3-17) يوضح (DSC) للبوليمر (AR2)



الشكل (3–18) يوضح (DSC) للبوليمر (AR3)



الشكل (3–19) يوضح (DSC) للبوليمر (AR4)



الشكل (3-20) يوضح (DSC) للبوليمر (AR5)

الاستنتاجات

من خلال تحضير الأنواع الجديدة من راتنجات الالكيد فقد تم التوصل الى الاستنتاجات الاتية:

1) استخدام راتنجات الالكيد المحضرة في صناعات عديدة منها صناعة الاصباغ والطلاءات المرنة كطلاء السطوح بسبب امتلاكها لخصائص مميزة منها مقاومة الاحتكاك ، الرطوبة، قابلية التصاق عالية ، جفاف عالي من دون إضافة مادة مجففة بالاضافة الى المرونة العالية وتبين ذلك من خلال دراسة خواصها الفيزياوية كتعيين زمن الجفاف والتطايرية وتعيين رقم التصوبن وايضا معرفة مدى لزوجة وكثافة هذه الراتنجات وغيرها من الخواص الفيزيائية التي تعتمد جميعها على طول سلسلة الحامض الدهني او نوع الزيت النباتي المستعمل في تصنيع هذه الراتنجات .

2) بسبب انخفاض التكلفة وسهولة التصنيع امكن استعمال راتنجات الالكيد كطبقة عازلة للاسلاك ، تزين الاثاث وحماية المعادن وصناعة احبار الطباعة وغيرها .

3) أظهرت منحنيات التحليل الحراري الوزني (TGA) والقيم النظرية المحسوبة من هذه المنحنيات زيادة عالية في الثبات الحراري للبولي استرات غير المشبعة (راتنجات الالكيد) المحضرة وذلك بسبب اختلاف أنواع الزيوت النباتية المستخدمة في صناعة راتنج الالكيد .

4) بسبب التنوع الهيكلي في تراكيب راتنجات الالكيد الجديدة المحضرة وبوجود حلقات اروماتية في تراكيب البوليمر جعلها ذات استقرارية حرارية عالية .

5) أظهرت راتنجات الالكيد الجديدة المحضرة قابلية ذوبان عالية في المذيبات المختلفة وذلك لأحتواء تراكيبها الكيميائية على مجاميع (مثلين ، هيدروكسيد ، وروابط ايثرية مرنة –C–O–)

العمل المستقبلي :

استنادا الى الاستنتاجات التي تم الحصول عليها نوصي بالدراسات اللاحقة التالية:–

1) يمكن الاستفادة من هذه الراتنجات في صناعات عديدة منها صناعة الاصباغ الداخلة في طلاء السطوح مثل الاصباغ اللامعة واصباغ الزيتية والمائية وغيرها .

2) انتاج وتطوير عدد من البولي استرات غير المشبعة (راتنجات الالكيد) جديدة والتي تحتوي في تركيبها الكيميائي على أنواع زيوت نباتية جديدة تختلف عن الزيوت المستخدمة مثل زيت الخروع ، زيت الذرة ، زيت الصبار وزيت جنين القمح والتي تعطي استقرارية حرارية عالية .

3) أستخدام حوامض ثنائية الكاربوكسيل جديدة غير الفثالك انهيدريد مثل ايزو فثالك او حامض الماليك انهيدريد لتحضير راتنجات الالكيد جديدة تختلف في تركيبها عن راتنجات الالكيد المحضرة واجراء موازنة بين خواصها الحرارية والفيزيائية .

4) دراسة قابلية الذوبان لراتنجات الالكيد وذلك باستعمال العديد من المذيبات العضوية المختلفة والتي لم يتم أستعمالها في هذه الدراسة للتحقق من قابلية ذوبانها بشكل اوسع .

5) استعمال المزيد من التقنيات المختلفة لدراسة وتقييم الثبات الحراري مثل تقنية التحليل الحراري المعتمدة على نواتج التحلل الحراري (TVA) ، التحليل الحراري التفاضلي (DTA) وتقنية التحليل الحرراي الميكانيكي (TMA) .

المصادر

References

References

1- M.N.S. kumar, z.y. Maimunah, S.R.S. Abdullah, synthesis of alkyd resin from Non-Edible Jatropha seed oil ,J. *polym. Environ*, vol.18,Pg:12 **(2010)** .

2- M.A. Mazandarani , *point and resin Technolgy*, vol.12, 3nd ed , pishro publication, Iran**,** Pg:33-34**(1992)** .

3- Berzelius, J. , *Rappt*. Ann. Inst . Geol. Hongric, Pg:26**,(1847)** .

4- Van Bemmelen , J. , *prakt. Chem*. 69, 84-93,Pg:62,**(1856)** .

5- Callahan , M.J. , U.S. *patents* 1,108- 329 , and 1,091, 732,Pg:72, **(1914)** .

6- Friedbury , L.H. , U.S. *patents* 1,119-592,Pg:43, **(1914)** .

7- Arssem , W.C. , U.S. *patents* 1,098-776 and 1.098,777,Pg:87 **(1914)** .

8- Howell , K.B. , U.S. *patents* 1,098-798,Pg:92-93, **(1914)** .

9- Dawson , E.S. , U.S. *patents* 1,141-944,944,Pg: 78, **(1915)** .

10- Kienle , R.H. , U.S. *patents* 1,893-873,Pg:65-67 **(1915)** .

11- M.A. Mazandarani , point and resin Technolgy, vol.12, 3nd ed , *pishro publication*, Iran Pg:203-205**,(1992)** .

12- Sanunder , K.J., *An Introduction to the organic chemistry or Adhesives fibers* , paints , plastic and Rubber 2nd Edition , chapman and Hall London, pg: 101-103 **(1988) .**

13- Sanunder , K.J., *organic polymer chemistry* , "An Introduction to the organic chemistry or Adhesives fibers , paints , plastic and Rubber" 2nd Edition , chapman and Hall London, pg: 101-103,**(1973)**.

14- M.N.S. kumar, z.y. Maimunah, S.R.S. Abdullah, synthesis of alkyd resin from Non-Edible Jatropha seed oil ,J. *polym. Environ*, vol.18, Pg:375,**(2010)** .

15- Zeno W. wichs , JR, Frank N. Jones , and S.peter pappas , organic coating science and Technology , 2nd ed , *wiley – Inter science publication* , Canada ,Pg:65 **(1999)** .

16- Gunstone , F.D. , fatty acid and lipid chemistry , *chapman and Hall* London , pg.61-81 , **(1996)** .

17- Wicks, Z. W., Jones, F. N., Pappas, S. P. '*Organic Coatings: Science and Technology* ', 2nd Edition, John Wiley & Sons Inc., NY, Pg:59-60,**(1999)** .

18- Morgans, W. M., '*Outlines of Paint Technology* ', 3rd Edition, Edward Arnold, London,Pg:41, **(1990)** .

19- Prof. Dr. Katharina M. Fromm‹Prof. Dr. Titus A. Jenny‹Prof. Dr. ndreas Kilbinger‹Prof. Dr. Yves Rubin"New polycondensed aromatic compounds for applications in the hydrogen cycle"*Thèse.Département de Chimie Université* de Fribourg (Suisse).pg:(76),**(2011)**.

20- Y.Jiang, A.J.Woortman, G.O.R. Alberda van Ekenstein and K.Loos," Enzyme-catalyzed synthesis of aliphatic-aromatic oligoamides",*Biomacromolecules* .14,Pg: 1600–1606,**(2013)** .

21- Rogers, M. and Long, T." Synthetic Methods in Step-Growth Polymers",*John Wiley & Sons, Inc., Publication*, New Jersey:4-12, Pg:689-690,(**2003**).

22- Sayyed, M. "Studies in Synthesis and Characterizationof Polycondensation Polymers",Thesis. D.,*SolapurUniversity,Kegaon*Pg: 102,(**2010**).

23- Tang, T.; Moyori, T.; Takasu, A. Isomerizationfreepolycondensations of cyclic anhydrides with diols and preparation of polyester gels containing cis or trans carbon double bonds via photo-cross-linking and isomerization in the gels. *Macromolecules*, *46*, 5464–5472 pg: 49**(2013).**

24- Yang, Y.S.; Pascault, J.P. Modeling of unsaturated polyester prepolymer structures. II. Hydroxyl and carboxyl functionalities. *J. Appl. Polym. Sci.* 147–156, Pg: 50-51, **(1996).**

25- Chanda, M. and Roy, S. "Industrial Polymers, pecialty Polymers, and Their Applications", *CRC Press, ocaRaton*,New York, the United States of America : (1-73),Pg:88, (**2009**).

26- V. Kosar and Z. Gomzi " Thermal Effects of Cure Reaction for an Unsaturated Polyester in Cylindrical Moulds ", *Chem. Biochem. Eng. Q.15 (3)* ,Pg:101–108,**(2001)**.

27- E.A. Osman, A. Vakhguelt,I. Sbarski and S.A.Mutasher "Curing behavior and tensile properties of unsaturated polyester containing various styrene concentrations ", *Malaysian Polymer Journal* . 7(2), pg: 46-55,**(2012)**.

28- S.Waigaonkar , BJC Babu and A.Rajput,"Curing studies of unsaturated polyester resin used in FRP products",*Indian Journal of Engineering and Materials Sciences* .18, Pg: 31-3,**(2011)**.

29- Baron, M.; Hellwich, K.-H.; Hess, M.; Horie, K.; Jenkins, A. D.; Jones, R. G.; Kahovec, J.; Kratochvil, P.; Metanomski, W. V.; Mormann, W.; Stepto, R. F. T.; Vohlídal, J.; Wilks, E. S. *Pure Appl.* Chem*81,* Pg:1131-1186,**(2009)**.

30- G.O.Oladipol , I.C.Eromoselel and O.M.Folarin," Formation and Characterization of Paint Based on Alkyd Resin Derivative of Ximenia americana (Wild Olive) Seed Oil" , *Environment and Natural Resources Research*. 3(3), Pg: 52-62, **(2013)** .

31- Lambourne, R.; Strivens, T. A. Paint and Surface Coatings - Theory and Practice; *Woodhead Publishing Ltd*.: Cambridge, UK, Pg:1-90, **(1999)** .

32- Jones, F. N. Alkyd Resins*, in Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, Pg:59,**(2003)** .

33- Martens, C. R. Alkyd Resins*; Reinhold Publishing Corporation*: Ne York ,Pg:62, **(1961)** .

34- Deligny, P.; Tuck, N. Alkyds and Polyesters, in Resins for surface coatings; *John Wiley & Sons Ltd.: Edinburgh*,Vol. 2,Pg:146,**(2000).**

35- Belgacem, M. N.; Gandini, A. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources; *Elsevier*, Oxford, UK, pg. 39-66(**2008**) .

36- Khot, S. N.; Lascala, J. J.; Can, E.; Morye, S. S.; Williams, G. I.; Palmese, G. R.; Kusefoglu, S. H.; Wool, R. P. *J. Appl. Polym. Sci,82,*Pg*:* 703-723,**(2001).**
37- W.H. Carothers, *Trans. Faraday Soc*. 3R,43,Pg: 412,**(1936)** .

38- R.H. Kienle and C.S. Ferguson, *India. England*. Chem. 21, 349 pg: 50-51, **(1930)** .

39- Kienle RH, Ferguson CS. Alkyd resins ifl□-forming materials. *India England Chem*1929;212:349 pg:52, **(1930)** .

40- Balakrishna, N., Rahul, T. Inverse Gaussian Distribution for Modeling Conditional Durations in Finance. *Communications in Statistics - Simulation and Computation*, 43:3, Pg:476-486, **(2014)**

41- Stevens, M. P. *Polymer Chemistry. An introduction.* s.l. : Oxford University Press, ISBN: 978-0-19-512444-6.Pg:86,**(1999).**

42- Guner, F. S.; Yagci, Y.; *Erciyes, A. T. Prog. Polym*. Sci.**(2006)**, 31, 633. Pg: 27-28,**(2006)**.
43- Wang, R.; Ma, J.; Zhou, X.; Wang, Z.; Kang, H.; Zhang, L.; Hua, K.C.; Kulig, J. Design and preparation of a novel cross-linkable, *high* molecular weight, and bio-based elastomer by polymerization *Macromolecules*, *45*, 6830–6839 pg:98, **(2012)** .

44- K. B. Anderson and J. V. Muntean, The Nature and Fate of Natural Resins in the Geosphere. Part X. Structural Characteristics of the Macromolecular Constituents of Modern Dammar Resin and Class II Ambers, *Geochem*. Trans.,Pg:1305, **(2000)**.

45- Nylen, P., Sunderland, E., 'Modern Surface Coatings ', *John Wiley Sons Inc*.,NY , Pg: 32,**(1965)** .

46- Lambourne, R.; Strivens, T. A. Paint and Surface Coatings - Theory and Practice; *Woodhead Publishing Ltd.: Cambridge*, UK, pg. 1-90**, (1999**) .

47- Kumar MNS, Maimunah ZY, *Abdullah SRS*, Synthesis of alkyd resin from non-edible Jatropha seed oil. J Polym Environ 544-18:539 Pg:23 **(2010).**

48- Wicks, Z. W.; Jones, F. N.; Pappas, S. P.; Wicks, D. A. Organic John Wiley & Sons: Hoboken Coatings : Science and Technology;, *New Jersey*، USA,Pg: 75-76(**2007**).

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

50- Jeffs, M., "Polyurethane: A Polymer Addressing the Environmental Issues of 21st Century" ICI Polyurethanes, *February*,Pg:67 **(1996)**.

51- R.M. Hill, "Superspreading and the dynamics of surfactant enhanced spreading.- Silicones in coatings" *PRA Paint Res. Assoc*., Conference Papers, March Pg: 1-11,**(2000)**.

52- Knop A. and Pilato, L. A., Phenolic Resins—Chemistry, Applications and Performance; *Springer-Verlag:Berlin*, Germany, Pg:68 – 74, **(1985) .**

53- Bat, E., Synthesis and Characterization of Hyperbranched and Air Drying Fatty Acid Based Resins in Chemical Engineering, *METU*, Ankara Pg: 207,**(2005)**

54- Kumar MNS, Maimunah ZY, Abdullah SRS Synthesis of alkyd resin from vegtable oils. *J Polym Environ* pg:33**(2010)**

55- Payne , H.F. , organic coating Technology , vol. 1, *John wilely and sons* , Inc., New York , Pg : 269-325 **(1954)** .

56- Güner, S. F., Yağcı, Y., and Tuncer Erciyes, A., Polymers from triglyceride oils, *Progress in Polymer Science*. 31 (7): pg. 633-670(**2006)**

57- Sailer, R.A., Wegner, J. R., Hurtt, G. J., Janson, J. E., and Soucek, M. D., Linseed and sunflower oil alkyd ceramers. *Progress in Organic Coatings,* 33 (2): pg. 117-125**(1998)** .

58- Tracton, A.A., Coatings Materials and Surface Coatings ed. *A.A. Tracton: CRC Press*. 528, Pg: 13-17,**(2006)**

59- M. N. S. Kumar , Z. Y. Maimunah, S. R. S. Abdullah ,Synthesis of Alkyd resin from Non-Edible Jatropha Seed Oil, *J. Polym. Environ*., pg.18, **(2010).**

60- L. M. Santos, E. Coser, J., E.L .Dullius, S. Einloft ,Utilization of vegtable oils in the alkyd resin synthesis ‹*Faculdade de Quimica - Laboratório de Organometálicose Resinas*,pg:21 **(2005).**

61- Dutta, N.; Karak, N.; Dolui, S. K .*Prog. Org., Coat*., 146-152 ,vol.49, Pg: 55**,(2004) .**

62- Atimuttigul, V., S. Damrongsakkul, and W. Tanthapanichakoon , Effects of oil type on the properties of short oil alkyd coating materials. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23 (4): Pg:677-672**,(2006)**.

63- Sabin, P., B. Benjelloun-Mlayah, and M. Delmas, Offset printing inks based on rapeseed and sunflower oil. Part I: Synthesis and characterization of rapeseed oil-and sunflower oil-modified alkyd resins. *Journal of the American Oil Chemists' Society* . 74 (5): pg 481-489,**(1997)**.

64- Fringuelli F., piermatti O., Pizzo F., Vaccaro L. Recent Advances in Lewis-Acid Catalyzed Diels-Alder Reaction in Aqueous Media, *Eur. J. Org. Chem*. Pg:439-455, **(2001)** .

65- L. M. Santos, E. Coser, J., E. L .Dullius, S. Einloft ,Utilization of vegtable oils in the alkyd resin synthesis ‹*Faculdade de Quimica - Laboratório de Organometálicose Resinas*,pg:63 **(2005).**

66- Güner, S. F., Yağcı, Y., and Tuncer Erciyes, A., Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science*, 31 (7): pg. 633-670, ,**(2006)**.

67- A. Spyros " Characterization of Unsaturated Polyester and Alkyd Resins Using One- and Two-Dimensional" , *Journal of Applied Polymer Science* .88, Pg: 881–1888**,(2003**) .

68- S.Singh" Preparation and alkyde resin from deodourizer distillate", *Journal of Scientific & Industrial Rese.* 68,Pg:807-811.
69- Epoxy Resins product overview. Dow epoxy,**(2009)** .

70- Wicks, Z. W., Jones, F. N., Pappas, S. P. 'Organic Coatings : Science and Technology ', *2nd Edition, John Wiley & Sons Inc.*, NY

Pg:89,**(1999)**

71- SCOTT A, *Europ coatings* J. (3) 146 Pg:77,**(1991)**.

72- G. Östberg, M. Huldén, B. Bergenståhl, K. Holmberg. *Alkyd* emulsions. s.l. : *Progress in Organic Coatings*, pg. 281-297. Vol. 24**, (1994)** .

73- New paint systems for the protection of construction steelwork Report 174, *CIRIA*, Pg: 22,**(1997**) .

74- L. Retief "Analysis of Vegetable Oils, Seeds and Beans TGA and NMR Spectroscopy*", Thesis. Ph.D., University of Stellenbosch. : 90.*Pg: 28,**(2011)**.

75- E. Iervolino "Fully Integrated MEMS TGA Device for Inspection of Nano-masses", *Thesis. Ph.D., Technische Universiteit Delft : 1.*Pg: 5-7, **(2012)**

76- S. Hemminger "Chapter 1: Definitions, Nomenclature, Terms And Literature, in : Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry", *E. Michael, Ed. Elsevier Science B.V.* **1** : 1–73 Pg: 589-590,**(1998)**

77- A. Shattnan "Preparation and Curing of New Types of Epoxy Resins and the Study of Their Thermal Properties", *College of Education, University Of Al-Qadisyia*. : 26 Pg: 19, **(2013)**.

78- G. Karayannidis, and D. Archilias "Chemical Recycling of Poly (ethylene terephthalate)", *Macromol. Mater. Eng*.292(2),Pg: 128-146**(2007)**

79- F .M. Lu and J .E .Spruiell "Influence of processing conditions on struc ture development and mechanical properties of poly(butyleneterephthalate) filament", *J Appl Polym Sd* 31,Pg:1595-1607. **(1986)**.

80- A. Pegorettia, , S. Pandinia and T. Ricco " Post-yield compressed semicrystalline poly(butylene terephthalate): energy storage and release", *Polymer*. 45,Pg:3497–3504**,(2004).**

81- Bernhard wunderlich . Thermal Analysis, *text for an audio course*. ATHAS, Advanced Thermal Analysis, Alaboratory for Research and Instruction Pg:1108-1109, **(1981)** .

82- G.W.H. Hohne, W.F. Hemminger, and H.-J Flammersheim . Differential scanning calorimeteriy *springer-verlage*, HeideIberg, second edition ,Pg: 203, **(2003)** .

83- Ogunniyi D.S. & Odetoye T.E, Preparation and evaluation of seed oil –modified alkyd resins, *Biores Technol,* 99. Pg: 1300-1304,**(2008).**

84- H.Panda. Alkyd Resins Technology Handbook. s.l. : *Asia Pacific Bussiness Press*,Pg: 347,**(2010)** .

85- Ceirwyn S. J., Analytical Chemistry of Foods, Blackie Academic and Professional, *Chapman and Hall*, London,Pg:568, **(1995)** .

86- Egan. H and R.Kirk, R.Sawyer, Pearson's Chemical Analysis of Food Eighth edition, *Churchill Living Stone* , New York Pg:71-75 **(1981)**.

87- Ktyszejko-Stefanowicz, Cwiczenia Z Biochemii, P.W.N,Warszawa, *Poland*,Pg:184, **(1972)** .

88- A.O.A.C. 17th edn, Official method 920. 159- Iodine absorption number of oils and fats / I.S.I. *Handbook of Food Analysis* (Part XIII) – 1984, page 76, **(2000)**

89- *Hanus Method*, AOAC 920.158 (ISO 3961: Animal and vegetable fats and oils Determination of iodine value),pg: 265, **(2007**) .

90- A.O.A.C. 17th edn, Official method 920. 160- Saponification number of oils and fats / IUPAC 2. 202 /I.S.I. *Handbook of Food Analysis* (Part XIII) – 1984, page 78,**(2000)** .

91- A.O.A.C. 17th edn, , Official method 920. 160- Saponification number of oils and fats / IUPAC 2. 202 /I.S.I. *Handbook of Food Analysis* (Part XIII) – 1984, page 78,**(2000)** .

92-Density definition in Oil Gas Glossary". *Oilgasglossary.com*. Retrieved -09-14 Pg: 18-19, **(2010)**.

93- *P.* Pei, M. C. Bhardwaj, J. Anderson, D. Minor and T. Thornton, Measuring Green Body Density, *Ceramic Industry*, pg: 25, **(2000)**.

94- R. S. Abiev, I. V. Lavretsov, *Chem. Eng. Sci*., pg:74, 59– 68.

http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2012.02.024, **(2012)**.

95- Koleske, J. V., 'Paint and Coating Testing Manual ', *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia,Pg: 96,**(1995)** .

96- M.I. Ojovan, K.P. Travis and R.J. Hand "Thermodynamic parameters of bonds in glassy materials from viscosity-temperature relationships". *J. Phys.: Condensed matter* 19 (41): 415107. doi:10.1088/0953-8984/19/41/415107. Pg: 237,**(2000).**

97- P.M.Patel, K.C.Patel and S.K.Patel, " Studies on synthesis, Infrared Spectra and ",*Malaysian Polymer Journal*. 5(1),Pg: 55-67,**(2010).**

98- rahimi, a. and farhangzadeh, s. "kinetics study of bisphenol a synthesis by condensation reaction", *iranian polymer journal*. 10 (1) : 29–32 Pg: 38-39,(**2001**).

99- I.SI. *Handbook of Food Analysis* (Part XIII)-1984 Page 67/ IUPAC 2.201/ I.S: 548 (Part 1) – 1964, Methods of Sampling and Test for Oils and Fats / ISO 660:1996 Determination of acid value and acidityPP:428-430, **(1979)**.

100- A.O.A.C. 17th edn, Official method 920. 159- Iodine absorption number of oils and fats / I.S.I. *Handbook of Food Analysis* (Part XIII) – 1984, page 76 **(2000)**.

101- Multon J. L., Analysis of Food Constituents, *Wiley-VCH*, New,York Pg: 16, **(1997) .**

102- N. A. Porter, B. A. Weber, H. Weenen, and J. A. Khan. Autoxidation of polyunsaturated lipids. factors controlling the stereochemistry of product hydroperoxides. *Journal of the American Chemical Society*, 102(17):5597, Pg: 148,**(1980).**

103- W. J. Muizebelt, J. J. Donkerbroek, M. W. F. Nielen, J. B. Hussem, M. E. F.Biemond, R. P. Klaasen, and K. H. Zabel. Oxidative crosslinking

of alkyd resins studied with mass spectrometry and nmr using model compounds. *Journal of Coatings Technology*, 70(876):83–93,Pg:78**, (1998)**.

104- W. J. Muizebelt and M. W. F. Nielen. Oxidative crosslinking of unsaturated fatty acids studied with mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry,* 31(5):545–554,Pg:38**(1996)** .

105- W. O. Lundberg, F. Scofield, F. M. Greenawald, and E. B. Fitzgerald. Panel discussion on mechanism of drier action. *Industrial and Engineering Chemistry*, 46(3): 570–572,Pg:48 **(1954)**.

106- Oldring, P. K. T., Hayward G., 'A Manual for Resins for Surface Coatings', Vol. 1, *SITA Technology*, UK**,** Pg: 49**,(1993)** .

107-Glenn Elert. "The Physics Hypertextbook-Viscosity" (http://physics.info/viscosity/). *Physics.info.* . *Retrieved* -09-14 Pg:24 **(2010).**

108- Y. tsuda, Y.tsuda , T.tsuda " soluble polyimides bearing long-chain alkyl groups on their side chain via polymer reaction" *hindawi publishing corporation international journal of polymer science, article in 972541*, 10 pages 182, **(2012)**.

109- andrey tarasov." thermal analysis: methods, *principles*, applicason." lecture on thermal analysis 26.16.Pg: 76**,(2012).**

110- K. B. Cantre, J. H. Martin and K. S. Ro " Application of Thermogravimetric Analysis for the Proximate Analysis of Livestock Wastes", *Journal of ASTM International*. 7 (3)Pg:2-13**(2009)** .

111- p. budrugeac and E. segal" the application of the thermogravimetric analysis (tga) and of the differential thermal analysis (dta) for rapid thermal endurance testing of electrical insulating materials"analele universităńii din bucuresti – chimie, anul xiv (serie nouă), vol. i-ii, pg. 241-246.**(2005)**

112- D.a.babb, boone , smith and p.w.rudolf ."*journal of applied polymer science"* , Pg: 36 , **(2005-2012).**

113- E. Moukhina, J. Therm Anal. Calorim.Pg: 109, 1203-1214

*http://www.netzsch.com***.(2012)**.

ABSTRACT

The study includes preparation of new types of alkyd resins that produced by the reaction of alcoholic compounds, which contain several Hydroxylic groups with di-basic acids such as Phthalic anhydride, and the presence of different types of vegetable oils that contain mono fatty acids. Through using a lead oxide as a catalyst, Alkyd resins possess distinctive characteristics such as ease of manufacturing, high solubility in the solvent and its low cost. Alkyd resins are used in the manufacturing of paints and printing inks and coating surfaces. Alkyd resin is prepared by alcoholysis through two-stage: **Alcoholysis stage**,**Esterification Stage** The study investigates physical properties that included in identifying an acid value, the number of iodine, volatility and drying time . Alkyd resins showed mixed results of the physical properties mentioned above. Resins (AR1, AR4, AR5) prepared from sunflower oil (C_{57}) and coconut oil (C_{41}) and linseed oil (C_{57}) respectively. The highest values of the resin (AR2, AR3) prepared from linoleic acid (C_{18}) and oil of bitter almonds (C_{14}) respectively. The results are due to the fatty acid component that the series of Alkyd resin are more long-chain of acid value, iodine number, volatility and its high drying time. Also it is applied to other physical tests such as the soaping number , density and viscosity as shown in Alkyd resins different results where (AR2, AR3) the highest values of the resins (AR1, AR4, AR5). The results of previous tests are due to the shorter of fatty acid component that the series of Alkyd resin is one of them. The more value of short-chain (saponification number ,the density and viscosity) that it has the lowest relative number of carboxyl functional groups (active) as compared to short-chain fatty acids. Moreover, the study examines chemical resistance and solubility of alkyd resins, which showed good resistance and solubility, especially in polar solvents (aprotic polar solvents) such as (Acetone, DMSO, DMF, THF) and non-polar solvents (Benzene). It has been studied the thermal stability of alkyd resins through thermal gravimetric analysis technique (TGA) in the atmosphere of the gas Alarcon and the rate of ℃ 10 / min at 300℃of heating. The temperature used in which polymers lose half talents are 300 < which shows good thermal stability. The char ratios of alkyd resins when 200 ℃ was high. As it was char ratios of resins (AR1, AR2, AR3, AR4, AR5) is (74,81, 98,50, 69)% was resin (AR3)

higher value char to contain this resin mounted on aromatic rings . The remaining percentage of alkyd resins when 300 ℃ are (AR1, AR2, AR3, AR4, AR5) is (51,52, 65, 20,52%) also resin(AR3) showed the highest percentage compared to other resin. Also the paper included the use of technique of Differential thermal analysis (DSC) were the values of the degree of glass transition (Tg) of the resins ranging from (35-50 ℃) and the values of melting degree (Tm) ranging from (270-300℃) and values of the degree of crystallization (Tc) ranging from (85-167℃ In addition, they identified these polymers by two techniques (FT-IR, ^{1}H-NMR) to know the esters links in the condensation reaction .

Repulic of Iraq
Ministry of Higher Education and Scientific Research
University of Al-Qadisiyah
College of Education

Preparation and Characterization of new types of alkyd resins used in the manufacture of Paints and study the thermal and physical Properties

A Thesis Submitted

to the Council of the College of of Education / University of Al-Qadisiyah

in Partial Fulfillment of the Requirements of the M.Sc. Degree in Chemistry

by

Noor Mohammed Abd All Hassan
B. Chemistry 2013-2014

Supervised by
Prof. Dr.
Mohammed A.Mutar

2016 / A.D **A.H / 1438**

رقم الأيداع في دار الكتب والوثائق الوطنية 947 لسنة 2016/ 2017 م