جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ميسان
كلية العلوم / قسم الكيمياء

تحضير وتشخيص بعض بوليمرات الايثرية الجالكونية

بحث مقدم الى كلية العلوم/ قسم الكيمياء
كجزء من نيل شهادة البكالوريوس في علوم الكيمياء

اعداد الطالبتان

فرقان بلاسم داخل

بتول ناصر شعبان

بأشراف الدكتور

احمد مجيد

١٤٤٥هـ\٢٠٢٤م

بسم الله الرحمن الرحيم

((نرفع ما نشاء درجات وفوق كل ذي علم عليم))

سورة يوسف: الآية(٧٦)

صدق الله العلي العظيم

شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على اشرف الانبياء والمرسلين سيدنا محمد واله الطيبين الطاهرين.فاني اشكر الله تعالى على فضله حيث اتاح لي انجاز هذا العمل بفضله ، فله الحمد اولاً واخراً . ثم اشكر الذين مدو لي يد العون خلال هذه الفتره وفي مقدمتهم الدكتور احمد مجيد المحترم.

الإهداء

الى روحة الطاهرة أبي الثاني، مازال صوتك يا عزيزي يرن في مسامعي وانت تنادي "بُلبُل" ،الاشتياق لك وافتقادك موجع ولا توجد كلمات لوصف الالمانار الله قبرك يا عمي وجعله روضه من رياض الجنة.....

قائمة المحتويات

التسلسل	الموضوع	الصفحة
	المحتويات	٥
	قائمة الأشكال	٧
	قائمــة المخــططات	٨
الفصل الأول : المقدمة		
١-١	مقدمة تاريخية عن البوليمرات	١٣
١-٢	مفاهيم اساسية	١٥
١-٣	العوامل المؤثرة في خصائص البوليمرات	١٩
١-٣-١	الإواصر الكيميائية والقوى الرابطة	١٩
١-٣-٢	الوزن الجزيئي	٢٢
١-٣-٣	تركيب البوليمر وحالته	٢٥
١-٤	البوليمرات والمذيبات	٢٣
١-٥	البوليمرات الايثرية	٢٦
١-٥-١	طرق تحضير البوليمرات الايثرية	٢٧
١-٥-٢	تطبيقات البوليمرات الايثرية	٢٧
١-٦	البوليمرات الايثرية الجالكونية	٢٩
١-٦-١	خصائص البوليمرات الايثرية الجالكونية	٣٠
١-٦-٢	تطبيقات البوليمرات الايثرية الجالكونية	٣٠
الفصل الثاني: الجزء العملي		
١,٢	المواد الكيميائية المستخدمة	٣٣
٢,٢	الاجهزة المستخدمة	٣٤

٣,٢	تحضير المونيمرات	٣٥
١,٣,٢	تحضير المونيمر F1	٣٥
٢,٣,٢	تحضير المونيمر F2	٣٦
٣,٣,٢	تحضير المونيمر F3	٣٧
٤,٢	تحضير البوليمرات	٣٨
١,٤,٢	تحضير بوليمر F1B	٣٨
٢,٤,٢	تحضير بوليمر F2B	٣٩
٣,٤,٢	تحضير بوليمر F3B	٤٠
الفصل الثالث : النتائج والمناقشة		
٣-١	تشخص المونيمرات	٤٥
٣-١-١	تشخص المونمر F1	٤٥
٣-١-٢	تشخص المونمر F2	٤٦
٣-١-٣	تشخص المونمر F3	٤٨
٣-٢	تشخيص البوليمرات	٥٠
٣-٢-١	تشخيص البوليمر F1B	٥٠
٣-٢-٢	تشخيص البوليمر F2B	٥١
٣-٢-٣	تشخيص البوليمر F3B	٥٣
المصادر		

قائمة الأشكال

رقم الشكل	العنوان	الصفحة
١-١	بوليمرات خطية	١٧
١-٢	بوليمرات متشابكة	١٧
١-٣	بوليمرات متفرعة	١٨
١-٤	بوليمرات سلمية	١٨
١-٥	بولبمرات شبكية	١٩
٣-١-١	طيف FT-IR للمونيمر F1	٤٥
٣-١-٢	طيف FT-IR للمونيمر F2	٤٧
٣-١-٣	طيف FT-IR للمونيمر F3	٤٩
٣-٢-١	طيف FT-IR للمونيمر F1B	٥١
٣-٢-٢	طيف FT-IR للمونيمر F2B	٥٣
٣-٢-٣	طيف FT-IR للمونيمر F3B	٥٥

قائمة المخططات

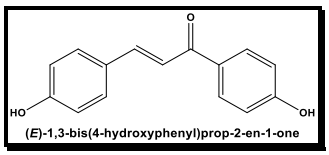
رقم الشكل	العنوان	الصفحة
٢-١-١	خطوات تحضير مونمر F1	٣٦
٢-١-٢	خطوات تحضير مونمرF2	٣٧
٢-١-٣	خطوات تحضير مونمرF3	٣٨
٢-٢-١	خطوات تحضير بوليمر F1B	٣٩
٢-٢-٢	خطوات تحضير بوليمر F2B	٤٠
٢-٢-٣	خطوات تحضير بوليمر F3B	٤١

الخلاصة

تضمنت هذه الدراسة تحضير ثلاث مونيمرات جالكونية التي تحتوي على مجاميع هيدروكسيلية في الموقع البارا ، ومنها تم تحضير ثلاث أنواع جديدة من بوليمرات البولي ايثر بنجاح عن طريق تفاعلات التكاثف بين المونيمرات الجالكونية المحضرة مع مركبات داي بروموبيوتان . وتم تشخيص جميع المركبات المحضرة من خلال بعض الطرق الطيفية مثل تقنية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) .

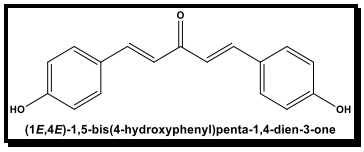
الخطوة الأولى :

تم تحضر المونيمرالاول (F1) من تفاعل٤-هيدروكسي بنزالديهايد مع ٤-هيدروكسي أسيتوفينون المذاب في الميثانول كما في الصيغة التركيبية الاتية :



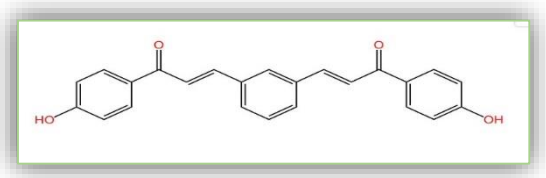
الخطوة الثانية :

وتم تحضير المونيمرالثاني (F2) من تفاعل ٤-هيدروكسي بنزالديهايد مع الاسيتون المذاب في الميثانول كما في الصيغة التركيبية الاتية :



الخطوة الثالثة :

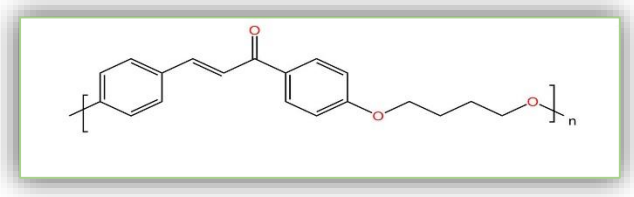
وتم تحضير المونمر الثالث (F3)من تفاعل ٤-هيدروكسي أسيتوفينون مع ترفثل الديهايد المذاب في الميثانول كما في الصيغة التركيبية الاتية :



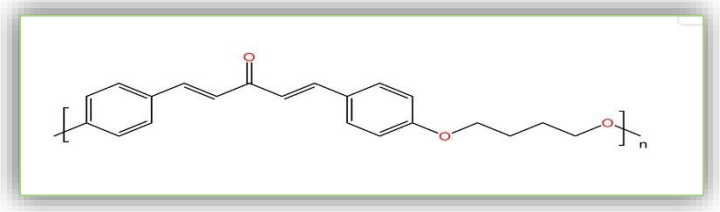
الخطوة الرابعة :

كذلك تم تحضير بوليمرات بولي ايثر الجالكونية (F1B)،(F2B)،(F3B) على التوالي وذلك من تفاعل المونيمرات المحضرة من(F3-F1)مع مركب ١,٤داي بروموبيوتان المذاب في(DMF) كما في الصيغة التركيبة الاتية :

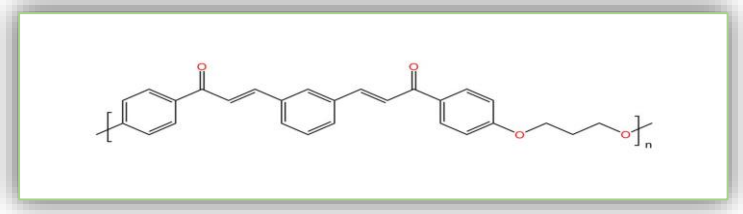
البوليمر الأول (F1B):



البوليمر الثاني (F2B) :



البوليمر الثالث(F3B):



\الخطوة الخامسة :

شخصت هذه المركبات بواسطة تقنية FT-IR لمعرفة المجاميع الفعالة لهذه البوليمرات الايثرية الجالكونية

الفصل الأول

المقدمة

١-١ مقدمة تاريخية عن البوليمرات :- Historical introduction to polymers

استخدم الانسان البوليمرات الطبيعية قبل مئات القرون في صناعة ملابسه، وفي طعامه وكذلك استخدامه لها كأصماغ ولواصق واستخدم الاسفلت في طلاء القوارب لذا ارتبط تطور استعمال الانسان لهذه المواد بتطوره التكنولوجي الذي لم تبرز الصفات المميزة للبوليمرات الا قبل قرن وذلك عندما شهد العالم بدايات القفزات التكنولوجية حيث يعد العالم الالماني (Staundinger) أول من وضع اللبنة الاساسية لعلم البوليمر (١٩٢٠) باقتراحه فرضية الجزيئات الكبيرة ، وأفترض وجود الاصرة التساهمية (Covalent Band) في جزيئات البوليمر كما في المركبات ذات الوزن الجزيئي الواطئ [١].

استمرت البحوث والدراسات على هذه المواد ولا سيما خلال الحرب العالمية الثانية حيث كانت الدراسات والبحوث تجرى بشكل مكثف وسريع. إذ بدأت الدول تتسابق في أنتاج العديد من أنواع البوليمرات الصناعية والمتراكبات المحضرة منها .

تطورت تكنولوجيا البوليمرات سريعاً بسبب الخصائص الفيزيائية والميكانيكية المتميزة لهذه المواد وبسبب الامكانية العالية للتحوير والتحكم بهذه الخصائص والحاجة الماسة الى بدائل ذات خواص تكنولوجية مختلفة أفضل من بعض المواد التقليدية، لذا فإنها استخدمت في مجالات واسعة جداً. حيث استخدمت البوليمرات في العديد من الصناعات بدءاً بلعب الاطفال حتى هياكل السيارات والطائرات[٢].

واستخدمت هذه المواد في التطبيقات الكهربائية مما جعل دراسة خواصها الكهربائية من اكثر المجالات استقطاباً وحيوية، إذ استعملت قابلية عزلها الكهربائية العالية، في حماية التيارات الكهربائية في الموصلات من التسرب وحماية المجالات الكهربائية العالية من الانهيار[٣] ودخلت هذه المواد ضمن المواد شبه الموصلة والموصلة. وكانت خطوط الهاتف من اوائل التطبيقات العلمية المهمة للبوليمرات، وفي سبيل المثال يمتاز البولي ستايرين PS بالعزل الكهربائي العالي وسهولة القولبة، كما يمتاز البولي يوريثان PU بالعزل الكهربائي الجيد والمتانة والصمود ضد تغيرات الطقس، ويمتاز البولي اثيلين PE

بالعزل الكهربائي الجيد والمرونة وهي صفة مرغوبة في العوازل التي تستخدم في صناعة الكابلات المحورية المستخدمة في اجهزة الرادار والتلفزيون.

واستخدمت الأغشية البوليمرية الرقيقة بعد ان طورت ونوعت في صناعة المتسعات الكهربائية، ودخلت هذه المواد ضمن المواد شبه الموصلة حيث يتم تحويل بعض البوليمرات العازلة الى موصلة بالتطعيم بالشوائب لتسمى أحياناً بـ (المعادن البلاستيكية) . كما يمكن ان يصبح البوليمر من المواد الفائقة التوصيل الكهربائي في درجات حرارة ليست واطئة كثيراً كما جاء في دراسات عدد من الباحثين اقدمهم الباحث (Little) [4] .

واستخدمت البوليمرات في البصريات (optics) لصنع العدسات التي استخدمت في احدث الاجهزة البصرية لخفة وزنها، حيث ان وزن البوليمرات يعادل نصف وزن الزجاج فضلاً عن قابلية التحمل الكبيرة للمواد ضد الكسر ، كما استعملت لتقليل تأثير اشعة الشمس في أجهزة الطائرات وعيون الطيارين ولتقليل عملية الانعكاس المتضاعف داخل المادة (Multiple) Reflection [٥]، [٦]. وكذلك في تغطية الصفائح المعدنية للتوهين في تكنولوجيا التخفي، ومنع التآكل والتأكسد[٨] .

وتستمر الدراسات والبحوث على هذه المواد والغرض منها زيادة مقاومتها للظروف الخارجية مثل الحرارة أو الضوء وزيادة قابليتها للصدمات والاجهادات ولتحقيق أهداف أخرى منها تحسين الصفات الضوئية أو الكهربائية أو الحرارية أو الميكانيكية أو الصلابة أو غيرها. ومن الامور المهمة في البوليمرات هو الحصول على خواص جديدة ومرغوب فيها صناعياً منها بطريقة اضافة بعض المواد الى البوليمرات او مزج بوليمرين او اكثر معاً وهذه الطريقة تسمى بـ (التوليف) والتي اخذت حيزاً في الآونة الاخيرة في كثير من الصناعات والتطبيقات العديدة بدءاً من الطباعة التصويرية الضوئية متعددة الألوان الى الطلاء واللواصق وفي صنع الأغشية الواقية [٨] .

١-٢ المفاهيم الأساسية للبوليمرات The Basic Concepts of Polymer

البوليمرات عبارة عن جزيئات كبيرة تم تكوينها عن طريق ربط اعداد كبيرة من جزيئات صغيرة تسمى المونومرات (Monomers) الذي يمثل الوحدة الاساسية لبناء البوليمر . والبوليمر كلمة لاتينية الأصل تتركب من مقطعين (poly) متعدد والمقطع (mer) يعني الوحدة أو الجزء لذلك فأن كلمة بوليمر (Polymer) يقصد بها متعدد الأجزاء أو متعدد الوحدات. ومن الامثلة على تسمية البوليمر ، بولي أثلين وبولي حامض الاكريلك وغيرها . والبوليمرات أما طبيعية مثل المطاط الطبيعي والحرير أو تكون مصنعة مثل المطاط الصناعي والبولي اثلين . ويتم الحصول على البوليمرات المصنعة بتفاعلات كيميائية تدعى بالبلمرة (polymerization) . وتعرف البلمرة بانها عملية الربط بين وحدات كيميائية صغيرة تسمى المونومرات (monomers) لتكوين جزيئات كبيرة تدعى البوليمر (Polymer) ، فالبوليمرات هي مركبات كيميائية عملاقة تتكون من عدد كبير من المجاميع الذرية المرتبطة ببعضها بأواصر كيميائية مكونة سلاسل طويلة[10] ,[9] ان الأواصر التساهمية تربط الجزيئات البوليميرية مع بعضها بالإضافة الى وجود قوى جزيئية داخلية تسمى قوى فاندر فالز ، تكون هذه القوى بين السلاسل البوليميرية او بين أجزاء السلسلة الواحدة ، ولها تأثير على معظم خصائص البوليمرات الميكانيكية والفيزيائية.

ويكون التعبير عن الوزن الجزيئي للبوليمر بأخذ معدل الاوزان الجزيئية لجميع السلاسل والوزن الجزيئي للبوليمر (M_n) يعتمد على درجة البلمرة (Dp) حسب المعادلة الآتية [١١] :

$$M_n = Dp \cdot M \quad \text{.....(1-1)}$$

حيث ان M هو الوزن الجزيئي للمونيمر

أن جزيئة البوليمر هي ذات وحدات متشابهة أو مختلفة التركيب فالبوليمر ذو الوحدات المتشابهة يدعى بالبوليمر المتجانس (Homo polymer) ، اما البوليمر ذو الوحدات

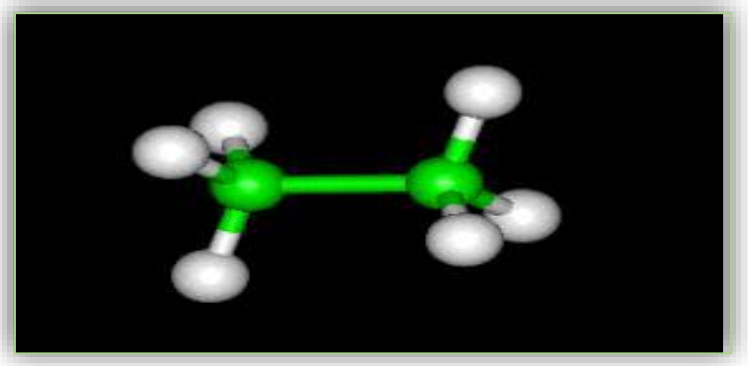
المختلفة فيدعى بالبوليمر المشترك (Copolymer). وتتميز البوليمرات عن المعادن بكونها اقل كلفة ومتانة وذات توصيلية حرارية قليلة ومعامل التمدد الحراري لها اقل بكثير من المعادن وايضا تمتلك القدرة على العزل الحراري وهي مقاومة لأغلب القواعد والحوامض [١٢].

وقد تكون البوليمرات طبيعية او اصطناعية وان جزءاً كبيراً من البوليمرات عبارة عن مواد زجاجية الهيئة وغير بلورية، ونظراً لأن خصائص البوليمرات الطبيعية محدودة الجودة، تستعمل في الصناعات الكهربائية اساساً مواد عازلة اصطناعية عالية البلمرة ، ومن الممكن تحوير وتحسين معظم الخصائص للبوليمرات الطبيعية والاصطناعية بإضافة بعض المواد الصلبة أو السائلة الى هذه البوليمرات او مزج اكثر من بوليمر مع بعضها أو تعريض البوليمرات او توليفاتها لأشعة مؤينة وحسب الحاجة والغاية المطلوبة. وان البوليمرات تميز عن المواد ذات الأوزان الجزيئية الواطئة بامتلاكها الحالة المرنة أي بين الحالتين الصلبة و السائلة وتسمى درجة حرارة التحول من الحالة الصلبة الى المرنة بدرجة الانتقال الزجاجي (Glass transition temperature) [١٣]، [١٤].

يمكن ان تنقسم البوليمرات بالاعتماد على شكل السلاسل الى[١٥]، [١٦]

١ ـ البوليمرات الخطية Linear Polymers

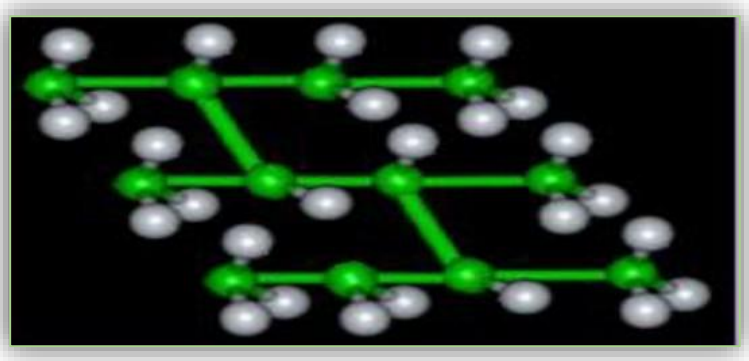
تكون فيها الوحدات التركيبية مرتبطة ببعضها بشكل خطي مستمر وتكون القوى بين الأواصر هي قوى فاندرفالز وهذه البوليمرات لها القابلية على التبلور اكثر من باقي الأنواع الاخرى وتمتلك خواص ميكانيكية مرغوبة مثل النايلون وبولي أثلين وبولي كحول الفاينيل .



شكل (١-١): البوليمرات الخطية [١٥]

٢ - البوليمرات المتشابكة Cross-linked Polymer

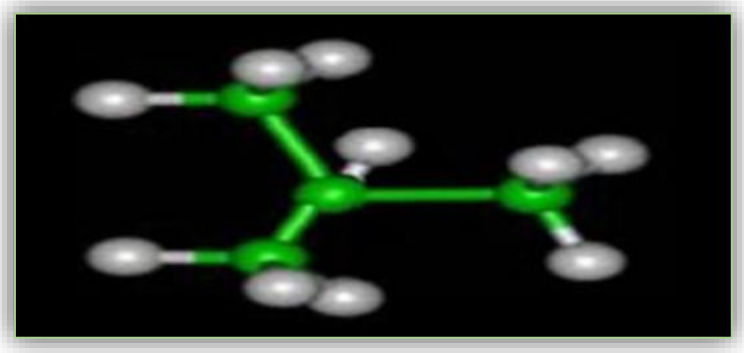
البوليمرات التي تكون فيها قوى الربط هي القوى التساهمية بين السلاسل والكثير من انواع المطاط له هذا التركيب ودرجة التشابك لها تأثير على خصائص البوليمر الميكانيكية والفيزيائية كلما زادت درجة التشابك قلت الصفات المطاطية. في حين اذا لم تكن درجة التشابك كبيرة فتكون من خلال ربط السلاسل مع بعضها بوساطة سلاسل جانبية لتكون شبيكة ثنائية الابعاد .



شكل (١-٢): البوليمرات المتشابكة [١٥]

٣- البوليمرات المتفرعة

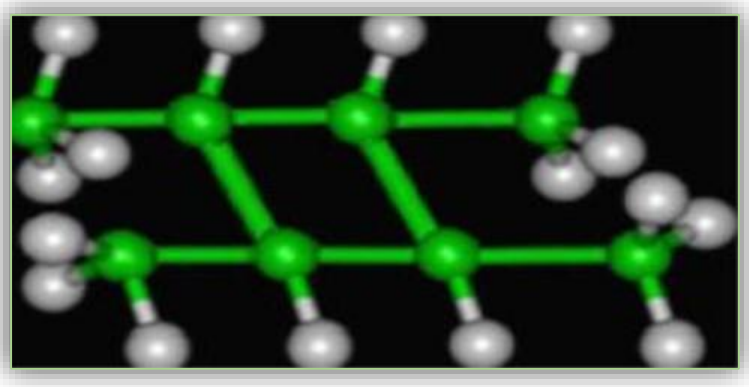
تتكون من تفرعات جانبيه تتشابه في تركيبها وترتبط بالسلسلة الرئيسية ان هذه التفرعات يمكن ان تحصل في البوليمرات الخطية ومنها البولي بروبلين والبولي ستايرين . وتنتج البوليمرات المتفرعة من استخدام مونيمرات متعددة المجاميع الفعالة او بسبب حدوث التفاعلات الجانبية ، وتمتاز بكون كفاءة التعبئة منخفضة بالمقارنة مع السلاسل الخطية ، اي ان كثافتها واطئة.



شكل (١-٣): البوليمرات المتفرعة [١٥]

٤- البوليمرات السلمية Ladder Polymers

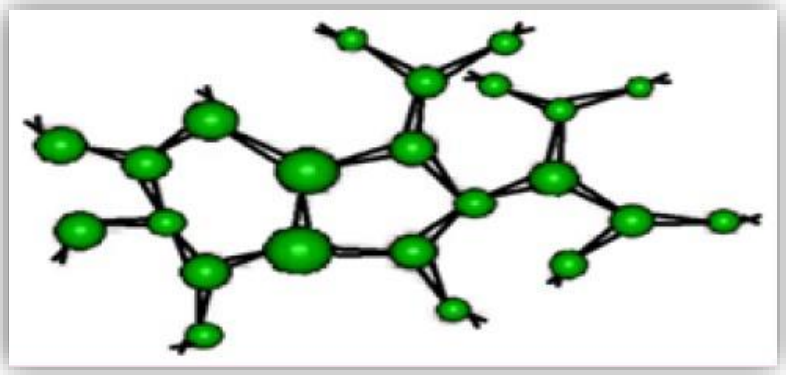
تتكون من سلسلتين من البوليمرات الخطية المربوطة بشكل منتظم وتكون هذه البوليمرات اقل صلادة من البوليمرات الخطية.



شكل (١-٤): البوليمرات السلمية [١٥]

٥- البوليمرات الشبكية Network Polymers

تكون هذه الشبكة ثلاثية الابعاد تحتوي على درجة تشابك كبيرة لتكسب البوليمرات صلادة وقوة والتي تحترق بدلا من ان تنصهر مثل الايبوكسي.



شكل (١-٥): البوليمرات الشبكية [١٥]

١-٣ العوامل المؤثرة في خصائص البوليمر

Factors Affecting in polymer properties

ان معظم الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للبوليمرات تتحدد بثلاثة عوامل مهمة هي:[17]

١-٣-١ الأواصر الكيميائية والقوى الرابطة Chemical Bonds and Binding Forces

يوجد نوعان من الارتباطات أو القوى في البوليمرات، النوع الأول هي الأواصر الاساسية وتعدّ المسؤولة عن ربط الذرات المكونة للسلاسل البوليمرية مع بعضها وتمثل الاواصر التساهمية (Covalent Bonds) الغالبية المطلقة من الأواصر في معظم البوليمرات. وهي التي تربط الوحدات التركيبية مع بعضها . اما النوع الآخر من القوى الجزيئية فهي القوى الثانوية (Secondary Forces) التي تكون بين السلاسل البوليمرية او بين اجزاء السلسلة الواحدة ولهذه القوى تأثير شديد في معظم خصائص البوليمرات

الفيزيائية والميكانيكية. هناك نوع آخر من الارتباطات في البوليمرات ناتجة عن التشابك الفيزيائي (Entanglement) للسلاسل البوليمرية الطويلة.

وتوجد أنواع مختلفة من القوى الثانوية (Secondary Forces) بين جزيئات البوليمرات التي تعرف احياناً بقوى فاندرفالز (Vander Waals) وتدعى احياناً بالقوى بين الجزيئات (Intermolecular Forces) من اهم أنواع هذه القوى الثانوية هي:

أ- قوى الاستقطاب Dipole Forces

تنجم هذه القوى عن وجود جزيئات مستقطبة أو مجاميع مستقطبة في سلسلة البوليمر ويكون لمثل هذه الجزيئات عزم قطبي (Dipole Moment) أي يكون لديها قطبان يختلفان في الشحنة وهذا يؤدي الى حدوث تجاذب بين الاقطاب المختلفة وهذا النوع من القوى يعتمد على درجة الحرارة .

ب - قوى الحث Induction Force

ويرجع مصدر هذه القوى الى وجود مجاميع مستقطبة في سلسلة البوليمر، حيث تؤثر هذه المجاميع في ما يحيط بها من الجزيئات أو المجاميع غير المستقطبة فتؤدي الى حدوث استقطاب جزئي في هذه الجزيئات أو المجاميع وهذا النوع من القوى لا يعتمد على درجة الحرارة.

ج - قوى التشتت Dispersion Forces

يرجع مصدر هذا النوع من القوى الى تغير العزم القطبي للجزيئات أو المجاميع الموجودة في الجزيئات مع الزمن الا ان محصلة العزم القطبي تكون مساوية للصفر ويرجع سبب هذا التغير في العزم القطبي الى الاوضاع الالكترونية المختلفة التي تتخذها الالكترونات حول نواة كل ذرة لان ذلك يؤثر في توزيع القيمة الالكترونية للذرات المجاورة، والذي يؤثر في حصول قوى تجاذب تسمى بقوى التجاذب التشتتية وهذا النوع

من القوى موجود في معظم الجزيئات الا انها تختفي في حالة وجود مجاميع او جزيئات مستقطبة قوية وهو لا يعتمد على درجة الحرارة.

د - الأواصر الهيدروجينية Bonds hydrogen

هذه الأواصر تكون موجودة بين الذرات المرتبطة بذرة الهيدروجين وذرة حاوية على مزدوج الكتروني ويكون الارتباط من خلال ذرات الهيدروجين وقد تنشأ الأواصر الهيدروجينية بين مجموعتين فعالتين في نفس الجزيئة وتدعى عندئذ بالأواصر الهيدروجينية ضمن الجزيئة (Bonding Intramolecular Hydrogen) او تكون الأواصر الهيدروجينية بين مجموعتين فعالتين موجودتين على جزيئتين مختلفتين وتدعى عندئذ بالأواصر الهيدروجينية بين الجزيئات .(Hydrogen bonding Intermolecular) .

وإن من أهم المجاميع القادرة على تكوين الأواصر الهيدروجينية هي مجاميع الكاربوكسيل COOH- ومجاميع الاميدات $CONH_2$- والامينات NH- والهيدروكسيل OH- وغيرها . إن لوجود هذه المجاميع المستقطبة المكونة للاواصر الهيدروجينية تأثير كبير في صفات البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية وإن طاقة الاصرة الهيدروجينية تتراوح بين K Jole /mole (٢٩,٤- ١٢,٦) ويتراوح المدى الذي تعمل ضمنه بين $X10^{-}$ cm (3.2-2.4)[8] .

١-٣-٢ الوزن الجزيئي Molecular Weight

يعتمد معظم خصائص المواد البوليمرية على أوزانها الجزيئية حيث أن البوليمرات ذات الاوزان الجزيئية العالية تتصف بالقوة والمتانة فضلاً عن مقاومتها للمذيبات الكيميائية ومثل هذه البوليمرات تكون اكثر ملائمة للاستخدامات المطاطية بينما البوليمرات ذات الأوزان الجزيئية الواطئة أي الأقل من ١٠,٠٠٠ فتستخدم غالباً في اللواصق وهي لا تتسم بالمتانة والقوة [١٨] وتعد عمليات السيطرة على الوزن الجزيئي للبوليمرات اثناء انتاجها مهمة جداً.

إن مفهوم الوزن الجزيئي للبوليمرات يختلف اختلافاً كبيراً عن الوزن الجزيئي للمركبات العضوية واللاعضوية بعدم امتلاكه درجة البلمرة نفسها وذلك لعدم تجانس سلاسله من حيث الوزن والطول فلذلك يعبر عن الوزن الجزيئي عادة بمعدل الاوزان الجزيئية (Weight Average Molecular) توجد طرائق متعددة لتعيين الوزن الجزيئي وهذا يعود لتعدد الاسس التي تعتمد عليها الطرائق ومنها طريقة المعدل العددي للوزن الجزيئي، المعدل الوزني للوزن الجزيئي، المعدل اللزوجة للوزن الجزيئي.

١-٣-٣ تركيب البوليمر وحالته Construction of polymer and its situation

يقصد بتركيب البوليمر أي تركيب الوحدة المتكررة فيه وهندستها ونوعية المجاميع المعوضة والأواصر الكيميائية التي تؤثربشكل كبير في الصفات الفيزيائية كالقابلية على المرونة، أو درجة الانصهار. والبوليمرات تكون منتظمة فراغياً اذا كانت وحداته الاساسية منتظمة بشكل ما في حيز فراغي ثابت والبوليمر الذي لا ينتظم بهذا الشكل يكون غير منتظم فراغياً. وفي البوليمرات المنتظمة فراغياً توجد تراكيب معينة في سلاسلها هي السز (Cis) والترانس (Trans) فاذا كانت ذرات الكاربون واقعة جميعها في جهة واحدة من المستوى الذي تقع فيه الاصرة المزدوجة فانه نظير السز (Cis-Isomer) واذا كانت ذرات الكاربون متبادلة في مواقعها بالنسبة للمستوى الذي تقع فيه الاصرة مزدوجة مرة الى الاعلى واخرى الى الاسفل فيدعى نظير الترانس(Trans-Isomer) [١٩]، [٢٠].

١-٤ البوليمرات والمذيبات Polymers and Solvents

تعد عملية ذوبان البوليمر في السوائل ذات الأوزان الجزيئية الواطئة من القضايا ذات الأهمية الكبيرة في تصنيع هذه المواد وفي تطبيقاتها الصناعية، مثال ذلك الألياف الصناعية والرقائق تنتج من المحاليل وكذلك عملية التلوين المستعملة في تصنيع العديد من النماذج والطلاءات والمواد اللاصقة هي عبارة عن محاليل بوليمرية وكما هو الحال في المواد ذات الأوزان الواطئة فان البوليمرات لا تذوب في جميع السوائل بل ان بعض البوليمرات تذوب تلقائياً في بعض المذيبات بينما لا يبدي أي استعداد للذوبان في المذيبات

الأخرى فعملية الذوبان (الذوبان التلقائي) تشتمل على ظواهر مهمة، فقبل الذوبان يبدأ البوليمر بالانتفاخ أي زيادة حجم البوليمر ووزنه نتيجة لامتصاصه جزيئات المذيب، ويحدث هذا اذا كانت القوى ما بين الجزيئات في المادة عالية بسبب الارتباطات التشابكية البلورية أو لوجود أواصر هيدروجينية قوية، ويتم التغلب على هذه القوى بإدخال روابط قوية بين البوليمر والمذيب[٢٠][٢١]، فنلاحظ تداخل الجزيئات مع بعضها ببعض لتكوين مزيج متجانس من البوليمر والسائل الممتص فيه وأن النظام في هذه المرحلة يعد محلولاً حقيقياً. وهناك عوامل تؤثر في عملية الذويان هي:

١ ـ طبيعة البوليمر والمذيب Nature of polymer and Solvent

ويعتمد انتفاخ وتحلل البوليمرات الخطية غير المتبلورة على التركيب الكيميائي لسلاسلها وكذلك على جزيئات المذيبات فالبوليمرات القطبية لا تذوب إلا في المذيبات القطبية و بالعكس[18].

٢ ـ مرونة سلسلة البوليمر Flexibility of polymer chain

تتكون الية تحلل البوليمر من عمليتين اولهما انفصال سلاسله الطويلة عن بعضها البعض والأخرى نفاذ هذه السلاسل بين جزيئات المذيب وتعتمد هاتان العمليتان على مرونة هذه السلاسل فاذا كانت هذه السلاسل مرنة فانها تستطيع التحرك بالازاحة المتتالية للمجاميع فتكون قابلية ذوبانها أكبر[22].

٣- الوزن الجزيئي للبوليمر Molecular Weight of Polymer

تقل قابلية ذوبان البوليمرات ذات الأوزان الجزيئية العالية في المذيب نفسه مع البوليمرات المناظرة لها ذات الأوزان الجزيئية الواطئة، وذلك لأن طاقة الترابط بين سلاسل البوليمر تزداد طردياً مع زيادة الوزن الجزيئي للبوليمر أي مع زيادة طول السلاسل البوليمرية[٢٣].

٤- التركيب الكيميائي للبوليمر Chemical Composition of Polymer

تختلف قابلية ذوبان البوليمرات نتيجة لاختلاف كمية المجاميع الفعالة مثل :OCOCH- ، OH ، أو ONO- في سلاسلها [٢٤] .

٥- التركيب البلوري للبوليمر Crystal Structure of Polymer

تقل قابلية الذوبان للبوليمرات المتبلورة عن البوليمرات غير المتبلورة نتيجة التداخل القوي بين الجزيئات أو السلاسل، وبصورة عامة لا تذوب البوليمرات المتبلورة في درجة حرارة الغرفة حتى اذا تساوت قطبيتها مع قطبية المذيب. ومثال على ذلك ينتفخ البولي اثيلين PE في الهكسان الاعتيادي انتفاخاً محدوداً عند ٢٠ C° ولكنه يذوب اذابة تامة عند رفع درجة الحرارة، ولا يذوب البولي ستايرين PS المتبلور الايزوتكتيكي في درجة حرارة الغرفة في المذيبات التي يذوب فيها PS الاتكتيكي اذ يجب تسخينه الى درجة كافية ليتم ذوبانه [٢٥].

٦ ـ التشابك الكيميائي Chemical Crosslinks

إن التشابك الكيميائي بين السلاسل حتى عندما يكون بنسبة قليلة يؤدي الى منعها من الانفصال عن بعضها والانتشار في المحلول ويكفي لجعل البوليمر عديم الذوبان وجود آصرة بين كل سلسلتين متجاورتين[٢٦].

٧ـ درجة الحرارة Temperature

إن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى رفع أو خفض درجة ذوبان البوليمر وحسب نوعيته[٢٧].

١ـ٥ البوليمرات الايثرية :- Ether polymers

البولي إيثر هو فئة من البوليمرات التي تحتوي على وحدات متكررة من البولي إيثرات. تتكون البولي إيثرات من بلمرة روابط الأثير، وتحديدًا تفاعل الكحول مع نفسه أو مع كحول آخر في وجود محفز حمضي. تُعرف بوليمرات البولي إيثر بثباتها العالي، وتقلبها المنخفض، وسميتها المنخفضة، وخصائصها الميكانيكية الحرارية الممتازة. يتم استخدامها على نطاق واسع في تطبيقات مختلفة مثل مواد التشحيم والمواد الهلامية والطلاءات والمواد اللاصقة والأجهزة الطبية.

هو نوع من البوليمرات الحرارية الهندسية التي تتميز بمرونتها ومقاومتها للحرارة والكيماويات. يتم استخدامها في العديد من التطبيقات التي تتطلب خصائص ميكانيكية وحرارية عالية مثل الأجزاء الميكانيكية للسيارات والطائرات والأجهزة الطبية والأدوات الكهربائية والإلكترونية. كما يمكن أن يكون للبولي إيثر خصائص عازلة جيدة

ومقاومة للهب، وبالتالي يمكن استخدامه في تطبيقات العزل الكهربائي والحماية من الحرائق.[28]

١-٥-١ طرق تحضير البوليمرات الايثرية :- Methods for preparing ether polymers

يتم تحضير البولي إيثر عن طريق درجة حرارة عالية وضغط شديد لربط جزيئات الأسيتالديهايد والفورمالديهايد في وجود محفزات حمضية أو قلوية.

هناك عدة طرق لتحضير البولي إيثر، منها:

١. التحضير باستخدام المحفزات الحمضية: يتم تسخين مزيج الأسيتالديهايد والفورمالديهايد بوجود حمض الهيدروكلوريك والماء لفترة زمنية محددة.

٢. التحضير باستخدام المحفزات القلوية: يتم تسخين مزيج الأسيتالديهايد والفورمالديهايد بوجود قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم لفترة زمنية محددة.

٣. التحضير باستخدام الكاتيونية: تستخدم هذه الطريقة محفزات كاتيونية مثل الأمونيوم والفلزات المختلفة لتحفيز رابطة الجزيئات.

تختلف ظروف التحضير بين هذه الطرق ويجب اتباع الإرشادات المحددة لسلامة المنتج والعاملين عليه.[28]

١-٥-٢ تطبيقات البوليمرات الايثرية :- Applications of ether polymers

١- إنتاج أجزاء السيارات والشاحنات مثل الجزء الخارجي وداخلية السيارة

٢- الأدوات الطبية مثل إبر التحليل وأجهزة التنفس

٣- الملابس الرياضية والأحذية

٤- الأثاث مثل الصدريات والكراسي

٥- الأجهزة الإلكترونية مثل الموصلات والأجزاء الداخلية البلاستيكية

٦- أجزاء الطائرات والمركبات الفضائية

٧- الأغشية والأوراق والألياف

٨- البطانيات والوسائد

٩. المواد العازلة.

تستخدم بوليمر البولي إيثر في عدة تطبيقات صناعية ، بما في ذلك:

١- صناعة البلاستيك.

يستخدم بوليمر البولي إيثر في صناعة البلاستيك والمنتجات البلاستيكية ، وذلك لأنه يتمتع بخواص ممتازة ومقاومة عالية للتآكل والحرارة.

٢- صناعة الأدوات الطبية.

بوليمر البولي إيثر يستخدم في صناعة الأدوات الطبية بسبب قابليته للتعقيم ومقاومته للحرارة والكيماويات ، مما يتيح استخدامه في صناعة الأدوات الجراحية والإبر الطبية والأجهزة الطبية.

٣- صناعة السيارات.

يستخدم بوليمر البولي إيثر في صناعة السيارات والشاحنات ، حيث يستخدم في صناعة أجزاء من السيارة مثل الإطارات المرنة والعوازل المانعة للصوت والاهتزاز.

٤- صناعة الأدوات الكهربائية.

يستخدم بوليمر البولي إيثر في صناعة الأدوات الكهربائية والإلكترونية ، حيث يتمتع بمرونة عالية واستقرار كيميائي ومقاومة للصدمات والتآكل.

٥- صناعة الأثاث.

يستخدم بوليمر البولي إيثر في صناعة الأثاث والمفروشات ، حيث يمكن استخدامه في صنع المساند والوسائد والأطراف الناعمة للأثاث ، وذلك بسبب مرونته العالية ومقاومته للتآكل والحرارة.[28]

١-٦ البوليمرات الايثرية الجالكونية :- Chalcone ether polymers

تعتبر البوليمرات الإيثرية الجالكونية مجموعة من البوليمرات التي تحتوي على روابط إيثرية وجالكونية في هياكلها الكيميائية.

تتميز هذه البوليمرات بمجموعة واسعة من الخصائص الميكانيكية والكيميائية التي تجعلها مفيدة في مجموعة متنوعة من التطبيقات.

تُعتبر البوليمرات الإيثرية الجالكونية من المواد الهامة في مجال الكيمياء العضوية والذي يلعب دوراً حيوياً في تطبيقات متعددة كالصناعة والطب والزراعة .وتأتي أهمية هذه المواد من خصائصها المميزة مثل مقاومتها للحرارة والمذيبات، بالإضافة إلى قدرتها على تكوين روابط هيدروجينية قوية .هناك العديد من الدراسات الحديثة التي تركز على تطوير مركبات بوليمرية جديدة تعتمد على الإيثر الجالكوني كوحدة بنائية أساسية .بالتالي، يعتبر فهم خصائص وتطبيقات هذه البوليمرات ضرورياً لدراسات المستقبل والتطورات في هذا المجال .سيتم تناول هذه الجوانب وغيرها في هذا البحث لتسليط الضوء على أهمية البوليمرات الإيثرية الجالكونية وتطوراتها

١-٦-١خصائص البوليمرات الإيثرية الجالكونية: Properties of chalcone ether polymers

١. مرونة عالية: تتمتع هذه البوليمرات بمرونة عالية مما يجعلها مثالية للاستخدام في التطبيقات التي تتطلب مرونة وتحمل للتشوه.

٢. مقاومة للتآكل: تتمتع بوليمرات الإيثرية الجالكونية بمقاومة جيدة للتآكل والتحلل الكيميائي.

٣. مقاومة للحرارة: تتحمل درجات حرارة عالية دون أن تفقد خصائصها الميكانيكية.

٤. قابلية للتشكيل: يمكن تشكيلها بسهولة في أشكال مختلفة، مما يزيد من تنوع تطبيقاتها.

١-٦- ٢تطبيقات البوليمرات الإيثرية الجالكونية: Applications of chalcone ether polymers

مع تطور التكنولوجيا في مجال صناعة المواد البوليمرية، وجدت دراسات حديثة استخداما واسع النطاق لبوليمرات الايثرية الجالكونية في مجموعة متنوعة من التطبيقات الصناعية والبيولوجية .من خلال البحث العلمي الحديث، تبين أن بوليمرات الايثرية الجالكونية قد تقدم فوائد تطبيقية مباشرة في مجال معالجة مياه الصرف الصناعي، حيث يمكن استخدامها في تحسين جودة المياه وتقليل التلوث الناتج عن صناعة الألبان وتصنيعها .بالإضافة إلى ذلك، يمكن استخدام هذه البوليمرات في صِنَاعَة الأطباق البيولوجية القابلة للتحلل، والتي تعتمد على مواد متجددة مثل نبات قصب السكر .علاوة على ذلك، يمكننا أن نستنتج من الأبحاث السابقة أن استخدام بوليمرات الايثيرية

الجالكونية يمكن أن يلعب دورًا حيويًا في تقليل استهلاك المواد الاصطناعية وتعزيز الممارسات المستدامة في مختلف الصناعات

1. صناعة السيارات :- تستخدم في صناعة الأجزاء الداخلية والخارجية للسيارات بسبب مقاومتها للتآكل ومرونتها.

٢. صناعة الطيران :- تستخدم في صناعة الأجزاء الداخلية والخارجية للطائرات بسبب خفة وزنها ومقاومتها للحرارة.

٣. الصناعات الطبية :- تستخدم في صناعة الأجهزة الطبية والمستحضرات الطبية بسبب مقاومتها للتآكل وسلامتها الحيوية.

الفصل الثاني

الجزء العملي

٢-١ المواد الكيمياوية : Chemicals

يبين الجدول(٢-١) المواد الكيميائية المستخدمة في تحضير المركبات والصيغة الكيميائية والنسبة المئوية للنقاوة والشركات المجهزة لها.

Ser.	Chemicals	Chemical Formula	Purity %	Company
1	**4-Hydroxy benzaldehyde**	$C_7H_6O_2$	**97**	**Fluoro chem**
2	**4-Hydroxy acetophenone**	$C_8H_8O_2$	**99**	**OMA**
3	**Methanol**	CH_3OH	**99.8**	**Fluka**
4	**Ethanol Absolute**	**C2H5OH**	**99.9**	**Fluka**
5	**Di methylformamide**	C_3H_7NO	**99.8**	**Fisher Scientific**
6	**Terephthalaldehyde**	**C8H6O2**	**99.5**	**Bidephorm**
7	**Boron trifluoride diethyl etherate**	$C_4H10BF3O$	**97**	**Fluka**
8	***Calcium Chloride***	$CaCl_2$	***97***	***Fluka***
9	**1,4_Dibromo butane**	$C_4H_8Br_2$	**99**	**ALDAICH**

٢-٢ الأجهزة المستخدمة Instruments Used

١- مطيافية الأشعة تحت الحمراء Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة باستخدام جهاز **Shimadzu, Transformer- infrared spectrophotometer Fourier Affinity** موديل على هيأة قرص بروميد البوتاسيوم في المنطقة(**400-4000 cm^{-1}**) وبدرجة حرارة الغرفة في مركز BPC /بغداد .

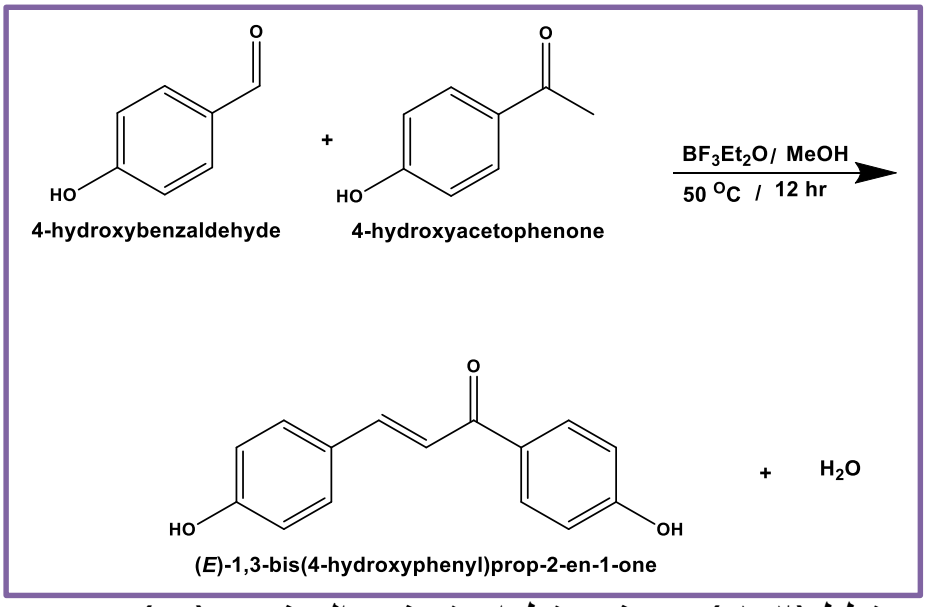
٢- جهاز قياس درجة الانصهار melting point (SMP30)

٢-٣ تحضير المونيمرات :- Preparation of monomers

٢-٣-١ طريقة تحضير المونيمر الأول (F1)

(E)-1,3-bis(4-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-one

وضع في دورق دائري(11mmol) , ١,٣٤g من ٤-هيدروكسي بنزالديهايد و(10 mmol), ١,٣٦g من ٤-هيدروكسي أسيتوفينون المذاب في ٢٠ mL من الميثانول واضيف اليه(27 mmol), 3g من كلوريد الكالسيوم وسخن مزيج التفاعل عند $50^{O}C$ مع التحريك المستمر ثم أضيف(0.05 mmol), 0.4mL من بورون ثلاثي فلورو ثنائي أثيل اثير[١٣٥]. يصعد مزيج التفاعل لمدة 12 h و يتابع سير التفاعل بواسطة TLC. بعد انتهاء التفاعل يترك ليبرد لمدة ساعة ثم يوضع الثلج والماء المقطر على المزيج مع التحريك المستمر لحين ظهور راسب بعد ذلك يرشح ويغسل بالماء المقطر لعدة مرات ويعاد بلورته (بالميثانول \ الماء) ثم يترك ليجف في الفرن المفرغ من الهواء بدرجة حرارة $50\ ^{O}C$ لمدة 12 h فيتكون راسب لونة اصفر كما في المخطط (٢-١) قيست درجه انصهاره فكانت($١٩٠\ ^{O}C$) وبحصيلة (٩٥% ، ٢,٢٨ g)

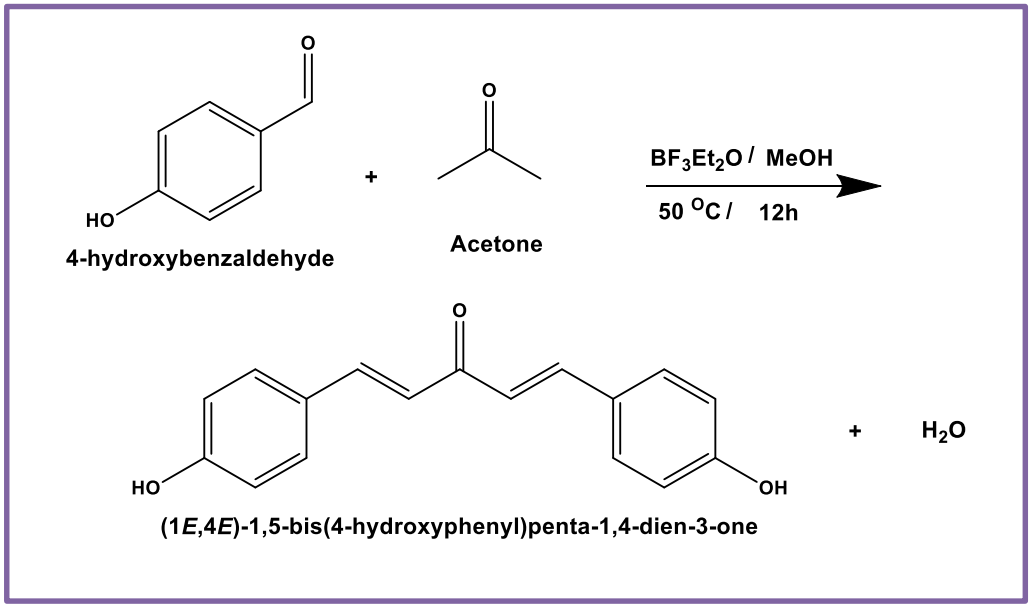


مخطط (٢-١) : يوضح خطوات تحضير المونيمر (F1)

٢-٣-٢ تحضير المونيمر الثاني(F2):-

١ (E,4E)-1,5-bis(4-hydroxyphenyl)penta-1,4-dien-3-one

وضع في دورق دائري (20mmol) ٢,٤٤g من ٤-هيدروكسي بنزالديهايد المذاب في ٢٠ mL من الميثانول واضيف اليه (36 mmol) ٤ g من كلوريد الكالسيوم وسخن مزيج التفاعل عند 50 ^{O}C مع التحريك المستمر ثم إضيف (20 mmol) mL ١,٥ من الاسيتون و (1.6mmol) 0.2mL من بورون ثلاثي فلورو ثنائي أثيل اثير . يصعد مزيج التفاعل لمدة ١٢ h ويتابع سير التفاعل بواسطة TLC .بعد انتهاء التفاعل يترك ليبرد لمدة ساعة ثم يوضع الثلج والماء المقطر على المزيج مع التحريك المستمر لحين ظهور راسب بعد ذلك يرشح ويغسل بالماء المقطر لعدة مرات ويعاد بلورته (بالميثانول \ الماء) ثم يترك ليجف في الفرن المفرغ من الهواء بدرجة حرارة 50 ^{O}C لمدة 12 h فيتكون راسب لونة بني غامق كما في المخطط (٢-٢). قيست درجه أنصهاره وكانت(١٦٨ -١٧٠ ^{O}C)وبحصيلة (٩٧% ، ٢,٥٩ g).

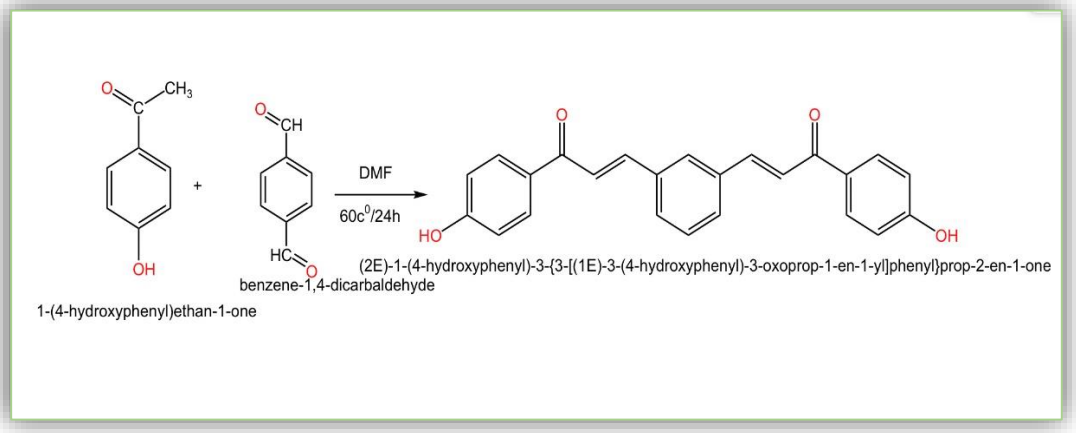


مخطط (٢-٢) : يوضح خطوات تحضير المونيمر (F2)

٢-٣-٣- طريقة تحضير المونيمر الثالث(F3):-

4-(4-{4-[3-(4-hydroxyphenyl)buta-1,3-dien-1-yl]phenyl}buta-1,3-dien-2-yl)phenol

وضع في دورق دائري (5mmol), 0.67 g من التيرفثل الديهايد المذاب في ٢٠ mL من الميثانول اضيف اليه(10 mmol) , ١,٣٦ g من ٤-هيدروكسي أسيتوفينون و(٢٧mmol)، ٣g من كلوريد الكالسيوم وسخن مزيج التفاعل عند 50 ^{O}C مع التحريك المستمر ثم أضيف(0.4 mmol) , , 0.05 mL من بورون ثلاثي فلورو ثنائي أثيل اثير[١٣٦]. يصعد مزيج التفاعل لمدة ١٢ h .ويتابع سير التفاعل بواسطة TLC .بعد انتهاء التفاعل يترك ليبرد لمدة ساعة ثم يوضع الثلج والماء المقطر على المزيج مع التحريك المستمر لحين ظهور راسب بعد ذلك يرشح ويغسل بالماء المقطر لعدة مرات ويعاد بلورتة (بالميثانول \ الماء) ثم يترك ليجف في الفرن المفرغ من الهواء بدرجة حرارة 50 ^{O}C لمدة 12 h فيتكون راسب لونة أصفر فاتح كما في المخطط (٢-٣) قيست درجه أنصهاره فكانت (٢١٨ ^{O}C) وبحصيله (٩٥% ، ٢,٢٨ g).



مخطط (٢-٣) : يوضح خطوات تحضير المونيمر (F3)

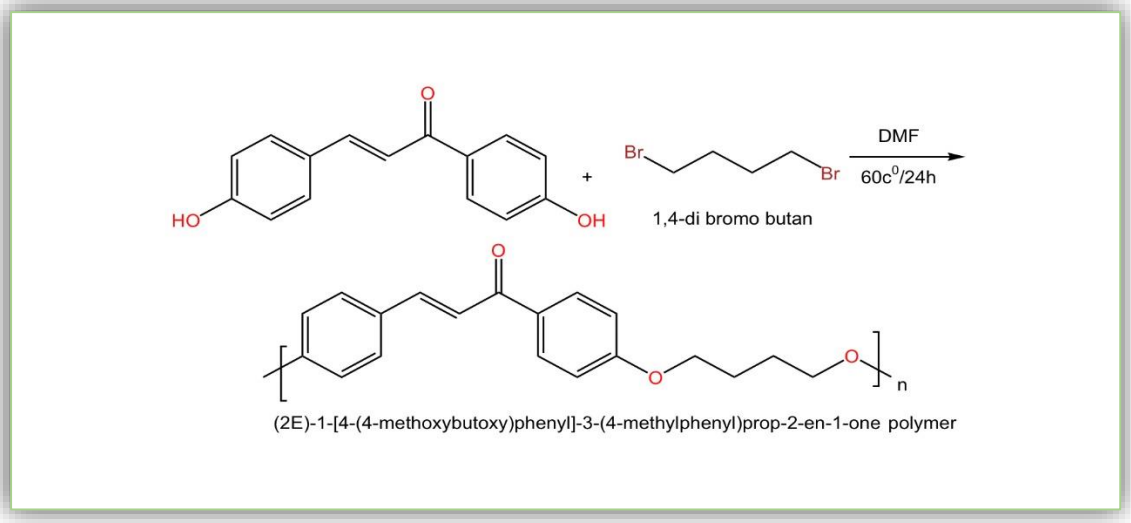
٢-٤ تحضير بوليمرات البولي الايثرية الجالكونية الجديدة:-

Preparation of new chalcone polyether copolymers

٢-٤-١ تحضير البولي ايثر (F1B) :-

(2E)-1-[4-(4-methoxybutoxy)phenyl]-3-(4-methylphenyl)prop-2-en-1-one polymer

وضع (1.2 g , 5 mmol) من المونيمر (F1) المحضر سابقاً في دورق دائري وتحت جو من النيتروجين وأضيف اليه (5 mmol، 1.079 g) من المركب dibromobutane و 10mL من DMF صعد مزيج التفاعل ارجاعياً عند 60 ^{O}C مع التحريك المستمر يلاحظ تكون مادة جيلاتينية يضاف بعد ذلك ١٠mL من DMFويترك مزيج التفاعل لمدة ٢٤ h بعد أنتهاء التفاعل ، يترك لحين ظهور راسب ثم يرشح ويغسل بالميثانول لعدة مرات. يترك ليجف في الفرن المفرغ من الهواء بدرجة حرارة (٤٠^{O}C)لمدة ٤ h فيتكون راسب لونة بني غامق كما في المخطط (٢- ٤) قيست درجه أنصهاره فكانت فوق (٢٤٠ ^{O}C) يحصل تفكك للبوليمر].

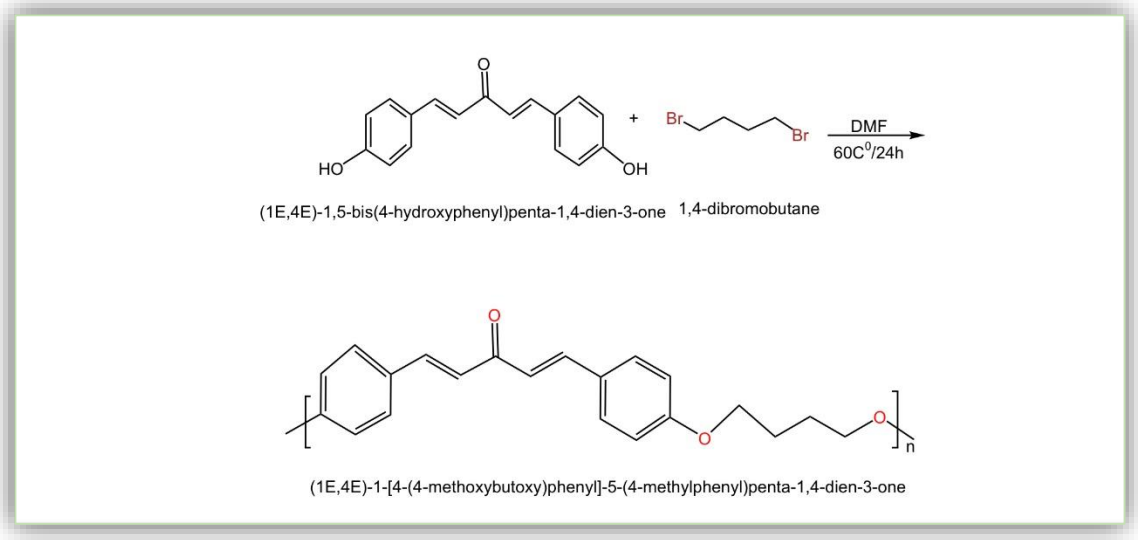


مخطط (٢-٤) تحضير البولي ايثر (F1B)

٢-٤-٢ تحضير البولي ايثر (F2B) :-

(1E,4E)-1-[4-(4-methoxybutoxy)phenyl]-5-(4-methylphenyl)penta-1,4-dien-3-one polymer

وضع1.33g (5 mmol) من المونيمر(F2) المحضر سابقا في دورق دائري وتحت جو من النيتروجين وأضيف اليه (1.079 g, 5 mmol) من المركب dibromobutane و ١٠ml من DMF صعد مزيج التفاعل ارجاعيا عند 60 ^{O}C مع التحريك المستمر يلاحظ تكون مادة جيلاتينية يضاف بعد ذلك mL10 من DMF ويترك مزيج التفاعل لمدة 24 h بعد انتهاء التفاعل ، يترك لحين ظهور راسب ثم يرشح ويغسل بالميثانول لعدة مرات. يترك ليجف في الفرن المفرغ من الهواء بدرجة حرارة 40 ^{O}C لمدة 4h فيتكون راسب لونة بهاري. كما في المخطط (٢-٤) قيست درجه انصهاره فكانت (137) [230 -232^{O}C].

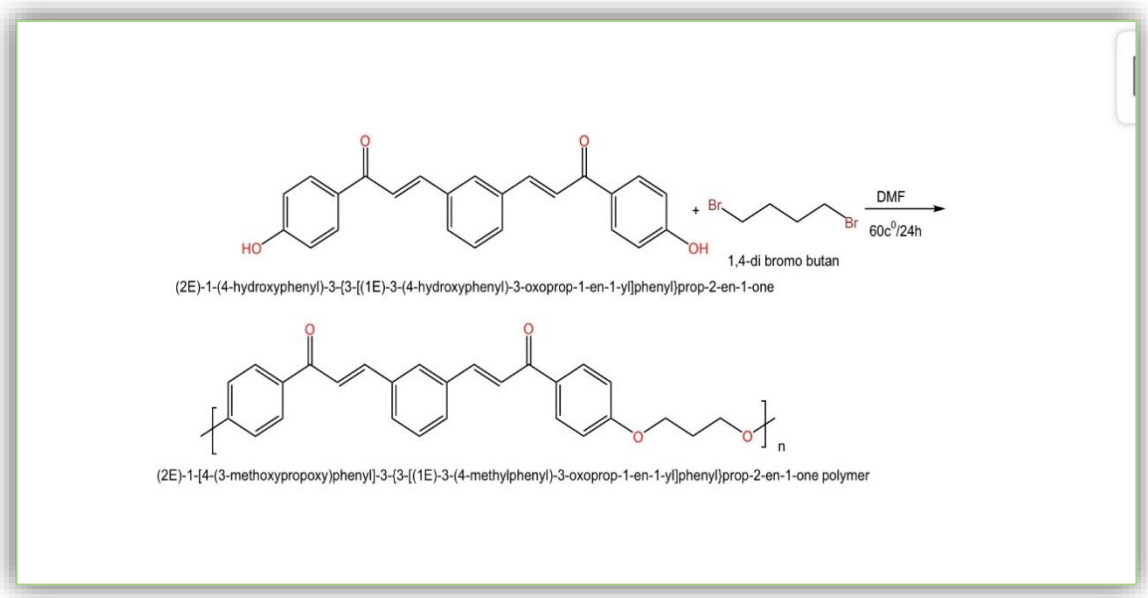


مخطط (٢-٥) تحضير البولي ايثر (F2B)

٢-٤-٣ تحضير البولي ايثر (F3B) :-

(2E)-1-[4-(3-methoxyproxy)phenyl]-3-{3-[(1E)-3-(4-methylphenyl)-3-oxoprop-1-en-1-yl]phenyl}prop-2-en-1-one polymer

وضع (1.85 g , 5 mmol) من المونيمر(F3) المحضر سابقا في دورق دائري وتحت جو من النيتروجين وأضيف اليه (5 m mol، 1.079 g) من المركب Dibromobutane 10 ml من DMF صعد مزيج التفاعل ارجاعيا عند 60 ^{O}C مع التحريك المستمر يلاحظ تكون مادة جيلاتينية يضاف بعد ذلك ١٠mL من DMFويترك مزيج التفاعل لمدة ٢٤ h بعد أنتهاء التفاعل ، يترك لحين ظهور راسب ثم يرشح ويغسل بالميثانول لعدة مرات. يترك ليجف في الفرن المفرغ من الهواء بدرجة حرارة ٤٠ ^{O}C لمدة٤ h فيتكون راسب لونة بيجي غامق كما في المخطط (٢-٦) قيست درجه أنصهاره فكانت (٢١٠-٢١٢^{O}C).



المخطط (٢-٦) تحضير البولي ايثر (F3B)

الفصل الثالث

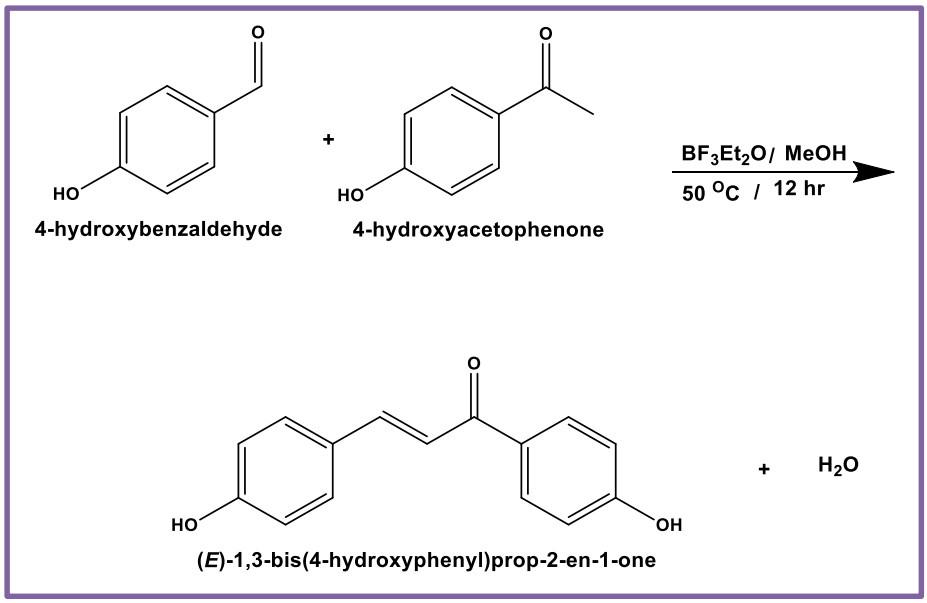
النتائج والمناقشة

٣-١ : تحضير المونميرات :-

٣-١ : تحضير المونيمر (F1):-

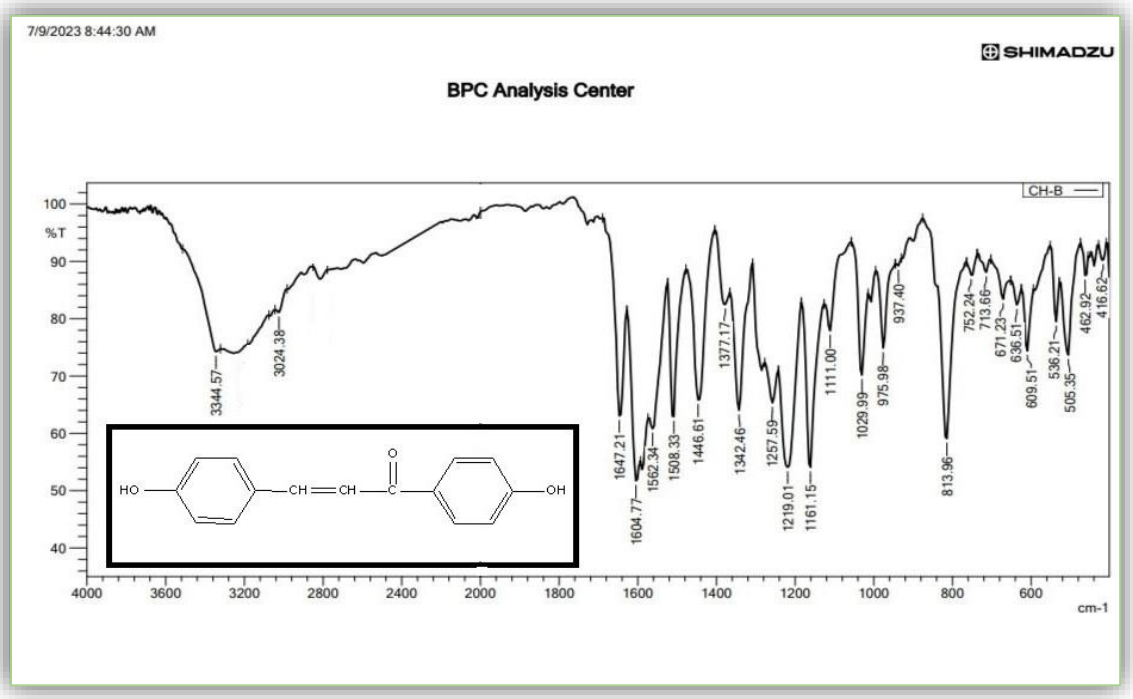
(E)-1,3-bis(4-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-one

تم تحضير المونيمر (F1) وذالك بتفاعل4-hydroxybenzaldehyde مع 4- Hydroxyphenylacetone وباستخدام الميثانول المطلق كمذيب وبأستخدام المادة EF3Et2O (Boron tri Flride di ethyl etherate)كعامل مساعد ولمدة 12h(ساعة)وبدرجة حرارة $50\ C^0$ ويمكن توضيح ذالك كما في التفاعل(٣-١)التالي:



مخطط (٣-١) : يوضح خطوات تحضير المونيمر (F1)

طيف FT-IR للمونيمر (F1)يظهر حزمة امتصاص قوية وعريضة عند تردد(cm^{-1} ٣٣٤٤) تعود الى التذبذب الاتساعي لمجموعة (OH) الظاهرة في تركيب المركب الناتج. في حين ان ظهور حزمة ضعيفة عند تردد (cm^{-1} ٣٠٢٤) تعود الى مجموعة (C-H)الاروماتية وكذلك ظهور حزمة امتصاص تعود الى (C-H) الأليفاتية عند تردد (cm^{-1} ٢٨١٦) و حزمة امتصاص عند تردد (cm^{-1} 1647) تعزى الى مجموعة (C=O) الكيتونية وظهور حزمة امتصاص حادة عند تردد (cm^{-1} 1446-1562) لتذبذب الاتساعي الذي يعزى لمجموعة (C=C) الأروماتية و(cm^{-1} ١٦٠٤) تعود لمجموعة (C=C) الاليفاتية وظهور حزمة عند التردد (cm^{-1} ٨٢٩ - ٧٥١) لتذبذب الانحنائي الذي يعزى لمجموعة (C=C) الاروماتية . كما في الشكل (٣-١) :

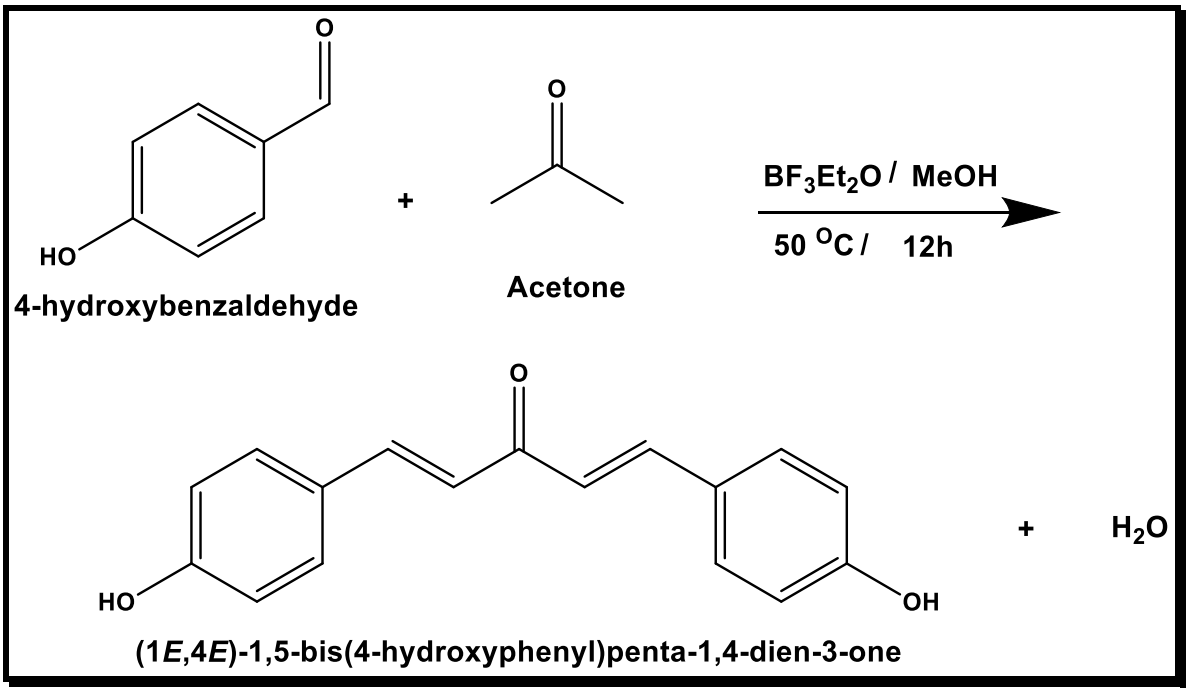


شكل (٣-١) : طيف FT-IR للمونيمر(F1)

٣-٢ : تحضير المونيمر الثاني (F2) :-

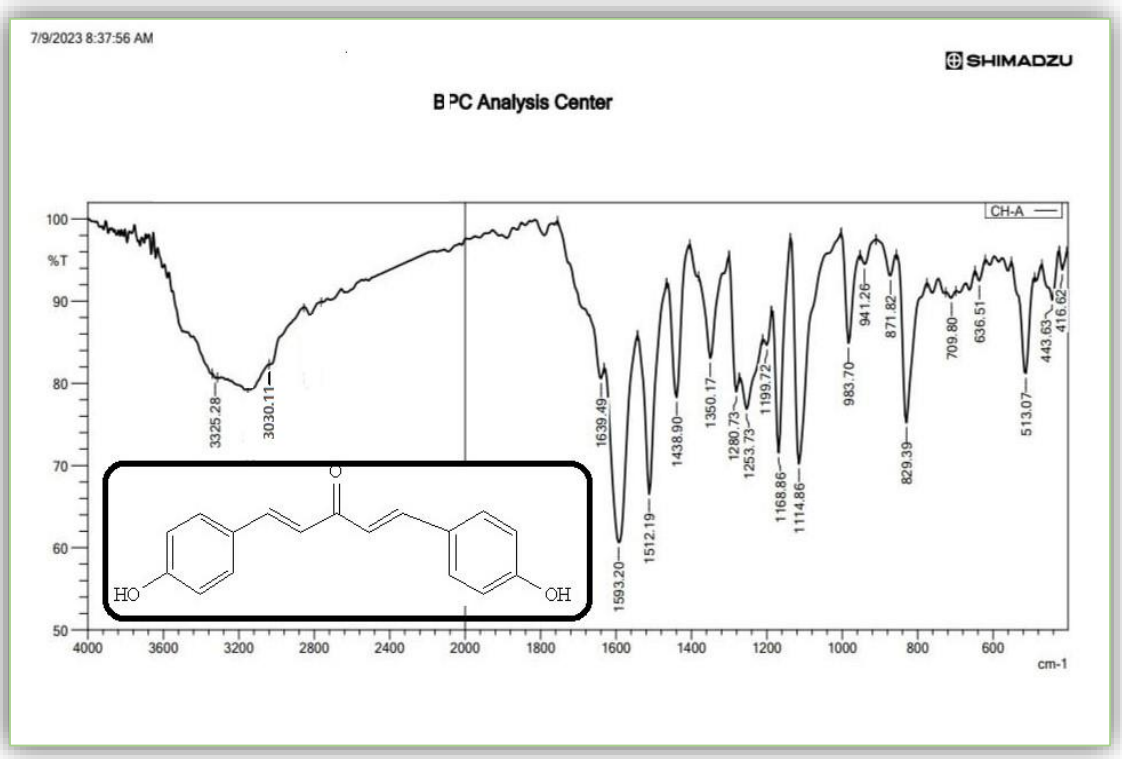
(E,4E)-1,5-bis(4-hydroxyphenyl)penta-1,4-dien-3-one

تم تحضير المونيمر (F2) وذالك بتفاعل4-hydroxybenzaldehyde مع Acetone وباستخدام الميثانول المطلق كمذيب وبأستخدام المادة EF3Et2O (Boron tri Flride di ethyl etherate)كعامل مساعد ولمدة 12(ساعة)وبدرجةحرارة $50\ C^0$ ويمكن توضيح ذلك كما في التفاعل التالي (٣-٢):



مخطط (٣-٢) : يوضح خطوات تحضير المونيمر (F2)

وقد أكد طيف الأشعة تحت الحمراء هذا التحضير كما موضح في الشكل(٣_٢) حزمة تذبذب حزمة امتصاص قوية وعريضة عند تردد ٣٣٢٥ والتي تعود الى مجموعة الهيدروكسي (OH) في حين ظهور حزمة ضعيفة عند التردد٣٠٣٠ تعود إلى مجموعة(C-H)الاروماتية اما الحزم العائدة للمجموعة(C-H) الألفاتية تظهر عند تردد ٢٨٢٣ وكذلك حزمة امتصاص قوية عند ١٦٣٩ تعود الى مجموعة الكاربونيل (C=O) الكيتونية ضهور حزمة امتصاص ضعيفة عند التردد ١٥١٢ عائد المجموعة الاصرة المزدوجة(C=C) الأروماتية ١٥٩٣العائدة إلى C=Cالاليفاتية واخيرًا ٨٢٩مجموعة C=Cالاروماتية كما في الشكل(٣-٢) :

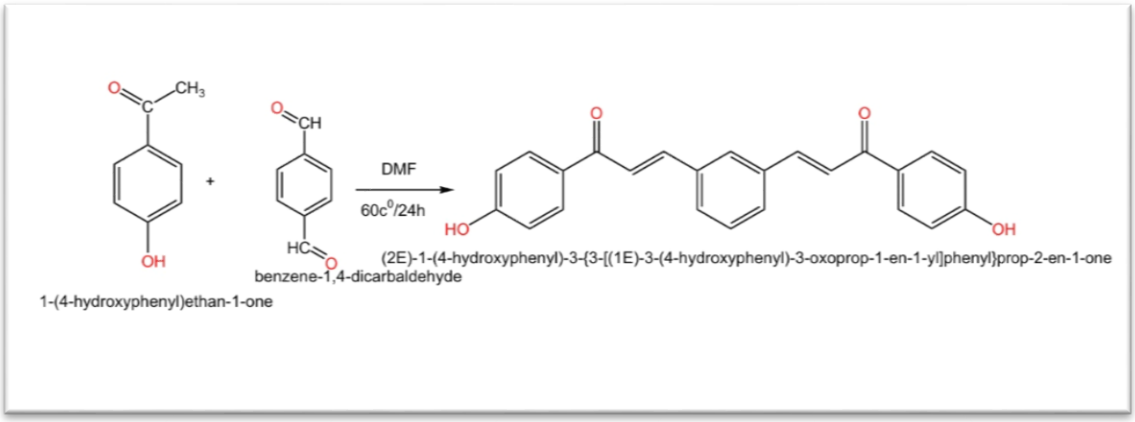


شكل (٣-٢) : طيف FT-IR للمونيمر(F2)

٣-٣ : تحضير المونيمر الثالث (F3) :-

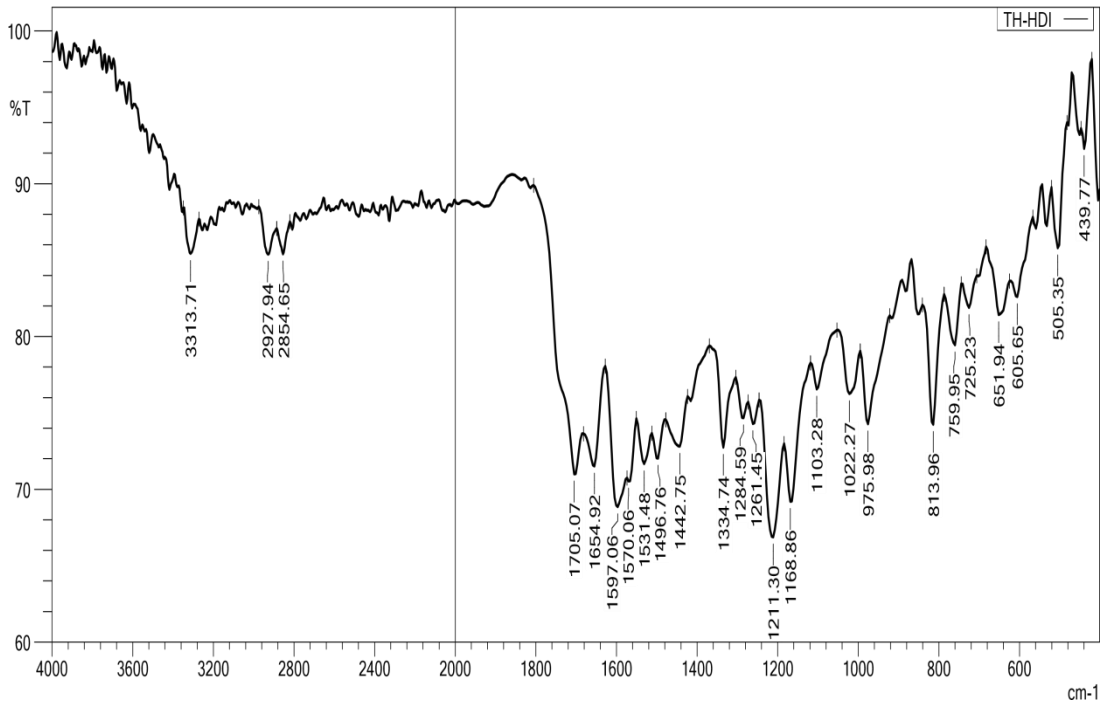
4-(4-{4-[3-(4-hydroxyphenyl)buta-1,3-dien-1-yl]phenyl}buta-1,3-dien-2-yl)phenol

تم تحضير المونيمر (F3) وذالك بتفاعل4-hydroxy Acetophenone مع Terephthaladehyde وباستخدام الميثانول المطلق كمذيب وبأستخدام المادة EF3Et2O (Boron tri Flride di ethyl etherate)كعامل مساعد ولمدة 12(ساعة)وبدرجةحرارة $50\ C^{0}$ ويمكن توضيح ذلك كما في التفاعل التالي (٣-٣):



مخطط (٣-٣) : يوضح خطوات تحضير المونيمر (F3)

وقد اكد طيف الأشعة تحت الحمراء هذا التحضير حيث أظهر حزمة امتصاص قوية وعريضة عند ٣٣١٣ عائدة لمجموعة (OH) الهيدروكسيل في حين ظهور حزمة ضعيفة عند ٣٠٣٠ تعود C-Hالأروماتية و تظهر حزم قوية عند ٢٩٢٧ و ٢٨٥٤العائدة للجموعة C-Hالاليفاتية وكذلك حزمة امتصاص قوية عند ١٧٠٥ و ١٦٥٤ عائدة لمجموعة الكاربونيل C=O الكيتونية ظهور حزمة تردد ١٥٣١ العائدة إلى المجموعة الأصرة المزدوجة C=C الأروماتية ١٥٩٧ عائدة لمجموعةC=C الأليفاتية واخيراً ٨١٣ عائدة لمجموعة C=C الأروماتية كما في الشكل :



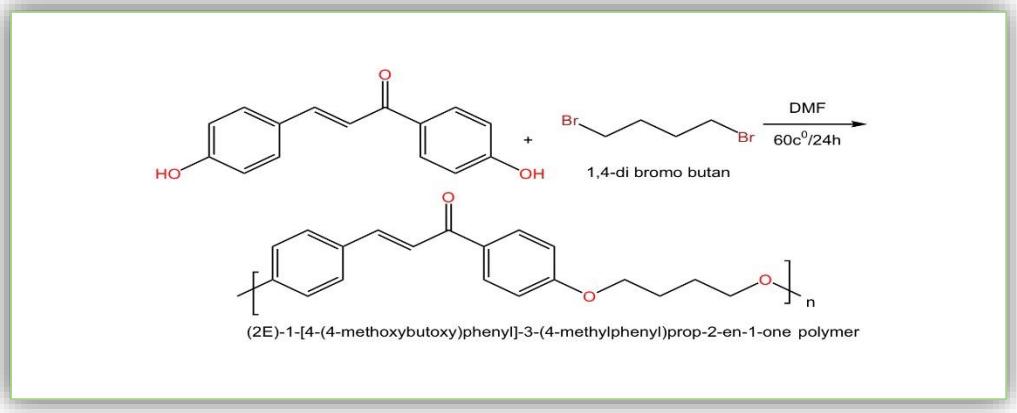
شكل (٣-٣) : طيف FT-IR للمونيمر(F3)

٣-٢ :تحضير بوليمرات البولي ايثرية الجالكونية الجديدة

٣-٢-١ : تحضير بولي ايثر (F1B):-

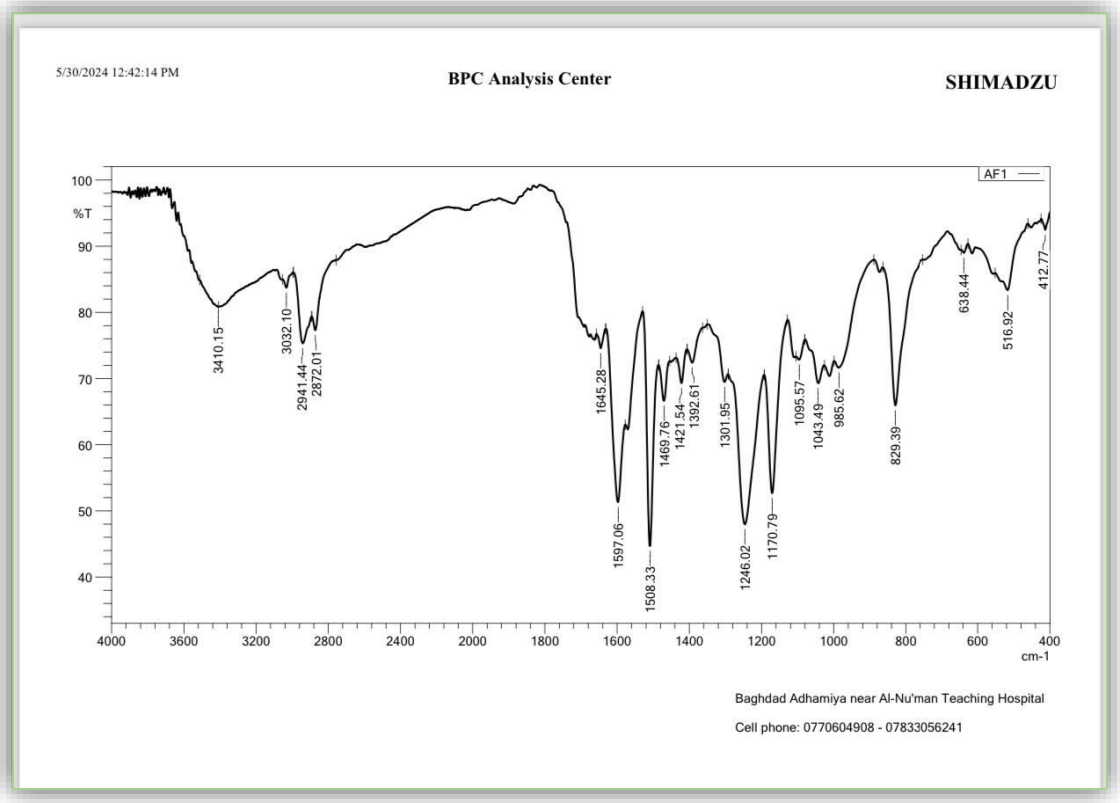
(2E)-1-[4-(4-methoxybutoxy)phenyl]-3-(4-methylphenyl)prop-2-en-1-one polymer

وضع (1.2 g , 5 mmol) من المونيمر (F1) المحضر سابقاً في دورق دائري وتحت جو من النيتروجين وأضيف اليه (1.079 g ،5 mmol) من المركب dibromobutane و 10mL من DMF صعد مزيج التفاعل ارجاعياً عند 60 ^{O}C مع التحريك المستمر يلاحظ تكون مادة جيلاتينية يضاف بعد ذلك ١٠mL من DMFويترك مزيج التفاعل لمدة ٢٤ h بعد أنتهاء التفاعل ، يترك لحين ظهور راسب ثم يرشح ويغسل بالميثانول لعدة مرات. يترك ليجف في الفرن المفرغ من الهواء بدرجة حرارة ٤٠ ^{O}C لمدة ٤ h فيتكون راسب لونة بني غامق كما في المخطط (٣-٤) :



مخطط (٣-٤)تحضير البولي ايثر (F1B)

طيف FT-IR للبوليمر (F1B)يظهر حزمة امتصاص قوية وعريضة عند تردد(٣٤١٠ cm^{-1}) تعود الى التذبذب الاتساعي لمجموعة (OH) . في حين ان ظهور حزمة ضعيفة عند تردد (cm^{-1} ٣٠٣٢) تعود الى مجموعة (C-H)الاروماتية وكذلك ظهور حزمتان امتصاص تعود الى (C-H) الأليفاتية عند ترددات (cm^{-} ٢٩٤١١ – ٢٨٧٢) و حزمة امتصاص عند تردد (cm^{-1} ١٦٤٥) تعزى الى مجموعة(C=O) الكيتونية وظهور حزمة امتصاص حادة عند تردد (١٥٠٨ cm^{-1}) لتذبذب الاتساعي الذي يعزى لمجموعة (C=C) الأروماتية و(١٥٩٧ cm^{-1}) تعود لمجموعة (C=C) الاليفاتية وظهورحزمة قوية وحادة عند التردد (١٢٤٦cm^{-1}) العائدة الى مجموعه (O-C) الايثرية وظهور حزمة عند التردد (٨٢٩ cm^{-1}) لتذبذب الانحنائي الذي يعزى لمجموعة (C=C) الاروماتية . كما في الشكل : -

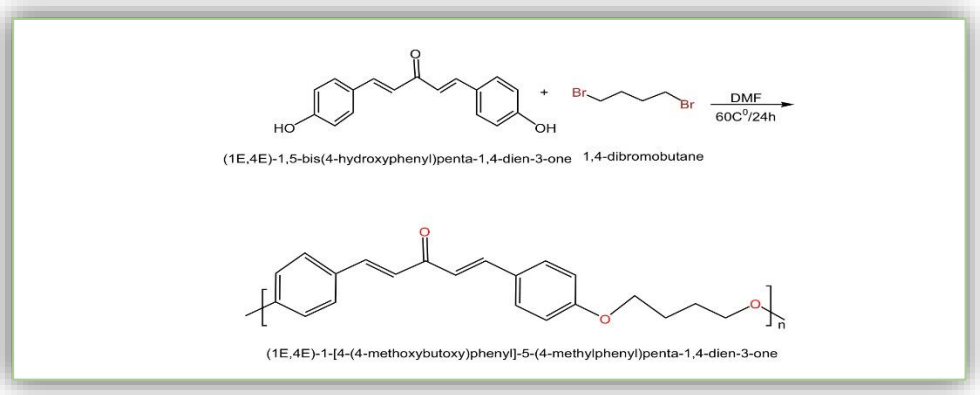


شكل (٣-٤) طيف FT-IR للبوليمر (F1B)

٣-٢-٢ : تحضير البولي ايثر (F2B) :-

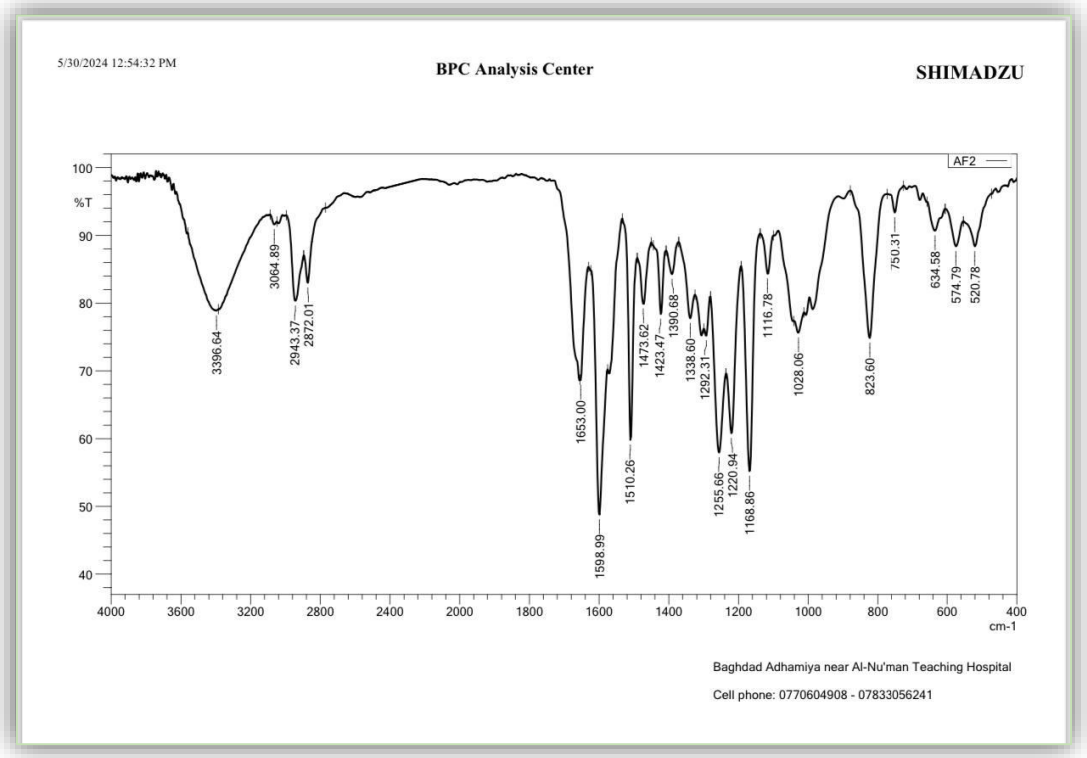
(1E,4E)-1-[4-(4-methoxybutoxy)phenyl]-5-(4-methylphenyl)penta-1,4-dien-3-one polymer

وضع1.33g (5 mmol) من المونيمر(F2) المحضرسابقاً في دورق دائري وتحت جو من النيتروجين وأضيف اليه (1.079 g, 5 mmol) من المركب dibromobutane و ١٠ml من DMF صعد مزيج التفاعل ارجاعيا عند 60 OC مع التحريك المستمر يلاحظ تكون مادة جيلاتينية يضاف بعد ذلك 10mL من DMF ويترك مزيج التفاعل لمدة 24 h بعد انتهاء التفاعل ، يترك لحين ظهور راسب ثم يرشح ويغسل بالميثانول لعدة مرات. يترك ليجف في الفرن المفرغ من الهواء بدرجة حرارة 40 OC لمدة 4h فيتكون راسب لونة بهاري. كما في المخطط (٢-٤) :



المخطط(٣-٥) تحضير البولي ايثر (F2B)

طيف FT-IR للبوليمر (F2B)يظهر حزمة امتصاص قوية وعريضة عند تردد(cm^{-} ٣٣٩٦١) تعود الى التذبذب الاتساعي لمجموعة (OH) . في حين ان ظهور حزمة ضعيفة عند تردد (cm^{-1} ٣٠٦٤) تعود الى مجموعة (C-H)الاروماتية وكذلك ظهور حزمة امتصاص تعود الى (C-H) الأليفاتية عند ترددات (cm^{-1}٢٩٤٣ – ٢٨٧٢) و حزمة امتصاص عند تردد (cm^{-1} ١٦٥٣) تعزى الى مجموعة(C=O) الكيتونية وظهور حزمة امتصاص حادة عند تردد (١٥١٠ cm^{-1}) لتذبذب الاتساعي الذي يعزى لمجموعة (C=C) الأروماتية و(١٥٩٨ cm^{-1}) تعود لمجموعة (C=C) الاليفاتية وظهور حزمةحادة وقوية عند التردد (١٢٥٥ cm^{-1}) تعود الى (C-O)الايثرية وظهور حزمة عند التردد (٨٢٣ cm^{-1} - ٧٥٠) لتذبذب الانحنائي الذي يعزى لمجموعة (C=C) الاروماتية . كما في الشكل:-

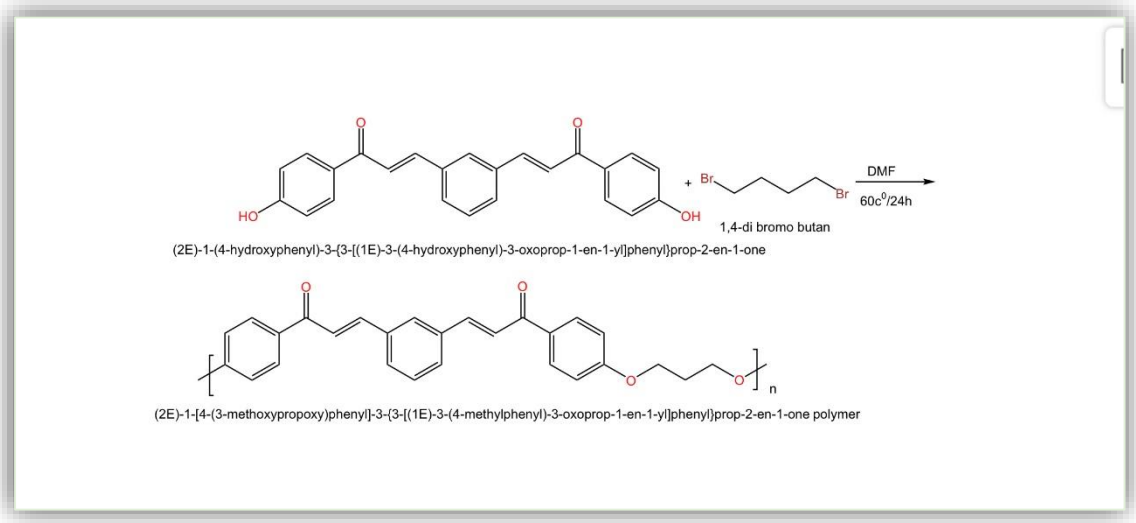


شكل (٣-٥) طيف FT-IR للبوليمر (F2B)

٣-٢-٣: تحضير البولي ايثر (F3B):-

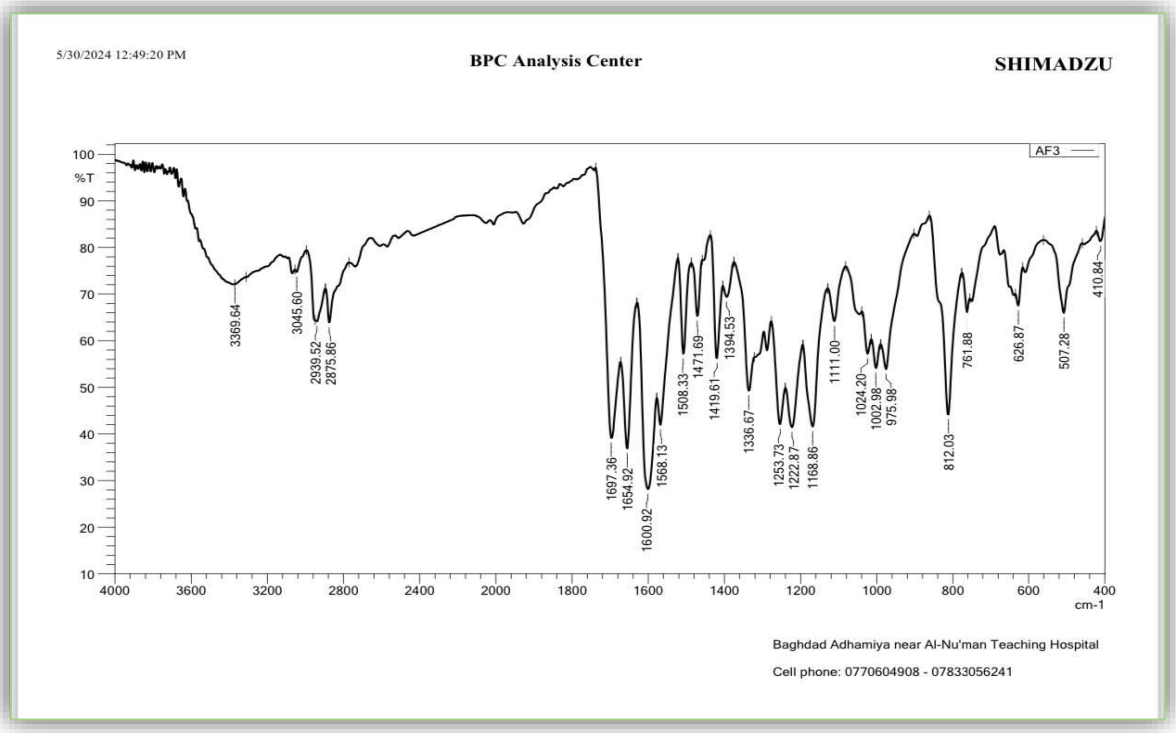
(2E)-1-[4-(3-methoxyproxy)phenyl]-3-{3-[(1E)-3-(4-methylphenyl)-3-oxoprop-1-en-1-yl]phenyl}prop-2-en-1-one polymer

وضع (1.85 g , 5 mmol) من المونيمر(F3) المحضر سابقا في دورق دائري وتحت جو من النيتروجين وأضيف اليه (1.079 g ،5 m mol) من المركب Dibromobutane 10 ml من DMF صعد مزيج التفاعل ارجاعيا عند 60 ^{O}C مع التحريك المستمر يلاحظ تكون مادة جيلاتينية يضاف بعد ذلك ١٠mL من DMFويترك مزيج التفاعل لمدة ٢٤ h بعد أنتهاء التفاعل ، يترك لحين ظهور راسب ثم يرشح ويغسل بالميثانول لعدة مرات. يترك ليجف في الفرن المفرغ من الهواء بدرجة حرارة ٤٠ ^{O}C لمدة٤ h فيتكون راسب لونة بيجي غامق كما في المخطط (٣- ٤) :



المخطط(٣- ٦) تحضير البولي ايثر (F3B)

طيف FT-IR للبوليمر (F3B)يظهر حزمة امتصاص قوية وعريضة عند تردد(cm^{-1} ٣٣٩٦) تعود الى التذبذب الاتساعي لمجموعة (OH) . في حين ان ظهور حزمة ضعيفة عند تردد (cm^{-1} ٣٠٤٥) تعود الى مجموعة (C-H)الاروماتية وكذلك ظهور حزمتين امتصاص تعود الى (C-H) الأليفاتية عند ترددات (cm^{-1} ٢٩٣٩ -٢٨٧٥) و حزمتين امتصاص عند تردد ات (cm^{-1} ١٦٩٧ -١٦٥٤) تعزى الى مجموعة (C=O) الكيتونية وظهور حزمة حادة عند التردد (١٢٥٣ – ١٢٢٢ cm^{-1}) تعود الى مجموعة (C-O) الايثرية وظهور حزمة امتصاص حادة عند تردد (١٥٠٨ cm^{-1}) لتذبذب الاتساعي الذي يعزى لمجموعة (C=C) الأروماتية و(cm^{-1} ١٦٠٠) تعود لمجموعة (C=C) الاليفاتية وظهور حزمة عند التردد (cm^{-1} ٨١٢ – ٧٦١) لتذبذب الانحنائي الذي يعزى لمجموعة (C=C) الاروماتية . كما في الشكل:-



شكل (٣-٦) طيف FT-IR للبوليمر (F3B)

التوصيات: -

١-اكمال التحاليل H-NMRو C-NMRلمعرفة المركبات وكذلك تحليل العناصر الدقيق (C-HN)

٢- اجراء تحاليل DCSو Tgو TMلمعرفة الخواص الحرارية للبوليمرات المحضرة حيث ان الصيغ التركيبية للبوليمرات تختلف لذلك نتوقع تكون لها درجة زجاجي مختلفة وخواص ثرموديناميكية مختلفة

٣- تم تحضير مركبات نانوية لم تدرج بالبحث وهي : أوكسيد الزنك (ZnO) و أوكسيد الكرافيت (GO) واوكسيد الحديديك (Fe3O4) بين هذه البوليمرات والمركبات النانوية لدراسة الخواص الفيزياوئية والنانوية لهذة المركبات

المصادر

[1] T. P. Lodge and P. C. Hiemenz, *Polymer chemistry*. CRC press, 2020.

[2] Z. Ni *et al.*, “Evolution of defects during the degradation of metal halide perovskite solar cells under reverse bias and illumination,” *Nat. Energy*, vol. 7, no. 1, pp. 65–73, 2022.

[3] H. Li, Y. Zhou, Y. Liu, L. Li, Y. Liu, and Q. Wang, “Dielectric polymers for high-temperature capacitive energy storage,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 50, no. 11, pp. 6369–6400, 2021.

[4] Y. Wu, D. Li, C.-L. Wu, H. Y. Hwang, and Y. Cui, “Electrostatic gating and intercalation in 2D materials,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 8, no. 1, pp. 41–53, 2023.

[5] J. Yin, W. Zhang, N. A. Alhebshi, N. Salah, and H. N. Alshareef, “Synthesis strategies of porous carbon for supercapacitor applications,” *Small Methods*, vol. 4, no. 3, p. 1900853, 2020.

[6] M. Yu, E. Budiyanto, and H. Tüysüz, “Principles of water electrolysis and recent progress in cobalt-, nickel-, and iron-based oxides for the oxygen evolution reaction,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 61, no. 1, p. e202103824, 2022.

[7] J. Payne, P. McKeown, and M. D. Jones, “A circular economy approach to plastic waste,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 165, pp. 170–181, 2019.

[8] A. Luraghi, F. Peri, and L. Moroni, “Electrospinning for drug delivery applications: A review,” *J. Control. release*, vol. 334, pp. 463–484, 2021.

[9] A. K. Sharma, R. Bhandari, C. Sharma, S. K. Dhakad, and C. Pinca-Bretotean, “Polymer matrix composites: A state of art review,” *Mater. Today Proc.*, vol. 57, pp. 2330–2333, 2022.

[10] Y. Ikeda *et al.*, “Basic science of rubber,” *Rubber Sci. A Mod. Approach*, pp. 19–53, 2018.

[11] A. F. Kadhim and A. Hashim, “Recent review on metal oxides nanostructures doped polystyrene for biological and industrial applications,” *World J. Adv. Res. Rev.*, vol. 17, no. 3, pp. 412–423, 2023.

[12] M. M. Coleman, *Fundamentals of polymer science: An introductory text*. Routledge, 2019.

[13] Z. Yuan, R. Nag, and E. Cummins, “Ranking of potential

hazards from microplastics polymers in the marine environment," *J. Hazard. Mater.*, vol. 429, p. 128399, 2022.

[14] A. Aziz, "Establishing a near-surface geophysical testing laboratory For Visualizing Subsoil Structure Using Geo-electrical methods," 2022.

[15] أ. د. أ. الفلاح، "تحضير ودراسة بعض الخواص الفيزيائية and ح. جاسم ملح كبريتات الزنك)، "*سلسلة العلوم* لمتراكبات (بولي فينيل البيريليدون PVP/ *الأساسية*, vol. 45, no. 4, 2023.

[16] J. K. Oleiwi, Q. A. Hamad, and S. A. Abdulrahman, "Flexural, impact and max. shear stress properties of fibers composite for prosthetic socket," *Mater. Today Proc.*, vol. 56, pp. 3121–3128, 2022.

[17] J. Volarić, W. Szymanski, N. A. Simeth, and B. L. Feringa, "Molecular photoswitches in aqueous environments," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 50, no. 22, pp. 12377–12449, 2021.

[18] Y. Jia, Z. Mao, W. Huang, and J. Zhang, "Effect of temperature and crystallinity on the thermal conductivity of semi-crystalline polymers: A case study of polyethylene," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 287, p. 126325, 2022.

[19] Y.-N. Zhou, J.-J. Li, T.-T. Wang, Y.-Y. Wu, and Z.-H. Luo, "Precision polymer synthesis by controlled radical polymerization: Fusing the progress from polymer chemistry and reaction engineering," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 130, p. 101555, 2022.

[20] M. Radjabian and V. Abetz, "Advanced porous polymer membranes from self-assembling block copolymers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 102, p. 101219, 2020.

[21] S. Ghatge, Y. Yang, J.-H. Ahn, and H.-G. Hur, "Biodegradation of polyethylene: a brief review," *Appl. Biol. Chem.*, vol. 63, no. 1, pp. 1–14, 2020.

[22] S. Koltzenburg, M. Maskos, and O. Nuyken, *Polymer chemistry*. Springer, 2017.

[23] A. Gbadamosi *et al.*, "Application of polymers for chemical enhanced oil recovery: a review," *Polymers (Basel).*, vol. 14, no. 7, p. 1433, 2022.

[24] M. J. Uddin, R. E. Ampiaw, and W. Lee, "Adsorptive removal of dyes from wastewater using a metal-organic framework: A review," *Chemosphere*, vol. 284, p. 131314, 2021.

[25] K. Awasthi, R. Mukherjee, and S. K. Prasad, “The fascinating world of Soft Materials,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 1, p. 168, 2020.

[26] J. Liu, S. Wang, Y. Peng, J. Zhu, W. Zhao, and X. Liu, “Advances in sustainable thermosetting resins: From renewable feedstock to high performance and recyclability,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 113, p. 101353, 2021.

[27] C. Wang, T. Yokota, and T. Someya, “Natural biopolymer-based biocompatible conductors for stretchable bioelectronics,” *Chem. Rev.*, vol. 121, no. 4, pp. 2109–2146, 2021.

[28] ejaba.com/question/ajc9pod.

[29] H. Mart, H. Yürük, M. Şaçak, V. Muradoğlu, and A. R. Vilayetoğlu, “The synthesis, characterization and thermal stability of oligo-4-hydroxybenzaldehyde,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 83, no. 3, pp. 395–398, 2004.

[30] H. T. Flakus and B. Hachuła, “Effects of dynamical couplings in hydrogen bond systems in the polarized IR spectra of 3-

hydroxybenzaldehyde and 4-hydroxybenzaldehyde crystals," *Chem. Phys.*, vol. 368, no. 3, pp. 133–145, 2010.

[31] E. A. Velcheva and B. A. Stamboliyska, "IR spectral and structural changes caused by the conversion of 3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyde (vanillin) into the oxyanion," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 60, no. 8–9, pp. 2013–2019, 2004.

[32] S. Durand, A. D'Orlando, L. Mougnard, A. Bourmaud, and J. Beaugrand, "Combining infrared and Raman spectra to assess MDI localization in novel flax-reinforced automotive composites," *Compos. Part C Open Access*, vol. 12, p. 100382, 2023.

[33] A. Asefnejad, M. T. Khorasani, A. Behnamghader, B. Farsadzadeh, and S. Bonakdar, "Manufacturing of biodegradable polyurethane scaffolds based on polycaprolactone using a phase separation method: physical properties and in vitro assay," *Int. J. Nanomedicine*, pp. 2375–2384, 2011.

[34] A. V Raghu, H. M. Jeong, J. H. Kim, Y. R. Lee, Y. B. Cho,

and K. Sirsalmath, “Synthesis and characterization of novel polyurethanes based on 4-{(4-hydroxyphenyl) iminomethyl} phenol,” *Macromol. Res.*, vol. 16, pp. 194–199, 2008.

[35] K. Mahmood *et al.*, “Morphological and thermal studies of chitin-curcumin blends derived polyurethanes,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 105, pp. 1180–1191, 2017.

[36] E. J. Cocinero, A. Lesarri, P. Ecija, J.-U. Grabow, J. A. Fernández, and F. Castaño, “Conformational equilibria in vanillin and ethylvanillin,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 39, pp. 12486–12493, 2010.

تم بحمد الله