P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2007 ,(1), (2) :80-88

(*JUAPS*) **مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة**

Open Access

دراسة البلمرة المشتركة لأحد مونومرات ال N–اكريلويل امايد المحضرة مع البيوتايل أكريليت وحساب نسبة الفعالية

طارق عبد الجليل منديل العاني

جامعة الانبار – كلية العلوم – قسم الكيمياء

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: ٢٠٠٦/١٢/٢٥
تاريخ القبول: ٢٠٠٧/٣/١
تاريخ النشر: ١٤/ ٠٦ / ٢٠١٢
DOI: 10.37652/juaps.2007.15495

الكلمات المفتاحية:

البلمرة المشتركة ،
مونومر ،
N–اكريلويل امايد ،
بيوتايل أكريليت ،
نسبة الفعالية.

الخلاصة:

تحتل مونومرات الاكريل امايد المعوضة في الموقع (-N-) أهمية اقتصادية كبيرة ولاجل تحسين خواصها التطبيقية توسعت الدراسات بأجراء بلمرة مشتركة لها مع مونومرات أخرى copolymerzation

في هذه الدراسة تم إجراء بلمرة مشتركة بين N– آيزوبيوتايل أكريلويل (IBA) المحضر انيا مع البيوتايل أكريليت وبنسب مولية مختلفة تراوحت من (0.2 m1 / 0.8 m2 → 0.8 m1 / 0.2 m2) وهي نسب مولية. حيث ان m1 تمثل (IBA) ويمثل m2 (BA) وأجريت البلمرة بطريقة الجذور الحرة Free Radical باستخدام [AIBN] كبادئ بلمرة بدرجة حرارة 70co وتم حساب r1 و r2 (Reactivity Ratios) للمونومرات الداخلة في التفاعل ضمن نظام [IBA-co-BA] بأستخدام ثلاث طرق هي: طريقة (مايو –لوبس، طريقة (فينمان وروز) وطريقة (كيلين . تودس). لحساب نسب الفعالية وكانت قيمة نسب الفعالية المقاسة كما يلي: r1= 0.084 2= 2.022 وهذا يعني ان فعالية البيوتايل اكريليت [BA] m2 اكثر من فعالية m1 [IBA] وهذا يجعل البوليمر المشترك يتكون بصورة رئيسية من البيوتايل أكريليت [BA] وان ترتيب المونومرات يكون بشكل عشوائي وذلك لان حاصل ضرب r1r2 = 0.169 أقل من واحد صحيح وان أحد المونومرات أكثر فعالية من الاخر مما يجعل سلوك البلمرة بأتجاه السلوك العشوائي.

المقدمة

تستخدم بوليمرات الاكريل امايد المعوضة في تطبيقات واسعة مثل الحقل الطبي والصناعي والمنزلي ولزيادة مجال استعمالاتها جرت عمليات تحسين لها بأجراء بلمرة مشتركة لمونومراتها مع مونومرات أخرى بطريقة البلمرة المشتركة (وهي البلمرة التي يشترك فيها مونومران أو اكثر). والسلسلة البوليمرية التي تحتوي على مونومرين أو أكثر [1] من الوحدات المتكررة تدعى بالبوليمر المشترك copolymer وعرفت هذه البلمرة لاول مرة عام 1911 من قبل باير [2] وكوند اكوف عام 1912 ودرست البلمرة بصورة تفصيلية عام (1930) حيث إقترح ستاودنكر Staudinger عند دراسة البلمرة المشتركة لكلوريد الفاينيل Vinylchloried مع خلات الفاينيل vinyl acetate ان التجانس الناتج يمكن زيادته [3] بواسطة اضافة المونمير الأكثر فعالية.

تستخدم البلمرة المشتركة اساسا في معالجة العيوب وتحسين الخواص للبوليمرات المتجانسة لاعطاء صفات جديدة للناتج [4] وضع Dostal عام 1939 ونورش [5] ميكانيكية بلمرة الستايرين مع

* Corresponding author at: Anbar University - College of Science - Department of Chemistry, Iraq;

E-mail address: tarik_jm@yahoo.com

المثل ميثا أكريليت واستطاع ويل Wall [6] ان يؤكد ان التركيب الكيميائي للبوليمر المشترك يعتمد فقط على الفعالية النسبية للمونومرات الداخلة تجاه الجذور الحرة الموجودة في وسط التفاعل.

نشرت عدة دراسات حول البلمرة المشتركة بالجذور الحرة ومنهاما قام به [7] Lewis and mayo و Alfray و Price عام 1946 [8] و Minsk عام 1973 [9] واخرون معه ومضى اكثر من تسعين عاما نشرت خلالها عدة بحوث حول البلمرة المشتركة أشهرها [10]

واشتقت معادلة البلمرة المشتركة على افتراض الحالة المستقرة

$$\frac{d[m1]}{d[m1]'} = \frac{d[m1]r1[m1]+[m2]}{d[m1]r2[m1]+[m2]}$$

[m1] = التركيز المولاري للمونومر الأول ، r1= نسبة الفعالية للمونومر الاول.

[m2] = التركيز المولاري للمونومر الثاني ، r2 نسبة الفعالية للمونومر الثاني.

$$r1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}, r2 = \frac{K_{22}}{K_{21}}$$

ويمكن صياغة المعادلة بدلالة الكسر المولي

$$F_1 = \frac{(r_1 f_1^{\,2} + f_1 f_2)}{(r_1 f^{\,2}_1 + 2 f_1 f_2^{\,2} + r2 f^{\,2}_2)}$$ حيث

$$f = \frac{[m1]}{[m1]+[m2]F} = \frac{d[m1]}{d[m1]+d[m2]}$$

نسبة الفعالية Reactivity Ratios

تعرف (بأنها النسبة بين ثابت معدل السرعة لتفاعل المركز الفعال ليضيف مونومر من النوع نفسه إلى ثابت السرعة لنفس المركز الذي يضيف مونومر من النوع الآخر ويرمز لها r1 ,r2ويعتمد تركيب البوليمر المشترك أساسا على قيم r_1 , r_2 . [11]، [12]

فاذا كان r_1>1 فان m1 (جذر) يفضل الإضافة إلى المونومر m_1 اما اذا كان r_1<1 فان m1 يفضل الاضافة الى المونومر m2) وعليه توجد خمسة أنواع من البوليمر المشترك هي

1. r_1r_2= 1[Random copolymers]
2. r_1= r_2 =1 [Alternating copolymer]
3. r_1 < 1 or r_2 > 1 or r_2 <1 , r_1>1 [high Regular copolymer [Regular copolymer]
4. r_1 and r_2 <1 [Alternating copolymers]
5. r_1 = r_2= 0

توجد عدة طرق لايجاد نسبة الفعالية وفي هذه الدراسة تم استخدام ثلاث طرق منها:

1- Mayo & lewis intersection [13]

2- Fineman & Ross Linearizatin [14]

3- Kelen & Tudos [15]

طرق العمل

١- من شركة Onselco الهولندية جهز ال (Butyl acrylaet) وتم غسله ثلاث مرات بمحلول % 10 من هيدروكسيد الصوديوم ثم إعيد غسله بالماء المقطر . جفف بعدها باستخدام كلوريد الكالسيوم وتم تقطيره تحت الضغط المخلخل.

٢- N– ايزو بيوتايل اكريلويل امايد حضر مختبريا من تفاعل مول واحد من كلوريد الاكريلويل (المقطر) مع مولين من (ايزو بيوتايل اكريل

امايد) باستخدام الايثر كمذيب في وسط جاف بوجود الهيدروكوينون ثم قطر الناتج تحت الضغط المخلخل.

٣- البادييء استخدم [AIBN] وجهز من شركة Fluka. واستخدم بعد اعادة بلورته بالميثانول.

البلمرة: اجريت عمليات البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة بأستخدام المونومر الاول ايزوبيوتايل اكريلويل مع المونمر الثاني البيوتايل أكريليت وبنسب تحويل واطئة من خلال تحضير سلسلة من المحاليل بأوزان مجموعها 2.5 gm بتركيز I مولاري من المونومر بوجود البانزين (الجاف) كمذيب بحجم 4 ml (3.5 gm) ويكون الوزن الكلي للمزيج 0.2 m1/ 0.8 __ 0.2 m2 /0.8 m1 (6 gm) m2 وبتركيز $3x\ 10^{-3}$ من البادييء (AIBN).وداخل أنابيب خاصة لاجراء عمليات البلمرة وتم طرد الاوكسجين بادخال سيل من غاز النايتروجين (النقي الجاف) ولمدة (3 دقائق وبدرجة حرارة ($70c^{o}$) واستغرق زمن البلمرة من 4 الى 6 ساعة وبنسبة تحويل واطئة لاتتجاوز 6% تقريبا. [16]. ([17]).

بعد تكون البوليمر المشترك رسب الناتج بالأيثر البترولي وجفف بعدها في فرن مخلخل من الهواء [Vacume ove]. تم حساب نسبة الفعالية بقياس كمية النايتروجين في البوليمر المشترك بطريقة كلدال Kjeldehl لتحليل النايتروجين. ومن معرفة الكسور المولية mole fractions للمونومرات في مزيج التغذية للمونومرات المتفاعلة وتركيبها في البوليمر المشترك كما في الجدول رقم (1)تم حساب قيم نسب الفعالية: وكما يلي:

آيزوبيوتايل اكريلويل أمايد	m1	0.8	0.7	0.6	0.4	0.3	0.2	0.1	Mol
بيوتيل اكريليت	m2	0.2	0.3	0.4	0.6	0.7	0.8	0.9	Mol

طريقة مايو و لويس:

تعتمد الطريقة على العلاقة بين الكسور المولية للمونومرات في مزيج التغذية وفي تركيب البوليمر المشترك وتحور معادلة البلمرة المشتركة كما يلي:

$$r = \frac{[m_1]}{[m_2]}\left[\frac{d[m_2]}{d[m_1]}(1+r_1)\frac{[m_1]}{d[m_2]} - 1\right]$$

r1 ، r2 = نسب الفعالية الى (IBA) و(BA).

وهذه المعادلة تمثل علاقة خطية بين (r_1, r_2)بفرض قيمة الى r_1 (0.05, 0.1) لكل نسبة مولية في سلسلة البلمرة تحصل على قيم r_2 المقابلة برسم العلاقة بين r_2 على المحور الصادي r_1 على المحور السيني كما في الشكل (1) نحصل على خطوط في دائرة مركزها يمثل r_1=0.086, r_2=1.96 (r_1, r_2) يوضح الجدول (2) الكسر المولي للمونومر (الاول m_1) والمونومر الثاني (m2)في مزيج التغذية ومقلوب الكسر المولي للمونومر في تركيب البوليمر المشترك

طريقة فينمان و روز:

يتم ايجاد نسبة الفعالية للمونومر الاول r_1 ((IBA والثاني r_2 (BA) بهذه الطريقة الخطية (طريقة الاستقامة) وباستخدام العلاقة التالية:

$$\frac{F-1}{f} = -r_2 \frac{F}{f^2}, \quad f = \frac{[m_1]}{[m_2]}$$

$$F = \frac{d[m_1]}{d[m_2]}$$

f = نسبة الكسور المولية الى المونومر (BA,IBA) في مزيج التغذية المونومرية.

F=نسبة الكسور المولية الى المونومر (BA,IBA) في تركيب البوليمر المشترك.

وبرسم العلاقة بين F-1/f على المحور الصادي و F/f^2 على المحور السيني نحصل على خط مستقيم تم ايجاد ميله ومقطعه على المحور الصادي بتطبيق طريقة المربعات الصغرى الميل (-r_2) slope=-r_2 والمقطع r_1 = intercept = 0.089 و r2= 2.o17

ويوضح الشكل (2) الرسم البياني والجدول (3) قيم الاحداثيات.

r2	r1	Mayo & Lewis
1.960	0.086	
2.017	0.089	Fineman-Ross
2.089	0.070	Kelen & Tudos

طريقة كيلين– تودس

وهي طريقة مطورة ومحسنة مقارنة بالطريقة السابقة وتوفر حساب اسرع من طريقة(فينمان وروز) وباستخدام المعادلة التالية:

$$f = \frac{m_1}{m_2}, \quad F = \frac{dm_1}{dm_2}$$

وتكتب معادلة البلمرة المشتركة كما يلي

$$F = f\frac{1+r_1 f}{r_2 + f}$$

وحور كيلين وتودس المعادلة السابقة الى:

$$G = r_1 F - r_2$$

$$\frac{G}{F} = -r_2 \frac{1}{F} + r_1$$

وعدلت المعادلة إلى الشكل النهائي:

$$N = r_1 A - \frac{r_2}{\alpha}(I - A) \quad \text{.....(*)}$$

$$\alpha = \sqrt{\max^x \min^x}$$

$$A = \frac{F}{\alpha + F}, \quad N = \frac{G}{\alpha + F}, \qquad \alpha > 0$$

α = ثابت اكبر من الصفر

تحسب $r_1 r_2$ باستخدام المعادلة (*) من تقاطع وانحدار الخط المستقيم المرسوم بين N, A . الخط البياني المرسوم بين قيم N المحسوبة من التجربة كدالة لقيم A يعطي خطا مستقيما مع المحور الصادي عندما $A = 0$ ($\frac{-r_2}{\alpha}$) ومقطع المحور الصادي عندما $A = 1$ يمثل r_1 ويمثل الجدول (4) والشكل (3) نتائج طريقة كيلين – تودس .

النتائج والمناقشة:

من خلال القيم المحسوبة (لنسب الفعالية). للمونمر الاول (IBA) أيزوبيوتايل أكريلويل أمايد(r1) والمونومر الثاني (BA) البيوتايل أكريليت (r2) .

يوضح الجدول اعلاه قيم نسبة الفعالية r1 للمونوم (IBA) و r_2 الى المونومر (BA) المحسوبة بالطرق الثلاثة في هذا البحث.

أولا: النتائج المحسوبة بطريقة مايو – لويس:

تم حساب نسب الفعالية بتحوير معادلة البلمرة المشتركة الى الصيغة في ادناه:

$$r_1 = \frac{[m1]}{[m2]}\left[\frac{d[m2]}{d[m1]}\left(1 + r_1\frac{[m1]}{[m2]}\right) - 1\right]$$

تمثل هذه المعادلة علاقة خطية بين (r1، r2) بفرض قيمة الى r1 (0.05، 0.1) لكل نسبة مولية . في سلسلة البلمرة فنحصل على قيم r2 المقابلة حيث تقاطعت قيم نسب الفعالية المحسوبة في دائرة على الرغم من ظروف التجارب الحالية وتأثر القيم بنتائج التحليل الواردة في الجدول رقم (١) . وأعطت هذه الطريقة أوطا القيم ونعتقد أنها الأكثر دقة. ويوضح الشكل (١) طريقة تقاطع الخطوط المرسومة بين القيم المحسوبة بالتجربة.

ثانيا: النتائج المحسوبة بطريقة فينمان –روز:

جرى حساب نسب الفعالية بهذه الطريقة بتحوير معادلة البلمرة المشتركة الى الصيغة الحالية:

$$\frac{F-1}{f} = -r_2\frac{F}{f^2}, \quad f = \frac{[m_1]}{[m_2]}$$
$$F = \frac{d[m_1]}{d[m_2]}$$

f= نسبة الكسور المولية للمونومر (BA,IBA) في مزيج التغذية المونومرية.

F=نسبة الكسور المولية للمونومر (BA,IBA) في تركيب البوليمر المشترك.

وكانت القيم المحسوبة هي: (r1= 0.٠٧٩) ، (r2 =2. 017). ويوضح الجدول(٣) والشكل (٢) حسابات هذه الطريقة

ثالثا: النتائج المحسوبة بطريقة(كيلين/تودس): في هذه الطريقة المطورة عن السابقة تم كتابة

معادلة البلمرة المشتركة الى الصيغة الجديدة الاتية:

$$F = f\frac{1 + r_1 f}{r_2 + f}$$

وحور كيلين وتودس المعادلة السابقة الى:

$$G = r_1 F - r_2$$
$$\frac{G}{F} = -r_2\frac{1}{F} + r_1$$

وتم تعديل العادلة لتصبح على النحو الاتي:

$$N = r_1 A - \frac{r_2}{\alpha}(I - A) \quad \text{.....(*)}$$

$$\alpha = \sqrt{\max^x \min^x}$$

$$A = \frac{F}{\alpha + F}, \mathrm{N} = \frac{\mathrm{G}}{\alpha + \mathrm{F}}, \qquad \alpha > 0$$

α = ثابت اكبر من الصفر

وكانت القيم المحسوبة بهذه الطريقة(r1= 0.070) ، (r2= 2.089) والجدول رقم (٤). والشكل (٣) يوضحان حسابات هذه الطريقة من خلال القيم المحسوبة لنسب الفعالية وبالطرق الثلاثة لنظام البلمرة المشتركة(BA- co- IBA) تشير الى:

r_1 = 0.084 ، r_2 = 2.022 قيمة r_1 اقل من الواحد الصحيح r_1<1 لذلك تكون فعالية IBA اقل من فعالية البيوتايل اكريليت (BA) (قيمة r2 اكبر من r1) تجاه التفاعل مع الجذور الحرة

وكذلك نستنتج من حاصل ضرب (r_1r_2) بأن قيمتها اقل من الواحد الصحيح(0.161) وعلى هذا الاساس فان $r_2r_1<1$

وعليه فان سلوك البوليمر المشترك لذلك النظام يكون عشوائيا ويقع بين السلوك المثالي والمتناوب لأن ($r_1<1$,, $r2>1$) [13]

حيث كلما اقتربت قيمة حاصل ضرب نسب الفعالية r_2,r_1 من الصفر يقترب الترتيب العشوائي للمونومرات في البوليمر المشترك لتلك الانظمة حيث ان $r_1<1$ و $r_2>1$ في هذه الحالة يكون المونومر الثاني BA اكثر فعالية من الاخر (IBA) لذلك تكون وحدات (BA) اكثر عددا في تركيب البوليمر المشترك فيكون توزيع المونومرين عشوائيا في تركيب البوليمر المشترك الثاني ولهذا يكون [18].

References

[1]. O, Driscoll. The nature and chemistry of hight polymers 'Reinhold Publishing Corporation (1964)

[2]. Konbakovi, I, Rev, Gev, Chem, Rass, 15,480, (1991)

[3]. R.A. Raff. E.D., H.N, Friedland.Fall chem, ed, encyclopedia of polymer science and technology, V.6. Wielly, Newyork, P.257. (1967).

[4].Dostal. H. monatsh, 69, 424, (1946)

[5]. Norrish, R.W, B and Brookman, E.F. proeroy soc5-Landon, A. 171 .147, (1949)

[6] Well, F, T.J. Aam, chem, soc, 63. 1862 (1941).

[7]. F.M. Lewis. F.R. Mayo and Huls J. Am. chem, soc , 61 , 1701 , (1945) .

[8]. ALfray, C.piece, J.Am, V, Z, NO, 1 (1947)

[9]. L.M. minsk. C.kotlarchik. and R.Sdarlak Journal. Polymer .Sci, Ed VII (1973).

[10]. F,Hofma. U.S patent 1, 65, 770, (1913)) F. Klatte, Austrain patent 70, 348 (1914)

[11]. I. Kondakovi, I, praket, chem, 64, 109 (1915) .

12-

[13]. T.Alfray and G. Goldfinger. J. Polymer.sci, 1, 75, (1946)

[14]. J. Joshi, R.M moeromo sci, chem., A7, 6, pp, 123,(1973)

[15]. AL-Issa, Msc. MA. Thesis Salford university, salford.(1976).

[16]. Davis. T.P.J. Polymer.sci .part A39 (2001)

[17]. Polic, A, L: Duever, T.A Penlidis.A.J. polymer.sci, 36, 813,(1998).

[18]. Pasquale, A, J.long .T. E. Macromolecules, 32,(1999).

جدول رقم(١) يوضح تركيب مزيج التغذية للمونوميرين وتركيب البوليمر المشترك

Exp No	وزنIBA	وزنBA	الكسر المولي الIBA في مزيج التغذية f1	الكسر المولي الBA في مزيج التغذية f2	f=f1/f2	N%	الكسر المولي الIBA في البوليمر المشترك F1	الكسر المولي الBA في البوليمر المشترك F2	F=F1/F2	النسب المولية في مزيج التغذية IBA/BA
1	2.260	0.410	0.807	0.189	4.245	5.023	0.405	0.607	0.665	0.8/0.2

P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2007 ,(1), (2) :80-88

(*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة

Open Access

EXP. No	[m1/m2].f	d[m1]/dm1. 1/F
1	3.987	1.496
2	2.413	1.521
3	1.945	2.023
4	0.761	3.632
5	0.531	6.239
6	0.271	9.174

جدول (2)قيم f و 1/F لنظام البلمرة (IBA.co.BA)
بطريقة مايو ولويس

2	1.900	0.600	0.715	0.286	2.523	4.981	0.391	0.608	0.633	0.7/0.3
3	1.700	0.860	0.633	0.376	1.654	4.178	0.333	0.673	0.494	0.6/0.4
4	1.100	1.460	0.396	0.601	0.651	2.802	0.214	0.785	0.262	0.4/0.6
5	0.880	1.630	0.314	0.731	0.433	1.578	0.130	0.862	0.158	0.3/0.7
6	0.600	1.900	0.212	0.817	0.258	1.288	0.102	0.935	0.108	0.2/0.8

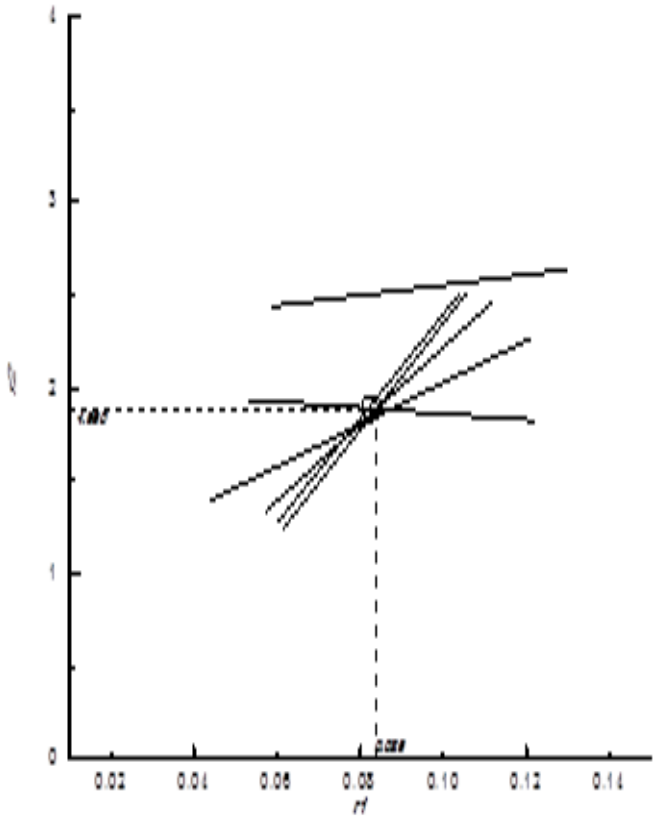
جدول (٣) قيم F-1/f و F/f^2 لنظام البلمرة المشتركة بطريقة فينمان وروز

Exp No	1	2	3	4	5	6
F-1/f	0.097	0.152	0.309	1.309	1.106	3.431
F/f2	0.048	0.137	0.192	0.631	0.931	1.606

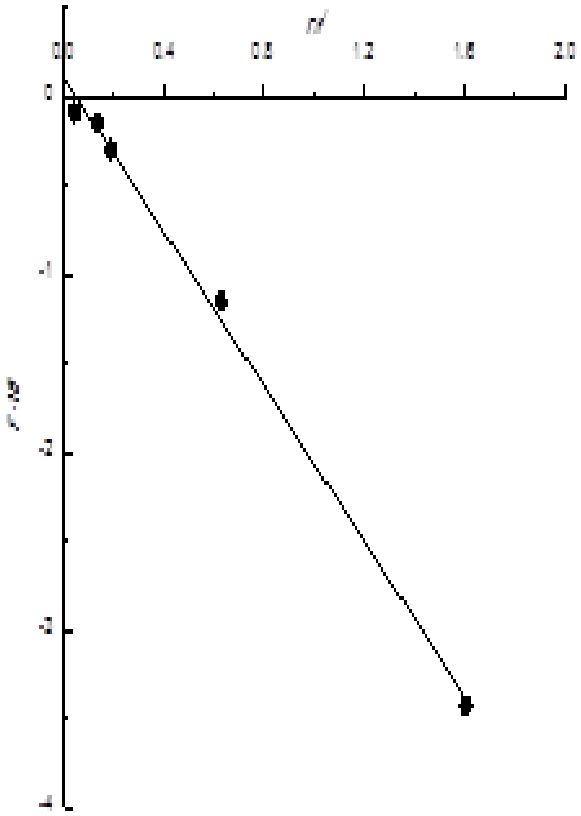
جدول (٤) حسابات طريقة (كيليين . تودس) لنظام البلمرة المشتركة

Exp No	G	α	N	A
1	-1.230	9.027	-0.169	0.787
2	-1.421	7.863	-0.114	0.598
3	-1.586	5.322	-0.164	0.540
4	-1.721	2.013	-0.300	0.325
5	-2.121	0.896	-0.461	0.182

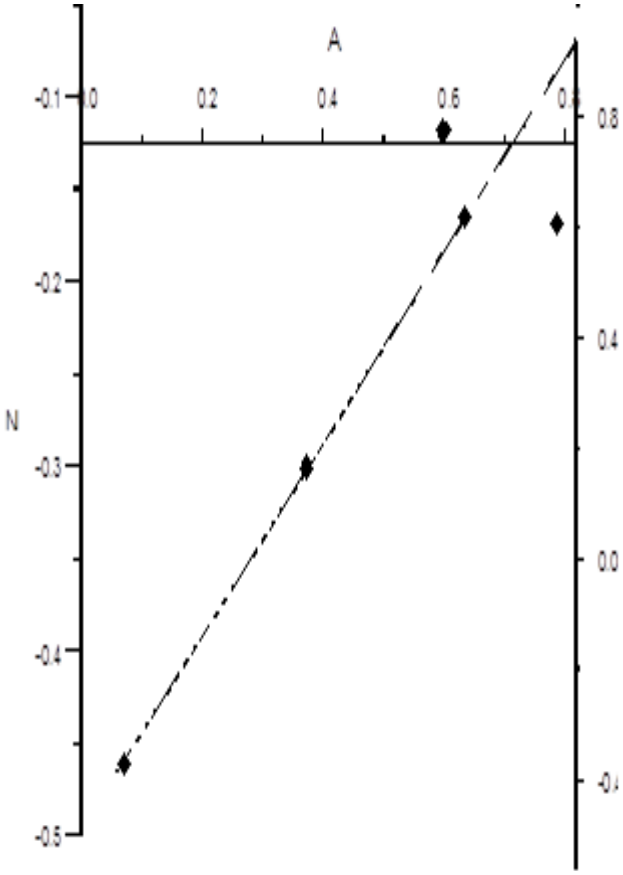
P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة Open Access
2007 ,(1), (2) :80-88



شكل رقم (١) تقاطع الخطوط المرسومة لقيم(r1، r2)لنظام البلمرة المشتركة(IBA- co-BA) بطريقة مايو – لويس.



شكل (٢) الرسم البياني بين قيم (F-1/ f) ، (F/f2) لحساب نسبة الفعالية بطريقة (فينمان . رووز). لنظام البلمرة المشتركة.



الشكل (٣) العلاقة بين قيم (N) وقيم (A) لحساب نسب الفعالية بطريقة (كيلين . تودس).لنظام البلمرة المشتركة

P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة Open Access
2007 ,(1), (2) :80-88

COPOLYMERIZATION STUDY OF (N-ACRYLOY AMIDE) MONOMER WITH BUTY ACRYLATE AND DETERMINATION OF THE REACTIVITY RATIO.

Tarik A. Mondyl

E.mail: tarik_jm@yahoo.com

Abstract

In the present study, the copolymerizatioin was carried out between Isobutyl acrylat (IBA) and butyl acrylate with different molar ratio. (0.2 m1/0.8 m2 -----to 0.8 m1/0.2 m2) Where m1 represent (IBA) and m2 (BA).

The Polymarization was carried out by free radical using (AIBN) as inititor at 70ºC. The reactivity ratios r1 and r2 of monomers participated in the reaction which leads to (IBA-co-BA) system. where Calculated using three method mayo- lewis as well as Finemane – Ross and Kelen-Tudos were used method to measure the percentage of reactivity ratios were adopted .The percentage of measure reactivity was found to be r1= 0.084 and r2 = 2.022

This means that the reactivity of butyle acrylat (BA) m2 is greater than reactivity of (IBA) m1 and the copolymer is Random because the multiplication product of r1 with r2 equal to 00169 which is less than one. r1 r2 <1 (0.169) less than one.