

روشهای تعیین نسبت‌های واکنش پذیری مونومرها در کوپلیمرها

Methods for Determination of Monomers' Reactivity Ratios in Copolymers

فرشید ضیایی، مهدی نکومش حقیقی

مرکز تحقیقات پلیمر ایران

دریافت: ۷۳/۵/۱۰، پذیرش: ۷۳/۱۱/۹

چکیده

یکی از مهمترین واکنشهای کوپلیمر شدن، واکنش رشد زنجیرهای پلیمری است که توسط آن مونومرهای نوع A و B به ترتیبی خاص وارد زنجیر کوپلیمر می‌شوند. با در دست داشتن نسبت‌های واکنش پذیری می‌توان پیش‌بینی کرد که در هر ترکیب درصد از مونومرها و در هر لحظه چه میزانی از مونومرهای A و B وارد زنجیرهای کوپلیمر شده است. با کنترل ترتیب قرار گرفتن مونومرها در زنجیر می‌توان انواع کوپلیمرهای متناوب، تصادفی و غیره را سنتز کرد. تاکنون روشهای متفاوتی جهت تعیین نسبت واکنش پذیری مونومرها به کار گرفته شده‌اند. در این مقاله مهمترین این روشها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی: نسبت واکنش پذیری، مونومر، کوپلیمر شدن، درصد تبدیل، ترکیب درصد کوپلیمر

Key Words: reactivity ratio, monomer, copolymerization, conversion, copolymer composition

مقدمه

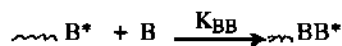
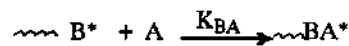
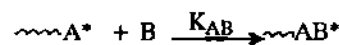
درین مراحل مختلف موجود در کوپلیمر شدن مانند آغاز، رشد، انتقال و پایان مرحله رشد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، زیرا در این مرحله دو مونومر A و B با درصد و ترتیبی خاص وارد زنجیرها می‌شوند. چهار واکنش احتمالی مرحله رشد زنجیرهای کوپلیمر به قرار زیرند:

همان‌طور که مشاهده می‌شود در این چهار واکنش مونومرهای A و B مصرف شده و وارد زنجیرها می‌شوند. K_{BB} و K_{BA} ، K_{AB} ، K_{AA} ثابت‌های سینتیکی واکنش رشدند و نسبت‌های واکنش پذیری r_B و r_A از رابطه‌های ۱ و ۲ محاسبه می‌شوند:

$$r_A = \frac{K_{AA}}{K_{AB}} \quad (1)$$

$$r_B = \frac{K_{BB}}{K_{BA}} \quad (2)$$

در واقع، این نسبتها بیانگر تمایل افزایش مونومرهای A و B به زنجیر کوپلیمری در حال رشدی هستند که در انتهای آنها مونومر A یا B قرار دارد. به عبارت دیگر، اگر K_{AA} بزرگتر از K_{AB} باشد ($r_A > 1$)، مونومر



بدین ترتیب، چنانچه مونومر A در انتهای زنجیر رادیکال وجود داشته باشد، احتمال واکنش با مونومر B بیشتر از مونومر A است و همین طور چنانچه مونومر B در انتهای زنجیر رادیکال موجود باشد، احتمال واکنش با مونومر A بیشتر از مونومر B است. در واقع، ترکیب حاصل کوپلیمر متناوب (alternative copolymer) خواهد بود. استیرن-متیل متاکریلات و استیرن-انیدرید مالئیک [۲] از جمله کوپلیمرهای متناوب به شمار می‌روند. در حالتی که $r_1=r_2=0$ باشد، کوپلیمری کاملاً متناوب سنتز می‌شود و کوپلیمر انیدرید مالئیک و ایزوپروپنیل استات [۳] از این نوع است.

۲- اگر $r_A > 1$ و $r_B > 1$ باشد، $K_{BB} > K_{BA} > K_{AA} > K_{AB}$ است. بدین ترتیب، چنانچه مونومر A در انتهای زنجیر رادیکال، قرار داشته باشد، احتمال واکنش زنجیر با مونومر A بیشتر از مونومر B است و به همین صورت چنانچه مونومر B در انتهای زنجیر رادیکال باشد، احتمال واکنش زنجیر با مونومر B بیشتر از مونومر A است. در واقع، کوپلیمر حاصل از نوع دسته‌ای خواهد شد. با همه اینها حالتی را که در آن $r_A > 1$ و $r_B > 1$ باشد هنوز دیده نشده است [۳].

۳- چنانچه $r_A < 1$ یا $r_B > 1$ یا $r_A > 1$ و $r_B < 1$ باشد ترکیب به دست آمده کوپلیمر تصادفی (random copolymer) خواهد بود. متیل آکریلات - وینیل کلرید و استیرن - بوتادی ان [۲] از آن جمله‌اند. در حالت خاص، اگر $r_A r_B = 1$ باشد به محصول کوپلیمر دلخواه (ideal copolymer) می‌گویند، یعنی احتمال اینکه مونومر A با زنجیرهایی واکنش دهد که انتهای آن مونومر رادیکالی A یا B باشد، برابر است. کوپلیمر وینیلیدن کلرید و وینیل کلرید کوپلیمری دلخواه است. در شکل ۱ همه حالت‌های بالا را می‌توان مشاهده کرد. نسبت‌های واکنش‌پذیری بعضی از مونومرها در جدول ۱ آمده است [۴].

بحث

در این قسمت روش‌های تعیین نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومرها و اندازه‌گیری ترکیب درصد کوپلیمرها بحث و بررسی می‌شود.

روش‌های تعیین نسبت‌های واکنش‌پذیری

از آنجا که نسبت‌های واکنش‌پذیری اهمیت فوق‌العاده‌ای دارند، حدود ۵۰ سال است که پژوهش جهت یافتن روش‌های مناسب برای به دست آوردن آنها ادامه دارد. این روش‌ها حالت‌های ساده تقریبی تا معادلات پیچیده ریاضی و استفاده از کامپیوتر در تعیین r_A و r_B را در برمی‌گیرد. مهم‌ترین این روش‌ها عبارت‌اند از:

روش‌های تقریبی، برازش منحنی (curve-fitting)، خطوط متقاطع (intersection)، روش‌های خطی کردن (linearization) و روش‌های غیرخطی.

A در مقایسه با مونومر B میل بیشتری دارد تا وارد زنجیری شود که در انتهای آن مونومر A قرار دارد و برعکس اگر K_{BB} بزرگتر از K_{BA} باشد ($r_B > 1$)، مونومر B میل بیشتری نسبت به مونومر A دارد تا وارد زنجیری شود که در انتهای آن مونومر B قرار دارد. رابطه‌های ۳ و ۴ معادلات سینتیکی سرعت مصرف مونومرهای A و B را نشان می‌دهند:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_{AA} [A^*][A] + K_{BA} [B^*][A] \quad (3)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = K_{AB} [A^*][B] + K_{BB} [B^*][B] \quad (4)$$

از تقسیم دو رابطه ۳ و ۴ و فرض‌هایی چون ثابت بودن غلظت رادیکال‌های هر مونومر ($\frac{d[A^*]}{dt} = \frac{d[B^*]}{dt} = 0$) و $K_{AB} [A^*][B] = K_{BA} [B^*][A]$ خواهیم رسید [۱]:

$$F_A = \frac{r_A f_A^2 + f_A f_B}{r_A f_A^2 + 2 f_A f_B + r_B f_B^2} \quad (5)$$

که در این رابطه f_A ترکیب درصد مونومر A در فاز مونومرها و F_A ترکیب درصد مونومر A در فاز کوپلیمر است که طبق رابطه‌های ۶ و ۷ تعریف می‌شود:

$$f_A = \frac{[A]}{[A]+[B]} \quad (6)$$

$$F_A = \frac{d[A]}{d[A]+d[B]} \quad (7)$$

بدین ترتیب با استفاده از رابطه ۵ و در صورت مشخص بودن نسبت‌های واکنش‌پذیری r_A, r_B و نیز درصد ترکیب مونومرها در فاز مونومر (f_A) و f_B در هر لحظه و همچنین با در نظر گرفتن معادلات ۸ و ۹ می‌توان ترکیب درصد مونومر درون زنجیرهای پلیمری (F_B و F_A) را تعیین کرد:

$$f_B = 1 - f_A \quad (8)$$

$$F_B = 1 - F_A \quad (9)$$

حال اگر r_A و r_B مقادیر متفاوتی را در معادله اساسی ترکیب درصد کوپلیمر به خود اختصاص دهند، شکل معادله و نوع کوپلیمر به دست آمده تغییر خواهد کرد و حالت‌های متفاوتی پیش خواهد آمد که عبارت‌اند از:

۱- اگر $r_A < 1$ و $r_B < 1$ باشد، $K_{AA} < K_{AB}$ و $K_{BB} < K_{BA}$ است.

e_j میزان قطبیت رادیکال و مونومر است. بدین ترتیب، زوج r_A و r_B را می توان از حاصل تقسیم ثابتهای سینتیکی رشد محاسبه کرد:

$$r_A = \left(\frac{K_{AA}}{K_{AB}} \right) = \left(\frac{Q_A}{Q_B} \right) \exp \{-e_A(e_A - e_B)\} \quad (11)$$

$$r_B = \left(\frac{K_{BB}}{K_{BA}} \right) = \left(\frac{Q_B}{Q_A} \right) \exp \{-e_B(e_B - e_A)\} \quad (12)$$

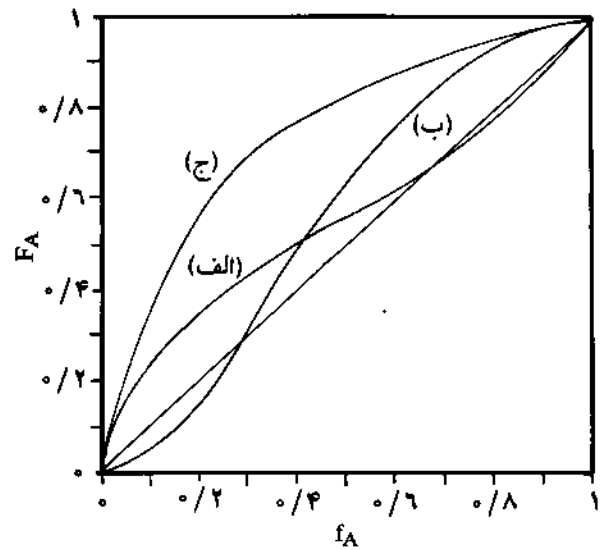
با توجه به اینکه e و Q هر مونومر در کتابهای مرجع وجود دارد [۴]، بنابراین با قرار دادن ثابتهای Q - e می توانیم r_A و r_B را از رابطه های ۱۱ و ۱۲ محاسبه کرد. طرح Q - e تنها روشی است که به وسیله آن می توان بدون انجام آزمایش r_A و r_B را به دست آورد، ولی ارقام حاصل با مقادیر نسبتهای واکنش پذیری تجربی تفاوتی دارد. بنابراین با استفاده از این روش فقط به صورت کیفی و تقریبی می توان حدود نسبتهای واکنش پذیری را به دست آورد. بعدها فوردیس و همکارانش [۷] این رابطه ها را برای سیستمهای چند مونومری تعمیم دادند. e و Q برخی از مونومرها در جدول ۲ آمده است [۴].

روش تقریبی دیگر برای تعیین نسبتهای واکنش پذیری در ترکیب درصدی بسیار پایین مونومر A (f_A) است [۸]. بدین ترتیب که با اندازه گیری ترکیب درصد مونومر A در زنجیرها (F_A) و در درصد تبدیل پایین می توان r_B را از رابطه ۱۳ محاسبه کرد:

$$r_B \sim \frac{f_A}{F_A} \quad (13)$$

معلوم شده است که هرچه درصد مونومر A در مخلوط مورد آزمایش کمتر باشد، r_B دقیقتری به دست می آید و با همین روش می توان r_A را نیز به طور تقریبی محاسبه کرد. ولی، اندازه گیری دقیق آن بسیار مشکل است.

در روش برآزش منحنی [۸]، مخلوطهای متعددی با ترکیب درصدی متفاوت از دو مونومر تهیه شده و در درصدی تبدیل پایین، میزان ترکیب درصد مونومر در زنجیرهای پلیمر اندازه گیری می شود. آن گاه با استفاده از نقاط حاصل نمودار f_A در برابر F_A رسم می گردد. سپس، با وارد کردن مقادیر حدسی r_A و r_B در معادله ۵ منحنی مربوط به دست می آید. اگر این منحنی روی نقاط واقع شد، مقادیر حدسی درست خواهد بود، در غیر این صورت باید آن قدر نسبتهای واکنش پذیری جدیدی حدس زده شود تا منحنی روی نقاط واقع شود. مزیت این روش در آن است که می توان به صورت چشمی r_A و r_B را به دست آورد و به فنون پیچیده نیازی نیست. ولی، در این روش دقت کافی برای اندازه گیری نسبتهای واکنش پذیری وجود ندارد، چون میزان خطا (انحراف از مقادیر واقعی) به طور دقیق با چشم قابل بررسی نیست.



شکل ۱ - منحنیهای ترکیب درصد کوپلیمر برای حالتی (الف): (الف) متناوب، (ب) دسته ای و (ج) تصادفی [۴].

یکی از روشهای خاص برای به دست آوردن نسبتهای واکنش پذیری استفاده از طرح Q - e است که مبتکران آن آلفری و پرایس [۵،۶] می باشند. بدین ترتیب که ثابت سینتیکی رشد k_p ، یعنی حمله درشت رادیکال i به مونومر j ، طبق رابطه ۱۰ بیان می شود:

$$K_{ij} = P_i Q_j \exp \{-e_i e_j\} \quad (10)$$

P_i مشخصه رادیکال i و Q_j متوسط واکنش پذیری مونومر j و e_i و

جدول ۱ - نسبتهای واکنش پذیری برخی از مونومرها [۴].

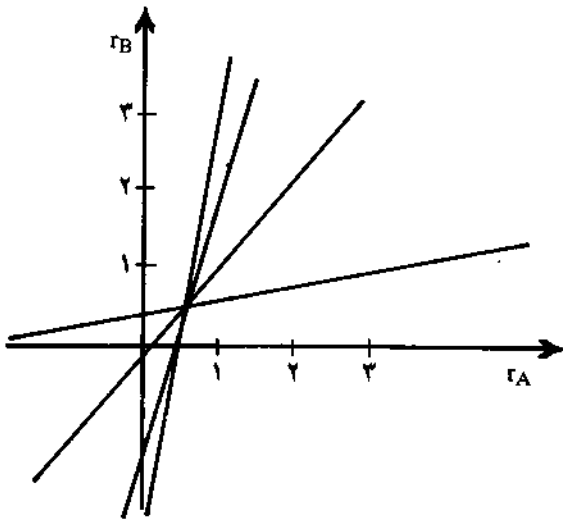
r_B	r_A	مونومر B	مونومر A
۱/۳۸۰	۰/۵۹۸	آکریلیک اسید	آکریل آمید
۱/۱۷۰	۰/۵۸۰	استیرن	آکریل آمید
۰/۲۹۰	۰/۰۲۰	استیرن	آکریلونیتریل
۰/۲۰۰	۰/۰۳۰	بوتادیان	آکریلونیتریل
۰/۸۳۴	۱/۵۴۰	متیل آکریلات	آکریلونیتریل
۰/۸۲۰	۱/۳۸۰	استیرن	بوتادیان
۰/۸۸۰	۱/۰۳۰	اتیلن	وینیل استات
۰/۸۰۰	۰/۱۵۰	استیرن	بوتیل آکریلات
۰/۰۱۸	۳/۴۸	وینیل استات	بوتیل آکریلات
۰/۹۱۰	۱/۰۲۰	آکریلیک اسید	اتیل آکریلات
۰/۹۲۰	۰/۱۳۰	متیل متاکریلات	بوتیل آکریلات

جدول ۲ - e و Q برخی از مونومرها [۴].

مونومر	e	Q	مونومر	e	Q
اتیلن	۰/۰۵	۰/۰۱۶	متیل آکریلات	۰/۱۴	۰/۴۵
پروپیلن	-۱/۶۹	۰/۰۰۹	متیل متاکریلات	۰/۴	۰/۷۸
ایزوپرن	-۰/۵۵	۱/۹۹	متاکریلیک انیدرید	۰/۵۶	۳/۰
بوتادیان	-۰/۵	۱/۷	آکریلیک اسید	۰/۸۸	۰/۸۳
استیرن	-۰/۸۱	۱/۰	متاکریلیک اسید	۰/۶۲	۰/۹۸
α- متیل استیرن	-۰/۸۱	۰/۹۷	وینیل استات	-۰/۸۸	۰/۰۲۶
آکریلونیتریل	۱/۲۳	۰/۴۸	وینیل بوتیرات	-۰/۸۹	۰/۰۲۴
آکریلو آمید	۰/۵۴	۰/۲۳	وینیل کلرید	۰/۱۶	۰/۰۵۶
بوتیل آکریلات	۰/۸۵	۰/۳۸	وینیل بوتیل اتر	-۱/۵	۰/۰۳۸
اتیل آکریلات	۰/۵۵	۰/۴۱			

باتوجه به اینکه درصد ترکیبهای مختلفی از مونومر و کوپلیمر در اختیار است می توان از هر داده، نقطه ای در دستگاه H در برابر G ترسیم کرد و از روش حداقل مربعات، خطی بین نقاط عبور داد و از شیب خط و عرض از مبدا حاصل، مقادیر نسبتی واکنش پذیری را به دست آورد. نمودار فیمنان - راس برای سیستم استیرن و متیل متاکریلات در شکل ۳ نشان داده شده است [۱]. در روش معکوس FR با تقسیم طرفین معادله ۱۶ بر ۱۷ معادله ۱۷ به دست می آید:

$$\frac{G}{H} = -r_B \left(\frac{1}{H}\right) + r_A \quad (17)$$



شکل ۲ - نمودار مایو-لوویس برای سیستم استیرن ($r_A = 0/52$) و متیل متاکریلات ($r_B = 0/48$) [۱].

در روش خطوط متقاطع که توسط لوویس و مایو ابداع شد [۹]، معادله اساسی ترکیب در صد کوپلیمر مورد استفاده قرار می گیرد، یعنی معادله ۵ به صورت زیر نوآرایی می شود:

$$r_B = \frac{f_A^2(1-f_A)}{F_A(1-f_A)^2} r_A + \frac{f_A(1-2f_A)}{F_A(1-f_A)} \quad (14)$$

باتوجه به اینکه درصد ترکیبات مختلفی از مونومر و کوپلیمر در اختیار است، می توان از هر داده خطی در دستگاه r_A در برابر r_B ترسیم کرد. از محل تقاطع خطوط r_A و r_B به دست می آید که نمونه آن را می توان در شکل ۲ مشاهده کرد [۱].

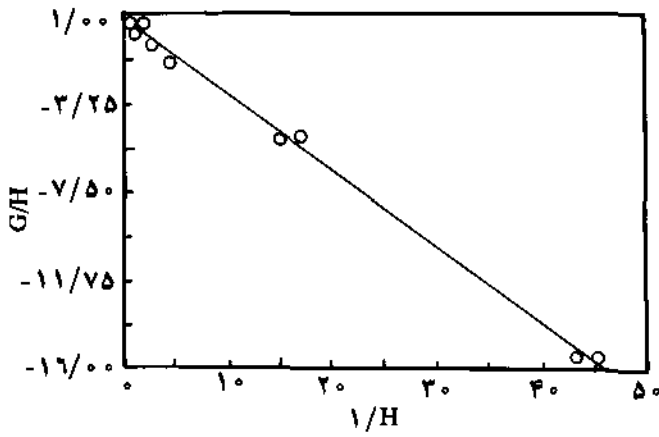
از فنون دیگر که کاربرد بسیار زیادی در تعیین نسبتی واکنش پذیری دارند، روشهای خطی کردن است که عبارت اند از:

- الف) فیمنان - راس، FR [۱۰]،
- ب) یرزیلف - بروخینا - راسکین، YBR [۱۱]،
- ج) کلن - تودوس، KT [۱۲]،
- د) کلن - تودوس گسترش یافته، EKT [۱۳-۱۵]،
- ه) مائو - هاگلین، MH [۱۶].

در روش فیمنان - راس معادله اساسی ترکیب درصد کوپلیمر معادله ۵ به شکل زیر نوآرایی می شود:

$$- \frac{f_A(1-2f_A)}{F_A(1-f_A)} = \frac{f_A^2(1-f_A)}{F_A(1-f_A)^2} r_A - r_B \quad (15)$$

$$G = r_A H - r_B \quad (16)$$

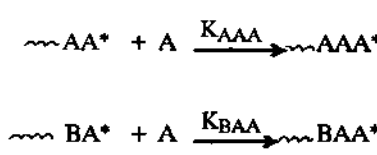


شکل ۴- نمودار معکوس FR برای سیستم استیرن و ۴- وینیل پیریدین [۱۷].

EVM نیازمند اطلاعات اندازه گیری خطا برای متغیرهای مستقل و وابسته است. در EVM از معادله دیفرانسیلی یا انتگرالی ترکیب درصد کوپلیمر و رابطه های آمار و احتمالات در تعیین نسبتهای واکنش پذیری استفاده می شود [۲۳-۲۰]. اصولاً استفاده از شکل انتگرالی معادله ترکیب درصد کوپلیمر (معادله ۱۸)، نقص حالت دیفرانسیلی این معادله را برطرف می کند [۲۲، ۲۴، ۲۵]. چون در حالت دیفرانسیلی باید تا حد امکان درصد تبدیل بسیار پایین باشد تا ترکیب درصد کلی اندازه گیری شده با ترکیب درصد لحظه ای اولیه تفاوت چندانی نکند:

$$\ln(1-x) = \int_{(f_A)_0}^{f_A} \frac{df_A}{(f_A)_0 (f_A - f_A)} \quad (18)$$

در این معادله x جزء تبدیل شده و $(f_A)_0$ جزء مولی اولیه A در خوراک است. میزان خطی بودن بودن روشها با نوع کوپلیمر تغییر می کند. گروهی از کوپلیمرها تابعیت بیشتری از معادله اساسی ترکیب درصد کوپلیمر (معادله ۵) دارند. یکی از دلایل عمده انحراف از معادله ۵، اثر واحدهای ما قبل آخر (penultimate units) در رشد زنجیرهای پلیمری است. اگر سونومر ماقبل آخر A یا B باشد اثر قابل ملاحظه بر ثابتهای سینتیکی رشد خواهد گذاشت. بنابراین، چهار معادله سینتیکی مدل پایانی (terminal model) به هشت معادله تبدیل می شود:



و با رسم G/H بر حسب $1/H$ و عبور خط جدیدی از نقاط τ_A و τ_B به دست می آید. نمودار معکوس FR برای کوپلیمر استیرن و ۴ وینیل پیریدین در شکل ۴ نشان داده شده است [۱۷].

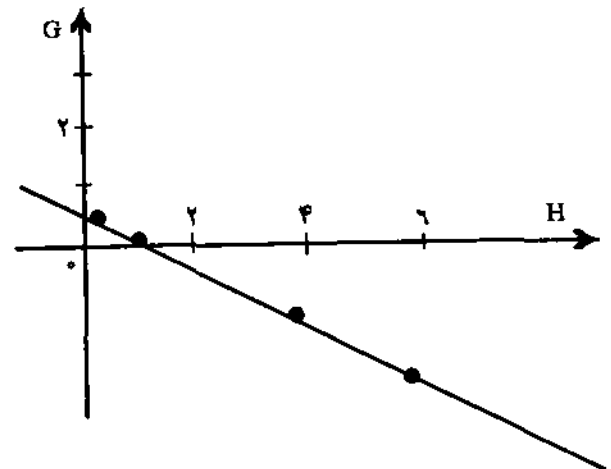
روش معکوس FR زمانی نتایج بهتری نسبت به روش FR در اختیار می گذارد که ضریب همبستگی نقاط آن بهتر از روش FR باشد. در غیر این صورت، نسبتهای به دست آمده از روش FR دقیقتر خواهد بود.

فنونی نظیر YBR، KT، EKT و MH نیز از جمله روشهای خطی کردن به شمار می روند که هر یک بر حسب نوع کوپلیمر دقت خاصی دارند. روش MH یکی از جدیدترین روشهای خطی کردن است که به کمک فنون محاسبات عددی و بهره گیری از کامپیوتر می توان نسبتهای واکنش پذیری را به دست آورد.

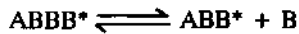
با فنون MH، EKT و ML (Mayo-Lewis) می توان نسبتهای واکنش پذیری را تا درصد تبدیلهای بالا و با روشهای ML، YBR، KT و FR و IFR نسبتهای واکنش پذیری را در درصد تبدیلهای پایین محاسبه کرد.

حدود ۲۵ سال است که با بهره گیری از مباحث غیر خطی در ریاضیات، نسبتهای واکنش پذیری محاسبه می شود. اولین مقالات در این زمینه توسط بنکن [۱۸]، مورتیمر و تیدول [۸، ۱۹] منتشر شده است. در واقع، برخی از پلیمرها تابعیت خوبی از پارامترهای خطی ندارند، بنابراین از روشهای غیر خطی برای آنها استفاده می شود. برنامه های متفاوتی برای به دست آوردن نسبتهای واکنش پذیری به شکل غیرخطی وجود دارد، مثلاً مورتیمر و تیدول از روش ریاضی حداقل مربعات غیر خطی گوس - نیوتن استفاده کرده اند.

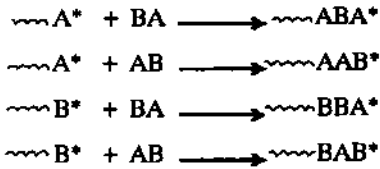
یکی دیگر از فنون جدید اندازه گیری τ_A و τ_B به کارگیری روش رفع خطا در متغیر (Error-in-Variable Method، EVM) است.



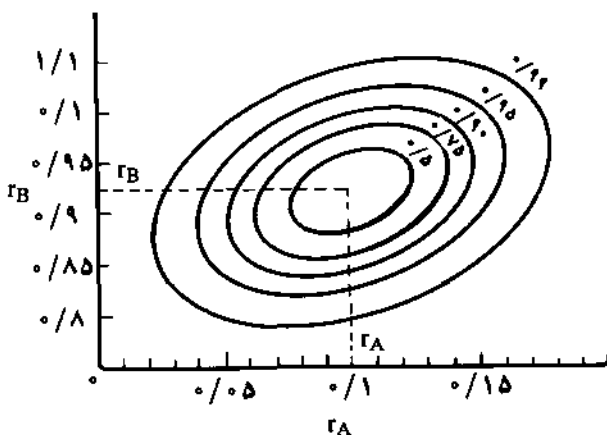
شکل ۳- نمودار فینمان - راس برای سیستم استیرن و متیل متاکریلات [۱].



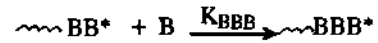
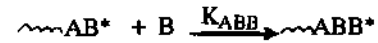
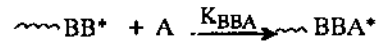
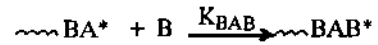
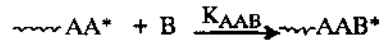
حالت دیگری که از معادله اساسی کوپلیمر شدن انحراف نشان می‌دهد، مشارکت کمپلکس کومونومر در واکنش رشد است. بدین ترتیب که کمپلکس کومونومر با تک تک مونومرها در واکنش رشد رقابت خواهد کرد. مدل مشارکت کمپلکس شامل چهار مرحله رشد است که به وسیله معادلات سینتیکی زیر بیان می‌شود:



با استفاده از مدل مشارکت کمپلکس مانند واپلیمر شدن می‌توان تغییر ترکیب درصد کوپلیمر را با دما و غلظت مونومر پیش‌بینی کرد. بدین ترتیب که با افزایش دما، غلظت کمپلکس کومونومر کاهش می‌یابد. نکته قابل بحث دیگر نواحی اطمینان (confidence regions) نسبتهای واکنش‌پذیری در هر یک از روشهای محاسباتی است. وقتی با به کارگیری یکی از روشهای پیش‌گفته مقادیر Γ_B و Γ_A به دست آمد، می‌توان آنها را در دستگاه Γ_A در برابر Γ_B قرار داد و به دلیل انحرافی که از روش به کار رفته وجود دارد می‌توان درصد اطمینانی برای نسبتهای واکنش‌پذیری در نظر گرفت. اگر به نقاط ۵۰٪ اطمینان وجود داشته باشد، ناحیه اطمینان کوچک است و برای نقاط با ۹۹٪ اطمینان ناحیه بزرگتر خواهد بود که این موضوع در شکل ۵ نشان داده شده است [۱۸]. در درصدهای اطمینان برابر، هرچه این ناحیه کوچکتر باشد میزان انحراف از روش مورد استفاده کمتر خواهد بود. مثلاً در شکل ۶ برای

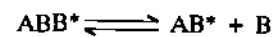


شکل ۵- نواحی اطمینان در درصدهای متفاوت [۱۸].

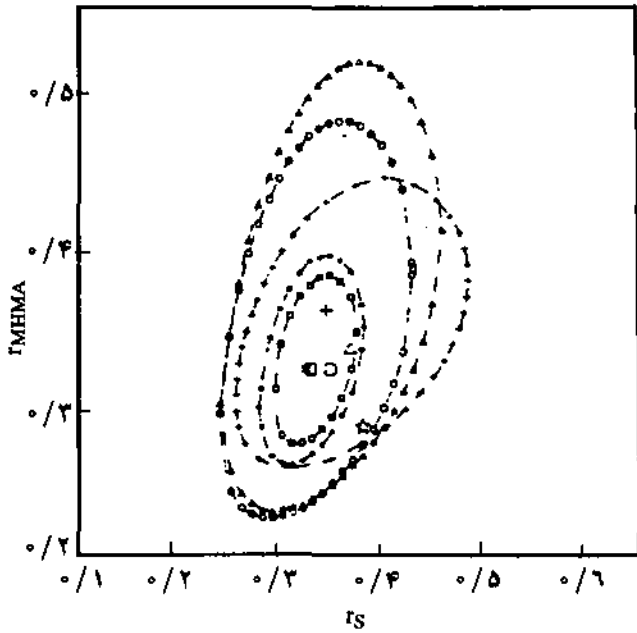


این حالت در بسیاری از کوپلیمر شدنهای رادیکالی که مونومرها حاوی گروههای استخلافی بسیار حجیم یا قطبی هستند، مشاهده می‌شود. همین امر سبب می‌شود که فنون غیرخطی برای محاسبه نسبتهای واکنش‌پذیری بیشتر مورد استفاده قرار گیرند. مثلاً کوپلیمر استیرن و فومارونتریل نمونه مهم سیستم گروههای ما قبل آخر است.

دلیل دیگر انحراف از معادله اساسی ترکیب درصد کوپلیمر ماهیت ترمودینامیکی زوج مونومرهاست. تغییر ترکیب درصد کوپلیمر در بعضی کوپلیمر شدنها به دلیل تمایل یکی از مونومرها به واکنش واپلیمر شدن است. تفاوت اساسی بین ماهیت ترمودینامیکی و سینتیکی در آن است که حالت ترمودینامیکی ترکیب درصد کوپلیمر می‌تواند با غلظت مونومرها تغییر کند. در صورتی که غلظت مونومر (مثلاً B) در دمای خاص واکنش کمتر از مقدار تعادلی باشد، واحدهای انتهایی B مستعد واپلیمر شدن خواهند شد و نتیجه آن کاهش مقدار این مونومر در کوپلیمر خواهد بود. بنابراین، حالت ترمودینامیکی ارتباط مستقیم با دما دارد. به عبارت دیگر، حالت کوپلیمر شدن با واپلیمر شدن به دما وابسته است [۲۶، ۲۷]. در محدود حالتهایی نیز هر دو مونومر می‌توانند در واپلیمر شدن شرکت کنند، ولی در بیشتر موارد یکی از مونومرها تمایل به این واکنش دارد. در کوپلیمر شدن، رفتارهای متفاوتی را می‌توان با فرض اثر گروههای ما قبل آخر بر واپلیمر شدن پیش‌بینی کرد. مثلاً، در یک حالت مونومر A در واکنش واپلیمر شدن شرکت نمی‌کند و مونومر B در صورتی که به مونومر A وصل باشد تمایل به واپلیمر شدن نخواهد داشت، ولی چنانچه به مونومر B متصل باشد می‌تواند در این واکنش شرکت کند:



در حالت دوم، B تنها موقعی که به یک زنجیر دارای دو یا بیش از دو واحد B متصل باشد تمایل به واپلیمر شدن دارد:



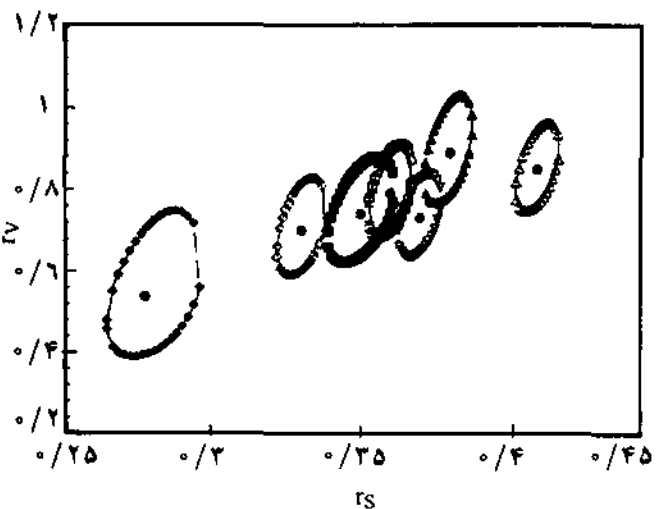
کوپلیمر استیرن و ۴- وینیل پیریدین همه نقاط با ۹۵٪ اطمینان ترسیم شده‌اند. با استفاده از روش تیدول و مورتیمر نسبت به سایر روشها ناحیه اطمینان کوچکتری دیده می‌شود، بنابراین دقت روش یاد شده بیشتر است.

برای تعیین محدوده قابل اطمینان نسبتهای واکنش پذیری، می‌توان از روش محاسباتی و برنامه‌های کامپیوتری بهره برد [۱۷، ۲۸، ۲۹]. این نواحی برای کوپلیمر استیرن و متیل- α - هیدروکسی متیل آکریلات از روشهای متفاوت به دست آمده که در شکل ۷ نشان داده شده است [۲۸].

روشهای اندازه‌گیری ترکیب درصد کوپلیمر

همان‌طور که مشاهده شد در هر روش برای تعیین نسبتهای واکنش‌پذیری باید ترکیب درصدهای کوپلیمر را به روشی محاسبه و معین کرد. روشهای متفاوتی برای اندازه‌گیری ترکیب درصد کوپلیمر وجود دارد. برخی از این روشها عبارت‌اند از: روشهای شیمیایی مانند تجزیه میکروکالبدال یا تیترا کردن [۱۷]؛ طیف‌بینی مانند UV [۲۸]؛ IR [۳۰] و NMR [۲۸]؛ گرمایی مانند DSC [۲۸]؛ کروماتوگرافی مانند GC [۳۱] و تجزیه عنصری [۱۷].

با توجه به نوع مونومرهای موجود در کوپلیمر، استفاده از برخی روشها برتری دارد. اگر مونومری مثلاً دارای گروه اسیدی باشد مانند آکریلیک اسید می‌توان با استفاده از یک محلول بازی میزان آکریلیک اسید را در کوپلیمر تیترا کرد. اگر دو مونومر دارای گروههای متفاوتی باشند، می‌توان از فنون طیف‌بینی استفاده کرد. از روش تجزیه عنصری



شکل ۶- نواحی با ۹۵٪ اطمینان برای سیستم استیرن و ۴- وینیل پیریدین [۱۷] با درصد تبدیل پایین: (○) معکوس FR، (Δ) FR، (▲) YBR، (▽) KT، (□) ML، (◇) EKT و درصد تبدیل بالا: (●) آزمایشگاهی، (●) ML و (●) EKT.

شکل ۷- نواحی قابل اطمینان برخی روشها برای سیستم استیرن و متیل- α - هیدروکسی متیل آکریلات [۲۸]: (●) KT، (○) YBR، (+) ML، (Δ) FR، (*) تقریبی و (□) تیدول-مورتیمر.

هنگامی استفاده می‌شود که لااقل یک عنصر متفاوت در ساختار شیمیایی مونومرها وجود داشته باشد، مانند کوپلیمر استیرن و بوتیل آکریلات که در بوتیل آکریلات عنصر اکسیژن وجود دارد و در استیرن اکسیژن موجود نیست. پس هر چه تعداد اکسیژن در کوپلیمر بیشتر باشد، بوتیل آکریلات بیشتری در آن موجود است. البته، در برخی روشها ترسیم منحنی درجه‌بندی مورد نیاز است. در این روش ابتدا با استفاده از کوپلیمرهایی که در آنها ترکیب درصد مونومرها مشخص است منحنی درجه‌بندی ترسیم می‌شود. سپس با استفاده از این منحنی ترکیب درصدهای کوپلیمر مجهول اندازه‌گیری می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این مقاله روشهای متفاوت تعیین نسبتهای واکنش‌پذیری مونومرها در کوپلیمر شدن بررسی شده است و با توجه به تاریخچه پنجاه ساله این روشها و ارائه فنون جدید برای به‌دست آوردن نسبتهای واکنش‌پذیری توسط محققان مختلف می‌توان به اهمیت آن در واکنشهای کوپلیمر شدن پی برد. با داشتن نسبتهای واکنش‌پذیری مونومرها که پیش‌بینی ترکیب درصد مونومرها در کوپلیمر را ممکن می‌سازد می‌توان انواع کوپلیمرهای متناوب، تصادفی و دلخواه را پیش‌بینی کرد.

- 16 Mao R. and Huglin M.B.; *Polymer*; **34**, 8, 1993.
- 17 Yilmaz E. and Kucukyavuz Z.; *Polymer*; **34**,11, 1993.
- 18 Behnken D.W.; *J. Polym. Sci.*; **A2**, 645, 1964.
- 19 Tidwell P.W. and Mortimer G.A.; *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*; **C4**, 281, 1970.
- 20 Chee K.K. and Ng S.C.; *Macromolecules*; **19**, 2779, 1986.
- 21 Dube M., Sanayei R.A., Penlidis A., O'Driscoll K.F. and Reilly P.M.; *J. Polym. Sci., Poly. Chem. Ed.*; **A29**, 703-708, 1991.
- 22 Patino-Leal H., Reilly P.M. and O'Driscoll K.F.; *J. Polym. Sci., Polym., Lett. Ed.*; **18**, 219, 1980.
- 23 O'Driscoll K.F. and Reilly P.M.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*; **10&11**, 355-374, 1987.
- 24 Vander Meer R., Linssen H.N. and German A.L.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*; **16**, 2915, 1978.
- 25 Shawki S.M. and Hamielec A.E.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **23**, 3155, 1979.
- 26 Lowry G.G.; *J. Polym. Sci.*; **42**, 463-477, 1960.
- 27 Barson C.A.; *Eur. Polym.J.*; **20**, 125-127, 1984.
- 28 Kress A.O., Mathias L. and Gei G.; *Macromolecules*; **22**,537-547, 1989.
- 29 Fukuda T., Ma Y.D., Kubo K. and Inagaki H.; *Macromolecules*; **24**, 370-375, 1991.
- 30 Mao R., Huglin M.B. and Davis T.P.; *Eur. Polym. J.*; **29**,4, 1993.
- 31 Guillot J.; *Makromol. Chem., Suppl.*; **10&11**, 235-264, 1985.
- 1 Rempp P. and Merrill E.W.; *Polymer Synthesis*; John Wiley & Sons, New York, 1991.
- 2 Rodriguez F.; *Principles of Polymer Systems*; Mc Grow-Hill, 1983.
- 3 Rosen S.L.; *Fundamental Principles to Polymeric Materials*; John Wiley & Sons, 1982.
- 4 Brandrup J. and Immergut E.H.; *Polymer Handbook*, 2nd ed., Wiley Interscience, New York, 1975.
- 5 Price C.C.; *J. Polym. Sci.*; **1**, 83, 1946.
- 6 Alfrey T. and Price C.; *J. Polym. Sci.*; **2**,101, 1947.
- 7 Fordyce R.G., Chapin E.C. and Ham G.E.; *J.Am.Chem.Soc.*; **70**, 2489, 1948.
- 8 Tidwell P.W. and Mortimer G.A.; *J. Polym. Sci.*; **A3**, 369, 1965.
- 9 Mayo F.R. and Lewis F.M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **66**, 1594, 1944.
- 10 Finemann M. and Ross S.D.; *J. Polym. Sci.*; **5**, 269, 1950.
- 11 Yezrielev A.J., Brokhina E.L. and Roskin Y.S.; *Vysokomol Soedin*; **A11**, 1670, 1979.
- 12 Kelen T. and Tudos F.; *J. Macromol. Sci., Chem.*; **A9**, 1, 1975.
- 13 Tudos F., Kelen T., Foldes-Bereznich T. and Turcsanyi B.; *J. Macromol. Sci., Chem.*; **A10**, 1513, 1976.
- 14 Tudos F., Kelen T. and Turcsanyi B.; *Polym. Bull.*; **2**, 71, 1980.
- 15 Tudos F., Kelen T., Turcsanyi B. and Kemedly T.P.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.Ed.*; **19**, 1119, 1981.