

Determination of Monomers Reactivity Ratios in Ethyl Acrylate-Methacrylic Acid Copolymerization by Off-Line ^1H NMR

Samaneh Ashenagar¹, Farshid Ziaee^{*2}, Seyed Mehrdad Jalilian², Iman Shabani¹, Shahram Medipour-Ataei², and Foroud Abbassi-Sourki²

1. Young Researchers and Elites Club, Karaj Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: ???, Tehran, Iran

2. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 18 June 2016, accepted: 9 November 2016

ABSTRACT

The physical, chemical and mechanical properties of polymer systems depend on the micro-structural characteristics of their macromolecular chains. Along with the most characteristic kinetic parameters in copolymerization reactions are the reactivity ratios, which give a clear idea of the average composition and the monomer sequence distribution in copolymer systems. This research studies the solution radical copolymerization of methacrylic acid (MAA)- ethyl acrylate (EA) system at low conversion with 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as thermal initiator at 60°C in deuterated dimethyl sulfoxide (DMSO-d₆) as a reaction solvent. In this case, the monomer reactivity ratios were determined using linear off-line ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H NMR) methods such as Mayo-Louis, Finemann-Ross, Inverted Finemann-Ross, Ezrielev-Brokhina-Roskin, Joshi-Joshi, Kelen-Tudos, extended Kelen-Tudos, Mao-Huglin at low and high conversions. The next estimation process in off-line ^1H NMR methods were performed by applying techniques based on ordinary least square (OLS) and generalized least square (GLS). The results showed that the GLS approach compared to the OLS increased regression coefficients (R^2) and the order of magnitude of parameter variances obtained from GLS was many times lower than that obtained from OLS. In addition, the monomer reactivity ratios obtained by the Mao-Huglin method and the GLS approach showed the best linear estimation.

Keywords:

reactivity ratios,
copolymerization,
ethyl acrylate,
methacrylic acid,
off line generalized least
square

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: f.ziaee@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Ashenagar S., Ziaee F., Jalilian M., Shabani I., Medipour-Ataei Sh., and Abbassi-Sourki F., Determination of Monomers Reactivity Ratios in Ethyl Acrylate-Methacrylic Acid Copolymerization by Off-Line ^1H NMR, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 31-42, 2017.

تعیین نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومرها در کوپلیمر شدن اتیل آکریلات-متاکریلیک اسید با استفاده از روش‌های

برون خطی $^1\text{H NMR}$

سامانه آشناگر^۱، فرشید ضیائی^{۲*}، سید مهرداد جلیلیان^۲، ایمان شعبانی^۱، شهرام مهدی‌پور عطائی^۲، فرود عباسی سورکی^۲

۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرج، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، صندوق پستی

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۵/۳/۱۹، پذیرش: ۱۳۹۵/۸/۱۹

چکیده

خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی سامانه‌های پلیمری به ویژگی‌های ریزساختاری زنجیرهای درشت‌مولکول بستگی دارد. نسبت‌های واکنش‌پذیری از خاص‌ترین پارامترهای سینتیکی هستند که دیدگاه روشنی درباره ترکیب میانگین و توزیع توالی مونومرها را در سامانه‌های کوپلیمری به دست می‌دهند. نسبت‌های واکنش‌پذیری دو کومونومر متاکریلیک اسید (MAA) و اتیل آکریلات (EA) در دمای 60°C به روش کوپلیمر شدن رادیکالی محلول در درصد تبدیل‌های کم بررسی شد. در نمونه‌های سنتز شده از آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) به‌عنوان آغازگر گرمایی و از دی‌متیل سولفوکسید دوتریم‌دار (DMSO - d6) به‌عنوان حلال واکنش استفاده شد. سپس، نسبت‌های واکنش‌پذیری به روش‌های خطی حداقل مربعات معمولی (OLS) برون خطی $^1\text{H NMR}$ که شامل روش‌های مایو- لوئیس، فاینمن- راس، فاینمن- راس معکوس، یرزلیوف- بروخینا- راسکین، جوشی- جوشی، کلن- تادوس، کلن- تادوس توسعه یافته و مائو- هوگلین است تعیین شد. نسبت‌های واکنش‌پذیری حاصل از روش‌های خطی $^1\text{H NMR}$ برون خطی با استفاده از روش‌های حداقل مربعات تعمیم‌یافته (GLS) و حداقل مربعات معمولی (OLS) بررسی شد. نتایج نشان داد، روش GLS نسبت به روش OLS، مقادیر ضریب تعیین (R^2) را افزایش و مقادیر واریانس نسبت‌های واکنش‌پذیری را به‌طور نسبی کاهش می‌دهد. همچنین نشان داده شد، نسبت‌های واکنش‌پذیری حاصل از روش مائو- هاگلین و روش GLS بهترین تخمین خطی را نشان می‌دهند.

واژه‌های کلیدی

نسبت‌های واکنش‌پذیری، کوپلیمر شدن، اتیل آکریلات، متاکریلیک اسید، روش برون خطی حداقل مربعات خطی تعمیم‌یافته

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

f.ziaee@ippi.ac.ir

مقدمه

پلیمرهای آکریلی که به‌طور عمده در پوشش‌ها استفاده می‌شوند، استرهای آکریلیک اسید و متاکریلیک اسید هستند که به روش پلیمر شدن افزایشی با سازوکار رادیکالی پلیمر می‌شوند [۱-۳]. پلیمر شدن رادیکال آزاد در طول هفتاد سال روش فنی مهمی برای به‌دست آوردن کopolymerهای مونومرهای قطبی مهم مانند متیل متاکریلات یا وینیل استات بوده است. ویژگی مطلوب پلیمر شدن‌های رادیکالی این است که اغلب در شرایط آسان انجام‌شدنی هستند. واضح است که پلیمر شدن رادیکالی به روش‌هایی منجر می‌شود که با صنعت و آزمایشگاه سازگار است [۴]. برای مطالعه قابلیت سامانه‌های پلیمری جدید استفاده شده در کاربردهای تجاری، باید آن‌ها را از نظر ترکیب شیمیایی، نظم فضایی و توزیع توالی واحدهای مونومری در زنجیر پلیمری بررسی کرد. سپس، با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کopolymerها مرتبط ساخت. دانش توزیع توالی مونومرها در زنجیرهای پلیمری می‌تواند اطلاعات مربوط به فرایند افزایش مونومرها را حین کopolymer شدن رادیکالی تأمین کند. برای محاسبه سرعت پلیمر شدن تعیین ترکیب کopolymer و میانگین وزن مولکولی نسبت واکنش‌پذیری بسیار پراهمیت است [۵-۸]. فونونی که برای به‌دست آوردن مقادیر نسبت واکنش‌پذیری به‌کاربرده شدند، سال‌ها با روش‌های متعددی مانند مایو-لوئیس [۹]، فاینمن-راس [۱۰]، فاینمن-راس معکوس [۱۰]، یرزلیوف-بروخینا-راسکین [۱۱]، کلن-تادوس [۱۲]، کلن-تادوس توسعه یافته [۱۳]، جوشی-جوشی [۱۴] و مائو-هوگلین [۱۵] مطالعه شده است. در این روش‌ها از فنون کلی برای تخمین خطی استفاده شده و با نوآرایی معادلات و مفروضات قطعی به شکل‌های متنوعی از مدل مایو-لوئیس به‌کار گرفته شده‌اند.

با وجود این، بررسی خطی مشکلات کopolymer شدن، فرضیات اصلی فنون تخمین خطی را از بین می‌برد و به عدم اعتبار آماری این روش‌ها منجر می‌شود. بنابراین منطقی به‌نظر می‌رسد، تحلیل متغیرهای یک مدل و خطای ساختاری آن از مهم‌ترین مراحل تخمین باشد. خطای ساختاری به بزرگی خطای وابسته به هر متغیر اندازه‌گیری شده و توزیع خطا بستگی دارد. بزرگی مقادیر خطا در مطالعات انجام شده برای ترکیب خوراک و داده‌های کسر مولی سه‌تایی ۵٪ برای ترکیب کopolymer ۱۰٪ است. بنابراین، استفاده از روش‌های آماری صحیح در زمینه ارزیابی نسبت واکنش‌پذیری کopolymer شدن موضوع حائز اهمیت است.

هدف نهایی از مطالعه حاضر، این است که نسبت‌های واکنش‌پذیری حاصل از نتایج برون‌خطی ¹H NMR با روش‌های خطی GLS و OLS بررسی شوند. بدین ترتیب، می‌توان با استفاده از روش آماری صحیح و

دقیق GLS، خطاهای مربوط به ناهم‌سانی واریانس و خودهم‌بستگی واریانس را در روش‌های خطی مزبور از بین برد [۱۶-۲۲] و به مقایسه نتایج دو روش برون‌خطی حداقل مربعات خطی معمولی و تعمیم یافته پرداخت.

تجربی

مواد

مونومرهای متاکریلیک اسید (MAA) و اتیل آکریلات (EA) از شرکت Aldrich تهیه شده و سپس خالص شدند. ۲،۲-آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) نیز سه مرتبه در اتانول خالص متبلور شده و حلال DMSO-d₆ بدون نیاز به خالص‌سازی مصرف شد. برای رسیدن به داده‌های سینتیکی دقیق، مونومرهای مصرفی باید عاری از ناخالصی‌هایی مانند بازدارنده‌ها و اولیگومرها باشند. دو روش برای حصول اطمینان از حذف ناخالصی‌ها شستن خشک کردن و تقطیر است. بدین ترتیب، مونومر MAA در دمای ۹۰°C و مونومر EA در دمای ۶۰°C در جو خلأ تقطیر شد. سپس، مونومرهای تقطیر شده در دمای ۱۸°C-نگه‌داری شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

برای به‌دست آوردن نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومرها به روش ¹H NMR از دستگاه NMR مدل Bruker Advance 500-MHz ساخت آلمان استفاده شد. واکنش‌های کopolymer شدن در لوله‌های NMR انجام شد. محلول‌های آماده شده در لوله‌های NMR با گاز نیتروژن (خلوص ۹۹/۹٪) اکسیژن زدایی شدند تا از ورود اکسیژن به‌عنوان بازدارنده در واکنش رادیکالی اجتناب شود. برای انجام آزمون‌ها از پلیمر شدن محلول استفاده شد. برای تعیین نسبت‌های واکنش‌پذیری در کopolymer شدن متاکریلیک اسید و اتیل آکریلات، محلول‌هایی با نسبت‌های مولی مختلف (۱۰/۹۰، ۲۰/۸۰... تا ۹۰/۱۰) تهیه شده و پس از مخلوط کردن آن‌ها با DMSO-d₆ و آغازگر با سرنگ داخل لوله NMR تزریق شد.

نتایج و بحث

واکنش کopolymer شدن دو مونومر به شکل برون‌خطی در دستگاه NMR در دمای ثابت ۶۰°C و مقدار ثابت آغازگر AIBN (۳٪ وزنی کل مونومرها) و حلال DMSO-d₆ (۸٪ وزنی کل مونومرها) انجام

جدول ۱- درصد تبدیل (کمتر از ۱۵٪) و کسر مولی مونومرها با غلظت 2×10^{-1} mol/L در واکنش کopolymer شدن EA و MAA.

تبدیل (%)	کسر مولی MAA		نمونه
	در کopolymer	در خوراک	
۲/۵۸۷۳	۰/۴۸۱۴	۰/۲۴۵۵	۱
۱۴/۹۹۸۷	۰/۸۸۲۱	۰/۲۴۸۱	۲
۷/۷۸۱۶	۰/۶۳۱۶	۰/۴۰۰۱	۳
۷/۹۹۲۹	۰/۶۳۳۷	۰/۴۰۱۷	۴
۱۲/۷۸۷۱	۰/۶۷۲۴	۰/۴۴۸۳	۵
۹/۳۳۶۱	۰/۶۸۲۳	۰/۴۴۸۹	۶
۷/۶۳۶۶	۰/۷۶۰۴	۰/۵۵۶۷	۷
۴/۲۸۹۷	۰/۹۰۰۹	۰/۷۸۶۹	۸
۴/۷۵۹۲	۰/۹۶۶۳	۰/۹۲۰۳	۹

$$x(t) = \left(I(-CH_2^b)_{MAA}^{copolymer}(t) \times \frac{5}{3} \right) + \left(I(-CH_2^g)_{EA}^{copolymer} \times 4 \right) / \left(I(-CH_2^b)_{MAA}^{copolymer}(t) \times \frac{5}{3} \right) + \left(I(-CH_2^g)_{EA}^{copolymer} \times 4 \right) + \left(I(=CH^c)_{MAA}^{monomer}(t) \times 5 \right) + \left(I(=CH^e)_{EA}^{monomer}(t) \times 8 \right) \quad (3)$$

در این معادله، $x(t)$ درصد تبدیل کلی مونومر در زمان t است. در اینجا $I(-CH_2)_i^{copolymer}$ شدت پیک‌های پروتون متیلن مونومر i در زنجیر کopolymer و $I(=CH)_i^{monomer}(t)$ شدت پیک‌های پروتون متین واکنش نداده مونومر i در زمان t را نشان می‌دهند.

گفتنی است، پلیمر به‌دست آمده با رنگ روشن، مقاوم به نور است و واکنش‌پذیری شیمیایی ندارد. این پلیمر در رنگ‌های داخل ساختمان، مقاوم در برابر عوامل جوی و جلادار و پوشش‌های خارجی به‌کار می‌رود. همچنین، در تهیه تورهای ماهی‌گیری، پوشش‌های حفاظتی، چسباندن قطعات و کاهش دادن انقباض چوب استفاده می‌شود. در صنایع کاغذسازی نیز به‌عنوان آغشته‌ساز کاغذ و نیز در صنایع چرم‌سازی به‌کار می‌روند.

نتایج حاصل از روش مایو-لوئیس (Mayo-Lewis, ML)

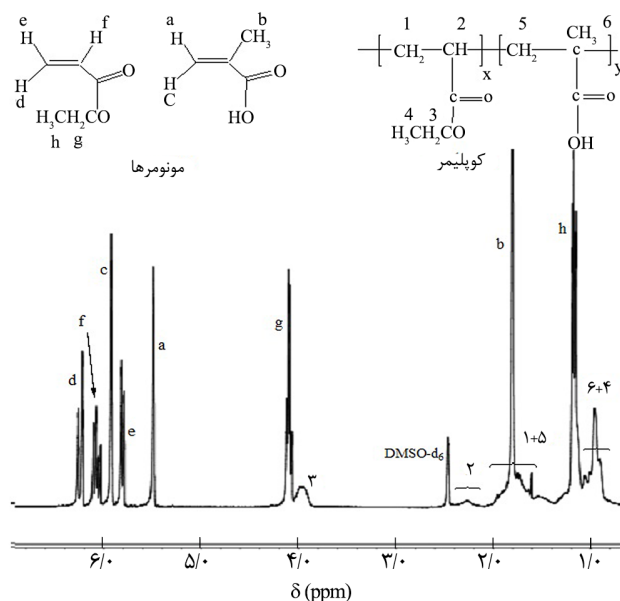
معمول‌ترین روش برای تعیین نسبت‌های واکنش‌پذیری استفاده از معادله مایو-لوئیس است. روش مایو-لوئیس از روش‌های ساده، تقریبی و قدیمی تعیین نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومرهاست. این روش همان روش تقاطعی است که پیش‌تر درباره آن توضیح داده شد. البته با روش قدیمی انتگرالی مایو-لوئیس نمی‌توان به صحت زیاد دست یافت، چون باید در این روش مناطق متراکم‌تر برخورد خطوط را انتخاب کرد که بدین ترتیب محاسبات سنگین و پیچیده‌تر

شد. غلظت کلی مونومرها 2×10^{-1} mol/L بود. سپس، نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومرهای متاکریلیک اسید و اتیل آکریلات در درصد تبدیل‌های کم با روش‌های مختلف برون‌خطی 1H NMR تعیین شد. شکل ۱ طیف 1H NMR مخلوط واکنش حاوی مونومرها و کopolymer به‌دست آمده را نشان می‌دهد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، علائم مربوط به هر یک از پروتون‌ها با توجه به شدت و موقعیت پیک‌ها مشخص شده است. پس از شروع واکنش کopolymer شدن، به تدریج با گذشت زمان از شدت پیک پروتون‌های وینیلی کاسته شده و پیک‌های مربوط به پروتون‌های کopolymer شدت می‌یابند. با توجه به مشاهدات به‌دست آمده و بررسی واکنش‌ها و ترکیبات کومونومر به‌عنوان تابعی از زمان، می‌توان داده‌های کافی را برای محاسبه نسبت واکنش‌پذیری مونومرها با درصد تبدیل کم در دست داشت که در جدول ۱ آمده است. این داده‌ها با استفاده از معادلات (۱) تا (۳) به‌دست می‌آیند. در این معادلات F غلظت اندازه‌گیری شده مونومرهای موجود در کopolymer (مقدار تجربی) و f جزء مولی مونومرها در لحظه صفر در خوراک اولیه هستند.

$$f(t) = \frac{f_{MAA}(t)}{f_{EA}(t)} = \frac{I(=CH^d)_{MAA}^{monomer}(t)/5}{I(=CH^e)_{EA}^{monomer}(t)/8} \quad (1)$$

$$F(t) = \frac{F_{MAA}(t)}{F_{EA}(t)} = \frac{1 - (I(-CH^g)_{EA}^{copolymer}(t) \times 4)}{I(-CH^c)_{EA}^{copolymer}(t) \times 4} \quad (2)$$



شکل ۱- طیف 1H NMR مخلوط واکنش دارای مونومرهای متاکریلیک اسید و اتیل آکریلات با غلظت 2×10^{-1} mol/L و کopolymer آن در دمای $60^\circ C$ و حلال $DMSO-d_6$ [۲۰].

$$f(x_0, y_0) = \sum d_i^2 = \sum [(a_i x_0 + b_i y_0 + c_i) / (a_i^2 + b_i^2)] \quad (8)$$

برای حداقل کردن مجذور فاصله یک نقطه از تمام خطوط، با مشتق‌گیری از معادله (۸) نسبت به x_0 و y_0 خواهیم داشت:

$$\partial f / \partial x_0 = [2a_i(a_i x_0 + b_i y_0 + c_i) / (a_i^2 + b_i^2)] \quad (9)$$

$$y_0 = [2b_i(a_i x_0 + b_i y_0 + c_i) / (a_i^2 + b_i^2)] \partial f / \partial \quad (10)$$

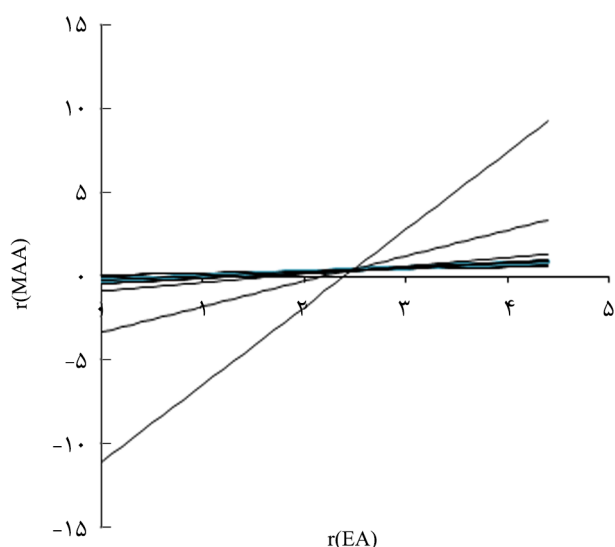
با مساوی صفر قراردادن دو مشتق گرفته شده از معادله‌های (۹) و (۱۰) داریم:

$$\sum [(2a_i^2) / (a_i^2 + b_i^2)] x_0 + \sum [(2a_i b_i) / (a_i^2 + b_i^2)] y_0 + \sum [(2a_i c_i) / (a_i^2 + b_i^2)] = 0 \quad (11)$$

$$\sum [(2a_i b_i) / (a_i^2 + b_i^2)] x_0 + \sum [(2b_i^2) / (a_i^2 + b_i^2)] y_0 + \sum [(2b_i c_i) / (a_i^2 + b_i^2)] = 0 \quad (12)$$

با حل دستگاه دو معادله دومجهولی بالا مقادیر x_0 و y_0 به دست می‌آیند که همان r_1 و r_2 را نشان می‌دهند. در شکل ۲ منحنی به دست آمده از روش مایو-لوئیس نشان داده شده است.

با توجه به محاسبات، $r_{MAA} = 2/58$ و $r_{EA} = 0/20$ در شکل ۳-الف و



شکل ۲- منحنی مایو-لوئیس در دمای 60°C با مونومرهای متاکریلیک اسید و اتیل آکریلات در حلال DMSO-d6.

می‌شود. برای به دست آوردن r_1 و r_2 صحیح‌تر و واقعی‌تر، از روش برنامه‌نویسی رایانه‌ای استفاده می‌شود. معادله (۴) از معادله انتگرالی مایو-لوئیس به دست می‌آید:

$$\delta(r_1, r_2) = r_2 - \frac{\log \frac{[M_2]_0}{[M_2]} - Q \log \left[\frac{Q - \frac{[M_1]}{[M_2]}}{Q - \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0}} \right]}{\log \frac{[M_1]_0}{[M_1]} - \log \left[\frac{Q - \frac{[M_1]}{[M_2]}}{Q - \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0}} \right]} \quad (4)$$

در این معادله‌ها $[M_2]_0$ غلظت‌های اولیه دو مونومر و $[M_1]$ و $[M_2]$ غلظت‌های مونومرها در پایان پلیمر شدن هستند. δ^2 نیز با معادله (۵) تعریف می‌شود:

$$\delta^2 = \sum_{i=1}^n \delta_{i,r_1,r_2}^2 \quad (5)$$

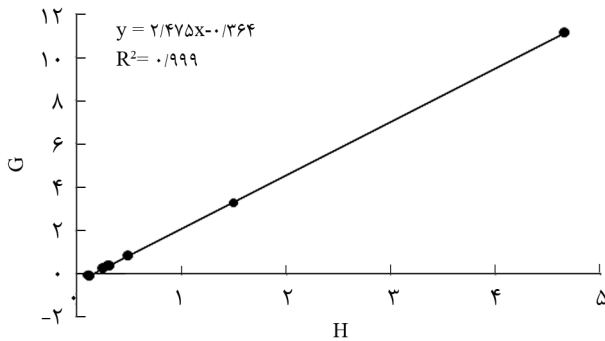
مقدار δ در آزمون i و n برابر تعداد داده‌هاست که در آن r_1 و r_2 در گستره $a < r_1 < b$ و $c < r_2 < d$ قرار دارند. همچنین، با استفاده از این روش می‌توان نقطه دقیق تعیین‌کننده نسبت واکنش‌پذیری را محاسبه کرد. به دلیل وجود خطاهای تجربی خطوط رسم شده با معادله (۳) یکدیگر را در چند نقطه قطع می‌کنند که در واقع عدم قطع خطوط در یک نقطه معیاری از مقدار خطاهای تجربی نیز است. در چنین حالتی نقطه‌ای بین خطوط که کمترین فاصله را با تمام خطوط رسم شده داشته باشد، به عنوان نقطه مدنظر برای محاسبه پارامترهای کوپلیمر شدن مدنظر گرفته می‌شود. برای تعیین نقطه مدنظر معادله (۲) به شکل معادله (۶) بازنویسی می‌شود:

$$r_2 F_1 f_2^2 - r_1 F_2 f_1^2 + f_1 f_2 (F_1 - F_2) = 0 \quad (6)$$

اگر معادله (۶) با معادله کلی خط راست یعنی $ax+by+c=0$ نشان داده شود که در آن x و y به ترتیب همان r_1 و r_2 هستند، مجذور فاصله نقطه مدنظر با مختصات (x_0, y_0) از هر یک از خطوط را می‌توان از معادله (۷) به دست آورد:

$$d^2 = (ax_0 + by_0 + c)^2 / (a^2 + b^2) \quad (7)$$

مجموع فاصله نقطه مدنظر با تمام خطوط رسم شده برابر است با:

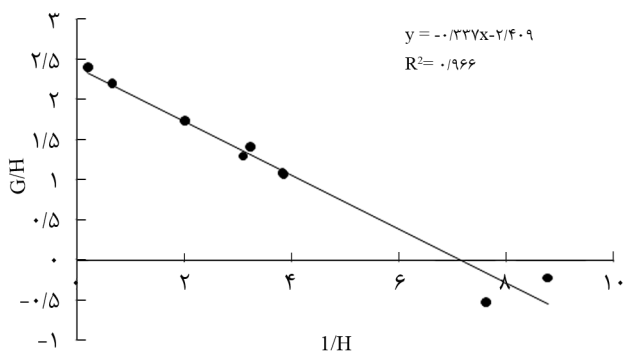


شکل ۴- منحنی فاینمن-راس در دمای ۶۰°C با مونومرهای متاکریلیک اسید و اتیل آکریلات در حلال DMSO-d6.

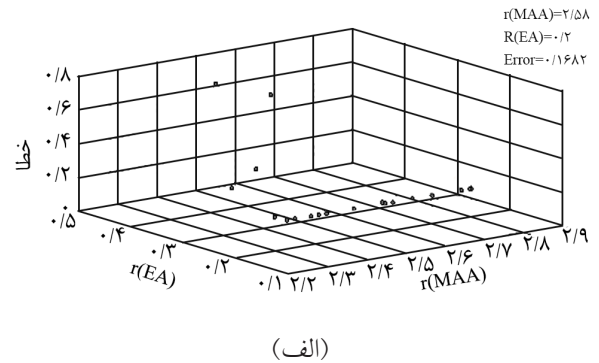
مونومرها در لحظه صفر را در خوراک اولیه نشان می‌دهند. شکل ۴ نیز منحنی G برحسب H را برای کopolymer شدن آکریلیک اسید با متاکریلات نشان می‌دهد. با توجه به این شکل مقادیر به دست آمده برای r_{EA} و r_{MAA} به ترتیب برابر با ۰/۳۶۴ و ۲/۴۷۵ هستند که این مقادیر نشانگر سرعت بیشتر مصرف آکریلیک اسید نسبت به اتیل آکریلات است.

نتایج حاصل از روش فاینمن-راس معکوس (Inverted Finemann-Ross, I.F-R)

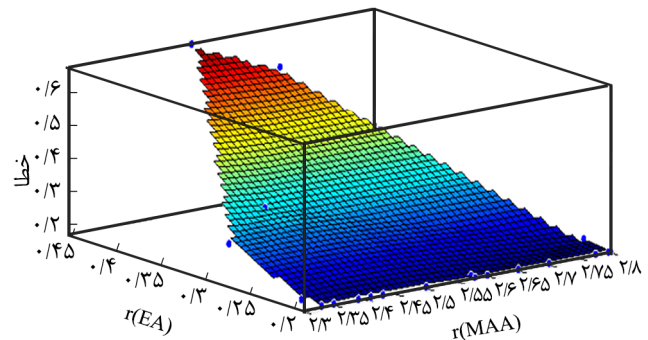
اگر معادله فاینمن-راس بر H تقسیم شود $H = (f_2/f_1)[(F_1/F_2)-1]$ معادله فاینمن-راس معکوس به دست می‌آید. از رسم منحنی G/H برحسب $1/H$ (شکل ۵)، با توجه به شکل مقادیر به دست آمده برای r_1 و r_2 برابر r_{EA} و r_{MAA} با روش فاینمن-راس به ترتیب برابر با ۰/۳۳۷ و ۲/۴۰۹ است. اختلاف مشاهده شده در مقادیر به دست آمده برای نسبت‌های واکنش‌پذیری در دو روش گفته شده که در واقع هر دو از یک



شکل ۵- منحنی فاینمن-راس معکوس در دمای ۶۰°C با مونومرهای متاکریلیک اسید و اتیل آکریلات در حلال DMSO-d6.



(الف)



(ب)

شکل ۳- نمایش‌های سه‌بعدی حاصل از نسبت‌های واکنش‌پذیری به دست آمده از روش مایو-لوئیس با توجه به مقادیر δ با مونومرهای متاکریلیک اسید و اتیل آکریلات در حلال DMSO-d6 (نمایانگر مقدار انحراف استاندارد نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومرهای موجود در مخلوط واکنش است).

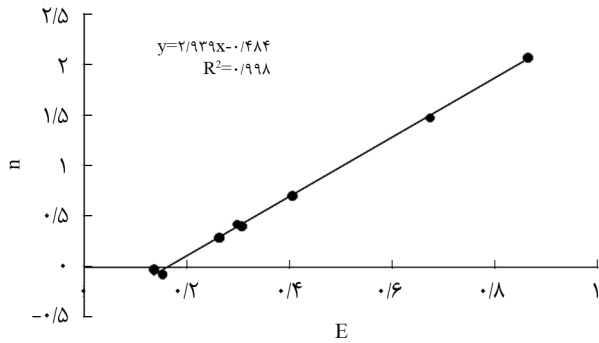
۳-ب به نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، این دو شکل مقدار پراکندگی نسبت‌های واکنش‌پذیری را نشان می‌دهد.

نتایج حاصل از روش فاینمن-راس (Finemann-Ross, FR)

روش معادله خطی فاینمن-راس ارائه شده در سال ۱۹۵۰، نسبت واکنش‌پذیری را با روش گرافیکی ساده‌ای تعیین می‌کند که بدین ترتیب است:

$$G = r_1 H - r_2 \quad (13)$$

در این روش به ازای ترکیب درصد کومونومرها در خوراک و در کopolymer، مقادیر $G = F_1 f_2^2 / F_2 f_1^2$ و $H = (f_2/f_1)[(F_1/F_2)-1]$ می‌آید که F_1 و F_2 در این معادله غلظت اندازه‌گیری شده مونومرهای M_1 و M_2 در کopolymer (مقدار تجربی) و f_1 و f_2 همان جزء مولی



شکل ۸- منحنی دویبعدی کلن- تادوس در دمای ۶۰°C با مونومرهای متاکریلیک اسید و اتیل آکریلات در حلال DMSO-d6.

محاسبه می‌شوند که برابر است با:

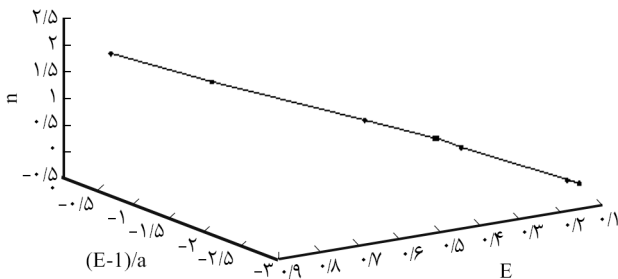
$$r_2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{1+m_i^2} - r_1 \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{1+m_i^2} - \sum_{i=1}^N \frac{c_i}{1+m_i^2} = 0 \quad (15)$$

$$r_1 = \frac{(\sum_{i=1}^N \frac{1}{1+m_i^2} \sum_{i=1}^N \frac{m_i c_i}{1+m_i^2} - \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{1+m_i^2} \sum_{i=1}^N \frac{c_i}{1+m_i^2})}{((\sum_{i=1}^N \frac{m_i}{1+m_i^2})^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{1+m_i^2} \sum_{i=1}^N \frac{m_i^2}{1+m_i^2})} \quad (16)$$

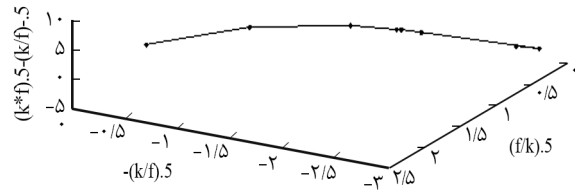
$$r_2 = \frac{(\sum_{i=1}^N \frac{m_i}{1+m_i^2} \sum_{i=1}^N \frac{m_i c_i}{1+m_i^2} - \sum_{i=1}^N \frac{m_i^2}{1+m_i^2} \sum_{i=1}^N \frac{c_i}{1+m_i^2})}{((\sum_{i=1}^N \frac{m_i}{1+m_i^2})^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{1+m_i^2} \sum_{i=1}^N \frac{m_i^2}{1+m_i^2})} \quad (17)$$

با توجه به این معادلات خواهیم داشت:

$$c = F(1/f - 1), F = [M_1]/[M_2], f = d[M_1]/d[M_2] \quad m = F^2/f \quad (18)$$



شکل ۹- منحنی سه‌بعدی کلن- تادوس در دمای ۶۰°C با مونومرهای متاکریلیک اسید و اتیل آکریلات در حلال DMSO-d6.



شکل ۶- منحنی سه‌بعدی یرزلیوف- بروخینا- راسکین در دمای ۶۰°C با مونومرهای متاکریلیک اسید و اتیل آکریلات در حلال DMSO-d6.

نوع تقریب در خطی‌سازی معادله ترکیب کوپلیمر استفاده می‌کنند را می‌توان جزء معایب اصلی این روش‌ها در نظر گرفت.

نتایج حاصل از روش یرزلیوف-بروخینا-راسکین (YBR)

با توجه به مشکلاتی که در جابه‌جایی زیروندها در دو روش قبل وجود دارد، برای رفع این مشکل با وارد کردن پارامتر جدید k از این روش می‌توان استفاده کرد و نسبت واکنش‌پذیری از معادله (۱۴) به‌دست می‌آید:

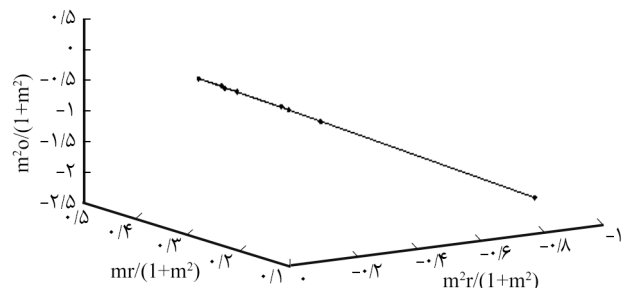
$$\sqrt{kf} - \frac{1}{\sqrt{kf}} = r_1 \sqrt{\frac{f}{k}} - r_2 \sqrt{\frac{k}{f}} \quad (14)$$

$$K = \frac{F}{f}$$

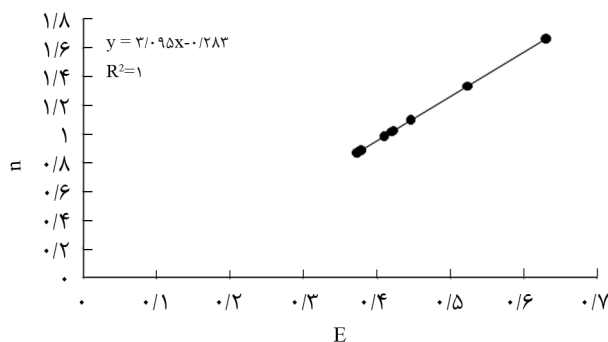
شکل ۶ منحنی سه‌بعدی یرزلیوف-بروخینا-راسکین را نشان می‌دهد. مقادیر به‌دست آمده برای r_{EA} و r_{MAA} به ترتیب برابر با ۲/۴۶۰۷ و ۰/۳۵۱۳ است.

نتایج حاصل از روش جوشی-جوشی (Joshi-Joshi, JJ)

در این روش نیز با معرفی پارامترهای m و c نسبت‌های واکنش‌پذیری



شکل ۷- منحنی سه‌بعدی جوشی-جوشی در دمای ۶۰°C با مونومرهای متاکریلیک اسید و اتیل آکریلات در حلال DMSO-d6.



شکل ۱۲- منحنی دویعدی مائو-هاگلین با درصد تبدیل کم در دمای ۶۰°C با مونومرهای متاکریلیک اسید و اتیل آکریلات در حلال DMSO-d6

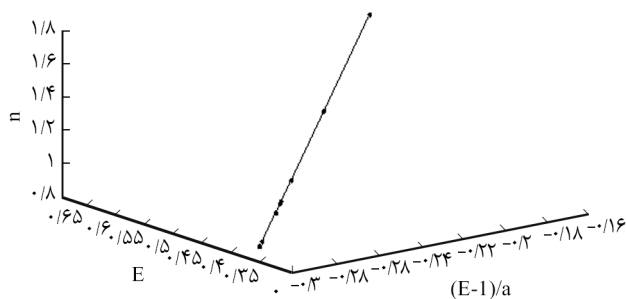
به ترتیب از مقدار η در نقاط ξ برابر ۱ و ۰ به دست آورد که برابر با r_1 و r_2/α بوده و در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده است. با توجه به این منحنی‌ها مقادیر a ، r_{MAA} و r_{EA} به دست آمده به ترتیب برابر با ۰/۷۲۸۱، ۲/۴۵۵۱ و ۰/۳۵۲۴ است.

نتایج حاصل از روش کلن- تادوس توسعه یافته (Extended Kelen-Tudos, Ex-KT)

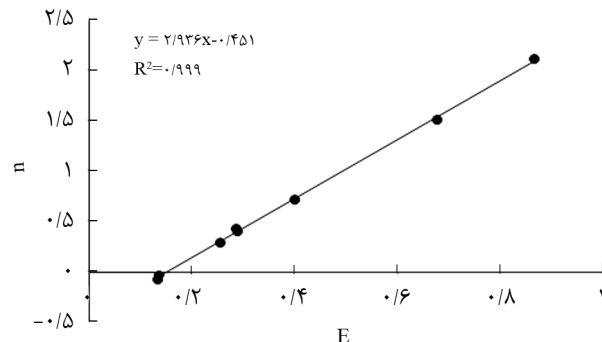
در واقع، این روش حالت توسعه یافته‌تر روش پیشین است که در آن سعی شده است با وارد کردن پارامتر جدید Z ، که پارامتر وابسته به درصد تبدیل است، گستره کاربردپذیری روش کلن-تادوس را تا درصد تبدیل‌های متوسط به زیاد با خطای کم و قابل قبول افزایش دهد. پارامترهای تعریف شده در این روش بدین ترتیب هستند:

$$\theta_2 = \frac{W(\mu + f)}{(\mu + F)}; \theta_1 = \theta_2 \left(\frac{F}{f} \right) \quad (20)$$

$$Z = \frac{\log(1 - \theta_1)}{\log(1 - \theta_2)} \quad (21)$$



شکل ۱۳- منحنی سه‌بعدی مائو-هاگلین با درصد تبدیل کم در دمای ۶۰°C با مونومرهای متاکریلیک اسید و اتیل آکریلات در حلال DMSO-d6



شکل ۱۰- منحنی دویعدی کلن-تادوس توسعه یافته با درصد تبدیل کم در دمای ۶۰°C با مونومرهای متاکریلیک اسید و اتیل آکریلات در حلال DMSO-d6

پارامترها و منحنی سه‌بعدی حاصل از این روش در شکل ۷ نشان داده شده است. مقادیر r_{EA} و r_{MAA} به دست آمده به ترتیب برابر با ۲/۴۵۵۷ و ۰/۳۵۳۸ است.

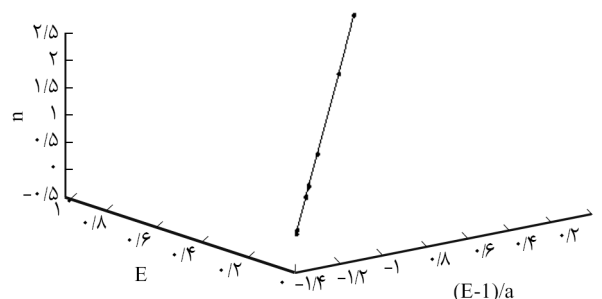
نتایج حاصل از روش کلن-تادوس (Kelen-Tudos, KT)

این روش نیز یکی دیگر از روش‌های خطی است که به معرفی پارامترهای جدید η و ξ می‌پردازد. در این روش، نسبت واکنش‌پذیری از معادله (۱۹) به دست می‌آید:

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{a} \right) \xi - \frac{r_2}{a}; \eta = \frac{G}{(a + H)}; \xi = \frac{H}{a + H} \quad (19)$$

$$\alpha = (H_{\max} \times H_{\min})^{1/2}$$

اگر در این روش منحنی η برحسب ξ رسم شود، r_1 و r_2 را می‌توان



شکل ۱۱- منحنی سه‌بعدی کلن-تادوس توسعه یافته با درصد تبدیل کم در دمای ۶۰°C با مونومرهای متاکریلیک اسید و اتیل آکریلات در حلال DMSO-d6

کم می‌شود. در روش K-T معکوس کردن داده‌ها، تغییر زیروند (re-indexing) مونومرها و نسبت‌های واکنش‌پذیری باعث تغییر نتایج نهایی نمی‌شود. همچنین، در این روش متغیر مستقل α برخلاف روش F-R نمی‌تواند هر مقدار مثبتی را به خود بگیرد و فقط مقادیری را به خود می‌گیرد که در محدوده ۱ و ۰ است. از طرفی، وجود پارامتر جدید α به توزیع یکنواخت داده‌های تجربی در محدوده ۱ و ۰ منجر می‌شود. مهم‌ترین مزیت این روش اجازه امکان بررسی این موضوع است که آیا معادله ترکیب کوپلیمر برای داده‌های تجربی در سامانه مورد مطالعه مناسب است یا خیر.

در روش K-T توسعه‌یافته با توجه به جدول تقریب‌های به‌کار رفته در پارامتر وابسته به درصد تبدیل که باعث گسترش کاربردپذیری روش‌های خطی می‌شود، بیشترین محدوده انحراف از میانگین در نقاط ابتدایی و انتهایی را نشان می‌دهد. بنابراین، می‌توان با انتخاب مقدار میانگین مناسب برای این تقریب نتایج بهتری را در مقایسه با سایر روش‌ها به دست آورد. به عبارتی در این روش به جای ترکیب لحظه‌ای کوپلیمر از متوسط ترکیب کوپلیمر (y) و به جای ترکیب لحظه‌ای مونومر از $x=y/z$ استفاده می‌شود.

روش مائو-هوگلین با استفاده از روش حداقل مربعات خطی برپایه حالت دیفرانسیلی معادله کوپلیمر شدن و روش کلن-تادوس، می‌تواند خطاهای اسلوب‌مند مربوط به درجات تبدیل را تصحیح کند. این روش برپایه مجموعه‌ای از عملیات حدس و خطا استوار است. حدس‌زدن‌های متوالی تا k امین حدس ادامه می‌یابد، تا وقتی که:

$$\left| r_1^{(k)} - r_1^{(k-1)} \right| < \epsilon$$

$$\left| r_2^{(k)} - r_2^{(k-1)} \right| < \epsilon$$

جدول ۲- مقایسه آمارهای رگرسیونی مقادیر نسبت‌های واکنش‌پذیری حاصل از هر یک از روش‌های استفاده شده با روش OLS در درصد تبدیل‌های کم.

محدوده اطمینان ۹۵٪				انحراف استاندارد	مجموع مربعات خطا	R ²	S(r _{EA})	S(r _{MAA})	r _{EA}	r _{MAA}	روش‌های خطی
r _{EA}		r _{MAA}									
بالایی	پایینی	بالایی	پایینی								
۰/۳۹۸۶	۰/۳۲۹۵	۲/۴۹۶۰	۲/۴۵۴۰	۰/۰۳۶۹	۰/۰۰۹۵	۰/۹۹۹۹	۰/۰۱۴۶	۰/۰۰۸۱	۰/۳۶۴۰	۲/۴۷۵۰	F R
۰/۳۹۳۶	۰/۲۸۱۶	۲/۶۶۶۰	۲/۱۵۳۰	۰/۱۹۲۰	۰/۲۵۸۳	۰/۹۶۶۶	۰/۰۲۳۶	۰/۱۰۸۵	۰/۳۳۷۶	۲/۴۱۰۰	I.F.R
۰/۳۹۴۰	۰/۳۱۱۰	۲/۵۵۴۰	۲/۳۷۱۰	۰/۰۷۴۰	۰/۰۳۸۳	۰/۹۹۸۳	۰/۰۱۵۳	۰/۰۳۱۲	۰/۳۵۱۴	۲/۴۶۰۰	YBR
۰/۴۲۳۰	۰/۳۳۲۰	۲/۵۰۲۰	۲/۴۳۵۰	۰/۰۱۰۴	۰/۰۰۰۷	۰/۹۹۹۸	۰/۰۱۶۲	۰/۰۱۱۴	۰/۳۵۳۸	۲/۴۵۵۷	JJ
۰/۳۸۱۷۵	۰/۳۱۷۲	۲/۲۹۷۰	۲/۶۱۴۰	۰/۰۳۲۰	۰/۰۰۷۱	۰/۹۹۸۲	۰/۰۱۴۸	۰/۰۳۱۰	۰/۳۵۲۴	۲/۴۵۵۰	KT
۰/۳۳۷۵	۰/۲۹۰۹	۲/۵۹۰۰	۲/۳۷۸۰	۰/۰۲۹۰	۰/۰۰۵۵	۰/۹۹۹۱	۰/۰۱۲۰	۰/۰۲۱۱	۰/۳۱۳۳	۲/۴۸۴۳	EX-KT
۰/۶۰۲۲	۰/۶۰۲۲	۲/۸۱۲۰	۲/۸۱۲۰	۰/۰۰۰۱	۱/۰۵ × ۱۰ ^{-۷}	۱/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۵	۰/۰۰۰۲	۰/۶۰۲۲	۲/۸۱۲۳	MH

$$G = \frac{(F-1)}{Z}; H = \frac{F}{Z^2} \quad (22)$$

منحنی‌های دوبعدی و سه‌بعدی حاصل از این روش در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ نشان داده شده است.

با توجه به روش کلن-تادوس توسعه یافته مقادیر به دست آمده r_{EA} و r_{MAA} به ترتیب برابر با ۰/۶۹۳۶، ۲/۴۸۴۳ و ۰/۳۱۳۳ است.

نتایج حاصل از روش مائو-هاگلین (Mao-Huglin, MH)

روش مائو-هاگلین از روش‌های خطی جدید برای تعیین نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومرها در درجه تبدیل‌های کم و خیلی زیاد است که در سال ۱۹۹۳ توسط مائو-هاگلین ارائه شده است. در این سامانه نسبت‌های واکنش‌پذیری با تخمین اولیه $r_1=r_2=10$ شروع شده و این روش چند مرتبه تکرار می‌شود تا زمانی که $|r_1^{(k)} - r_1^{(k-1)}| < 0/0001$ شود. منحنی‌های دوبعدی و سه‌بعدی حاصل از این روش در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ نشان داده شده‌اند.

مقادیر r_{EA} و r_{MAA} به دست آمده به ترتیب برابر با ۲/۸۱۲۳، ۲/۴۸۴۳ و ۰/۶۰۲۲ است.

در جدول ۲ مقادیر به دست آمده برای r_{EA} و r_{MAA} از هر یک از روش‌های استفاده شده با روش OLS در درصد تبدیل‌های کم به طور خلاصه ارائه شده و آمارهای رگرسیونی آن‌ها مقایسه شده است. نکته گفتنی اینکه خطای تقریب به‌کار رفته در روش یرزلیوف-بروخینا-راسکین در مقادیر خاصی از $r_1 (< 0/5)$ بسیار کمتر از خطای تقریب‌های به‌کار رفته در روش‌های F-R و I.F-R است. همین مسئله موجب خطای اسلوب‌مند قابل ملاحظه‌ای حتی در درصد تبدیل‌های

جدول ۳- مقایسه آمارهای رگرسیونی مقادیر نسبت‌های واکنش‌پذیری به‌دست آمده برای مونومرهای EA و MAA حاصل از هر یک از روش‌های استفاده شده با روش GLS در درصد تبدیل‌های کم.

انحراف استاندارد	مجموع مربعات خطا	R ²	S(r _{EA})	S(r _{MAA})	r _{EA}	r _{MAA}	روش‌های خطی
۰/۰۱۸۴	۰/۰۰۲۰	۰/۹۹۹۹۸۹	۰/۰۱۳۹	۰/۰۰۳۱	۰/۴۴۴۵	۲/۴۹۶۱	FR
۰/۰۴۵۹	۰/۰۴۵۹	۰/۹۹۰۲۹۴	۰/۰۱۳۷	۰/۰۲۱۶	۰/۳۵۹۷	۲/۴۶۳	I.F.R
۰/۰۴۱۲	۰/۰۱۱۹	۰/۹۹۹۷۵۱	۰/۰۱۳۳	۰/۰۰۴۵	۰/۳۸۲۳	۲/۴۸۰۳	YBR
۰/۰۰۸۷	۰/۰۰۰۵	۰/۹۹۹۹۰۸	۰/۰۰۹۴	۰/۰۰۲۴	۰/۴۵۳۵	۲/۴۹۷۶	JJ
۰/۰۲۴۰	۰/۰۰۴۱	۰/۹۹۹۲۷۳	۰/۰۱۳۹	۰/۰۰۹۸	۰/۳۷۹۶	۲/۴۷۴۸	KT
۰/۰۲۱۹	۰/۰۰۳۳	۰/۹۹۹۲۰۳	۰/۰۰۹۴	۰/۰۱۸۷	۰/۳۲۴۵	۲/۴۹۴۹	EX-KT
۰/۰۰۰۱	۱/۰۲ × ۱۰ ^{-۷}	۱/۰۰۰۰۰۰	۰/۰۰۰۳	۰/۰۰۰۲	۰/۶۰۳۱	۲/۸۱۲۲	MH

مونومرها درصدد برقراری پیوند با مونومرهای MAA موجود در زنجیر کopolymer برمی‌آیند و احتمال برقراری پیوند با مونومرهایی از کopolymer که در سر زنجیر قرار دارند، بسیار کمتر می‌شود. در نتیجه، تمایل این مونومرها به واکنش‌پذیری کاهش می‌یابد. با وجود این، از آنجا که آزمون مزبور در درصد تبدیل‌های کم انجام شده است، پیوند هیدروژنی اثر قابل توجهی بر نسبت واکنش‌پذیری ندارد. از این رو روش‌های خطی، روش‌های مناسبی برای تعیین نسبت واکنش‌پذیری هستند.

از سوی دیگر، همان‌طور که در جدول‌های مقایسه آمارهای رگرسیونی مشاهده می‌شود، مقادیر r_{EA} و r_{MAA} به‌دست آمده از روش GLS بهترین تخمین‌های خطی را داشتند. نتایج نشان می‌دهد، از میان

تمام روش‌ها، روش GLS مقدار R² را بیشتر افزایش می‌دهد. به‌عبارت دیگر، واریانس نسبت‌های واکنش‌پذیری تخمین زده شده با روش GLS چند مرتبه کمتر از روش OLS است. این مقادیر به واقعیت نزدیک‌بودن روش GLS را برای تخمین نسبت‌های

ε عددی کوچک است (معمولاً ε = ۰/۰۰۰۱) که خیلی دقیق‌تر از دقت لازم برای آزمون است). بنابراین، روش مائو-هولگین از دقیق‌ترین روش‌های غیرخطی برای اندازه‌گیری مقدار نسبت واکنش‌پذیری است. نتایج مشابهی در این پژوهش به‌دست آمده که در **جدول ۲** قابل مشاهده است. همچنین، در **جدول ۳** مقادیر r_{EA} و r_{MAA} حاصل از هر یک از روش‌های استفاده شده با روش GLS در درصد تبدیل‌های کم به‌طور خلاصه نشان داده شده و آمارهای رگرسیونی آن‌ها مقایسه شده است. شایان ذکر است، این آمارها با استفاده از نرم‌افزار Eviews به‌دست آمده است.

در جدول ۳، S مقادیر واریانس خطا و R² مقادیر ضریب تعیین هستند. در پژوهش حاضر، بیشتر بودن مقدار کاهش واکنش‌پذیری نسبی MAA را می‌توان به تمایل این مونومرها به برقراری پیوند هیدروژنی مرتبط دانست. بدین ترتیب که با پیشرفت واکنش و کاهش مقدار مونومرهای MAA، به دلیل تمایل این مونومرها به برقراری پیوند هیدروژنی،

جدول ۴- مقایسه نسبت‌های واکنش‌پذیری به‌دست آمده برای EA و MAA

۱/r _{MAA}	۱/r _{EA}	r _{EA} × r _{MAA}	r _{MAA}	r _{EA}	روش اندازه‌گیری
۰/۳۸۷۶	۵/۰۰۰۰	۰/۵۱۶۰	۲/۵۸۰۱	۰/۲۰۰۱	ML
۰/۴۰۰۶	۲/۲۴۹۶	۱/۱۱۰۰	۲/۴۹۶۱	۰/۴۴۴۵	FR
۰/۴۰۵۹	۲/۷۷۹۵	۰/۸۸۸۶	۲/۴۶۳۰	۰/۳۵۹۷	IFR
۰/۴۰۳۱	۲/۶۱۵۸	۰/۹۴۸۲	۲/۴۸۰۲	۰/۳۸۲۲	YBR
۰/۴۰۰۳	۲/۲۰۵۱	۱/۱۳۲۶	۲/۴۹۷۶	۰/۴۵۳۴	JJ
۰/۴۰۴۰	۲/۶۳۴۴	۰/۹۳۹۴	۲/۴۷۴۷	۰/۳۷۹۵	KT
۰/۴۰۰۸	۳/۰۸۱۶	۰/۸۰۹۶	۲/۴۹۴۹	۰/۳۲۴۵	Ex-KT
۰/۳۵۵۶	۱/۶۵۷۹	۱/۶۹۰۰	۲/۸۱۲۱	۰/۶۰۳۱	MH

محاسباتی برمی‌گردد.

نتیجه‌گیری

فنون NMR از کاربردی‌ترین، دقیق‌ترین و بهترین روش‌ها برای مطالعه سینتیک و سازوکار واکنش‌های رادیکالی هستند. در پژوهش حاضر، کوپلیمر شدن رادیکالی محلولی اتیل آکریلات و متاکریلیک اسید در مجاورت آغازگر گرمایی آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل مطالعه شد. داده‌های به‌دست آمده، محاسبه نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومرها را به روش‌های مایو-لوئیس، فاینمن-راس، فاینمن-راس معکوس، پرزلیوف-بروخینا-راسکین، کلن-تادوس، کلن-تادوس توسعه یافته، جوشی-جوشی و مائو-هاگلین (روش‌های خطی برون‌خطی $^1\text{H NMR}$) برای محاسبه نسبت‌های واکنش‌پذیری در درصد تبدیل کم (کمتر از ۱۵٪) امکان‌پذیر کرد. سپس، نسبت‌های واکنش‌پذیری حاصل از روش‌های خطی برون‌خطی $^1\text{H NMR}$ با روش‌های حداقل مربعات تعمیم‌یافته (GLS) و حداقل مربعات معمولی (OLS) بررسی شد. بررسی مقادیر و واریانس‌های به‌دست آمده نشان داد، نسبت‌های واکنش‌پذیری به‌دست آمده از روش مائو-هاگلین با روش GLS کمترین مقدار واریانس خطا و بیشترین مقادیر را نشان می‌دهد. به‌عبارت دیگر واریانس نسبت‌های واکنش‌پذیری تخمین زده شده با روش GLS چند مرتبه کمتر از روش OLS است. این مقادیر به واقعیت نزدیک بودن روش GLS را برای تخمین نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومرها تأیید می‌کنند. پس می‌توان نتیجه گرفت، مقادیر نسبت‌های واکنش‌پذیری به‌دست آمده از روش مائو-هاگلین با روش GLS، بهترین تخمین خطی نسبت‌های واکنش‌پذیری با کمترین اثرپذیری از خطاهای موجود را نشان می‌دهد. همچنین نتایج نشان داد، با افزایش درصد تبدیل نسبت واکنش‌پذیری MAA طی فرایند کوپلیمر شدن محلولی به‌شدت کاهش پیدا کرده، درحالی‌که نسبت واکنش‌پذیری EA کاهش کمی را نشان داد.

واکنش‌پذیری مونومرها تأیید می‌کنند. با بررسی جدول‌های مقایسه آمارهای رگرسیونی می‌توان مشاهده کرد، نتایج حاصل از روش مائو-هاگلین در درصد تبدیل‌های کم، نسبت به روش GLS بیشترین مقادیر R^2 و کمترین مقادیر واریانس نسبت‌های واکنش‌پذیری تخمین زده شده را نشان می‌دهند.

همچنین، استفاده از این روش با داده‌های تجربی در دسترس، کوچک‌ترین فاصله اطمینان ممکن را برای به‌دست آوردن نسبت واکنش‌پذیری در اختیار قرار می‌دهد. پس می‌توان نتیجه گرفت، مقادیر r_{EA} و r_{MAA} به‌دست آمده از روش مائو-هاگلین با روش GLS، بهترین تخمین خطی نسبت‌های واکنش‌پذیری با کمترین اثرپذیری از خطاهای موجود را نشان می‌دهد. نتایج به‌دست آمده از پژوهش حبیبی و واشقانی فراهانی [۱۶-۱۸] نیز این مطلب را تأیید کرد. برای اعتبارسنجی مدل پیشنهاد شده، داده‌های کوپلیمر شدن ارائه شده توسط حبیبی و واشقانی فراهانی نتایج قابل‌توجهی از چند مقاله را نشان داده و به بررسی کارایی روش GLS و برتری روش مائو-هاگلین در به‌دست آوردن نسبت‌های واکنش‌پذیری از داده‌های حقیقی و شبیه‌سازی شده می‌پردازد. از طرفی برای پی‌بردن به نوع کوپلیمر، به‌دست آوردن و مقایسه مقادیر $1/r$ و $r_1 \times r_2$ حاصل از روش‌های مختلف با روش GLS حائز اهمیت بوده که در **جدول ۴** نشان داده شده است.

فعالیت رادیکال در حال رشد EA که با $1/r_{EA}$ نشان داده می‌شود، در مونومر MAA بیش از مونومر EA است. با توجه به اینکه $r_{EA} \times r_{MAA}$ تقریباً برابر یا کمی بزرگ‌تر از ۱ است، می‌توان نتیجه گرفت، ساختار کوپلیمرها تصادفی است. بیشتر بودن واکنش‌پذیری نسبی MAA را می‌توان به عواملی مانند اثرهای رزونانسی و الکترونی و در مجموع ساختاری نسبت داد. در واقع، کربن کربونیل واحدهای EA از نظر پیکربندی غیرحساس هستند، در حالی که کربن کربونیل واحدهای MAA به توالی‌های مونومری مختلف در زنجیر پلیمر و نظم فضایی حساس هستند. گفتنی است، تغییرات مشاهده شده در مقادیر به‌دست آمده از روش‌های مختلف به مبنای روش‌های

مراجع

- Williams P.A., *Handbook of Industrial Water Soluble Polymers*, Wiley Online Library, 2007.
- Erbil C., Özdemir S., and Uyanık N., Determination of the Monomer Reactivity Ratios for Copolymerization of Itaconic Acid and Acrylamide by Conductometric Titration Method, *Polymer*, **41**, 1391-1394, 2000.
- Kine B. and Novak R., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley-Interscience, **1**, 234-286, 1985.
- Fu Z., Fan Y., and Fan Z., Temperature-structure Dependence of Poly(1-octene-co-t-butyl acrylate) Prepared by Conventional

- Free Radical Polymerization, *Iran. Polym. J.*, **20**, 223-235, 2011.
5. Kumar K.R., Feroz S., and Rao P.R., Thermal and Di-electrical Properties of 1,11 Azobis (cyclohexanecarbonitrile) Initiated Nitrile Copolymer, *Asian J. Res. Chem.*, **1**, 58-63, 2008.
 6. Bakhshi H., Zohuriaan-Mehr M.J., Bouhendi H., and Kabiri K., Emulsion Copolymerization of Butyl acrylate and Glycidyl Methacrylate: Determination of Monomer Reactivity Ratios, *Iran. Polym. J.*, **19**, 781-789, 2010.
 7. Purushothaman M., Santhana Gopala Krishnan P., and Nayak S.K., Effect of Butyl Lactate Methacrylate Content on the Properties of Acrylic Acid Copolymers, *Funct. Polym.*, 2016, DOI: 10.1134/S0965545X16030159,
 8. Ziaee F. and Nekoomanesh M., Monomer Reactivity Ratios of styrene-Butyl Acrylate Copolymers at Low and High Conversions, *Polymer*, **39**, 203-207, 1998.
 9. Bradbury J. and Melville H., The Copolymerization of Butyl Acrylate and Styrene in Benzene Solution, Proceeding of the Royal Society, Proceeding of the Royal Society, *Series A. Math. Phys. Eng. Sci.*, **222**, 456-470, 1954.
 10. Finemann M. and Ross S.D., The Trimer of o-Phthalonitrile, *J. Polym. Sci.*, **5**, 259-262, 1950.
 11. Ezrielev A., Brokhina E., and Roskin E., Analytical Method for Calculating Copolymerization Constants, *Vysokomol Soedin. A.*, **11**, 1670-1680, 1969.
 12. Kelen T. and Tudos F., A New Improved Linear Graphical Method for Determining Copolymerization Reactivity Ratios, *React. Kinet. Catal. L.*, **1**, 487-492, 1974.
 13. Tudos F., Kelen T., Foldes-Bereznich T., and Turcsanyi B., Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method, *J. Macromol. Sci.:Chem.*, **10**, 1513-1540, 1976.
 14. Joshi R. and Joshi S., A New Analytical Solution of the Binary Copolymer Composition Equation and Suggested Procedure for Deriving the Monomer Reactivity Ratios, *J. Macromol. Sci-Chem.*, **5**, 1329-1338, 1971.
 15. Mao R. and Huglin M.B., A New Linear Method to Calculate Monomer Reactivity Ratios by Using High Conversion Copolymerization Data: Terminal Model, *Polymer*, **34**, 1709-1715, 1993.
 16. Habibi A., Vasheghani-Farahani E., Semsarzadeh M.A., and Sadaghiani K., A Generalized Least Square Model for the Determination of Monomer Reactivity Ratios in Free Radical Copolymerization Systems, *Macromol. Theory Simul.*, **12**, 184-195, 2003.
 17. Habibi A., Vasheghani-Farahani E., Semsarzadeh M., and Sadaghiani K., Estimation of Monomer Reactivity Ratios in Free-Radical Solution Copolymerization of Lauryl Methacrylate-Isobutyl Methacrylate, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 112-129, 2004.
 18. Habibi A., Vasheghani-Farahani E., Semsarzadeh M., and Sadaghiani K., Monomer Reactivity Ratios for Lauryl Methacrylate-Isobutyl Methacrylate in Bulk Free Radical Copolymerization, *Polym. Int.*, **52**, 1434-1443, 2003.
 19. Gauthier M., Carrozzella T., and Penlidis A., Sulfobetaine Zwitterionomers Based on n-Butyl Acrylate and 2-Ethoxyethyl Acrylate: Monomer Synthesis and Copolymerization Behavior, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 511-523, 2002.
 20. Ashenagar S., Ziaee F., and Jalilian M., Calculation of Reactivity Ratios of Methacrylic Acid-Ethyl Acrylate Copolymer by On-Line Quantitative ¹H NMR Spectroscopy, *Iran. Polym. J.*, **22**, 235-239, 2013.
 21. Ashenagar S., Ziaee F., and Shabani I., Reactivity Ratio Determination of Styrene and 2-Ethylhexyl Acrylate by Least Squares Methods, *Int. J. Plast. Technol.*, **19**, 191-198, 2015.
 22. Ziaee F. and Nekoomanesh M., Methods for Determination of Monomers Reactivity Ratios in Copolymers, *Iran. Polym. J. Sci. Technol. (Persian)*, **8**, 119-126, 1995.