

تعیین ترکیب درصد کوپلیمر استیرن - بوتیل آکریلات

Determination of Styrene-Butyl Acrylate Copolymer Composition

فرشید ضیایی، مهدی نکومش حقیقی

مرکز تحقیقات پلیمر ایران

دریافت: ۱۳۸۴/۸/۲۶، پذیرش: ۱۳۸۴/۹/۲۳

چکیده

یکی از مهمترین مشخصه‌ها برای شناسایی کوپلیمرها، تعیین میزان شرکت هر یک از مونومرها در تشکیل زنجیر کوپلیمر است. با تغییر ترکیب درصد هر مونومر در زنجیر کوپلیمر، خصوصیات فیزیکی و مکانیکی محصول تغییر می‌کند. در این مقاله، با استفاده از روشهای رزونانس مغناطیسی هسته پروتون و کربن ۱۳، طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوری، تجزیه عنصری و گرماسنجی پویایی تفاضلی چگونگی محاسبه درصد مونومرهای موجود در کوپلیمر استیرن - بوتیل آکریلات گزارش شده و در ضمن ترکیب درصد مونومرها برای یک نمونه کوپلیمر خاص با روشهای یادشده محاسبه و مقایسه شده است. نتایج بدست آمده حاکی از توافق مطلوب مقادیر نظری و تجربی است.

واژه‌های کلیدی: استیرن، بوتیل آکریلات، ترکیب درصد کوپلیمر، کوپلیمر شدن، روش آمپول

Key Words: styrene, butyl acrylate, copolymer composition, copolymerization, ampoul method

مقدمه

برخلاف پلیمرها که در ساختار آنها فقط یک مونومر شرکت دارد، برای تهیه کوپلیمرها حداقل دو مونومر لازم است. انگیزه سنتز کوپلیمرها، گستردگی نامحدود خواص و تنوع آن در اثر تغییر ترکیب درصد دو مونومر است. اصولاً، کوپلیمرها دارای خواصی بینابین هر دو پلیمرند و بسته به کارایی لازم، با ترکیب درصد مختلف مونومرها می‌توان این مواد را سنتز کرد.

یکی از کوپلیمرهایی که با تغییر ترکیب درصد مونومرها کاربردهای گوناگونی در صنعت پیدا کرده است، کوپلیمر استیرن - بوتیل آکریلات است. این کوپلیمر در صنایع رنگ و چسب و برای پوشش‌دهی و پیونددهندگی مصرف می‌شود. کوپلیمر استیرن - بوتیل آکریلات در صنعت به روشهای متفاوت (امولسیون و محلول) و با ترکیب درصدهای متفاوت از دو مونومر تهیه می‌شود.

یکی از مسائل مهم در مورد کوپلیمرها تعیین ترکیب درصد

آنهاست. در منابع مختلف پژوهشگران به روشهای گوناگون ترکیب درصد کوپلیمر استیرن - بوتیل آکریلات را اندازه‌گیری کرده‌اند [۱-۳].

در این مقاله با استفاده از روشهای رزونانس مغناطیسی هسته پروتون و کربن ۱۳، طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوری، تجزیه عنصری و گرماسنجی پویایی تفاضلی ترکیب درصد کوپلیمر استیرن - بوتیل آکریلات اندازه‌گیری شده است.

برای بدست آوردن نتایج بهتر از طیفها و دقت بیشتر در محاسبات باید کوپلیمر را با استفاده از روشهایی تهیه کرد که میزان ناخالصی سیستم به حداقل برسد. به همین جهت، در این پژوهش از روش پلیمر شدن محلول استفاده شده است تا ناخالصی کمتر شود. ضمناً برای انجام این عمل روش پلیمر شدن آمپول بکار گرفته شده است تا مسائل انتقال گرمای سیستم و گرمادهی به حداقل برسد.

تجربی

دواد

استیرین مورد استفاده همراه با ۲۰ ppm ماده بازدارنده ۴-ترسیبوتیل پیروکاتکول از شرکت مرک تهیه شده است. پس از شستشوی موتور (سه بار با سود ۵٪ و سه بار با آب مقطر) به آن مقدار کافی Na_2SO_4 افزوده شد تا خشک گردد. سپس، مخلوط زیر خلاء تقطیر، برش میانی آن جداسازی و در دمای 18°C نگهداری شده است.

بوتیل آکریلات مصرفی همراه با ۲۰ ppm ماده بازدارنده هیدروکینون مونومیل اتر از شرکت مرک تهیه شده و به همان روش قبلی شستشو، خشک، تقطیر و برش میانی آن جداسازی و در 18°C نگهداری شده است. یادآور می‌شود که در آزمایشها مونومرهای استیرین و بوتیل آکریلات تازه تهیه شده مصرف شده است.

آغازگر گرمایی نوع پتروئیل پروکسید حاوی ۲۵ درصد آب از شرکت مرک تهیه و بوسیله تبلور مجدد در کلروفرم خالص سازی شده است. بدین ترتیب که ابتدا محلول سیر شده‌ای از آغازگر در کلروفرم در دمای 40°C تهیه می‌شود و سپس این محلول به مدت ۴۸ ساعت در دمای 12°C قرار می‌گیرد تا بلورهای ماده حاصل شود. بلورها جداسازی و دوباره به همین ترتیب متبلور و خالص سازی شده‌اند.

تولون متعلق به شرکت مرک بوده و بدون هیچ گونه عملیات خالص سازی مصرف شده است.

دستگاهها

برای اندازه گیری ترکیب درصد کوپلیمر از دستگاههای زیر استفاده شده است:

طیفهای ^1H NMR و ^{13}C NMR بوسیله دستگاه FT-NMR بروکر مدل AC-۸۰ و طیفهای زیرقرمز تبدیل فوریه بوسیله دستگاه بروکر مدل IFS ۴۸ برداشت شده است.

مقادیر کمی عناصر با دستگاههای تجزیه عنصری CHN و O مدل ریید هراوس معین شده است که با یکی درصد اکسیژن و با دیگری درصد کربن، هیدروژن و نیتروژن نمونه اندازه گیری می‌شود.

گرممانگاشتهای DSC با دستگاه پلیمرلاب مدل STA-L ۴۰ برداشت شده است.

روش کوپلیمر شدن

ابتدا مونومرها به نسبتهای مولی مختلف با هم مخلوط می‌شوند. سپس، تولون و آغازگر (در همه آزمایشها مقدار تولون ۲۰٪ و مقدار آغازگر 0.5 mol/l است) به مخلوط اضافه می‌شود. در مرحله بعد،

مقدار $1/2$ تا $1/6$ مخلوط با سرنگ به درون آمبولها تزریق می‌شود. آن گاه، آمبولها بوسیله خط خلاء به یک پمپ متصل می‌شوند و عمل گاززدایی انجام می‌گیرد. سپس، همه آمبولها به طور همزمان در حمام آب گرم که دمای آن در $1^\circ\text{C} \pm 80$ تنظیم شده است، وارد می‌شوند. آمبولها از داخل حمام در زمانهای مختلف خارج و به درون یک محفظه حاوی نیتروژن مایع فروبرده می‌شوند تا عمل پلیمر شدن در آنها متوقف شود.

عمل رسوب دهی پلیمر بدین صورت انجام می‌گیرد که محلول پلیمری به ضدحلال (متانول) اضافه شده و رسوب پلیمر جمع آوری می‌شود. مقدار ضدحلال ۲۰ تا ۲۵ برابر حلال مصرفی است.

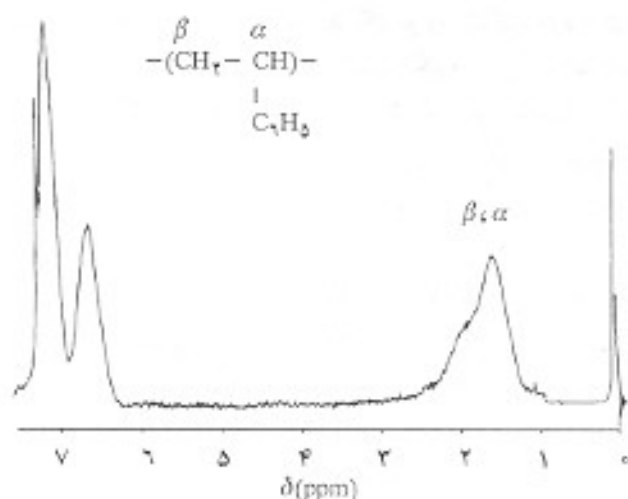
نتایج و بحث

همان طور که اشاره شد، روشهای متفاوتی برای اندازه گیری ترکیب درصد کوپلیمر وجود دارد که برای کوپلیمر استیرین - بوتیل آکریلات چند روش بکار گرفته شده است که بترتیب درباره آنها بحث می‌شود.

روش طیفسنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون

در طیفسنجی ^1H NMR وضعیت پروتونهای موجود در نمونه پلیمری مشخص می‌شود. نمونه‌های پلیمری استیرین و بوتیل آکریلات در حلال کلروفرم دوتریم دار حل می‌شوند. بنابراین، با حل کردن مقدار ۲ درصد وزنی پلیمر در حلال کلروفرم دوتریم دار و در دمای 34°C تا 16 تا 32 پویش می‌توان طیف خوبی از کوپلیمر استیرین - بوتیل آکریلات بدست آورد. تعداد پویشها بستگی به خط پایه مطلوب دارد.

در شکل ۱ طیف ^1H NMR هوموپلیمر استیرین، که سه دسته



شکل ۱- طیف ^1H NMR نمونه پلی استیرین.

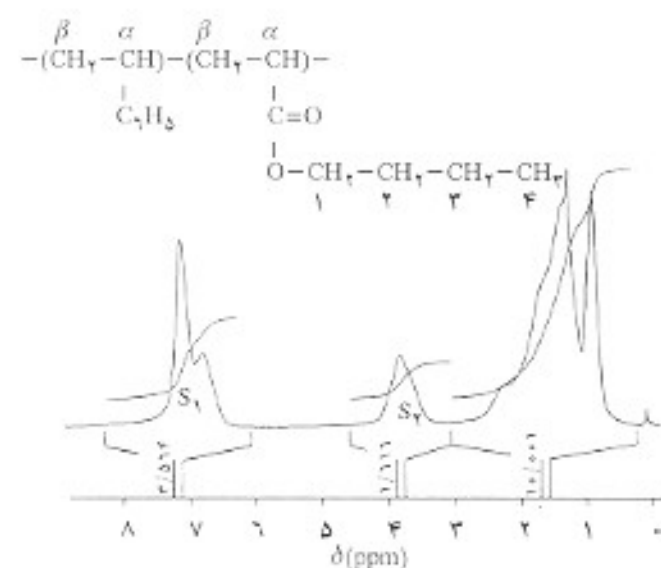
موجود در نمونه است. بنابراین، در مولهای برابر، نسبت سطح زیر منحنی در OCH_2 به سطح زیر منحنی حلقه بتزنی ۵:۲ خواهد شد. پس با رابطه زیر می توان ترکیب درصد کوپلیمر را برای نمونه های مجهول بدست آورد:

$$F_s = \frac{S_{\beta/5}}{S_{\beta/5} + S_{\alpha/2}} \quad (1)$$

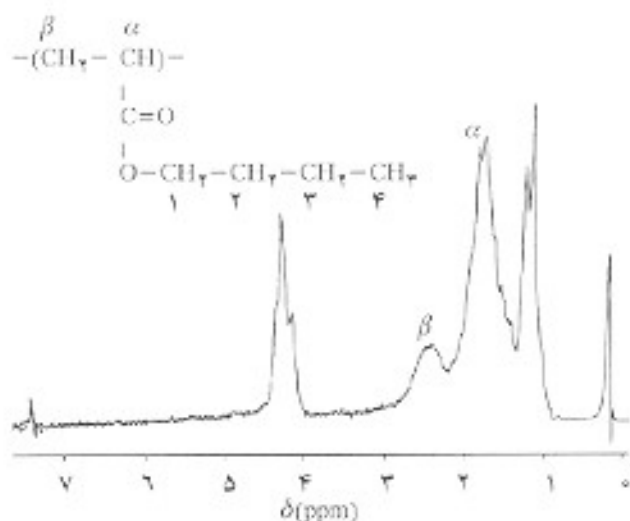
اشاره می شود که امکان محاسبه با استفاده از پیکهای یاد شده به طور مجزا نیز وجود دارد، ولی برای کاهش درصد خطا، که ناشی از وجود خط پایه غیر ایده آل است، از مجموع سطوح زیر منحنی استفاده شده است. در این رابطه S_{β} و S_{α} بترتیب استگرال سطوح زیر منحنی پروتونهای حلقه بتزنی و OCH_2 است.

روش طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته کربن ۱۳

در طیف سنجی ^{13}C NMR موقعیت کربنهای ۱۳ موجود که نشان دهنده وضعیت کربنهای نمونه پلیمری است، مشخص می شود. برای طیف سنجی، مقدار ۴ درصد وزنی از نمونه در کلروفرم دوتریم دار حل می شود. طیفها در دمای 25°C با تعداد پویش ۲۰۰۰ تا ۲۵۰۰، زمان هر پویش ۸ ثانیه و با زاویه چرخش 90° ثبت شده است. همان طور که در شکل ۴ دیده می شود کربنهای موقعیت α و β از استیرن در حدود ۴۰-۴۶ ppm، کربن حلقه بتزنی متصل به کربن CH در حدود ۱۴۵-۱۴۶/۱ ppm و کربنهای حلقه بتزنی در موقعیتهای ارتو، متا و پارا بترتیب در ۱۲۸/۶، ۱۲۷/۲ و ۱۲۶/۰ ppm ظاهر



شکل ۳- طیف ^{13}C NMR نمونه کوپلیمر استیرن - بوتیل آکریلات پس از ۳۰ پویش.



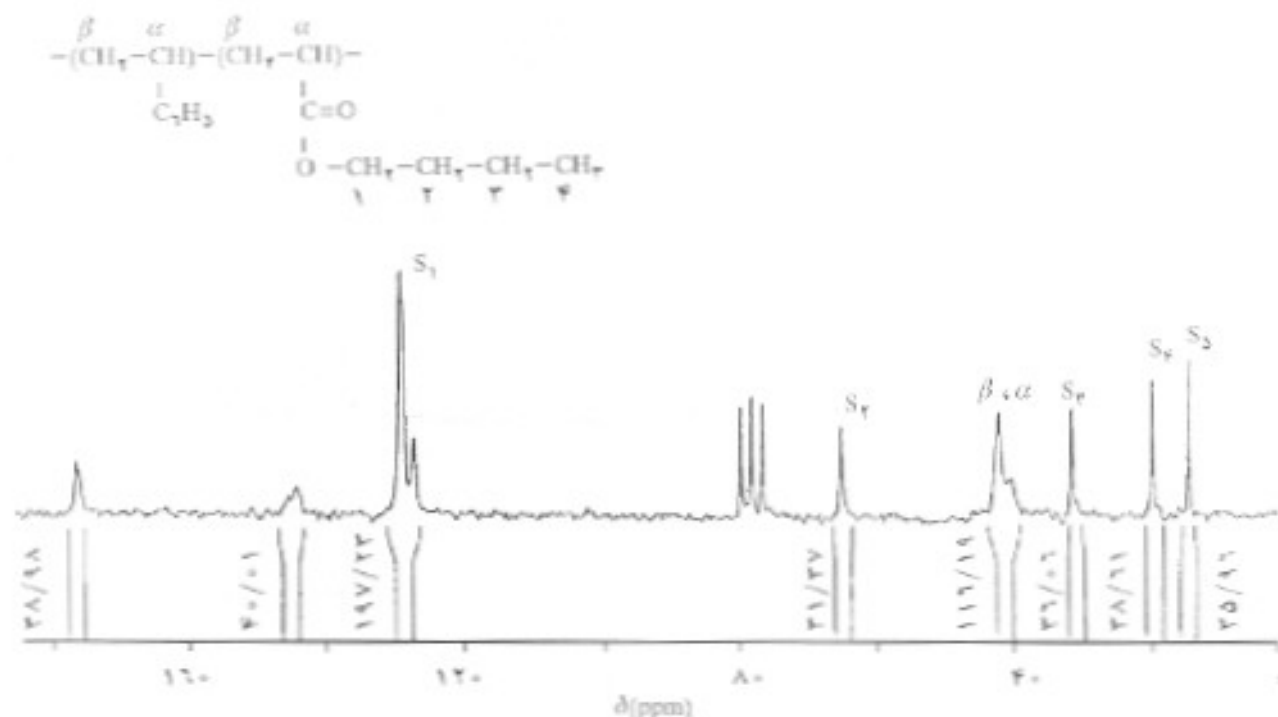
شکل ۴- طیف ^1H NMR نمونه پلی بوتیل آکریلات.

پروتون در آن وجود دارد، مشاهده می شود. در این طیف پروتون در موقعیت متین CH ، پروتون در موقعیت متیلن CH_2 و پروتونهای حلقه بتزنی در استیرن دیده می شود.

پروتون در موقعیت CH در ۱/۷-۲/۲ ppm، پروتون در موقعیت CH_2 در ۱/۲-۱/۷ ppm و پروتونهای حلقه بتزنی (در موقعیتهای ارتو، متا و پارا) در حدود ۶/۵-۵/۵ ppm جذب نشان می دهند [۳]. البته، پیک پروتون در موقعیت ارتو در حدود ۶/۵-۷ و موقعیتهای متا و پارا در حدود ۷-۷/۵ ppm ظاهر می شوند [۴].

در شکل ۲ طیف ^1H NMR هموپلیمر بوتیل آکریلات مشاهده می شود. در طیف این پلیمر شش دسته پروتون دیده می شود. پروتون موقعیت α در ۲/۲-۲/۴ ppm، موقعیت β در ۱/۸-۲/۰ ppm و کربنهای موقعیتهای α ، β ، γ و δ بترتیب در ۳/۵-۴/۱، ۱/۵-۱/۶، ۱/۳-۱/۴۲ و ۰/۹۱-۰/۹۶ ppm دیده می شوند [۴]. در نمونه کوپلیمر همه موقعیتهای موجود در هموپلیمرها دیده می شود. در شکل ۳ طیف ^1H NMR نمونه کوپلیمر استیرن - بوتیل آکریلات را می توان مشاهده کرد. همان گونه که دیده می شود، پیکهای پروتون در موقعیتهای α و β از استیرن و γ و δ از بوتیل آکریلات در محدوده ۰/۹-۲/۴ ppm قرار گرفته اند و اغلب همپوشانی دارند و نمی توان سطوح زیر منحنی هر یک را به طور مستقل اندازه گیری کرد [۳].

تنها پیک OCH_2 از بوتیل آکریلات و پروتونهای حلقه بتزنی از استیرن در مکانهایی مشخص و بطور مجزا در طیف ظاهر می شوند و می توان با استفاده از آنها محاسبات کمی را انجام داد. نسبت سطوح زیر منحنی در پیکهای ^1H NMR بیان کننده نسبت تعداد پروتونهای

شکل ۴. طیف ^{13}C NMR نمونه کوبلیمر استیرین- بوتیل آکریلات [۷]

دقت در محاسبات و سهولت برداشت طیفهای ^1H NMR به مراتب بیشتر از ^{13}C NMR است.

روش طیفسنجی زیر قرمز تبدیل فوریه

با توجه به مشخصات خاص پلیمرهای استیرین و بوتیل آکریلات و گروههای ویژه موجود در دوپلیمر می توان با رسم منحنی درجه بندی، ترکیب درصد کوبلیمرهای مجهول را بدست آورد. در شکل ۵ طیف FTIR هوموپلیمر استیرین ارائه شده است. جذبهایی حدود 704 و 762 cm^{-1} مربوط به حلقه آروماتیک است، در حالی که در پلیمر بوتیل آکریلات این جذبه وجود ندارد. در شکل ۶ طیف FTIR مربوط به هوموپلیمر بوتیل آکریلات نشان داده شده است. جذب مشاهده شده در ناحیه حدود 1740 cm^{-1} مربوط به $\text{C}=\text{O}$ است که این جذب در هوموپلیمر استیرین وجود ندارد.

در شکل ۷ طیف FTIR کوبلیمر استیرین- بوتیل آکریلات نشان داده شده است که در آن همه پیکهای مربوط به $\text{C}-\text{H}$ حلقه بنزنی و $\text{C}=\text{O}$ گروه کربونیل مشاهده می شود. با تغییر ترکیب درصد کوبلیمر، نسبت مسطح زیرمنحنی این دو ناحیه تغییر می کند. بنابراین، با داشتن نمونه های معلوم از نظر ترکیب درصد کوبلیمر و اندازه گیری نسبت دو سطح 704 cm^{-1} به 762 cm^{-1} یا 1740 cm^{-1} به 1740 cm^{-1} می توان منحنی درجه بندی را رسم و نمونه های مجهول

می شوند.

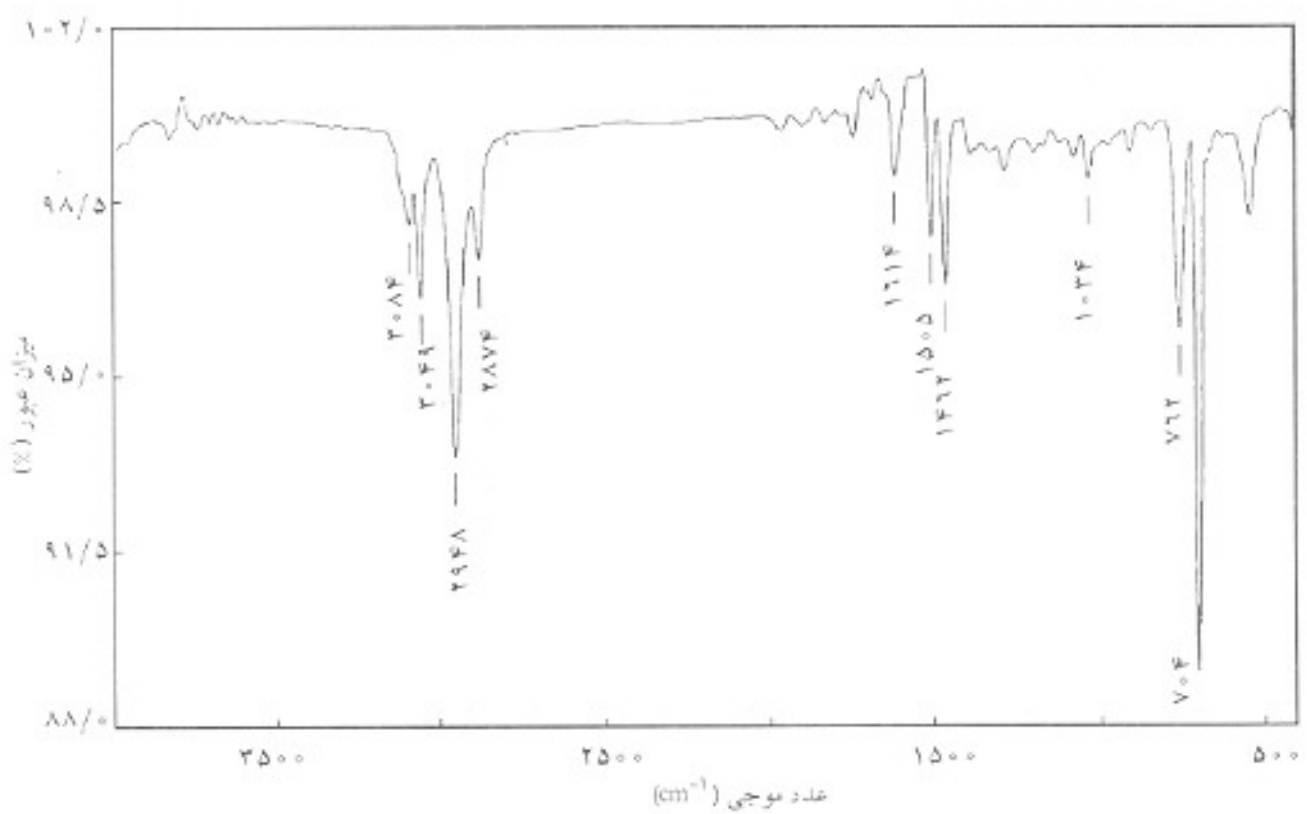
کربنهای α و β از بوتیل آکریلات در $41/3$ و $24/4$ ppm نمایان می شوند. کربنهای ۱، ۲، ۳، ۴ به ترتیب در $18/9$ ، $30/5$ ، $63/9$ و $174/2$ ppm و کربن $\text{C}=\text{O}$ در $174/2$ ppm ظاهر می شوند [۴].

همان طور که در طیفهای ^1H NMR از مسطح زیرمنحنی غلظت پروتونها در مکانهای مختلف معین می شد، در اینجا نیز با استفاده از مسطح زیرمنحنی نسبت تعداد کربنهای موجود در نمونه مشخص شده است. بدین ترتیب که در مولهای برابر، نسبت مجموع مسطح زیرمنحنی کربنهای ۱، ۲، ۳ و ۴ به سطح زیرمنحنی حلقه بنزنی برابر 5.4 بدست آمد. پس با رابطه زیر می توان ترکیب درصد کوبلیمر را برای نمونه های مجهول بدست آورد:

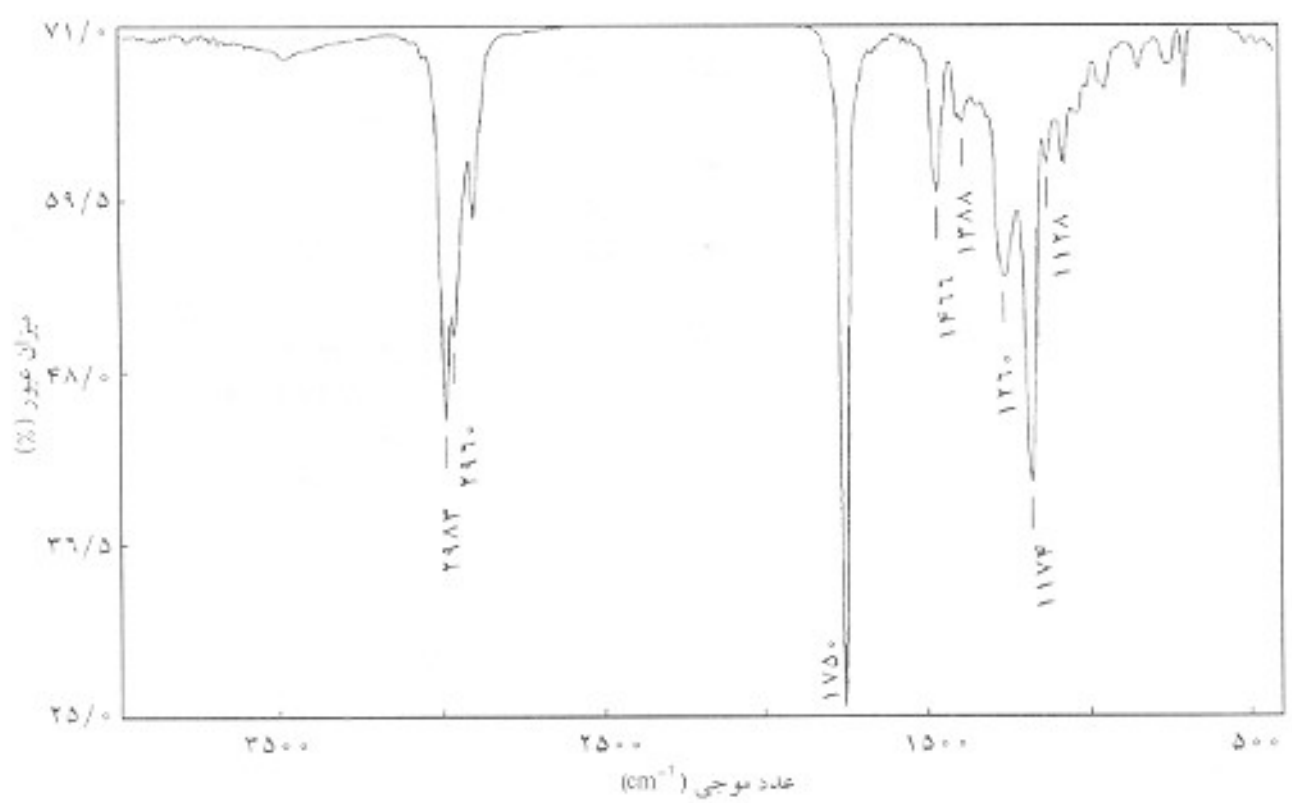
$$f_s = \frac{S_1/5}{S_1/5 + (S_2 + S_3 + S_4 + S_5)/4} \quad (2)$$

در این رابطه S_1 انگرال مسطح زیرمنحنی کربنهای حلقه بنزنی در حدود $128/6$ - $129/0$ ppm و S_2 و S_3 ، S_4 و S_5 انگرال مسطح زیرمنحنی کربنهای ۱، ۲، ۳ و ۴ است.

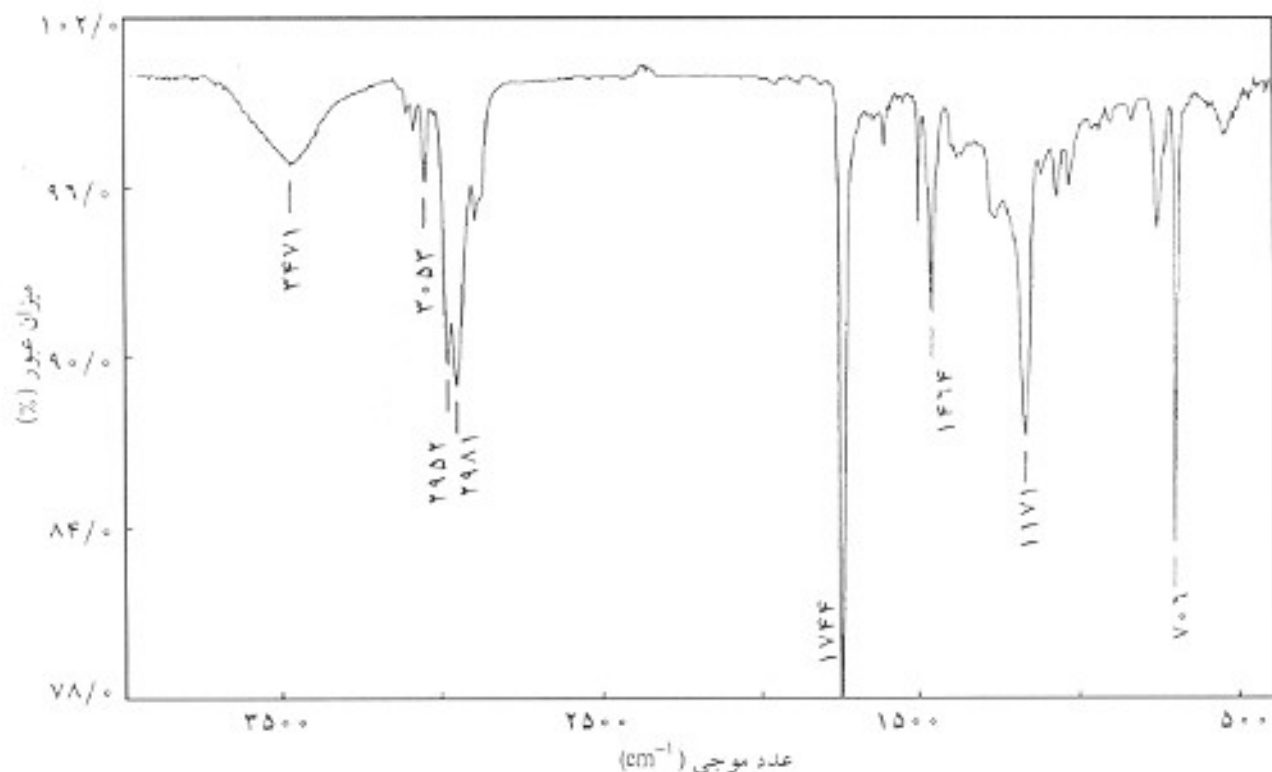
البته با توجه به فراوانی نسبت کم کربن ۱۳ در نمونه ها، باید تعداد پوینتها برای آن بین ۱۰ تا ۱۰۰ (DOIS) بیشتر باشد. بدین ترتیب



شکل ۵- طیف FTIR نمونه پلی استیرن.



شکل ۶- طیف FTIR نمونه پلی بوتیل آکریلات.



شکل ۷- طیف FTIR نمونه کوپلیمر استیرن - بوتیل آکریلات.

اکسیژن نیز، با تبدیل اکسیژن موجود در نمونه به CO و عبور دادن آن از آشکارساز TCD می‌توان درصد اکسیژن را معین کرد. مقدار Fs با ترکیب درصد استیرن در کوپلیمر با توجه به درصد اکسیژن و کربن بدست آمده از دستگاه به‌قرار زیر است:

$$O\% = \frac{32(1 - F_S) 100}{104F_S + 128(1 - F_S)} \quad (3)$$

$$C\% = \frac{12F_S + 84(1 - F_S) 100}{104F_S + 128(1 - F_S)} \quad (4)$$

روش گرماسنجی پوشی تفاضلی

برای تعیین ترکیب درصد کوپلیمر بوسیله DSC، باید T_g کوپلیمر را بدست آورد و سپس با استفاده از قانون مخلوطها کسر حجمی هریک از مونومرهای شرکت کننده در کوپلیمر را معین و با در دست داشتن اطلاعات چگالی و جرم مولکولی کسر مولی مونومرها را حساب کرد [۶].

$$T_g = \varphi_A T_{gA} + \varphi_B T_{gB} \quad (5)$$

که در آن φ_A و φ_B به ترتیب کسر حجمی مونومرهای A و B است. با

را اندازه‌گیری کرد. شکل ۸ منحنی درجه‌بندی کوپلیمر استیرن - بوتیل آکریلات را نشان می‌دهد. برای اندازه‌گیری ترکیب درصد کوپلیمر مجهول، نسبت سطح زیر دو پیک محاسبه و با استفاده از منحنی درجه‌بندی، درصد استیرن در کوپلیمر معین می‌شود.

روشهای متفاوتی برای نمونه‌برداری در FTIR وجود دارد [۵] که در اینجا از فیلم استفاده شده است. از جمله عواملی که در تهیه فیلمهای کوپلیمر باید در نظر گرفته شود ضخامت آن است، زیرا نسبت سطوح زیرمنحنی به ضخامت نمونه بستگی دارد. بنابراین، نمونه‌های استاندارد و نمونه‌های مجهول باید به یک ضخامت باشند تا بتوان با دقت بیشتری ترکیب درصد کوپلیمر را معین کرد. برای این کار از یک نوع پرس به دفعات برای تهیه فیلمها استفاده شده است.

روش تجزیه عنصری

در این روش با دو دستگاه که یکی براساس عناصر CHN و دیگری براساس O عمل می‌کند، آزمایشهای لازم انجام شد [۲]. در دستگاه CHN با احتراق و تولید H_2O ، N_2 و CO_2 ، عبور آنها از آشکارساز رسانندگی گرمایی (Thermal Conductivity Detector) TCD درصد عناصر کربن، هیدروژن و نیتروژن مشخص می‌شود. برای اندازه‌گیری

جدول ۲- نتایج تجربی $^1\text{H NMR}$ در درصد تبدیلهای مختلف برای نمونه ۰/۵/۰.

ترکیب درصد کوپلیمر		درصد تبدیل
نظری	تجربی	
۰/۶۰۶۹	۰/۶۱۳۰	۰/۰۵
۰/۶۰۵۶	۰/۶۰۶۷	۰/۱۳۵
۰/۵۹۶۳	۰/۶۰۴۴	۰/۳۵۶
۰/۵۸۱۶	۰/۵۸۱۰	۰/۵۹۵
۰/۵۷۴۸	۰/۵۷۹۰	۰/۶۸۳
۰/۵۵۹۱	۰/۵۵۹۶	۰/۸۱۴
۰/۵۴۱۳	۰/۵۲۳۰	۰/۹۰۵

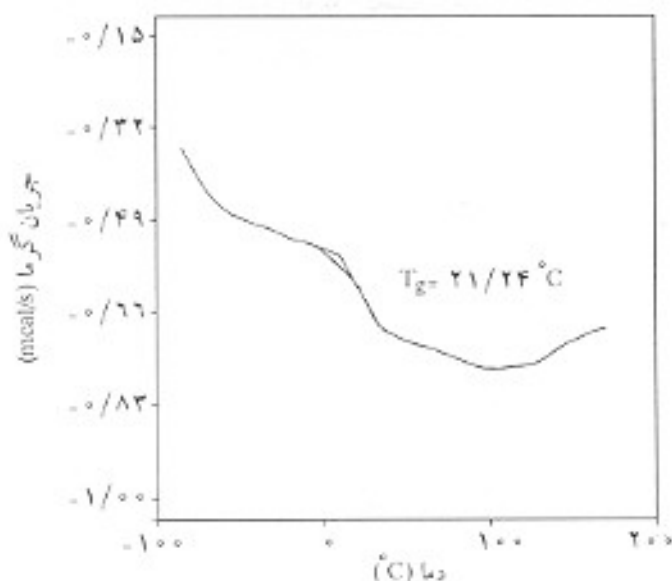
توضیح: ۰/۵ درصد مولی مونومر استیرن در خوراکه است.

درجه بندی آنها را با استفاده از داده های DSC رسم کرد و یک معادله تجربی برای منحنی بدست آورد و از این راه ترکیب درصد های مجهول را معین کرد.

مقایسه و دقت روشهای تعیین ترکیب درصد کوپلیمر

با توجه به روشهای یاد شده برای تعیین ترکیب درصد کوپلیمر، لازم است مقایسه ای بین این روشها برای یک نمونه خاص انجام گیرد تا دقت هر روش مشخص شود.

در جدول ۱ نتایج مقایسه این روشها برای نمونه ای با ترکیب درصد استیرن اولیه ۴۰ در درصد تبدیل ۳۰ ارائه شده است. همان طور که از جدول پیداست، دقت و تکرارپذیری روش $^1\text{H NMR}$ بسیار



شکل ۹- طیف DSC کوپلیمر استیرن- بوتیل آکریلات با ۰/۵/۰.

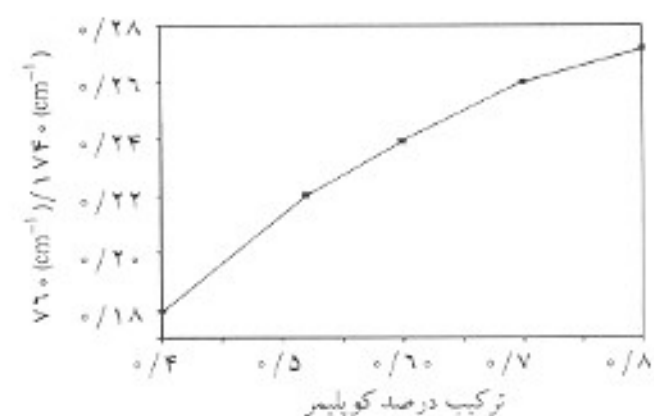
جدول ۱- مقایسه نتایج حاصل از روشهای گوناگون تعیین ترکیب درصد کوپلیمر برای یک نمونه خاص.

روش	ترکیب درصد کوپلیمر	
	آزمایش اول	آزمایش دوم
تجربی		
$^1\text{HNMR}$	۰/۵۴۰۵	۰/۵۳۹۱
$^{13}\text{CNMR}$	۰/۵۲۲۹	-
FTIR	۰/۵۸	۰/۴۶
تجزیه عنصری (O)	۰/۵۶۷۸	۰/۵۵۱۴
تجزیه عنصری (CHN)	۰/۵۴۹۳	-
DSC	۰/۵۱	-
نظری		
معادله انتگرالی ترکیب درصد کوپلیمر	۰/۵۳۳۵	-

توجه به اینکه کوپلیمر استیرن- بوتیل آکریلات از نوع کوپلیمر تناوبی است [۷]، بنابراین طیف DSC آن یک T_g دارد.

در شکل ۹ طیف DSC کوپلیمر استیرن- بوتیل آکریلات با ترکیب درصد مونومر اولیه ۵۰ از استیرن ارائه شده که در درصد تبدیل ۱۰ نمونه برداری شده است. همان طور که دیده می شود، T_g مخلوط برابر $21/24^\circ\text{C}$ بدست آمده است. براساس قانون مخلوطها، کسر حجمی استیرن درون زنجیر ۰/۴۹۵ است و با توجه به مشخصات فیزیکی مونومرها، درصد مولی استیرن ۵۴/۸ درصد خواهد بود.

به علاوه، از قانون دیگر مخلوطها نیز می توان ترکیب درصد کوپلیمر را بدست آورد، ولی برای دقت بیشتر در اندازه گیری می توان نمونه های با ترکیب درصد های معلوم کوپلیمر را تهیه و سپس نمودار



شکل ۸- منحنی درجه بندی FTIR کوپلیمر استیرن- بوتیل آکریلات.

که در این رابطه $\langle F_S \rangle$ ترکیب درصد کوپلیمر کلی است. در جدول ۲ نتایج نظری حاصل از معادله ترکیب درصد کوپلیمر کلی و نتایج تجربی بدست آمده از $^1\text{H NMR}$ برای شرایط اولیه ترکیب درصد مولی استیرن برابر $0/5$ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، توافق خوبی بین نتایج تجربی و نظری در درصد تبدیلهای متفاوت وجود دارد.

اشاره می‌شود که روشهای دیگری نیز برای تعیین ترکیب درصد کوپلیمر استیرن-بوتیل آکریلات وجود دارد. یکی از این روشها استفاده از طیف‌سنجی UV است [۱۱]. با توجه به جذب استیرن در 269 nm می‌توان در حلال کلروفرم، که جذبی در این ناحیه ندارد، منحنی درجه‌بندی مناسی را رسم کرد و ترکیب درصد کوپلیمر مجهول را بدست آورد.

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج بدست آمده با استفاده از روشهای NMR (کربن یا پروتون)، FTIR، تجزیه عنصری و DSC می‌توان ترکیب درصد کوپلیمر استیرن-بوتیل آکریلات را تعیین کرد. از این روشهای پادشده روش $^1\text{H NMR}$ دقیقترین و تکرارپذیرترین روشهاست. با توجه به واکنش‌پذیری مونومرهای استیرن و بوتیل آکریلات و با استفاده از روابط نظری برای تعیین ترکیب درصد کوپلیمر، معلوم می‌شود که مطابقت خوبی بین نتایج بدست آمده از دستگاههای تجزیه پادشده و نتایج نظری وجود دارد.

مراجع

- 1 Dube M. A., Penlidis A. and O'Driscoll K. F.; *Can. J. Chem. Eng.*; **68**, 974, 1990.
- 2 Kaszas G., Feildes - Bereznich T. and Todos F.; *J. Macromol. Sci., Chem.*; **A22**, 1571, 1985.
- 3 Llauro - Darricades M. F., Pichot C. and Guillot J.; *Polym. J.*; **27**, 889, 1986.
- 4 Brar A. S. and Satyanarayana C. V. V.; *Polym. J.*; **24**, 879, 1992.
- 5 Mao R., Huglit M. and Davis T. P.; *Eur. Polym. J.*; **29**, 475, 1993.
- 6 Brandrup J. and Immergut E. H.; *Polymer Handbook*; 2nd ed., Wiley Interscience, New York, 1975.
- ۷- ضیایی قرشید، نکومش حقیقی مهدی، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال نهم، شماره ۳۱، صفحه ۲۲، بهار ۱۳۷۵.
- ۸- ضیایی ف.، ترکارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات پلیمر ایران، ۱۳۷۳.

مطلوب است و می‌توان نسبتهای واکنش‌پذیری را براساس داده‌های این روش محاسبه کرد. بررسی با روش $^{13}\text{C NMR}$ ، به‌علت بالای بودن زمان پوشش (حدود ۲۰ ساعت) برای رسیدن به خط پایه مطلوب، مقرون به‌صرفه نیست. ولی، در روش $^1\text{H NMR}$ در زمان اندک (حدود ۱۰ دقیقه) می‌توان به خط پایه مطلوب دست یافت.

مشکلی که در روش FTIR وجود دارد این است که در برخی از ترکیب درصدها $\langle F_S \rangle$ ، T_B کوپلیمر پایتتر از دمای محیط است و ضخامت فیلم بعد از فشردن نمونه به مرور تغییر می‌کند. بنابراین، اندازه‌گیری همراه با خطاست.

روش تجزیه عنصری دارای تکرارپذیری و دقت خوبی است. روش DSC برای درصد تبدیلهای کم نتیجه بهتری دارد، چون با افزایش درصد تبدیل در پیک راکتور ناپوسته، میزان تغییر ترکیب درصد قابل توجه و بنابراین T_B محصول نهایی نسبت به محصول بدست آمده در درصد تبدیل کم، نامطلوبتر خواهد شد.

با توجه به نسبتهای واکنش‌پذیری کوپلیمر استیرن-بوتیل آکریلات [۸] و مقادیر آن ($r_B = 0/20$ ، $r_S = 0/88$) می‌توان بوسیله معادله انتگرالی ترکیب درصد کوپلیمر (معادله‌های ۶ و ۱۱)، مقدار نظری ترکیب درصد کوپلیمر را محاسبه و با نتایج تجربی جدول ۱ مقایسه کرد:

$$x = 1 - \left[\frac{f_S}{f_S} \right]^\alpha \left[\frac{f_B}{f_B} \right]^\beta \left[\frac{f_S \delta}{f_S \delta} \right]^\gamma \quad (6)$$

در این معادله f_S و f_B مقادیر ترکیب درصد مونومر استیرن و بوتیل آکریلات و f_S و f_B مقادیر اولیه آنهاست. x جزء تبدیل و پارامترهای دیگر از روابط زیر معین می‌شود:

$$\alpha = r_B / (1 - r_B) \quad (7)$$

$$\beta = r_S / (1 - r_S) \quad (8)$$

$$\gamma = (1 - r_S r_B) / (1 - r_S)(1 - r_B) \quad (9)$$

$$\delta = (1 - r_B) / (1 - r_S - r_B) \quad (10)$$

اینک با توجه به معادله ۶ می‌توان مقدار ترکیب درصد کوپلیمر کلی را از معادله ۱۱ معین کرد:

$$\langle F_S \rangle = \frac{f_S (1-x) f_S}{x} \quad (11)$$