

تعیین نسبت‌های واکنش‌پذیری با استفاده از روش‌های خارج مسیر (روش‌های معمولی و تعمیم یافته حداقل مربعات خطی) و در مسیر

Determination of Reactivity Ratios by Using off Line (Ordinary and Generalized Least Square Methods) and On Line

سمانه آشناگر^۱، فرشید ضیائی^{۱*}، سید مهرداد جلیلیان^۱، ایلناز آشناگر^۲، ایمان شعبانی^۳

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

۲- شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، صندوق پستی ۳-۷۱۹۹۳

۳- تهران، دانشگاه هوایی شهید ستاری، صندوق پستی ۶۳۱۱۳-۱۳۸۴۶

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۸/۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۰/۶

ویژگی‌های وابسته به خواص فیزیکی و شیمیایی و رفتار زیست محیطی سامانه‌های پلیمری به ویژگی‌های ریزساختاری زنجیرهای درشت مولکولی بستگی دارند. نسبت‌های واکنش‌پذیری از ویژه‌ترین پارامترهای سینتیکی‌اند که دیدگاه روشنی را در ارتباط با ترکیب میانگین و توزیع توالی مونومرها در سامانه‌های کوپلیمری ایجاد می‌کنند. در بخش اول این مقاله به بررسی نسبت‌های واکنش‌پذیری به روش در مسیر پرداخته می‌شود. در قسمت دوم، نسبت‌های واکنش‌پذیری به روش‌های خطی خارج مسیر 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، با استفاده از روش‌های حداقل مربعات تعمیم یافته و معمولی بررسی می‌شوند.

بسیار ش

فصلنامه علمی-ترویجی

سال دوم، شماره ۳

صفحه ۵۴-۴۷، ۱۳۹۱

ISSN: 2252-0449

چکیده



سمانه آشناگر



ایلناز آشناگر



فرشید ضیائی



ایمان شعبانی



سیدمهرداد جلیلیان

واژگان کلیدی

نسبت‌های واکنش‌پذیری، کوپلیمر شدن، مدل انتهابی، روش حداقل مربعات، ناهمسانی واریانس

مقدمه

تخمین نسبت واکنش‌پذیری از مباحثی است که به دلیل کاربرد آن در علم و صنعت، به‌طور گسترده‌ای در مقالات بررسی شده است. مدل‌های تخمینی به‌کار رفته برای تعیین نسبت‌های واکنش‌پذیری از فنون خطی تا غیرخطی متفاوت‌اند. معادله مایو-لوئیس گسترده‌ترین معادله کوپلیمرشدن است که با استفاده از داده‌های لحظه‌ای ترکیب کوپلیمر، مدل انتهایی را به نمایش می‌گذارد. در مدل انتهایی فرض می‌شود، در زنجیر در حال رشد، تنها مونومر آخر روی مونومر در حال افزایش اثر می‌گذارد. در مدل مایو-لوئیس بین کسر مولی لحظه‌ای مونومر ۱ موجود در کوپلیمر (F_1) و کسر مولی مونومرهای ۱ (f_1) و ۲ (f_2)، به‌وسیله r_1 و r_2 ارتباط برقرار می‌شود.

فنونی که برای به‌دست آوردن مقادیر نسبت واکنش‌پذیری به کاربرده شده‌اند، سال‌ها به‌کمک روش‌های متعددی مانند مایو-لوئیس، فاینمن-راس، فاینمن-راس معکوس، یرزلیوف-بروخینا-راسکین، کلن-تادوس، کلن-تادوس توسعه یافته، جوشی-جوشی و مائو-هوگلین مطالعه شده‌اند. در این روش‌ها، از فنون کلی برای تخمین خطی و با دست‌کاری معادلات و مفروضات قطعی به شکل‌های متنوع از مدل مایو-لوئیس استفاده شده است.

با این حال بررسی خطی کوپلیمرشدن، مشکلات فرضیات اصلی فنون تخمین خطی را از بین می‌برد و منجر به عدم اعتبار آماری این روش‌ها می‌شود. بنابراین منطقی به نظر می‌رسد، تحلیل متغیرهای یک مدل و خطای ساختاری آنها از مهم‌ترین مراحل تخمین باشد. خطای ساختاری به بزرگی خطای وابسته به هر متغیر اندازه‌گیری شده و توزیع خطا بستگی دارد. بدین ترتیب استفاده از روش‌های آماری صحیح در زمینه ارزیابی نسبت واکنش‌پذیری کوپلیمرشدن موضوع حائز اهمیتی است [۱]. از اهداف پژوهشی این کار، استفاده از روش آماری صحیح و دقیق حداقل مربعات عمومی (generalized least square, GLS) برای از بین بردن خطاهای مربوط به ناهمسانی واریانس و خودهمبستگی واریانس در روش‌های معمولی حداقل مربعات خطی است. همچنین، به بررسی روش درمیسر (on line) برای رسیدن به نتیجه مطلوب در تخمین نسبت واکنش‌پذیری با تعداد نمونه‌های کمتر و سرعت بیشتر پرداخته می‌شود.

تخمین نسبت‌های واکنش‌پذیری با روش $^1\text{H NMR}$ در میسر

طیف‌سنجی $^1\text{H NMR}$ به عنوان یکی از روش‌های مهم و قابل اعتماد برای مطالعه ساختار پلیمر و ترکیب کوپلیمر شناخته شده

است. آزمایش‌های سیستیک $^1\text{H NMR}$ درمیسر برای مطالعه سیستیک هوموپلیمر و کوپلیمرشدن رادیکال آزاد با موفقیت استفاده شده است. همچنین، با استفاده از روش مزبور می‌توان داده‌های معتبر با صحت زیاد برای درصد تبدیل‌های متفاوت به‌دست آورد. به‌طور کلی، در سامانه‌های با تفاوت‌های بزرگتر بین نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومرها، تغییر قابل توجهی در مخلوط کومونومر نسبت به کوپلیمر انتظار می‌رود. به همین دلیل، مخلوط کومونومر ترکیب لحظه‌ای کوپلیمر در حین واکنش به اندازه کافی تغییر می‌کند. بدین ترتیب، می‌توان نسبت واکنش‌پذیری مونومرها را برای مخلوط مونومر با یک مقدار اولیه و با دنبال کردن تغییرات در حین واکنش کوپلیمرشدن محاسبه کرد. طی فرایند پلیمرشدن افزایش شدت پروتون‌های مونومرهای موجود در زنجیرهای کوپلیمر قابل مشاهده است. با توجه به تغییر غلظت مونومرها با گذشت زمان، نسبت‌های واکنش‌پذیری با به‌کار بردن شکل انتگرال‌گیری شده معادله کوپلیمرشدن (مدل انتهایی) معین می‌شوند:

$$\frac{[M_2]}{[M_{20}]} = \left(\frac{[M_{20}][M_1]}{[M_{10}][M_2]} \right)^{r_2/(1-r_2)} \times \left(\frac{(r_1-1)\left(\frac{[M_1]}{[M_2]} - r_2 + 1\right)}{(r_1-1)\left(\frac{[M_{10}]}{[M_{20}]} - r_2 + 1\right)} \right)^{(r_1 r_2 - 1)/[(1-r_1)(1-r_2)]} \quad (1)$$

اگر: $\frac{[M_1]}{[M_2]} = x$, $\frac{[M_{10}]}{[M_{20}]} = x_0$, $[M_2] = y$, $[M_{20}] = y_0$, $r_1 = a$, $r_2 = b$

باشد، آنگاه:

$$y = y_0 \left(\frac{x}{x_0} \right)^{\frac{b}{1-b}} \left(\frac{1-b+(a-1)x}{1-b+(a-1)x_0} \right)^{(ab-1)/[(1-a)(1-b)]} \quad (2)$$

$$y = kx^{\frac{b}{1-b}} [1-b+(a-1)x]^{(ab-1)/[(1-a)(1-b)]} \quad (3)$$

$$k = y_0 \left(\frac{1}{x_0} \right)^{\frac{b}{1-b}} \left[\frac{1}{1-b+(a-1)x_0} \right]^{(ab-1)/[(1-a)(1-b)]} \quad (4)$$

k مقدار ثابتی است که موقعیت‌های اولیه را دربرمی‌گیرد. اگر چه این معادله شناخته شده است، اما اغلب به عنوان روشی برای تجزیه و

تبدیل‌های کم (زیر ۱۵٪) به‌دست می‌آید تا از تغییرات غلظت مونومر در خوراک و کوپلیمر صرف نظر شود. معادلات ارائه شده زمینه روش‌های استفاده شده در درصد تبدیل‌های کم است.

روش مایو-لویس

روش مایو-لویس، معمول‌ترین روش برای تعیین نسبت‌های واکنش‌پذیری است. این روش یکی از روش‌های ساده، تقریبی و قدیمی است نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومرهاست. روش مایو-لویس همان روش تقاطعی است. اما، با روش قدیمی انتگرالی مایو-لویس نمی‌توان به صحت زیاد دست یافت، چون باید در این روش مناطق متراکم‌تر برخورد خطوط را انتخاب کرد. بدین ترتیب، محاسبات سنگین‌تر و پیچیده‌تر می‌شود. برای به‌دست آوردن r_1 و r_2 صحیح‌تر و واقعی‌تر، از روش برنامه نویسی کامپیوتری استفاده می‌شود. معادله (۵) از معادله انتگرالی مایو-لویس به‌دست می‌آید:

$$\delta(r_1, r_2) = r_2 - \frac{\log \frac{[M_2]_0}{[M_2]} - Q \log \frac{Q - \frac{[M_1]}{[M_2]}}{Q - \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0}}}{\log \frac{[M_1]_0}{[M_1]} + \log \frac{Q - \frac{[M_1]}{[M_2]}}{Q - \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0}}} \quad (5)$$

که در آن، $Q = r_2 - 1/r_1 - 1$ ، $[M_1]_0$ و $[M_2]_0$ غلظت‌های اولیه دو مونومر و $[M_1]$ و $[M_2]$ غلظت‌های مونومرها در پایان پلیمر شدن هستند. δ^2 نیز با معادله (۶) تعریف می‌شود:

$$\delta^2 = \sum_{i=1}^n \delta_{i,r_1,r_2}^2 \quad (6)$$

δ_{i,r_1,r_2} مقدار δ در آزمایش i است 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 [۵].

روش فاینمن-راس

معادله فاینمن-راس (F-R) شکل دیگری از معادله مایو-لویس است:

$$G = r_1 H - r_2 \quad (7)$$

مقادیر G و H را می‌توان برحسب مقادیر تجربی f و F محاسبه کرد:

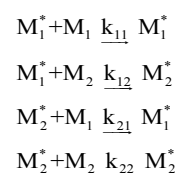
$$G = \frac{f(F-1)}{F} \quad (8)$$

تحلیل ترکیب خوراک و کوپلیمر به شکل تابعی از درصد تبدیل به‌کار می‌رود. در این مطالعه، بر اساس داده‌های حاصل از تجزیه 1H NMR درمسیر (x و y و $[M_1]/[M_2]$ و $[M_2]$)، از معادله‌های غیرخطی (۲) و (۳) برای تخمین نسبت‌های واکنش‌پذیری (انطباق با مدل انتهایی) استفاده شده است. با این حال، چند محدودیت وجود دارد که عبارتند از:

- زمانی که سرعت واکنش پلیمر شدن خیلی بیشتر از سرعت پویش باشد.
- محدودیت در واکنش‌های رسوبی که باعث ناهمگن شدن سامانه شود.
- زمانی که تفاوت بین پیک‌های همپوشانی شده واضح نیست.
- با انتخاب سامانه‌های مناسب می‌توان بر این مشکلات غلبه کرد [۲،۳].

تخمین نسبت‌های واکنش‌پذیری با روش خارج‌مسیر در مدل واحد انتهایی

ساده‌ترین مدل کوپلیمر شدن، مدل واحد انتهایی (Terminal Unit Model, TUM) است که برهم‌کنش‌های فیزیکی را نادیده می‌گیرد. در این مدل فرض می‌شود، برای یک جفت مونومر ترکیب کوپلیمر در هر لحظه تنها تابعی از ترکیب خوراک است. همچنین رشد زنجیرهای کوپلیمر، رشد ریزساختار و مصرف مونومر با مراحل انتشار توضیح داده می‌شود:



با استفاده از روش‌هایی که در مدل کوپلیمر شدن TUM قرار می‌گیرند، می‌توان مقدار نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومرها را تخمین زد [۴].

روش‌های استفاده شده در درصد تبدیل کم

در روشی که اغلب برای تخمین نسبت واکنش‌پذیری مونومر به‌کار برده می‌شود، از نسبت‌های متفاوت مونومر در درصد تبدیل کم استفاده می‌شود. درپی آن، ترکیب کوپلیمر برای هر واکنش معین می‌شود. عموماً نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومرها در درجه

$$H = \frac{f^2}{F} \quad (9)$$

در این روش، به ازای ترکیب درصد کومونومرها در خوراک و کوپلیمر مقادیر G و H به دست می‌آیند. سپس، با رسم نمودار مقادیر G بر حسب H و عبور دادن یک خط راست از میان این نقاط طبق روش حداقل مربعات، مقادیر r_1 و r_2 از روی شیب و عرض از مبدأ این خط معین می‌شوند [۶].

روش فاینمن-راس معکوس

اگر معادله فاینمن-راس بر H تقسیم شود، معادله فاینمن-راس معکوس ($IF-R$) به دست می‌آید:

$$\frac{G}{H} = -r_2 \left(\frac{1}{H} \right) + r_1 \quad (10)$$

از رسم منحنی G/H بر حسب $1/H$ شیب و عرض از مبدأ به ترتیب برابر r_2 و r_1 هستند [۶].

روش جوشی - جوشی

با استفاده از این روش نیز می‌توان نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومرها را به دست آورد [۷]:

$$r_2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{1+m_i^2} - r_1 \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{1+m_i^2} - \sum_{i=1}^N \frac{c_i}{1+m_i^2} = 0 \quad (11)$$

با توجه به این معادلات خواهیم داشت:

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

روش یزلیوف-بروخینا-راسکین

مهم‌ترین ایرادی که می‌توان به روش‌های خطی فاینمن-راس و فاینمن-راس معکوس گرفت، عدم تقارن نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومرهاست. بدین معنی که با جابه‌جایی اندیس ۱ و ۲ برای دو مونومر، نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومرها مقداری تغییر می‌کند. در روش یزلیوف-راسکین (YBR) مشکل تا حدودی رفع شده است [۹]. در این روش، پارامتر جدید k به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$k = \frac{F}{f} \quad (12)$$

با وارد کردن پارامتر یاد شده در معادله ترکیب کوپلیمر و تقسیم

کردن طرفین معادله بر $\sqrt{kf}$ ، معادله به شکل زیر حاصل می‌شود که در آن r_1 و r_2 نقش متقارنی دارند و خطای تخمینی در هر دو طرف معادله یکسان است [۷،۸]:

$$\sqrt{kf} - \frac{1}{\sqrt{kf}} = r_1 \sqrt{\frac{f}{k}} - r_2 \sqrt{\frac{k}{f}} \quad (13)$$

روش کلن - تادوس

یکی از پرکاربردترین روش‌های خطی موجود دراست نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومرها، روش کلن-تادوس ($K-T$) است. در این روش همانند روش یزلیوف-راسکین، مشکل عدم تقارن نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومرها با به کار بردن پارامترهای جدید از میان رفته است:

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (14)$$

$$\eta = \frac{G}{(\alpha + H)} \quad (15)$$

$$\xi = \frac{H}{(\alpha + H)} \quad (16)$$

در واقع، مزیت ثابت α آن است که دامنه تغییرات η و ξ را به فاصله [۰ و ۱] محدود می‌کند. درحالی که دامنه تغییرات G و H ، [۰ و ∞] بود. همچنین، تعویض جای کومونومرها با یکدیگر، روی مقادیر مزبور اثری ندارد. با رسم نمودار η بر حسب ξ خط راست به دست می‌آید و مقادیر η به ازای $\xi = 1$ و $\xi = 0$ به ترتیب برابر r_1 و r_2/α است. مقدار α بیانگر نسبت مولی مونومرها در خوراک به نسبت آنها در کوپلیمر است و مطابق مجموعه‌ای از اندازه‌گیری‌های تجربی، مقدار بهینه آن برابر میانگین هندسی کمترین و بیشترین مقادیر H است [۸]:

$$\alpha = \sqrt{H_{\min} H_{\max}} \quad (17)$$

روش‌های استفاده شده در درصد تبدیل زیاد

در این جا، روش‌های استفاده شده در درجه تبدیل‌های متوسط و زیاد بحث می‌شود.

روش کلن-تادوس پیشرفته

همان طور که پیشتر گفته شد، برای آنکه معادلات یاد شده از $>15\%$

۲- حصول اطمینان از صحت مقادیر حدس زده شده با:

الف- استفاده از $r_1^{(0)}$ و $r_2^{(0)}$ و $f_0(i)$ (ترکیب اولیه کومونومرها در خوراک) و $X(i)$ (درصد تبدیل) برای محاسبه $F^{(0)}(i)$ (ترکیب کومونومرها در کوپلیمر):

$$F_1 \geq \frac{f_{10} - f_1(1-X)}{X} \quad (23)$$

ب- استفاده از $F^{(0)}(i)$ در معادله (۲۴) برای محاسبه $f^{(0)}(i)$ (مقدار ترکیب مونومر در خوراک در درصد تبدیل مورد نظر):

$$f^{(0)}(i) = \left((F^{(0)}(i) - 1) + \sqrt{(1 - F^{(0)}(i))^2 + 4r_1^{(0)}r_2^{(0)}F^{(0)}(i)} \right) / 2r_1^{(0)} \quad (24)$$

زیرنویس i نشان دهنده مراحل تکرار آزمایش ($i = 1, 2, \dots, n$) و بالا نویس (0) نشان دهنده مراحل حدس زدن است.

ج- استفاده از روش کلن-تادوس برای محاسبه $r_1^{(1)}$ و $r_2^{(1)}$ (مقادیر جدید نسبت‌های واکنش‌پذیری جدید).

د- در صورتی که $r_1^{(1)} \neq r_1^{(0)}$ یا $r_2^{(1)} \neq r_2^{(0)}$ باشد، مقادیر $r_1^{(2)}$ و $r_2^{(2)}$ مشابه حالت قبل محاسبه می‌شوند.

حدس زدن‌های متوالی تا k امین حدس ادامه می‌یابد تا وقتی که:

$$\begin{aligned} |r_1^{(k)} - r_1^{(k-1)}| &< \varepsilon \\ |r_2^{(k)} - r_2^{(k-1)}| &< \varepsilon \end{aligned}$$

ε عدد کوچکی است (معمولاً $\varepsilon = 0.0001$) که خیلی دقیق‌تر از دقت لازم برای آزمایش است). دلیل استفاده از روش $K-T$ برتری آن بر روش $F-R$ است. بنابراین تعویض مونومرهای ۱ و ۲، نسبت‌های واکنش‌پذیری یکسانی ایجاد می‌کند، اما، استفاده از روش $F-R$ منجر به حصول چنین نتیجه‌ای نمی‌شود. پس این برتری در روش مائو-هاگلین نیز باقی می‌ماند. برای محاسبه فاصله اطمینان ۹۵٪ S قابل محاسبه است که تفاوت بین ترکیب کوپلیمر محاسبه شده و میانگین ترکیب کوپلیمر اندازه‌گیری شده است:

$$S = \sum_{i=1}^n [F^e(i) - F^C(i)]^2 \quad (25)$$

در روش NLLS، به‌دست آوردن S یک هدف است که به عنوان معیار با افزایش تکرار، S کاهش می‌یابد. ولی در روش مائو-هاگلین، برای بررسی پیشرفت مراحل تکرار نیازی به محاسبه S نیست. در نهایت، حداقل بودن یا نبودن S مد نظر نیست، بلکه

کارایی لازم برخوردار باشند، پلیمرشدن در درجه تبدیل‌های کم ($< 15\%$) انجام می‌شود تا از تغییرات غلظت مونومر صرف‌نظر شود. در روش کلن-تادوس پیشرفته (EKT) که روشی خطی است، با وارد کردن جمله درصد تبدیل می‌توان نسبت‌های واکنش‌پذیری را در درجه تبدیل‌های بیشتر (تا ۴۰٪) محاسبه کرد. درصد تبدیل مولی جزئی کومونومرها (θ_1 و θ_2) از معادلات (۱۸) و (۱۹) به‌دست می‌آیند:

$$\theta_2 = \frac{W(\mu + f)}{(\mu + F)} \quad (18)$$

$$\theta_1 = \theta_2 \left(\frac{F}{f} \right) \quad (19)$$

در این معادلات، W درجه تبدیل وزنی کلی و μ نسبت وزن مولکولی دو کومونومر (M_2 به M_1) است. پارامتر Z نیز طبق معادله (۲۰) محاسبه می‌شود:

$$Z = \frac{\log(1 - \theta_1)}{\log(1 - \theta_2)} \quad (20)$$

اکنون می‌توان مقادیر G و H جدید را از معادلات (۲۱) و (۲۲) به‌دست آورد و با جای‌گذاری در معادلات روش کلن-تادوس، نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومرها را در درصد تبدیل‌های مختلف محاسبه کرد [۴]:

$$G = \frac{(F-1)}{Z} \quad (21)$$

$$H = \frac{F}{Z^2} \quad (22)$$

روش مائو-هاگلین

روش مائو-هاگلین ($M-H$) به تکرار نیاز دارد. اما ویژگی جالب آن، قابلیت استفاده از هر مقداری برای آغاز محاسبات است. این در حالی است که مقادیر مزبور روی نتایج پایانی اثر نمی‌گذارند. این روش با استفاده از روش حداقل مربعات خطی بر پایه حالت معادله دیفرانسیلی کوپلیمرشدن و روش کلن-تادوس می‌تواند خطاهای سیستماتیک مربوط به درصد تبدیل‌های زیاد را تصحیح کند.

روش مائو-هاگلین بر پایه مجموعه‌ای از عملیات حدس و خطا استوار است که به‌طور خلاصه توضیح داده می‌شود:

۱- حدس مقادیر اولیه برای $r_1^{(0)}$ و $r_2^{(0)}$ (نسبت‌های واکنش‌پذیری)،

معیار توقف محاسبات رسیدن به یک مقدار ثابت از r_1 و r_2 است. مشاهده می شود، روش M-H روش محاسباتی دقیق بدون خطای سیستماتیک است که در آن زیاد بودن درصد تبدیل حائز اهمیت نیست و تنها درصد تبدیل های بسیار زیاد به تعداد بیشتری از مراحل تکرار نیازمند است [۱۰].

تخمین نسبت واکنش پذیری مونومرها با استفاده از روش های GLS و OLS

تخمین از راه OLS

برای بررسی یک معادله خطی، پژوهشگر با در اختیار داشتن مجموعه ای از اطلاعات آماری در باره متغیرهای مستقل و وابسته سعی در برآورد پارامترها دارد. بدیهی است، هنگامی که هیچ خطایی وجود نداشته باشد (مقدار پسماند صفر است)، پیدا کردن مقادیر پارامترها ساده است. اما، به ندرت مسائل تا این حد ساده است، زیرا جملات خطا (u) به دلایل زیر همواره وجود دارند [۱۱]:

- ۱- جانشینی برای تمام متغیرهای حذف شده از مدل،
 - ۲- خطای ناشی از اندازه گیری (اندازه گیری متغیر وابسته و متغیر مستقل) و
 - ۳- محدودیت تصادفی بودن ذاتی متغیر وابسته.
- بنابراین، راه حل دقیق ریاضی دست نیافتنی نیست و در نتیجه باید پارامترها تخمین زده شود.

چند روش برای تخمین پارامترها (در اینجا α و β) وجود دارد. البته هیچ روش تخمین منحصر به فردی که بهترین باشد، وجود ندارد و هر یک از روش های موجود ممکن است در برخی از موارد نسبت به دیگری ارجحیت داشته باشد. در اینجا روشی که در ابتدا استفاده می شود، OLS است. زیرا OLS مشهورترین روش شناخته شده ای است که کاربرد وسیعی دارد. مبنای روش OLS این است که ابتدا نقاط مربوط به نمونه جمع آوری شده در صفحه مختصات رسم و سپس خطی از میان نقاط گذرانده می شود که حداقل فاصله را با این نقاط داشته باشد (با یک معیار مشخص). در روش OLS مجموع مربعات باقی مانده، یعنی مجموع مربعات فاصله تا خط برازش حداقل می شود. بنابراین، برای برآورد الگوی برازش خطی می توان از روش کمترین مجذورات معمولی یا OLS استفاده شود. برای این منظور در نرم افزار Eviews الگوی برازش خطی مانند:

$$y_t = \beta_0 + \beta_1 x_{1t} + \beta_2 x_{2t} + \dots + \beta_{kt} x_{kt} + u_t \quad (26)$$

را می توان با روش کمترین مجذورات برآورد کرد که این الگو می تواند به شکل دو یا چندمتغیری باشد [۱۱، ۱۲]. این روش فرض های زیر را در باره جملات خطا در نظر می گیرد که به فرض های برازش کلاسیک معروف اند [۱۱]:

الف- امید ریاضی (میانگین) جملات اختلال برابر صفر فرض می شود:

$$E(u) = 0$$

ب- واریانس جملات اختلال نه تنها ثابت بلکه یکسان است (واریانس همسانی):

$$V(u) = \sigma^2 I$$

ج- میان جملات اختلال مشاهدات گوناگون همبستگی وجود ندارد (عدم خودهمبستگی):

$$E(u_i u_j) = 0 \quad i \neq j$$

د- هر یک از جملات اختلال دارای تابع چگالی نرمال است. در واقع روش OLS، برای به دست آوردن داده های ترکیبی و نسبت واکنش پذیری مونومر در شکل های خطی مایو- لویس با خلاصه ای از برازش آماری به ارث برده می شود.

ناهمسانی واریانس (heteroskedasticity)

ماهیت مسئله: یکی از فرض های کلاسیک، یکسان بودن واریانس جملات اجزای اختلال در دوره های مختلف است:

$$E(u_i^2) = \sigma^2 \quad i = 1, 2, \dots, n$$

نقص این فرض، مشکلی به نام ناهمسانی واریانس ایجاد می کند. از آنجا که واریانس جزء اختلال برابر با واریانس متغیر وابسته است، مشکل ناهمسانی واریانس، به یکسان نبودن واریانس متغیر وابسته مربوط می شود. بنابراین با افزایش میزان متغیر مستقل، واریانس پسماند که همان متغیر مستقل است، افزایش می یابد. پس ناهمسانی مشهود است، زیرا فرض بر این است که با افزایش یا کاهش متغیر مستقل واریانس، متغیر وابسته (پسماند) تغییری نمی یابد [۱۲].

رفع ناهمسانی واریانس: در حالت که تشخیص ناهمسانی واریانس مدل با آزمون های موجود، باید این نقیصه رفع شود. زیرا، از روش OLS تخمین های کارآمدی به دست نمی آید و راه مناسب برای به دست آوردن تخمین های کارآمد، روش GLS است.

تخمین از راه GLS

مدل $Y = XB + u$ به شکل ماتریسی در دست است. اگر مدل دچار ناهمسانی نبود، $E(uu') = \sigma^2 I$ می‌شد، ولی چون دچار ناهمسانی واریانس است، خواهیم داشت:

$$E(uu') = \sigma^2 \pi$$

در روش GLS، ماتریسی به نام p محاسبه می‌شود که دارای خاصیت $p'p = \pi^{-1}$ (پ' ترانهاده p است) باشد. پس از به دست آوردن این ماتریس، آن را در طرفین مدل ضرب کرده و سپس مدل جدید از راه OLS تخمین زده می‌شود [۱۱]:

$$Y = XB + U \rightarrow pY = pXB + pU \rightarrow Y^* = X^*\beta + U^* \\ \rightarrow \hat{\beta}_{GLS} = (X^{*'}X^*)^{-1}X^{*'}Y^* \quad (27)$$

قبلاً u در مدل $y = x\beta + u$ دچار مشکل بود. از راه OLS نمی‌توان ضرایب را تخمین زد، ولی u^* در مدل $y^* = x^*\beta + u^*$ مشکلی نداشته و تمام فرضیات کلاسیک را داراست، یعنی:

$$E(u^*) = E(pu) = PE(u) = 0 \quad (28)$$

$$E(u^*u^{*'}) = E(puu'p') = PE(uu')p' = p\sigma^2\pi p' = \\ \sigma^2 p\pi p' = \sigma^2 p\pi^{-1}p'^{-1}p' = \sigma^2 I \quad (29)$$

پس از راه OLS می‌توان آن را تخمین زد، اما در نرم‌افزار Eviews برای رفع ناهمسانی واریانس به راحتی می‌توان اقدام کرد. پس از آن مشاهده می‌شود، ناهمسانی واریانس با استاندارد کردن ماتریس واریانس-کواریانس رفع شده است [۱۲].

خودهمبستگی (Autocorrelation)

ماهیت مسئله: از دیگر فرض‌های کلاسیک مبنی بر تخمین از راه OLS، ارتباط نداشتن پسماندها در دوره‌های مختلف زمانی است، به عبارتی:

$$E(u_i u_j) = 0 \quad i \neq j$$

نقص این فرض، مشکلی به نام خودهمبستگی ایجاد می‌کند. به بیان ساده در مدل کلاسیک فرض می‌شود، جزء اخلاص مربوط به یک مشاهده، تحت تأثیر جزء اخلاص مربوط به مشاهده دیگر قرار نمی‌گیرد [۱۱].

رفع خود همبستگی: استفاده از OLS در مدل‌هایی که دچار خودهمبستگی هستند، کارایی تخمین زنده‌ها را زیر سؤال می‌برد. بنابراین، باید از روش GLS برای رفع خودهمبستگی استفاده کرد.

روش GLS

در این روش نیز همانند ناهمسانی واریانس، ماتریس p دنبال می‌شود، به طوری که $p'p = \pi^{-1}$ شود. سپس با ضرب طرفین مدل در p ، مدل جدیدی ایجاد می‌شود که می‌توان آن مدل را از راه OLS تخمین زد. بنابراین، جزء مورد نظر به عنوان یک متغیر مستقل جدید وارد مدل می‌شود. ملاحظه می‌شود که خودهمبستگی رفع شده است [۱۲]. بنابراین با استفاده از روش یادشده می‌توان بهترین تخمین خطی را برای به دست آوردن نسبت واکنش‌پذیری مشاهده کرد. پژوهش‌های انجام شده توسط سایر پژوهشگران نشان می‌دهند، GLS نسبت به OLS، و مرتبه بزرگی آماره F را بیشتر افزایش می‌دهد. به عبارت دیگر، واریانس نسبت واکنش‌پذیری تخمین زده شده با GLS چندبار کمتر از OLS است. این مقادیر نزدیک بودن روش GLS به واقعیت را برای تخمین نسبت واکنش‌پذیری مونومر از داده‌های تجربی تأیید می‌کند. همچنین در این روش، محدوده اطمینان ۹۵% (JCI) برای شکل‌های خطی مختلف مدل واحد انتهایی (TUM) کاهش می‌یابد [۱۳].

مقایسه روش‌های درمیسیر و خارج مسیر با به کارگیری روش GLS

برای مقایسه این دو روش، مزایا و معایب درمیسیر نسبت به روش GLS برشمرده می‌شود که عبارتند از:

- ۱- برای به دست آوردن مقادیری با صحت زیاد در روش درمیسیر باید مقادیر حاصل از نسبت $[M_1]/[M_2]$ در محدوده قابل قبول و مناسبی باشند (در محدوده‌ای نسبتاً گسترده).
- ۲- در حالت عدم گسترده بودن مقادیر حاصل از نسبت $[M_1]/[M_2]$ باید از داده‌های با سه تا چهار غلظت اولیه متفاوت مونومرها در خوراک استفاده شود تا نسبت‌های واکنش‌پذیری با صحت و دقت زیاد به دست آید.

- ۳- تخمین نسبت‌های واکنش‌پذیری با استفاده از این روش در حالت به کار بردن نرم‌افزار MATLAB برای حل معادله غیرخطی نیازمند وارد کردن داده‌هایی به عنوان پیش فرض‌های ذهنی است که این جریان می‌تواند زمینه ساز خطا در به دست آوردن مقادیری

با دقت و صحت زیاد باشد.

۴- در حالت محدود بودن مواد مورد استفاده، روش درمسیر روش مناسبی برای تخمین نسبت‌های واکنش‌پذیری است.

۵- در روش GLS، واریانس ناهمسانی و خودهمبستگی رفع می‌شود. این در حالی است که امکان ایجاد خطاهای مزبور در این روش وجود دارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، در حالت کافی بودن مقدار مونومرهای به کار برده شده و عدم محدودیت زمانی، با استفاده از روش GLS می‌توان به تخمین بهتری از نسبت‌های واکنش‌پذیری دست یافت.

نتیجه‌گیری

نمون NMR از کاربردی‌ترین، دقیق‌ترین و بهترین روش‌ها برای

مطالعه سینتیک و سازوکار واکنش‌های رادیکالی است که می‌توان از داده‌های درمسیر و خارج آن استفاده‌های مختلفی داشت. در این مطالعه به بررسی نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومرها به روش درمسیر و روش‌های مایو-لوئیس، فاینمن-راس، فاینمن-راس معکوس، یرزلیوف-بروخینا-راسکین، کلن-تادوس، کلن-تادوس توسعه یافته، جوشی-جوشی و مائو-هوگلین (روش‌های خطی خارج مسیر) پرداخته شد. سپس، نسبت‌های واکنش‌پذیری حاصل از روش‌های خطی خارج مسیر با روش‌های GLS و OLS بررسی شدند. بررسی نمودارهای محدوده اطمینان و مقادیر حاصل نشان داد، نسبت‌های واکنش‌پذیری به دست آمده از روش GLS کمترین محدوده اطمینان و بیشترین مقادیر را به نمایش می‌گذارند. همچنین، مقایسه روش درمسیر و روش GLS نشان داد، با استفاده از مقادیر نسبت‌های واکنش‌پذیری به دست آمده از روش GLS می‌توان به تخمین بهتری از نسبت‌های واکنش‌پذیری دست یافت.

مراجع

1. Zhou X., *Evaluation of Instantaneous and Cumulative Models for Reactivity Ratio Estimation with Multiresponse Scenarios*, M.Sc Thesis, University of Waterloo, 2004.
2. Aguilar M.R., Gallardo A., del Mar Fernández M., and San Román J., In Situ Quantitative ¹H NMR Monitoring of Monomer Consumption: A Simple and Fast Way of Estimating Reactivity Ratios, *Macromolecules*, **35**, 2036-2041, 2002.
3. Abdollahi M. and Sharifpour M., A New Simple Procedure to Calculate Monomer Reactivity Ratios by Using On-line ¹H NMR Kinetic Experiments: Copolymerization System with Greater Difference Between the Monomer Reactivity Ratios, *Polymer*, **48**, 25-30, 2007.
4. Ziaee F. and Nekoomanesh M., Monomer Reactivity Ratios of Styrene-Butyl Acrylate Copolymers at Low and High Conversions, *Polymer*, **39**, 203-207, 1998.
5. 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.
6. Odian G.G., *Principles of Polymerization*, John Wiley and Sons, New York, 2004.
7. 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.
8. Elen T. and Tud F., Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **9**, 1-27, 1975.
9. Gnanou Y., Fontanille M., and Ebrary I., *Organic and Physical Chemistry of Polymers*, Wiley Online Library, 2008.
10. 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.
11. ذوالنور حسین، مقدمه‌ای بر روش‌های اقتصادسنجی، دانشگاه شیراز، ۱۳۷۴.
12. بیدرام رسول، همگام با اقتصادسنجی، فشور بهره‌وری، تهران، ۱۳۸۱.
13. Habibi A., Vasheghani Farahani E., Semsarzadeh M., and Sadaghiani K., Monomer Reactivity Ratios for Lauryl Methacrylate-Isobutyl Methacrylate in Bulk Free Radical Copolymerization, *Polym. Inter.*, **52**, 1434-1443, 2003.