

مدل سازی پلیمریزاسیون های زنجیره ای

۳-۱- با استفاده از روابط زیر زمان وقوع دیده شیشه ای شدن را در واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی استایرن در حالت توده ای و در درجه حرارت 25°C ، که در آن واکنش شروع حرارتی خودبه خود است، بر حسب پارامترهای موجود در مسئله، به دست آورید.

$$\begin{aligned}
 3M &\xrightarrow{k_1} M_1^* & M_2^* &\xrightarrow{k_2} R_2 & k_2[M] \\
 M_n^* + M &\xrightarrow{k_p} M_{n+1}^* \\
 M_n^* + M_n^* &\xrightarrow{k_t} M_{n,m} \\
 P = 1 - \frac{1}{1 + \left\{ k_p \left(\frac{k_d}{k_i} \right)^{1/2} + k_d \right\} [M], t} & , & \frac{1}{T_g} &= \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \\
 k_d = 3.2 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1} & , & k_p = 176 \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{sec}} & , & k_{tr} = 3.6 \times 10^7 \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{sec}} \\
 [M]_0 &= 10 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}
 \end{aligned}$$

w_1 و w_2 جزء وزنی مونومر ۱ و پلیمر ۲ و T_{g1} و T_{g2} به ترتیب دمای انتقال شیشه ای مونومر و پلیمر اند.

حل:

با استفاده از اطلاعات داده شده در مسئله می‌توان نوشت:

$$P = 1 - \frac{1}{\left\{ 1 + \left[176 \times \left(\frac{3.2 \times 10^{-6}}{3.6 \times 10^7} \right)^{1/2} + 3.2 \times 10^{-6} \right] \times 10t \right\}}$$

$$\Rightarrow P = 1 - \frac{1}{(1 + 7.624 \times 10^{-4} t)}$$

اجزاء وزنی مونومر پولیمر در سیستم به روش زیر محاسبه می‌شوند:

$$w_1 = \frac{m_{monomer}}{m_{monomer} + m_{polymer}}$$

$$m_{monomer} = \frac{W_0}{\text{initial weight}} (1 - P) \Rightarrow w_1 = \frac{W_0 (1 - P)}{W_0} \Rightarrow w_1 = 1 - P$$

$$w_2 = 1 - w_1 \Rightarrow w_2 = P$$

گار فرض شود دمای انتقال شیشه‌ای مونومر همان دمای ذوب یا انجماد آن است می‌توان نوشت:

$$Tg_1 = T_{melting} \Rightarrow Tg_1 = -30^\circ C$$

دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر با استفاده از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$Tg_2 = Tg_\infty - \frac{Q}{M_n}, \quad Q = 1.485 \times 10^4 \frac{gr \cdot ^\circ C}{gmol}, \quad Tg_\infty = 105^\circ C, \quad T_{g_n} = 105^\circ C$$

از طرفی چون به هیچ‌گونه واکنش انتقالی اشاره نشده است می‌توان نوشت:

$$\overline{M} = M_0 \overline{X}_n \Rightarrow \overline{M} = \frac{2M_0}{1 - P} \Rightarrow Tg = Tg_\infty - \frac{Q(1 - P)}{2M_0}$$

با توجه به اینکه واکنش در دمای $25^\circ C$ انجام گرفته است، دمای انتقال شیشه‌ای سیستم نیز همین دما می‌باشد؛ بنابراین:

$$\frac{1}{(25 + 273.15)} = \frac{(1 - P)}{(-30 + 273.15)} + \frac{P}{\left[273.15 + 105 - \frac{1.485 \times 10^4 (1 - P)}{2 \times 110} \right]}$$

$$\Rightarrow 3.354 \times 10^{-3} = 4.113 \times 10^{-3} (1 - P) + \frac{P}{[378.15 - 67.5(1 - P)]}$$

$$\Rightarrow 1.268 - 0.226 + 0.226P = 1.555 - 1.555P - 0.278 + 0.556P - 0.78P^2 + P$$

$$\Rightarrow .278P^2 + 0.225P - 0.235 = 0 \Rightarrow P = 0.6$$

$$\Rightarrow 0.6 = 1 - \frac{1}{(1 + 7.624 \times 10^{-4}t)} \Rightarrow t = 1967.471 \text{ sec} \Rightarrow t = 32.791 \text{ min}$$

۳-۲- در پیکلیمریزاسیون رادیکالی با اختتام از نوع ترکیب، اطلاعات زیر موجود اند:

$$[I]_0 = 1 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{lit}}, \quad [M]_0 = 1 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$$

$$R_{i_0} = 4 \times 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{lit} \cdot \text{sec}}, \quad R_{p_0} = 1.5 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{lit} \cdot \text{sec}}$$

الف- طول زنجیره سینتیکی، متوسط عددی وزن مولکولی و شاخه ها را کنگلی را در ابتدای واکنش محاسبه کنید؛

ب- در صورت وجود واکنش های انتقال، بر اساس پارامترهای زیر، احتمال آن که یک ماکرورادیکال در حال رشد تحت تأثیر واکنش انتشار قراگیرد را پیدا کنید.

$$[S]_0 = 11.5 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}, \quad C_1 = 32 \times 10^{-5}, \quad C_2 = 2.3 \times 10^{-6}, \quad C_3 = 8 \times 10^{-5}$$

حل:

(الف)

در صورت عدم وجود واکنش های انتقال می توان نوشت:

$$\nu_0 = R_{p_0}$$

با استفاده از فرضیه حالت شبه پایا می توان نوشت:

$$R_{i_0} = R_{p_0} \Rightarrow R_{i_0} = R_{p_0} \Rightarrow \nu_0 = \frac{R_{p_0}}{R_{i_0}} \Rightarrow \nu_0 = \frac{1.5 \times 10^{-7}}{4 \times 10^{-11}} \Rightarrow \nu_0 = 3750$$

$$\bar{X}_n = 2\nu_0 \Rightarrow \bar{X}_n = 2 \times 3750 \Rightarrow \bar{X}_n = 7500$$

برای محاسبه شاخه ها را کنگلی ابتدا با استفاده از مدل هامیکند متوسط وزنی وزن مولکولی محاسبه می شود:

$$\overline{X}_{n_0} = \frac{2\tau + 3\beta}{(\tau + \beta)^2}$$

$$\tau = \frac{R_{ss} + R_{tr}}{R_p} \Rightarrow \tau = 0$$

$$\beta = \frac{R_{ss}}{R_p} \Rightarrow \beta = \frac{1}{v_0}$$

$$\Rightarrow \overline{X}_{n_0} = \frac{3/v_0}{\left(1/v_0\right)^2} \Rightarrow \overline{X}_{n_0} = 3v_0$$

$$PDI_0 = \frac{\overline{X}_{n_0}}{X_{n_0}} \Rightarrow PDI_0 = \frac{3v_0}{2v_0} \Rightarrow PDI_0 = 1.5$$

(ب)

در این مسئله در واقع هدف بررسی احتمال وقوع وکلش انتشار در حضور وکلش های انتقال است. طبق تعاریف ارائه شده ذکر شده در کتاب درسی، این احتمال برابر با نسبت سرعت انتشار به جمع کل سرعت های وکلش های موجود در سیستم است. بنابراین نتیجه گیری می شود:

$$\frac{1}{p} = 1 + C_M + C \frac{[S]}{[M]} + C \frac{[I]}{[M]} + \frac{R_{ts}}{R_p}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{p} = 1 + 8 \times 10^{-5} + 2.3 \times 10^{-6} \frac{11.5}{1} + 3.2 \times 10^{-3} \frac{0.01}{1} + \frac{1}{3750}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{p} = 1.00041 \quad p = 0.9996$$

۳-۳- برای یک سیستم پلیمریزاسیون رادیکال آزاد با اختتام از نوع تسهیم نامتناسب، اطلاعات زیر موجوداند:

$$[I]_0 = 3 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{lit}}, \quad [M]_0 = 1 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}, \quad f = 0.6$$

$$k_d = 6.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}, \quad k_p = 5.9 \times 10^4 \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{min}}, \quad k_{tr} = 2.2 \times 10^9 \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$$

الف- نیمه عمر شروع کننده را محاسبه کنید؟

ب- برای رسیدن به درجه تبدیل ۶۰٪ چه مدت زمان لازم است؟

ج- با توجه به شرایط فوق، حداکثر بچه درجه تبدیلی می توان رسید؟

حل:

(الف)

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{6.5 \times 10^{-3}} \Rightarrow t_{1/2} = 106.638 \text{ min} \Rightarrow t_{1/2} = 1.777 \text{ hr} < 10 \text{ hr}$$

(ب)

با توجه به زمان نیمه عمر به دست آمده در قسمت الف، غلظت شروع کننده در طول وکاش متغیر خواهد بود و بنابراین از رابطه زیر برای حل استفاده می شود:

$$P = 1 - \exp \left\{ -2k_p \left(\frac{2f[I]_0}{k_i k_d} \right)^{1/2} \left[1 - \exp \left(-\frac{1}{2} k_d t \right) \right] \right\}$$

$$\Rightarrow 0.6 = 1 - \exp \left\{ -2 \times 5.9 \times 10^4 \left(\frac{2 \times 0.6 \times 0.03}{2.2 \times 6.5 \times 10^6} \right)^{1/2} \times \left[1 - \exp \left(-\frac{1}{2} \times 6.5 \times 10^{-3} t \right) \right] \right\}$$

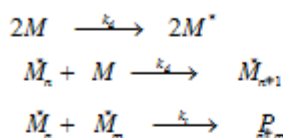
$$\Rightarrow t = 51.735 \text{ min}$$

(ج)

$$P_{\max} = 1 - \exp \left\{ -2k_p \left(\frac{2f[I]_0}{k_i k_d} \right)^{1/2} \right\} \Rightarrow P_{\max} = 0.9973$$

۵۴. حل مسائل مبانی مهندسی پلیمریزاسیون

۳-۴- در یک سیستم پلیمریزاسیون توده‌ای، مونومر متیل آکریلات بر اثر اعمال حرارت به رادیکال فعال تبدیل می‌شود و واکنش پلیمریزاسیون را آغاز می‌کند. مکانیسم واکنش به صورت زیر در نظر گرفته می‌شود:



سرعت تجزیه مونومر به صورت رابطه تجربی زیر در اختیار است:

$$R_p = k_d [M]^a$$

برای کنترل خواص پلیمر، هر رنج دقیقه، غلظت مونومر اندازه‌گیری می‌شود. گالر در دمای 80°C ، برای این واکنش پلیمریزاسیون $a = 2.5$ در نظر گرفته شود، با استفاده از اطلاعات موجود، درجه تبدیل واکنش ریاس اگ زشت ۱۵ دقیقه از لحظه شروع واکنش به دست آورید.

$$\begin{aligned} k_d &= 8.5 \times 10^{-6} \frac{\text{lit}^{1.5}}{\text{mol}^{1.5} \cdot \text{min}} \quad , \quad k_t = 18 \times 10^6 \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{min}} \\ k_p &= 2 \times 10^3 \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{min}} \quad , \quad d_M = 0.95 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} \end{aligned}$$

حل:

با توجه به اینکه اندازه‌گیری غلظت هر رنج دقیقه کیبار صورت می‌گیرد، بنابراین اندازه‌گیری‌های انجام شده منفصل می‌باشند و مسئله باید از روش‌های عددی حل شود. در ضمن به دلیل اینکه $a = 2.5$ است، واکنش ابتدایی نیست و می‌توان نوشت:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_d [M]^{2.5} + k_p [M][M^*]$$

با استفاده از فرضیه حالت شبه پایدار می‌توان نوشت:

$$\Rightarrow R_i = R_t \Rightarrow k_d [M]^{2.5} = k_t [M^*]^2 \Rightarrow [M^*] = \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} [M]^{1.25}$$

$$\Rightarrow \frac{d[M]}{dt} = -k_d [M]^{2.5} - k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} [M]^{2.25}$$

$$\Rightarrow \frac{d[M]}{dt} = -8.5 \times 10^{-7} [M]^{2.5} - 1.374 \times 10^{-3} [M]^{2.25}$$

با بهره گیری از روش اولر می توان نوشت:

$$[M]_{5min} = [M]_0 - 4.25 \times 10^{-7} [M]_0^{2.5} - 6.87 \times 10^{-3} [M]_0^{2.25}$$

برای راحتی کار غلظت اولیه برابر $10 \frac{mol}{lit}$ در نظر گرفته می شود؛ بنابراین:

$$\Rightarrow [M]_{5min} = 10 - 4.25 \times 10^{-2.5} - 6.87 \times 10^{-0.75} \Rightarrow [M]_{5min} = 8.765 \frac{mol}{lit}$$

$$[M]_{10min} = [M]_{5min} - 4.25 \times 10^{-7} [M]_{5min}^{2.5} - 6.87 \times 10^{-3} [M]_{5min}^{2.25}$$

$$\Rightarrow [M]_{10min} = 7.838 \frac{mol}{lit}$$

$$[M]_{15min} = [M]_{10min} - 4.25 \times 10^{-7} [M]_{10min}^{2.5} - 6.87 \times 10^{-3} [M]_{10min}^{2.25}$$

$$\Rightarrow [M]_{15min} = 7.107 \frac{mol}{lit}$$

پس برای محاسبه درجه تبدیل می توان نوشت:

$$P = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} \Rightarrow P = \frac{(10 - 7.107)}{10} \Rightarrow P = .2893$$

۳-۵- در پیکلیمیزاسیون رادیکالی بر اساس اطلاعات زیر بررسی کنید گار R_i به نصف مقدار اولیه خود برسد، وزن مولکولی پلیمر در ابتدای واکنش به تغییر می خواهد کرد؟

$$[M]_0 = 20 \frac{mol}{lit}, \quad k_t = 6 \times 10^{-7} \frac{mol}{lit \cdot min}, \quad M \in 0.001$$

$$k_p = 1 \times 10^4 \frac{lit}{mol \cdot min}, \quad k_i = 1 \times 10^7 \frac{lit}{mol \cdot min}$$

حل:

$$\frac{1}{X_n} = \frac{k_i [M^*]_0}{k_p [M]_0} + C_M$$

با استفاده از فرضیه حالت شبه پایدار می توان نوشت:

$$R_i = R_t \Rightarrow [M^*]_0 = \left(\frac{k_d}{k_i} \right)^{1/2} (2 f I_0)^{1/2}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{X_{n_0}} = \left(\frac{k_t}{k_p^2} \right)^{1/2} \frac{(2k_d f[I]_0)^{1/2}}{[M]_0} + C_M \Rightarrow \frac{1}{X_{n_0}} = \left(\frac{k_t}{k_p^2} \right)^{1/2} \frac{R_p^{1/2}}{[M]_0} + C_M$$

برای حالت اول می توان نوشت:

$$\Rightarrow \frac{1}{X_{n_0}} = \left(\frac{1 \times 10^7}{1 \times 10^8} \right)^{1/2} \frac{(6 \times 10^{-7})^{1/2}}{20} + 0.001 \Rightarrow \frac{1}{X_{n_0}} = 1.01225 \times 10^{-3}$$

$$\Rightarrow \bar{X}_{n_0} = 987.898 \cong 988$$

برای حالت دوم می توان نوشت:

$$\left. \frac{1}{2} R = \frac{1}{2} \right|_0 \Rightarrow \frac{1}{X_{n_0}} = \left(\frac{k_t}{2k_p^2} \right)^{1/2} \frac{R_p^{1/2}}{[M]_0} + C_M$$

$$\Rightarrow \frac{1}{X_{n_0}} = \left(\frac{1 \times 10^7}{2 \times 10^8} \right)^{1/2} \frac{(6 \times 10^{-7})^{1/2}}{20} + 0.001$$

$$\Rightarrow \frac{1}{X_{n_0}} = 1.00866 \times 10^{-3} \Rightarrow \bar{X}_{n_0} = 991.414 \cong 991$$

۳-۶- در سال ۱۹۵۹ برخی از محققان، پلیمریزاسیون اتیلن را در بنزن در حضور آزوایزوپروپان به عنوان شروع کننده انجام دادند و ملاحظه کردند که حتی در دمای 83°C شروع کننده مذکور تخریب نمی شود ولی در مقابل نور به راحتی فعال می شود. این پلیمریزاسیون در فشار پایین رفتار خاص خود را بروز می دهد. به عنوان مثال، میزان واکنش های تسهیم نامتناسب بسیار بیشتر از واکنش های ترکیب است و واکنش های انتقال به مونومر (اتیلن) و حلال (بنزن) به نظر کاملاً متوقف می شوند. در این شرایط بر اساس پارامترهای زیر، متغی های تغییرات درجه پلیمریزاسیون را با غلظت مونومر و شروع کننده رسم کنید.

$$k_p = 4.7 \times 10^2 \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{sec}}, \quad k_t = 1.05 \times 10^{-9} \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{sec}}, \quad f = 0.6$$

$$k_{tr} = 185 \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{sec}}, \quad k_d = 1.14 \times 10^{-6} \frac{1}{\text{sec}}$$

حل:

با استفاده از زارامترهای بی بعد تعریف شده توسط هامیک، می توان نوشت:

$$\delta = C_M + C \frac{[I]}{[M]} + C \frac{[S]}{[M]} \Rightarrow \delta = 0$$

$$\tau = \frac{k_{tr}[M^*]}{k_p[M]} + \delta$$

با استفاده از فرضیه حالت شبه پایدار می توان نوشت:

$$R_i = R_t + R_{tr} \Rightarrow [M^*] = \left(\frac{k_d}{k_{tr} + k_{td}} \right)^{1/2} (2fI)^{1/2}$$

$$\Rightarrow \tau = \frac{k_{tr}k_d^{1/2}(2f[I])^{1/2}}{(k_{tr} + k_{td})^{1/2}k_p[M]} + \delta \Rightarrow \tau = \frac{185 \times (1.14 \times 10^{-6})^{1/2} (2 \times 0.6[I])^{1/2}}{(1.05 \times 10^{-9} + 185)^{1/2} \times 470[M]}$$

$$\Rightarrow \tau = 3.385 \times 10^{-5} \frac{[I]^{1/2}}{[M]}$$

$$\beta = \frac{k_{tr}[M^*]}{k_p[M]} \Rightarrow \beta = \frac{k_{tr}k_d^{1/2}(2f[I])^{1/2}}{(k_{tr} + k_{td})^{1/2}k_p[M]}$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{1.05 \times 10^{-9} (1.14 \times 10^{-6})^{1/2} (2 \times 0.6[I])^{1/2}}{(1.05 \times 10^{-9} + 185)^{1/2} \times 470[M]} \Rightarrow \beta = 1.921 \times 10^{-16} \frac{[I]^{1/2}}{[M]}$$

$$\bar{X}_n = \frac{1}{\left(\tau + \beta/2 \right)} \Rightarrow \bar{X}_n = 2.954 \frac{[M]}{[I]^{1/2}}$$

با استفاده از نرم افزار MATLAB نمودارهای زیر به دست می آید:

۳-۷- در پلیمریزاسیون محلولی پلی آکریل آمید در حضور ایزوبوتیریل پراکسید، گگر نیمه عمر شروع کننده ۲۰ ساعت باشد و از تخریب هر مولکول شروع کننده دو رادیکال تولید شود، براساس اطلاعات داده شده:

الف- سرعت پلیمریزاسیون را در زمان شروع واکنش ($t = 0$) محاسبه کنید؛

ب- متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون را در درجه تبدیل ۹۰ درصد به دست آورید. فرضیات به کار رفته را کاملاً توضیح دهید.

$$k_p = 1.8 \times 10^4 \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{sec}}, \quad k_t = 1.45 \times 10^7 \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{sec}}$$

$$[M]_0 = 1 \frac{\text{gmol}}{\text{lit}}, \quad [I]_0 = 1 \times 10^{-4} \frac{\text{gmol}}{\text{lit}}$$

حل:

(الف)

$$t_{1/2} = 20 \text{ hr} > 10 \text{ hr} \Rightarrow [I] = \text{cte} \text{ or } [I] = [I]_0$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} \Rightarrow k_d = \frac{\ln 2}{0 \times 3600} \Rightarrow k_d = 9.627 \times 10^{-6} \frac{1}{\text{sec}}$$

$$R_{p0} = k_p [M]_0 [M^*]$$

با استفاده از فرضیه حالت شبه پایدار می توان نوشت:

$$\Rightarrow R_i = R_t \Rightarrow [M]_0 = \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} (2 f [I]_0)^{1/2}$$

گگر $f = 0.6$ باشد، با جاگذاری مقادیر می توان نوشت:

$$\Rightarrow [M^*]_0 = \left(\frac{9.627 \times 10^{-6} \times 2 \times 0.6 \times 10^{-4}}{1.45 \times 10^7} \right)^{1/2} \Rightarrow [M^*]_0 = 8.926 \times 10^{-9}$$

$$\Rightarrow R_{p0} = 1.8 \times 10^4 \times 1 \times 8.926 \times 10^{-9} \Rightarrow R_{p0} = 1.607 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{lit} \cdot \text{sec}}$$

(ب)

گاز اختتام از نوع تسهیم نامتناسب باشد می توان نوشت:

$$X_n = \frac{k_p[M]}{k_{tr}[M^*]}$$

$$[M] = [M]_0(1-P) \Rightarrow X_n = \frac{k_p[M]_0(1-P)}{k_{tr}[M^*]} \Rightarrow X_n = X_{n_0}(1-P)$$

$$X_{n_0} = \frac{1.8 \times 10^4 \times 1}{1.45 \times 10^7 \times 8.926 \times 10^{-9}} \Rightarrow X_{n_0} = 139080$$

$$\Rightarrow X_n = 139080(1-0.9) \Rightarrow X_n = 13908$$

۸-۳- پلیمریزاسیون توده‌ای مونومر متیل متاکریلات با وقوع اثر رل قابل توجهی همراه است. واکنش اختتام در این سیستم از نوع تسهیم نامتناسب است و در اثر به وجود آمدن زنجیرهای بلند در درجه تبدیل ۱۰ درصد ثابت سرعت اختتام با تغییرات درجه تبدیل به صورت رابطه زیر تغییر می‌کند:

$$\frac{k_{t2}}{k_{t1}} = \left\{ \frac{1}{(1-P)} \exp(a+bP+cP^2) \right\}^2 ; P \geq 0.1$$

در این رابطه a (ثابت سرعت اختتام قبل از بروز زنجیرهای بلند) مقداری ثابت است. a و b و c نیز به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$k_{t1} = 2.5 \times 10^9 \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{in}}$$

$$a = 0.4 , \quad b = -41.54 + 0.1082T \text{ (K)} , \quad c = 23.46 - 0.0785T \text{ (K)}$$

با استفاده از اطلاعات موجود:

الف- در دمای 77°C زمان لازم برای رسیدن به درجه تبدیل ۶۰ درصد را محاسبه کنید؛

ب- مقادیر لحظه‌ای و جمعی متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون را در شرایط درجه تبدیل و دمای حالت الف محاسبه کنید.

$$[I]_0 = 0.0258 \frac{\text{mol}}{\text{lit}} , \quad [M]_0 = 4.5 \frac{\text{mol}}{\text{lit}} , \quad f = 0.58$$

$$k_d = 6.32 \times 10^{16} \exp\left(\frac{-15430}{T}\right) \frac{1}{\text{min}} , \quad k_p = 2.95 \times 10^7 \exp\left(\frac{-2190}{T}\right) \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$$

حل:

(الف)

$$T = 77^{\circ}C \Rightarrow T = 77 + 273.15 \Rightarrow T = 350.15K$$

$$k_d = 6.32 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{15430}{350.15}\right) \Rightarrow k_d = 4.6 \times 10^{-3} \frac{1}{\text{min}}$$

$$\Rightarrow k_p = 2.95 \times 10^7 \exp\left(-\frac{2190}{350.15}\right) \Rightarrow k_p = 5.669 \times 10^4 \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{4.6 \times 10^{-3}} \Rightarrow t_{1/2} = 150.692 \text{ min} \Rightarrow t_{1/2} = 2.512 \text{ hr} < 10 \text{ hr}$$

به دلیل اینکه وکلش در درجه تبدیل ۱۰٪ به نقطه ابل می رسد، بنابراین زمان وکلش در دو مرحله محاسبه می شود:

در مرحله اول با توجه به اینکه هیچ پدیدیده خاصی در وکلش دخالت ندارد، از رابطه زیر استفاده می شود و زمان وکلش در درجه تبدیل ۱۰٪ به دست می آید:

$$P = 1 - \exp\left\{-2k_p \left(\frac{2f[I]_0}{k_{d1}k_d}\right)^{1/2} \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{2}k_d t_1\right)\right]\right\}$$

$$0.1 = 1 - \exp\left\{-2 \times 5.669 \times 10^4 \left(\frac{2 \times 0.58 \times 0.0258}{2.5 \times 10^9 \times 4.6 \times 10^{-3}}\right)^{1/2} \times \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{2} \times 4.6 \times 10^{-3} t_1\right)\right]\right\}$$

$$\Rightarrow \ln 0.9 = -5.784 + 5.784 \exp(-2.3 \times 10^{-3} t_1)$$

$$\Rightarrow \exp(-2.3 \times 10^{-3} t_1) = 0.982 \Rightarrow t_1 = 7.897 \text{ min}$$

در مرحله دوم، با استفاده از معادله سرعت انتشار می توان نوشت:

$$-\frac{d[M]}{[M]} = k_p \left(\frac{2fk_d[I]}{k_{d1}}\right)^{1/2} dt$$

از طرفی:

$$P = 1 - \frac{[M]}{[M]_0} \Rightarrow [M] = [M]_0 (1 - P) \quad \& \quad dP = -\frac{1}{[M]_0} d[M]$$

$$\Rightarrow -\frac{d[M]}{[M]} = -\frac{[M]_0}{[M]_0(1 - P)} dP \Rightarrow -\frac{d[M]}{[M]} = \frac{dP}{(1 - P)}$$

$$[I] = [I]_0 \exp(-k_d t) \Rightarrow [I] = 0.0258 \exp(-4.6 \times 10^{-3} t)$$

همچنین برای به دست آوردن مقدار k_{d1} باید مقادیر a و b و c نیز محاسبه شوند. بنابراین:

$$a = 4$$

$$b = -1.54 + 0.1082 \times 350.15 \Rightarrow b = -3.654$$

$$c = 3.46 - 0.0785 \times 350.15 \Rightarrow c = -4.027$$

$$\Rightarrow w_2 = \frac{2.5 \times 10^9}{(1-P)^2} \exp(0.8 - 7.308P - 8.054P^2)$$

با جایگذاری روابط و مقادیر بالا در رابطه اولیه، رابطه به صورت زیر درمی آید:

$$\Rightarrow \frac{dP}{(1-P)} = 5.669 \times 10^4 \times \left[\frac{2 \times 0.58 \times 4.6 \times 10^{-3} \times 0.0258 \exp(-4.6 \times 10^{-3}t)}{2.5 \times 10^9 \exp(0.8 - 7.308P - 8.054P^2)} \right]^{\frac{1}{2}} dt$$

$$\Rightarrow \frac{\exp(0.4 - 3.654P - 4.027P^2)}{(1-P)^2} dP = 0.0133 \exp(-2.3 \times 10^{-3}t) dt$$

$$\Rightarrow \int_{0.1}^{0.6} \frac{\exp(0.4 - 3.654P - 4.027P^2)}{(1-P)^2} dP = 0.0133 \int_{2.97}^t \exp(-2.3 \times 10^{-3}t) dt$$

$$\Rightarrow 0.324 = \frac{0.0133}{2.3 \times 10^{-3}} [0.982 - \exp(-2.3 \times 10^{-3}t)]$$

$$\Rightarrow 0.056 = 0.982 - \exp(-2.3 \times 10^{-3}t)$$

$$\Rightarrow \ln 0.926 = -2.3 \times 10^{-3}t \Rightarrow t = 33.4265 \text{ min}$$

(ب)

با استفاده از پارامترهای بی‌بعد تعریف شده توسط هامپکلا می‌توان نوشت:

$$\delta = C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} \Rightarrow \delta =$$

$$\tau = \frac{k_d[M^*]}{k_p[M]} + \delta$$

با استفاده از فرضیه حالت شبه پایدار می‌توان نوشت:

$$R = \frac{R_i}{2} \Rightarrow [M] = \left(\frac{k_d[I]}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}}$$

با توجه به این که $P = 0.6$ و $t = 32.953 \text{ min}$ هستند، می‌توان نوشت:

$$k_{t_2} = \frac{2.5 \times 10^9}{(1-0.6)^2} \exp(0.8 - 7.308 \times 0.6 - 8.054 \times 0.6^2) \Rightarrow k_{t_2} = 2.386 \times 10^7$$

$$[I] = 0.0258 \exp(-4.6 \times 10^{-3} \times 32.953) \Rightarrow [I] = 0.0222$$

$$\Rightarrow [M^*] = \left(\frac{2 \times 0.58 \times 4.6 \times 10^{-3} \times 0.0222}{2.386 \times 10^7} \right)^{1/2} \Rightarrow [M^*] = 2.228 \times 10^{-6}$$

$$\Rightarrow \tau = \frac{2.386 \times 10^7 \times 2.228 \times 10^{-6}}{5.669 \times 10^4 \times 4.5 \times (1-0.6)} \Rightarrow \tau = 5.21 \times 10^{-4}$$

$$\beta = \frac{k_{tr}[M^*]}{k_p[M]} \Rightarrow \beta = 0$$

$$\bar{X} = \frac{1}{\left(\tau + \beta/2\right)} \Rightarrow \bar{X} = \frac{1}{\tau} \Rightarrow \bar{X} = \frac{1}{5.21 \times 10^{-4}} \Rightarrow \bar{X} = 1919$$

$$\langle \bar{X}_n \rangle = \frac{P}{\int_0^P \frac{1}{\bar{X}_n} dP} \Rightarrow \langle \bar{X}_n \rangle = \frac{0.6}{\int_0^{0.1} \tau dP + \int_{0.1}^{0.6} \tau dP}$$

$$\tau = \frac{(2k_d k_{t_2} f[I])^{1/2}}{k_p[M]} + \delta \Rightarrow \tau = \begin{cases} \frac{(2k_d k_{t_2} f[I])^{1/2}}{k_p[M]_0 (1-P)} & 0 \leq P \leq 0.1 \\ \frac{(2k_d k_{t_2} f[I])^{1/2}}{k_p[M]_0 (1-P)} & 0.1 \leq P \leq 0.6 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \tau = \begin{cases} \frac{\exp(-2.3 \times 10^{-3} t)}{434.783(1-P)} & 0 \leq P \leq 0.1 \\ \frac{\exp(0.4 - 3.654P - 4.027P^2 - 2.3 \times 10^{-3} t)}{434.783(1-P)^2} & 0.1 \leq P \leq 0.6 \end{cases}$$

با جایگذاری مقادیر τ حاصل و انگرال گیری مقدار زیر به دست می آید:

$$\Rightarrow \langle \bar{X}_n \rangle = \frac{0.6}{(2.423 \times 10^{-4} + 7.449 \times 10^{-4})} \Rightarrow \langle \bar{X}_n \rangle = 607.779 \approx 608$$

۳-۹- دپولیمیزاسیونهای محلولی متیل متاکریلات، حداکثر درجه تبدیل قابل حصول ۰/۶ است. اگر در این واکنش‌ها، انتقال به حلال قابل صرف نظر باشد، براساس شرایط زیر زمان واکنش را در 60°C محاسبه کنید (فرضیات خود را کاملاً توضیح دهید).

$$\frac{k_p^2}{k_t} = 0.01 \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{sec}}, \quad t_{1/2} = 100 \text{ hr}, \quad [M]_0 = 3 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}, \quad [I]_0 = 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$$

حل:

$$t_{1/2} = 100 \times 3600 = 3.6 \times 10^5 \text{ sec}$$

$$k_d = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \Rightarrow k_d = 1.925 \times 10^{-6} \frac{1}{\text{sec}}$$

$$t_{1/2} = 100 \text{ hr} \gg 10 \text{ hr} \Rightarrow [I] = [I]_0$$

$$P_{\max} = 1 - \exp \left[-2k_p \left(\frac{2f[I]_0}{k_t k_d} \right)^{1/2} \right] \Rightarrow P_{\max} = 1 - \exp \left[-2 \left(\frac{2k_p^2 f[I]_0}{k_t k_d} \right)^{1/2} \right]$$

$$\Rightarrow 0.6 = 1 - \exp \left[-2 \left(\frac{2 \times 0.01 \times 0.1}{1.925 \times 10^{-6}} f \right)^{1/2} \right]$$

$$\Rightarrow 0.4 = \exp \left(-64.466 \sqrt{f} \right) \Rightarrow \sqrt{f} \neq 0.0142 \Rightarrow f \neq 2.016 \times 10^{-4}$$

از مقدار فیه دست آمده کاملاً مشخص است که کارایی شروع کننده بسیار پایین است.

$$\Rightarrow P = 1 - \exp \left[- \left(\frac{2k_p^2 f k_d [I]_0}{k_t} \right)^{1/2} t \right]$$

$$\Rightarrow 0.6 = 1 - \exp \left[- \left(2 \times 0.01 \times 2.016 \times 10^{-4} \times 1.925 \times 10^{-6} \times 0.1 \right)^{1/2} t \right]$$

$$\Rightarrow 0.4 = \exp \left(-8.81 \times 10^{-7} t \right) \Rightarrow t = 1.04 \times 10^6 \text{ sec} \Rightarrow t = 12.038 \text{ days}$$

۳-۱۰- دپولیمیزاسیون پلی متیل متاکریلات با شروع کننده بنزوئیل پراکسید در 60°C ، اختتام فقط به روش ترکیب انجام می شود. فرض می شود که شروع واکنش در حضور 100 gr/lit متیل متاکریلات و 0.5 gr/lit بنزوئیل پراکسید انجام شود و هیچ واکنش شروع حرارتی مونیومری اتفاق نیفتد؛ بازدهی شروع کننده ۱۰۰ درصد و سرعت واکنش نیز بسیار سریع تر از مصرف شروع کننده باشد؛ براساس اطلاعات زیر متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون را در 70°C محاسبه کنید.

$$\frac{k_p^2}{k_t} = 0.1 \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{sec}}, \quad t_{1/2, 60^{\circ}\text{C}} = 46 \text{ hr}, \quad M = 100, \quad M = 242$$

حل:

$$t_{1/2, 60^{\circ}\text{C}} = 100 \text{ hr} \Rightarrow t_{1/2, 60^{\circ}\text{C}} = 100 \times 3600 \Rightarrow t_{1/2, 60^{\circ}\text{C}} = 3.6 \times 10^5 \text{ sec}$$

$$k_{d, 60^{\circ}\text{C}} = \frac{\ln 2}{t_{1/2, 60^{\circ}\text{C}}} \Rightarrow k_{d, 60^{\circ}\text{C}} = \frac{\ln 2}{3.6 \times 10^5} \Rightarrow k_{d, 60^{\circ}\text{C}} = 1.925 \times 10^{-6} \frac{1}{\text{sec}}$$

$$[M]_0 = \frac{100 \text{ gr lit}}{100 \text{ gr mol}} \Rightarrow [M]_0 = 1 \frac{\text{rmol}}{\text{lit}}$$

$$[I]_0 = \frac{0.5 \text{ gr lit}}{242 \text{ gr mol}} \Rightarrow [I]_0 = 2.066 \times 10^{-3} \frac{\text{rmol}}{\text{lit}}$$

فرض می شود که کارایی شروع کننده برابر یک باشد؛ بنابراین: $f = 1$.

اگر فرض شوک ده اختتام به روش ترکیب انجام می شود و هگجیونه وکنش انتقالی وجود ندارد، می توان نوشت:

$$X_{n_{\text{max}}} = 2\nu \Rightarrow X_{n_{\text{max}}} = 2 \frac{k_p[M]}{(2fk_d k_t [I]_0)^{1/2}}$$

$$\Rightarrow X_{n_{\text{max}}} = 2 \times 1 \times \frac{0.1}{(2 \times 1 \times 1.925 \times 10^{-6} \times 2.066 \times 10^{-3})^{1/2}}$$

$$\Rightarrow X_{n_{\text{max}}} = 2242.51 \cong 2253$$

حال برای به دست آوردن متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون در دمای 70°C می توان نوشت:

$$\frac{\bar{X}_{n,T_2}}{\bar{X}_{n,T_1}} = \exp \left[-\frac{E_{x_n}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

با فرض $E_{x_n} \cong -60 \frac{kJ}{g \cdot mol}$ می‌توان نوشت:

$$\Rightarrow \bar{X}_{n,T_2} = 2253 \exp \left[\frac{60000}{8.314} \left(\frac{1}{343.15} - \frac{1}{333.15} \right) \right] \Rightarrow \bar{X}_{n,T_2} = 1198.402 \cong 1198$$

۳-۱۱- در پلیمریزاسیون محلولی وینیل استات در بنزن که با واکنش‌های اختتام از نوع ترکیب همراه است، گار به دلایل زیست محیطی حلال به سیکلوگیزان تغییر داده شود، در غلظت برابر مونومر، غلظت حلال از 6 mol/lit برای بنزن به 8 mol/lit برای سیکلوگیزان تغییر می‌کند. گار متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون در ابتدای پلیمریزاسیون در سیستم بنزنی 580 باشد، بر اساس اطلاعات زیر متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون را در ابتدای پلیمریزاسیون در سیستم سیکلوگیزانی به دست آورید.

$$[M] = 5 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}, \quad C_{\text{icizane}} = 1.2 \times 10^{-4}, \quad C_{\text{Stalethane}} = 7.0 \times 10^{-4}$$

حل:

گار فرض شو که انتقال به مونومر وجود ندارد و تغییر نوع حلال تأثیری در مقادیر سرعت واکنش نخواهد داشت، می‌توان نوشت:

$$\frac{1}{X_n} = \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]_0^2} + C_s \frac{[S]_0}{[M]_0}$$

برای سیستم بنزن می‌توان نوشت:

$$\Rightarrow \frac{1}{580} = \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]_0^2} + 1.2 \times 10^{-4} \times \frac{8.6}{5} \Rightarrow \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]_0^2} = 1.518 \times 10^{-3}$$

حال مطابق فرض اولیه مقدار این عبارت برای سیکلوگیزان برابر با مقدار به دست آمده برای بنزن می‌باشد؛ بنابراین:

$$\frac{1}{X_{n_{\text{icizane}}}} = 1.518 \times 10^{-3} + 7 \times 10^{-4} \times \frac{8.2}{5} \Rightarrow \bar{X}_n = 375.094 \cong 375$$

۳-۱۲- برای خون ساگزاردن پلی یورتان، طی یک واکنش یوندی، با اشعه لیزر، مونومر آکریل آمید را به سطح پلی یورتان پیوند می زنند. سرعت شروع واکنش یوندی، به چه اشعه اشعه کنترل می شود که مقدار ثابتی است.

الف- نشان دهید غلظت رادیکال ها در هر لحظه با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$[M] = \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \tan \left[\left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} t \right]$$

ب- در چه فاصله زمانی، غلظت رادیکال ها به ۹۵ درصد مقدار تعادلی غلظت می رسد؟

ج- با ارائه تعریفی مناسب، متوسط عمر رادیکال ها را در حالت ب به دست آورید؛

د- زمانی که غلظت رادیکال ها به مقدار ثابتی می رسد، چشمه لیزر خاموش می شود؛ نیمه عمر رادیکال ها را تا این لحظه به دست آورید.

حل:

(الف)

در ابتدای کار موازنه جرم برای رادیکال ها نوشته می شود که در این صورت می توان نوشت:

$$\frac{d[M^*]}{dt} = R_i - R_t$$

از طرفی با توجه به معادلات سرعت رابطه زیر برقرار می باشد:

$$R_t = k_t [M^*]^2$$

$$\Rightarrow \frac{d[M^*]}{dt} = R_i - k_t [M^*]^2 \Rightarrow \frac{d[M^*]}{\left\{ \left(\frac{R_i}{k_t} \right) - [M^*]^2 \right\}} = k_t dt$$

با انگرال گیری از رابطه بالا نتایج زیر به دست می آید:

$$\Rightarrow \int_0^{[M^*]} \frac{1}{\left\{ \left(\frac{R_i}{k_t} \right) - [M^*]^2 \right\}} d[M^*] = \int_0^t k_t dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}}} \tanh^{-1} \left\{ \frac{[M^*]}{\left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}}} \right\} = k_t t$$

$$\Rightarrow \tanh^{-1} \left\{ \left(\frac{k_i}{R_i} \right)^{1/2} [M'] \right\} = R_i^{1/2} k_i^{1/2} t$$

$$\Rightarrow \left(\frac{k_i}{R_i} \right)^{1/2} [M'] = \tanh \left(R_i^{1/2} k_i^{1/2} t \right)$$

$$\Rightarrow [M'] = \left(\frac{R_i}{k_i} \right)^{1/2} \tanh \left[\left(R_i k_i \right)^{1/2} t \right]$$

(ب)

ابتدا بایستی غلظت تعادلی را به دست آورد. برای این کار باید غلظت تولید رادیکال‌ها با سرعت اختتام برابر باشد؛ بنابراین:

$$R_i = R_t \Rightarrow R_i = k_t [M']_e^2 \Rightarrow [M']_e = \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2}$$

$$[M] = 0.95 [M]_e \Rightarrow [M] = 0.95 \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow 0.95 \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} = \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} \tanh \left[\left(R_i k_t \right)^{1/2} t \right] \Rightarrow \left(R_i k_t \right)^{1/2} t = \tanh^{-1} 0.95$$

$$\Rightarrow \left(R_i k_t \right)^{1/2} t = \tanh^{-1} 0.95 \Rightarrow t = \frac{1.832}{\left(R_i k_t \right)^{1/2}}$$

(ج)

$$[M] = \frac{\int_0^i [M'] dt}{\int_0^i dt} \Rightarrow [M] = \frac{1}{t} \int_0^i \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} \tanh \left[\left(R_i k_t \right)^{1/2} t \right] dt$$

$$\Rightarrow [M'] = \frac{1}{t} \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} \frac{1}{\left(R_i k_t \right)^{1/2}} \ln \left(\cosh \left[\left(R_i k_t \right)^{1/2} t \right] \right) \Big|_0^i$$

$$\Rightarrow [M'] = \frac{1}{k_i t} \ln \left(\cosh \left[\left(R_i k_i \right)^{1/2} t \right] \right)$$

از طرفی:

$$[M] = 0.95[M]_0 \Rightarrow [M] = 0.95 \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow 0.95 \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} = \frac{1}{t} \ln \left(\cosh \left[\left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} t \right] \right)$$

با حل این معادله می توان متوسط طول عمر رادیکال ها را به دست آورد.

(د)

$$\frac{d[M^*]}{dt} = R_i - R_t$$

$$R_i = 0 \Rightarrow \frac{d[M^*]}{dt} = -k_t [M^*]^2 \Rightarrow -\frac{d[M^*]}{[M^*]^2} = k_t dt$$

$$\Rightarrow -\int_{[M^*]_0}^{[M^*]_{t_2}} \frac{1}{[M^*]^2} d[M^*] = \int_0^{t_2} k_t dt \Rightarrow \left[\frac{1}{[M^*]} \right]_{[M^*]_0}^{[M^*]_{t_2}} = k_t t_2$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[M^*]_{t_2}} = k_t t_2 \Rightarrow t_2 = \frac{1}{k_t [M^*]_0}$$

۳-۱۳- اثری های فعال سازی پد کالیمیزاسیون رادیکالی در درجه حرارت 50°C داده شده اند. در صورتی که درجه حرارت به $1/5$ برابر میزان اولیه خود برسد، چه تأثیری در سرعت و درجه پلیمریزاسیون خواهد گذاشت؟

$$E_{x_1} = -10 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}, \quad E_R = 25$$

حل:

در ابتدا دماهای مورد نظر به دمای کلین تبدیل می شوند:

$$T_1 = 50 + 273.15 = 323.15 \text{ K}, \quad T_2 = 1.5 \times 50 + 273.15 = 348.15 \text{ K}$$

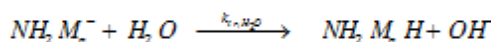
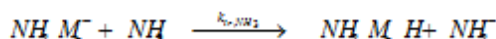
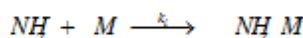
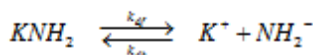
$$\ln \left(\frac{R_{i,2}}{R_{i,1}} \right) = -\frac{E_R}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \ln \left(\frac{R_{i,2}}{R_{i,1}} \right) = -\frac{25 \times 10^3}{1.987} \left(\frac{1}{348.15} - \frac{1}{323.15} \right)$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{R_{i,2}}{R_{i,1}} \right) = 2.796 \Rightarrow \frac{R_{i,2}}{R_{i,1}} = 16.379$$

$$\ln \left(\frac{X_{n,2}}{X_{n,1}} \right) = -\frac{E_{x_1}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \ln \left(\frac{X_{n,2}}{X_{n,1}} \right) = \frac{1 \times 10^4}{1.987} \left(\frac{1}{348.15} - \frac{1}{323.15} \right)$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{\bar{X}_{n,T_2}}{\bar{X}_{n,T_1}} \right) = -1.118 \Rightarrow \frac{\bar{X}_{n,T_2}}{\bar{X}_{n,T_1}} = 0.327$$

۳-۱۴- دپولیمیریزاسیون آنیونی استایرن در حضور رتاسیم آمید در محلول آمونیا، مراحل اصلی واکنش به صورت زیر هستند:



در سیستم‌های پلیمریزاسیون زنده طول زنجیره سیستیکی برابر با نسبت سرعت پلیمریزاسیون بر سرعت انتقال زنجیره است. براین اساس معادله متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون را برای واکنش فوق، هنگامی که غلظت اجزای یونی در سیستم صفر باشد، به دست آورید.

حل:

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_t} \Rightarrow \bar{X}_n = \frac{R_p}{R_t}$$

$$R_p = k_i [NH_2^- M_n^-] [M]$$

$$R_t = R_{tr,NH_3} + R_{tr,H_2O}$$

$$R_{tr,NH_3} = k_{tr,NH_3} [NH_2^- M_n^-] [NH_3]$$

$$R_{tr,H_2O} = k_{tr,H_2O} [NH_2^- M_n^-] [H_2O]$$

$$\Rightarrow R_p = k_{tr,NH_3} [NH_2^- M_n^-] [NH_3] + k_{tr,H_2O} [NH_2^- M_n^-] [H_2O]$$

$$\Rightarrow R_p = [NH_2^- M_n^-] (k_{tr,NH_3} [NH_3] + k_{tr,H_2O} [H_2O])$$

$$\Rightarrow \bar{X}_n = \frac{k_i [NH_2^- M_n^-] [M]}{[NH_2^- M_n^-] (k_{tr,NH_3} [NH_3] + k_{tr,H_2O} [H_2O])}$$

$$\Rightarrow \bar{X}_n = \frac{k_i [M]}{(k_{tr,NH_3} [NH_3] + k_{tr,H_2O} [H_2O])}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{X_n} = \frac{k_{tr,H_2O}}{k_p} \frac{[H_2O]}{[M]} + \frac{k_{tr,NH_3}}{k_p} \frac{[NH_3]}{[M]}$$

$$\frac{k_{tr,H_2O}}{k_p} = C_{H_2O}, \quad \frac{k_{tr,NH_3}}{k_p} = C_{NH_3}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{X_n} = C_{H_2O} \frac{[H_2O]}{[M]} + C_{NH_3} \frac{[NH_3]}{[M]}$$

۱۵-۳- پلیمریزاسیون رادیکالی مونومری خاصی در نیت های مختلف بر اساس جدول زیر انجام شده است. زمان لازم برای رسیدن به ۵۰ درصد تبدیل را در نیت ۴ محاسبه کنید.

نیت و کاتش	دما (°C)	درصد تبدیل	زمان (sec)	$[M]_0$ ol lit	$[I]_0$ mol lit
۱	۶۰	۵۰	۵۰۰	۱	۰/۰۰۲۵
۲	۸۰	۷۵	۷۰۰	۰/۵	۰/۰۰۱
۳	۶۰	۴۰	۶۰۰	۰/۸	۰/۰۰۱
۴	۶۰	۵۰	۹	۰/۲۵	۰/۰۱

حل:

برای رسیدن به جواب ابتدا از معادله زیر استفاده می شود:

$$P = 1 - \exp \left[-2k_p \left(\frac{2f[I]_0}{k_t k_d} \right)^{1/2} \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{1}{2} k_d t \right) \right\} \right]$$

حال با توجه به داده های نیت اول و سوم، مقدار عبارت $\left[-2k_p \left(\frac{2f}{k_t k_d} \right)^{1/2} \right]$ و مقدار k در

شرایط داده شده محاسبه می شود:

$$\text{نیت اول} \Rightarrow 0.5 = \exp \left[-2k_p \left(\frac{2f}{k_t k_d} \right)^{1/2} \times 0.05 (1 - \exp(-250k_d)) \right]$$

$$\text{نیت سوم} \Rightarrow 0.6 = \exp \left[-2k_p \left(\frac{2f}{k_t k_d} \right)^{1/2} \times 0.032 (1 - \exp(-300k_d)) \right]$$

بدین ترتیب یک دستگاه دو معادله و دو مجهول حاصل می شود که با تعریف تغییر متغیر زیر

به کشل ساده‌تر نوشته می‌شود:

$$y = -2k_p \left(\frac{2f}{k_t k_d} \right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} -13.863 = y \{ 1 - \exp(-250k_d) \\ -15.963 = y \{ 1 - \exp(-300k_d) \} \end{cases}$$

با تقسیم رابطه بالایی به رابطه پایینی نتیجه زیر حاصل می‌شود:

$$\Rightarrow 1.151 - 1.151 \exp(-250k_d) = 1 - \exp(-300k_d)$$

$$\Rightarrow 0.151 = 1.151 \exp(-250k_d) - \exp(-300k_d)$$

برای حل معادله بالا به ترتیب زیر و روش حدس و خطا عمل می‌شود:

$$\Rightarrow -\frac{\ln[-0.151 + 1.151 \exp(-250k_d)]}{300} = k_d \Rightarrow k_d = 8 \times 10^{-13}$$

با جاگذاری مقدار به دست آمده در یکی از معادلات بالا مقدار y نیز به دست می‌آید:

$$-13.863 = y \{ 1 - \exp(-250 \times 8 \times 10^{-13}) \} \Rightarrow y = -6.932 \times 10^{10}$$

حال مقادیر به دست آمده را در فرمول اصلی جاگذاری کرده و برای به دست آوردن زمان، از

داده‌های نوبت ۴ استفاده می‌شود:

$$\Rightarrow 0.5 = 1 - \exp[-6.932 \times 10^{10} \times 0.1] \quad 1 - \exp(-4 \times 10^{-13} t) \Rightarrow t = 780 \text{ sec}$$

۳-۱۶- در واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی در حضور عامل انتقال به زنجیر، گار ثابت انتقال

برابر C_T باشد، درصد تبدیل و واکنش را بر حسب غلظت عامل انتقال به دست آورید.

حل:

با توجه به اطلاعات مسئله، در محیط واکنش تنها دو واکنش مهم وجود دارد که عبارت‌اند از واکنش‌های رشد و انتقال به زنجیر که در زیر معادلات سرعت این دو واکنش نوشته شده است:

$$\text{واکنش رشد} \Rightarrow -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][M^*]$$

$$\text{واکنش انتقال به عامل انتقال} \Rightarrow -\frac{d[T]}{dt} = k_{tr}[T][M^*]$$

با تقسیم این دو رابطه بر یکدیگر رابطه زیر به دست می آید:

$$\frac{d[M]}{d[T]} = \frac{k_p [M]}{k_t [T]} \Rightarrow C_T \frac{d[M]}{[M]} = \frac{d[T]}{[T]}$$

با انگرادگیری از رابطه فوق می توان نوشت:

$$\begin{aligned} C_T \int_{M_0}^{M_1} \frac{d[M]}{[M]} &= \int_{T_0}^{T_1} \frac{d[T]}{[T]} \Rightarrow C_T \ln \left(\frac{[M]}{[M_0]} \right) = \ln \left(\frac{[T]}{[T_0]} \right) \\ \Rightarrow \ln \left(\frac{[M]}{[M_0]} \right)^{C_T} &= \ln \left(\frac{[T]}{[T_0]} \right) \Rightarrow \left(\frac{[M]}{[M_0]} \right)^{C_T} = \left(\frac{[T]}{[T_0]} \right) \\ \Rightarrow \left(\frac{[M]}{[M_0]} \right) &= \left(\frac{[T]}{[T_0]} \right)^{1/C_T} \quad P = 1 - \frac{[M]}{[M_0]} \Rightarrow P = 1 - \left(\frac{[T]}{[T_0]} \right)^{1/C_T} \end{aligned}$$

۳-۱۷ در صورتی که در کاتالیز وکلن شلیمریزاسیون با شروع کننده حرارتی، رابطه غلظت رادیکال آزاد با شروع کننده به صورت $[M^*] = 1.2 \times 10^{-4} [I]^{1/2}$ و نیز $k_t = 10^8$ باشد، چند درصد از رادیکال ها ضمن شروع حرارتی غیر فعال باقی می ماند؟

حل:

با استفاده از فرضیه حالت شبه پایدار می توان نوشت:

$$\begin{aligned} R_p &= R_i \Rightarrow [M] = \left(\frac{2 k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \\ \Rightarrow 1.2 \times 10^{-4} [I]^{1/2} &= \sqrt{2} \cdot 10^{-4} [I]^{1/2} \Rightarrow \sqrt{2} f = 1.2 \Rightarrow f = 0.72 \\ \text{نمایانگر رادیکال های فعال در حین شروع وکلن است؛ بنابراین:} \\ 28\% &= \text{درصد رادیکال های غیر فعال} \Rightarrow 100(1-f)\% \end{aligned}$$

۷۴- حل مسائل مبانی مهندسی پلیمریزاسیون

۱۸-۳- پلیمریزاسیون استایرن در دمای 60°C با شروع کننده BPO در یک رکتور نپایسته انجام می شود. غلظت اولیه استایرن $8.35 \frac{\text{g mol}}{\text{lit}}$ است. غلظت شروع کننده با افزایش مداوم همواره در سطح $0.04 \frac{\text{g mol}}{\text{lit}}$ حفظ و وکنش اختتام از نوع تکریم فرض می شود. ثوابت وکنش در دمای 60°C عبارت اند از:

$$k_d = 3.2 \times 10^{-6} (\text{sec}^{-1}) \quad , \quad f = 0.6 \quad , \quad k_p = 176 \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{sec}}$$

$$k_{tr} = 3.6 \times 10^7 \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{sec}} \quad , \quad M_n = 104 \frac{\text{gr}}{\text{g mol}}$$

(الف) سرعت افزایش شروع کننده به رکتور برای ثابت گننه داشتن غلظت آچ ن قدر است؟
(ب) پس آگ زدنشت ۱۸۰ دقیقه از شروع وکنش مقادیر درجه تبدیل مونومر، متوسط عددی و وزنی جمعی وزن موکولوپلیمر را محاسبه کنید.

حل:

(الف)

برای ثابت گننه داشتن غلظت شروع کننده باید سرعت افزایش آن برابر با سرعت مصرف آن باشد؛ بنابراین:

$$R_{\text{addition}} = R_{\text{consumption}} \Rightarrow R_{\text{addition}} = k_d [I_0]$$

$$\Rightarrow R_{\text{addition}} = 3.2 \times 10^{-6} \times 0.04 \Rightarrow R_{\text{addition}} = 1.28 \times 10^{-7} \frac{\text{g mol}}{\text{lit} \cdot \text{sec}}$$

(ب)

برای محاسبه درجه تبدیل مونومر به دلیل اینکه غلظت شروع کننده ثابت است از رابطه زیر استفاده می شود:

$$P = 1 - \exp \left\{ -k_p \left(\frac{2fk_d[I_0]}{k_{tr}} \right)^{1/2} t \right\}$$

$$\Rightarrow P = 1 - \exp \left[-176 \left(\frac{2 \times 0.6 \times 3.2 \times 10^{-6} \times 0.04}{3.6 \times 10^7} \right)^{1/2} \times 180 \times 60 \right] \Rightarrow P = 0.117$$

برای محاسبه متوسط عددی و وزنی جمعیتی وزن موکلولی، ابتدا از اعداد بدون بعد هامیکت استفاده و روابط متوسط عددی و وزنی لحظه ای وزن موکلولی استخراج می شود. سپس از روابط جمعیتی استفاده می شود:

$$\delta = \frac{R_w}{R_p} \Rightarrow \delta = 0$$

$$\tau = \frac{(R_w + R_p)}{R_p} \Rightarrow \tau = 0$$

$$\beta = \frac{R}{R_p} \Rightarrow \beta = \frac{k[M]}{k_p[M]}$$

برای محاسبه غلظت رادیکال آزاد با استفاده از فرضیه حالت پایدار می توان نوشت:

$$R = R_t \Rightarrow [M] = \left(\frac{2fk_p[I]_0}{k_t} \right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow [M^*] = \left(\frac{3.2 \times 10^{-6}}{3.6 \times 10^7} \right)^{1/2} (2 \times 0.6 \times 0.04)^{1/2} \Rightarrow [M^*] = 6.532 \times 10^{-8} \frac{\text{g mol}}{\text{lit}}$$

حال با جای گذاری در رابطه اصلی نتیجه زیر به دست می آید:

$$\Rightarrow \beta = \frac{3.6 \times 10^7 \times 6.532 \times 10^{-8}}{176[M]} \Rightarrow \beta = \frac{1.336 \times 10^{-2}}{[M]}$$

حال با استفاده از روابط زیر می توان نوشت:

$$\bar{X}_n = \frac{1}{\left(\tau + \frac{\beta}{2} \right)} \Rightarrow \bar{X}_n = \frac{1}{6.68 \times 10^{-3} / [M]} \Rightarrow \bar{X}_n = 149.701 [M]$$

$$\bar{X}_w = \frac{(2\tau + 3\beta)}{(\tau + \beta)^2} \Rightarrow \bar{X}_w = \frac{3}{\beta} \Rightarrow \bar{X}_w = \frac{3}{1.336 \times 10^{-2} / [M]}$$

$$\Rightarrow \bar{X}_w = 224.551 [M]$$

$$\langle \bar{X}_n \rangle = - \frac{([M]_0 - [M])}{\int_{[M]_0}^{[M]} \frac{d[M]}{X_n}}$$

$$[M] = [M]_0 (1 - P) \Rightarrow [M] = 8.35 \times 0.883$$

$$\langle \bar{X}_n \rangle = - \frac{(8.35 - 7.373)}{\int_{8.35}^{7.373} \frac{d[M]}{149.701 [M]}} \Rightarrow \langle \bar{X}_n \rangle = - \frac{146.258}{\ln \left(\frac{7.373}{8.35} \right)}$$

$$\Rightarrow \langle \bar{X}_n \rangle = 1175.359 \cong 1175$$

$$\langle \bar{M} \rangle = M_n \langle \bar{X} \rangle \Rightarrow \langle \bar{M} \rangle = 104 \times 1175 \Rightarrow \langle \bar{M} \rangle = 1.222 \times 10^5 \frac{gr}{mol}$$

$$\langle \bar{X} \rangle = \frac{1}{P} \int_0^P \bar{X} dP \Rightarrow \langle \bar{X} \rangle = \frac{224.551 \times 8.35}{0.117} \int_0^{0.117} (1-P) dP$$

$$\Rightarrow \langle \bar{X} \rangle = \frac{224.551 \times 8.35}{0.117} \int_0^{0.117} (1-P) dP \Rightarrow \langle \bar{X} \rangle = 1765.313 \cong 1765$$

$$\langle \bar{M} \rangle = M_n \langle \bar{X} \rangle \Rightarrow \langle \bar{M} \rangle = 104 \times 1765 \Rightarrow \langle \bar{M} \rangle = 1.8356 \times 10^5 \frac{gr}{mol}$$

۳-۱۹- مطابق مدل CCS، برای وکانش‌های اختتام رادکیال آزاد، گز حداقل فاصله مناسب برای برخورد رادکیال‌ها L ؛ غلظت رادکیال‌ها در محیط $[R^*]$ و ضریب نفوذ مؤثر D_e باشد، چه مدت طول می‌کشد تا دو رادکیال آزاد دستخوش وکانش اختتام شوند؟

حل:

$$\theta_t = \frac{r_m^2}{3D_0}$$

$$D_e = D_0[M] \Rightarrow D_0 = \frac{D_e}{C^*}$$

$$\Rightarrow \theta_t = \frac{\bar{r}_m^2}{3 \left(\frac{D_e}{C^*} \right)} \Rightarrow \theta_t = \frac{C^* \bar{r}_m^2}{3D_e}$$

۳-۲۰- در کاتالیز پلیمریزاسیون فتوشیمیایی، نیمه عمر رادکیال‌ها ۴ ثانیه است. گز با قطع منبع نور عمر رادکیال‌ها با سرعت $k_t = 2 \times 10^8 \frac{lit}{sec}$ دستخوش وکانش‌های اختتام شوند، میانگین طول عمر رادکیال‌ها را در محیط محاسبه کنید.

حل:

گار \bar{t} عمر مفید رادیکال ها باشد:

$$\bar{t} = \frac{[M^*]}{R_i} \Rightarrow \bar{t} = \frac{1}{k_i[M^*]}$$

از طرفی:

$$\begin{aligned} \frac{1}{[M]_0} &= k_i t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k_i [M]_0} \\ \Rightarrow \frac{\bar{t}}{t_{1/2}} &= \frac{k_i [M^*]_e}{k_i [M^*]} \Rightarrow \frac{\bar{t}}{t_{1/2}} = \frac{[M^*]_e}{[M^*]} \\ \frac{[M^*]_e}{[M^*]} &= 2 \Rightarrow \frac{\bar{t}}{t_{1/2}} = 2 \Rightarrow \bar{t} = 2 \times 4 \Rightarrow \bar{t} = 8 \text{ sec} \end{aligned}$$

۳-۲۱- بر اساس مدل هامیکند نسبت غلظت رادیکالی با i واحد مونومری را به غلظت مونومر در محیط وکالتش، در صورتی که $\frac{1}{v} + \delta = \alpha$ فرض شود، محاسبه کنید.

حل:

$$\frac{[M^*]_i}{[M]} = \left(\frac{1}{v} + \delta \right) \left(\frac{1}{v} + \delta + 1 \right)^{-i} \Rightarrow \frac{[M^*]_i}{[M]} = \alpha (1 + \alpha)^{-i}$$

مدل سازی و کانش ها کی پولیمریزاسیون

- ۴-۱- گاک رپولیمریزاسیون استایرن- متیل متکاریلات در حضور کای شروع کننده خارجی در کای رگتور نیمه پیوسته انجام شود،
- الف) نوک رپولیمر تولیدچی خواهد بود؟
- ب) با توجه به احتمال وجود نقطه آزنوترپو در سیستم، رابطه ای برای محاسبه f_1 به صورت تابعی از r_1 و r_2 به دست آورید؛
- ج) با توجه به شرط فوق، مقدار f_1 و کشل تقریبی انحراف منحنی F_1-f_1 را ارائه کنید؛
- د) در صورتکی جزء مولی مونومر اول در ابتدای وکانش ۷۰ درصد باشد، پایشرفت وکانش سهکهدام مونومر در محصول بیشتر خواهد بود؟
- ه) با توجه به شرایط طفته شده، چند مول از مونومر فعال تر باید به ۴۰ مول از مونومر دگیر افزوده شود تا وکانش پولیمریزاسیون به درجه تبدیل ۵۶/۲۷ درصد برسد؟

حل:

(الف)

با توجه به جداول موجود در کتاب و در نگاه گرفتن استاین به عنوان مونومر اول و متیل متکریلات به عنوان مونومر دوم می‌توان نوشت:

$$r_1 = 0.49 \quad \& \quad r_2 = 0.418 \Rightarrow r_1, r_2 < 1 \Rightarrow \text{کوپلیمر تناوبی}$$

(ب)

با در نگاه گرفتن نقطه آزنوترپ می‌توان نوشت:

$$\Rightarrow F_1 = f_1 \Rightarrow \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

از طرفی:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_2[M_2] + [M_1])} \Rightarrow \frac{(r_1[M_1] + [M_2])}{(r_2[M_2] + [M_1])} = 1$$

$$\Rightarrow \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{(1-r_2)}{(1-r_1)r} \Rightarrow [M_2] = [M_1] \frac{(1-r_1)}{(1-r_2)r}$$

$$f_1 = \frac{[M_1]}{([M_1] + [M_2])}$$

با جایگذاری از رابطه بالا نتایج زیر به دست می‌آید:

$$f_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_1] \frac{(1-r_1)}{(1-r_2)r}} \Rightarrow f_1 = \frac{1}{1 + \frac{(1-r_1)}{(1-r_2)r}} \Rightarrow f_1 = \frac{(1-r_2)}{2-r_1-r_2}$$

(ج)

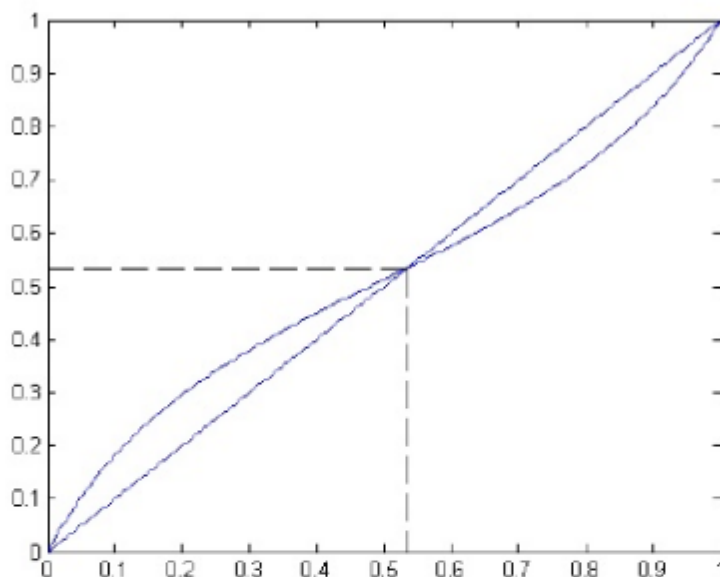
$$r_1 = 0.49, \quad r_2 = 0.418 \Rightarrow f_1 = \frac{(1-0.418)}{(2-0.49-0.418)} \Rightarrow f_1 = 0.533$$

برای رسم منحنی F_1-f_1 از رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$F_1 = \frac{[r_1 f_1^2 + f_1(1-f_1)]}{[r_1 f_1^2 + 2f_1(1-f_1) + r_2(1-f_1)^2]}$$

$$\Rightarrow F_1 = \frac{[0.49 f^2 + f(1-f)]}{[0.49 f^2 + 2 f(1-f) + 0.418(1-f)^2]}$$

حال با استفاده از نرم افزار MATLAB نمودار زیر به دست می آید:



(د)

$f_0 = 0.7 > 0.533 \Rightarrow$ سهم M_1 دگرپولیمیر بیشتر است

(هـ)

$r_1 > r_2 \Rightarrow$ مونومر دوم دگرپولیمریزاسیون فعال تر است

$$\alpha = \frac{r_2}{(1-r_2)} \Rightarrow \alpha = \frac{0.418}{(1-0.418)} \Rightarrow \alpha = 0.718$$

$$\beta = \frac{r_1}{(1-r_1)} \Rightarrow \beta = \frac{0.49}{(1-0.49)} \Rightarrow \beta = 0.961$$

$$\delta = \frac{(1-r_2)}{(2-r_1-r_2)} \Rightarrow \delta = \frac{(1-0.418)}{(2-0.49-0.418)} \Rightarrow \delta = 0.533$$

۹۰. حل مسائل مبانی مهندسی پلیمریزاسیون

$$\gamma = \frac{(1-r_1 r_2)}{(1-r_1)(1-r_2)} \Rightarrow \gamma = \frac{(1-0.49 \times 0.418)}{(1-0.49)(1-0.418)} \Rightarrow \gamma = 2.679$$

$$P = 1 - \left(\frac{f_1}{f} \right)^a \left(\frac{f_2}{f} \right)^b \left(\frac{f_0 - \delta}{f - \delta} \right)^c$$

$$\Rightarrow 0.5627 = 1 - \left(\frac{1-f_2}{0.3} \right)^{0.718} \left(\frac{f_2}{0.7} \right)^{0.961} \left(\frac{0.3-0.533}{1-f_2-0.533} \right)^{2.679}$$

$$\Rightarrow 6.476 = (1-f_2)^{0.718} f_2^{0.961} \left(\frac{1}{f_2-0.467} \right)^{2.679}$$

با استفاده از روش حدس و خطا جواب زیر به دست می‌آید:

$$\Rightarrow f_2 \cong 0.772 \Rightarrow [M_2] = \frac{40 \times 0.772}{(1-0.772)} \Rightarrow [M_2] = 135.436 \text{ g/mol}$$

۴-۲- در صورتی که مقدار اندکی از مونومر استایرن (مونومر اول) به سیستم همپولیمیزاسیون وینیل استات (مونومر دوم) افزوده شود، و کاتالیز پلیمریزاسیون تقریباً متوقف می‌شود. چنانچه $r_1 = 0.55$ و $r_2 = 0.01$ در نظر گرفته شوند، با استفاده از معادله سرعت کپولیمیزاسیون این نتیجه را توجیه کنید.

حل:

معادله سرعت کپولیمیزاسیون به صورت زیر است:

$$R_p = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)}{(r_1^2\delta_1^2[M_1]^2 + 2\phi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 [M_1][M_2] + r_2^2\delta_2^2[M_2]^2)^{1/2}} R_i^{1/2}$$

$$\text{که در آن } \phi = \left(\frac{k_{tr}}{k_{t1} k_{t2}} \right)^{1/2} \text{ می‌باشد.}$$

با توجه به این نکته که $r_2 \ll r_1$ می‌توان از عبارتی که شامل r_2 هستند صرف‌نظر کرد. با انجام این کار معادله به کثرت ساده‌تری درمی‌آید که در زیر نوشته شده است:

$$\Rightarrow R_p = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2])}{(r_1^2\delta_1^2[M_1]^2)^{1/2}} R_i^{1/2} \Rightarrow R_p = \left([M] + \frac{2[M_2]}{r_1} \right) \frac{R_i^{1/2}}{\delta_1}$$

با توجه به اینکه $R_i = 2fk_i[I]$ است و با استفاده از رابطه $\delta_1 = \left(\frac{k_{t11}}{k_{i11}}\right)^{1/2}$ می توان رابطه را به صورت نهایی زیر درآورد:

$$\Rightarrow R_p = \left([M] + \frac{2[M_2]}{r_1} \right) \left(\frac{2fk_i[I]}{k_{t11}} \right)^{1/2} k_{p11}$$

رابطه فوق نشان می دهد که اگر $r_1 = 2$ باشد، چون $[M] = [M_1] + [M_2]$ است، پس سرعت کوپلیمریزاسیون معادل با سرعت همپولیمیزاسیون استایرن خواهد بود. ولی با توجه به داده های مسئله r_1 بسیار بزرگتر از ۲ است، بنابراین استایرن تمایلی بکه همپولیمیزاسیون از خود نشان نمی دهد و سرعت واکنش پولیمیزاسیون در مقایسه با همپولیمیزاسیون به شدت کاهش می یابد. در این حالت رادیکال های وینیل استات به سرعت خود توسط رادیکال های استایرن مورد حمله قرار می گیرند و این در حالی است که استایرن تمایلی به وینیل استات ندارد. بنابراین زمانیکه به دلیل غلظت کم استایرن، موکلول های وینیل استات در انتهای زنجیره های در حال رشد قرار می گیرند، عملاً واکنش پولیمیزاسیون متوقف می شود.

۳-۴- منحنی تغییرات $f_1 - F_1$ را برای سیستم پولیمیزاسیون استایرن (M_1) و متاکریلونیتریل M_2 رسم کنید و توضیح دهید در صورتیکه واکنش با خورکایی با $f_0 = 0.8$ شروع شود، سه کدام مونومر دگرپولیمیر بهایشرفت واکنش افزایش می یابد؟

حل:

با استفاده از جداوکل تاب می توان مقادیر زیر را به دست آورد:

$$r_1 = 0.65, \quad r_2 = 0.67$$

چون ضرایب فعالیت و مونومر هک چتر از یک است، محصول این واکنش یک کوپولیمیر تناوبی است. برای رسم منحنی $f_1 - F_1$ ابتدا باید تکریب درصد آزنوتروپو محاسبه شود:

$$\frac{[M_1]}{[M]} = \frac{(1-r_2)}{(1-r_1)} \Rightarrow \frac{[M_1]}{[M]} = \frac{(1-0.67)}{(1-0.65)} \Rightarrow \frac{[M_1]}{[M]} = 0.943$$

$$\Rightarrow [M_2] = \frac{[M_1]}{0.943}$$

بنابراین با استفاده از رابطه زیر f_1 را می‌توان محاسبه نمود:

$$r_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \Rightarrow r_1 = \frac{f}{\left([M_1] + \frac{[M_1]}{0.943}\right)} \Rightarrow r_1 = \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{0.943}\right)}$$

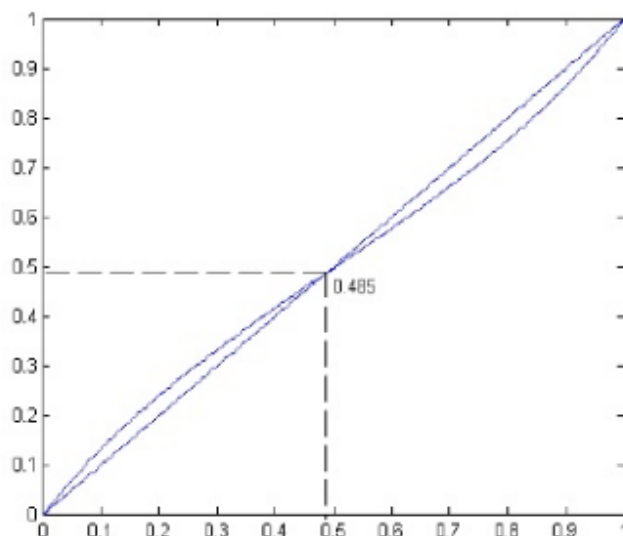
$$\Rightarrow f_1 = 0.485$$

حال بر اساس معادله تکرک بپولیمر می‌توان F_1 را بر حسب مقادیر مختلف f_1 رسم نمود:

$$F_1 = \frac{[r_1 f_1^2 + f_1(1-f_1)]}{[r_1 f_1^2 + 2f_1(1-f_1) + r_2(1-f_1)^2]}$$

$$\Rightarrow F_1 = \frac{[0.65 f^2 + f(1-f)]}{[0.65 f^2 + 2f(1-f) + 0.67(1-f)^2]}$$

حال با استفاده از نرم افزار MATLAB نمودار زیر به دست می‌آید:



در قسمت دوم با توجه به اینکه $f_2 = 0.8$ است، بنابراین نقطه شروع و گشایش بالاتر از نقطه آزئوترپو است و به ایشرفت و گشایش سهم مونومر استایرن هم در خورکا و هم در پپولیمر افزایش می‌یابد.

۴-۴- برای مسئله قبل، تغییرات ترکیب خوراک کوپلیمر را با پیشرفت واکنش رسم کنید.

حل:

$$\alpha = \frac{r_2}{(1-r_2)} \Rightarrow \alpha = \frac{0.67}{(1-0.67)} \Rightarrow \alpha = 2.03$$

$$\beta = \frac{r_1}{(1-r_1)} \Rightarrow \beta = \frac{0.65}{(1-0.65)} \Rightarrow \beta = 1.857$$

$$\delta = \frac{(1-r_2)}{(2-r_1-r_2)} \Rightarrow \delta = \frac{(1-0.67)}{(2-0.65-0.67)} \Rightarrow \delta = 0.485$$

$$\gamma = \frac{(1-r_1r_2)}{(1-r_1)(1-r_2)} \Rightarrow \gamma = \frac{(1-0.65 \times 0.67)}{(1-0.65)(1-0.67)} \Rightarrow \gamma = 4.887$$

با جاگذاری مقادیر به دست آمده در معادله زیر می‌توان درجه تبدیل را برای $f_0 \leq f_1 \leq 1$ محاسبه کرد:

$$P = 1 - \left(\frac{f_1}{f_0} \right)^\alpha \left(\frac{f_2}{f_0} \right)^\beta \left(\frac{f_0 - \delta}{f_0 - \delta} \right)$$

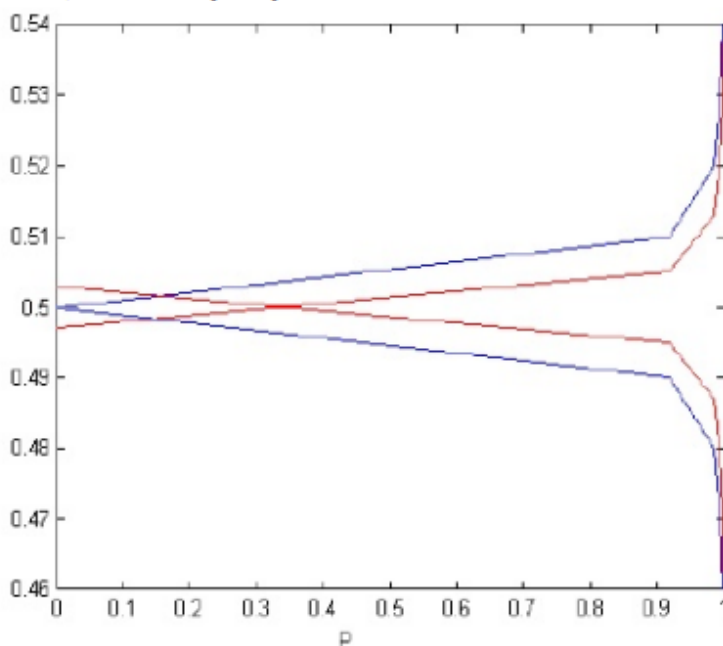
ترکیب پولیمر نیز از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$F_1 = \frac{[r_1 f_1^2 + f_1(1-f_1)]}{[r_1 f_1^2 + 2f_1(1-f_1) + r_2(1-f_1)^2]}$$

$$\Rightarrow F_1 = \frac{[0.65 f^2 + f(1-f)]}{[0.65 f^2 + 2f(1-f) + 0.67(1-f)^2]}$$

در رسم معادلات مقدار F_1 برابر ۰/۵ در نظر گرفته شده است.

با رسم معادلات بالا توسط نرم افزار MATLAB کنتل زیر حاصل می‌شود که در آن انحراف ترکیب پولیمر کاملاً مشهود است:



۴-۵- منحنی تغییرات $F_1 - f_1$ و نیز ترکیب لحظه‌ای و جمع‌ی پولیمر را با پیشرفت و گشت دکوپولیمریزاسیون وینیل کلراید (M_1) و وینیل استات (M_2) با $f_0 = 0.6$ رسم کنید. در این کپولیمریزاسیون $r_1 = 1.4$ و $r_2 = 0.8$ هستند.

حل:

کپولیمریزاسیون از نوع اتفاقی خواهد بود. $\Rightarrow r_2 < 1$, $r_1 > 1$
 با توجه به نوک‌پولیمریزاسیون و مقادیر نسبت فعالیت مونومرها، ترکیب پولیمر همواره نسبت به خوراک از وینیل کلراید (مونومر فعال‌تر) غنی‌تر خواهد بود و درصد این مونومر در خوراک به تدریج کاهش می‌یابد. با توجه به این نکته و محاسبه مقادیر راکتورهای بدون بعد می‌توان به کمک روابط زیر منحنی‌های لازم را به رسم نمود:

$$\alpha = \frac{r_2}{(1-r_2)} \Rightarrow \alpha = \frac{0.8}{(1-0.8)} \Rightarrow \alpha = 4$$

$$\beta = \frac{r_1}{(1-r_1)} \Rightarrow \beta = \frac{1.4}{(1-1.4)} \Rightarrow \beta = -3.5$$

$$\delta = \frac{(1-r_2)}{(2-r_1-r_2)} \Rightarrow \delta = \frac{(1-0.8)}{(2-1.4-0.8)} \Rightarrow \delta = -1$$

$$\gamma = \frac{(1-r_1r_2)}{(1-r_1)(1-r_2)} \Rightarrow \gamma = \frac{(1-1.4 \times 0.8)}{(1-1.4)(1-0.8)} \Rightarrow \gamma = 1.5$$

با جاگذاری مقادیر به دست آمده در معادله زیر می توان درجه تبدیل را برای $f_1 \leq f_1 \leq 1$ محاسبه کرد:

$$P = 1 - \left(\frac{1-f}{1+f} \right)^a \left(\frac{1-f}{1+f} \right)^b \left(\frac{f_1 - \delta}{1 + \delta} \right)^{\gamma} \Rightarrow P = 1 - \left(\frac{1-f}{0.6} \right)^4 \left(\frac{1-f}{0.4} \right)^{-3.5} \left(\frac{0.6+1}{1+f} \right)^{1.5}$$

$$\Rightarrow P = 1 - 0.632 \frac{f_1^4 (1-f_1)^{-3.5}}{(1+f_1)^{1.5}}$$

تکریم کوپلیمر نیز از رابطه زیر به دست می آید:

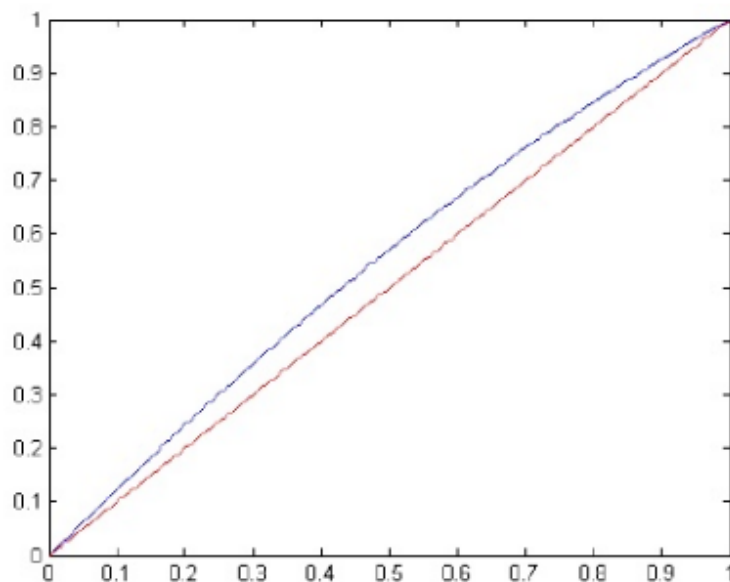
$$F_1 = \frac{[r_1 f_1^2 + f_1 (1-f_1)]}{[r_1 f_1^2 + 2f_1 (1-f_1) + r_2 (1-f_1)^2]}$$

$$\Rightarrow F_1 = \frac{[1.4 f^2 + f(1-f)]}{[1.4 f^2 + 2f(1-f) + 0.8(1-f)^2]}$$

$$\langle F_1 \rangle = \frac{[f - f(1-P)]}{P} \Rightarrow \langle F_1 \rangle = \frac{[0.6 - f_1 (1-P)]}{P}$$

در رابطه تکریم جمع کوپلیمر، مقادیر P به دست آمده از رابطه بالا جاگذاری می شود.

با رسم معادلات بالا توسط نرم افزار MATLAB کشتل زیر حاصل می شود که در آن انحراف تکریم کوپلیمر را ملاحظه می شود:



۴-۶- کپولیمریزاسیون استایرن (M_1) و بوتادیان (M_2) در شرایطکی به خورکا اولیه حاوی ۸۵ درصد مولی استایرن است انجام می‌شود. ابتدا نشان دهید که در این سیستم تا درجه تبدیل حدود ۵۰ درصد می‌توان از انحراف تکریب صرف‌نظر کرد. سپس زمان لازم برای رسیدن به این میزان تبدیل را محاسبه کنید.

$$T = 70^\circ C, \quad r_1 = 0.75, \quad r_2 = 1.3, \quad \phi = 1, \quad [I]_0 = 0.05 \frac{\text{g mol}}{\text{lit}}$$

$$k_{11} = 176 \frac{\text{lit}}{\text{g mol} \cdot \text{sec}}, \quad k_{22} = 100 \frac{\text{lit}}{\text{g mol} \cdot \text{sec}}$$

$$k_{21} = 3.6 \times 10^2 \frac{\text{lit}}{\text{g mol} \cdot \text{sec}}, \quad 2fk_2 = 1 \times 10^{-4} \frac{1}{\text{sec}}$$

حل:

کپولیمیر حاصل، کپولیمیر اتفاقی خواهد بود. $\Rightarrow r_1 < 1, \quad r_2 > 1$

در این سیستم به‌یادداشت و کاهش، درصد مونومر استایرن در خورکا که کپولیمیر افزایش می‌یابد. با توجه به این نکته و با استفاده از روابط زیر می‌توان نوشت:

$$\alpha = \frac{r_2}{(1-r_2)} \Rightarrow \alpha = \frac{1.3}{(1-1.3)} \Rightarrow \alpha = -4.333$$

$$\beta = \frac{r_1}{(1-r_1)} \Rightarrow \beta = \frac{0.75}{(1-0.75)} \Rightarrow \beta = 3$$

$$\delta = \frac{(1-r_2)}{(2-r_1-r_2)} \Rightarrow \delta = \frac{(1-1.3)}{(2-0.75-1.3)} \Rightarrow \delta = 6$$

$$\gamma = \frac{(1-r_1r_2)}{(1-r_1)(1-r_2)} \Rightarrow \gamma = \frac{(1-0.75 \times 1.3)}{(1-0.75)(1-1.3)} \Rightarrow \gamma = -0.333$$

با جاگذاری مقادیر به دست آمده در معادله زیر می‌توان درجه تبدیل را برای $f_0 \leq f_1 \leq 1$ محاسبه کرد:

$$P = 1 - \left(\frac{-1f}{_0f} \right)^\alpha \left(\frac{-2f}{_2f} \right)^\beta \left(\frac{f_0 - \delta}{_1f\delta} \right)^\gamma \Rightarrow P = 1 - \left(\frac{-1f}{0.85} \right)^{-4.333} \left(\frac{-2f}{0.15} \right)^3 \left(\frac{0.85-6}{_1f6} \right)^{-0.333}$$

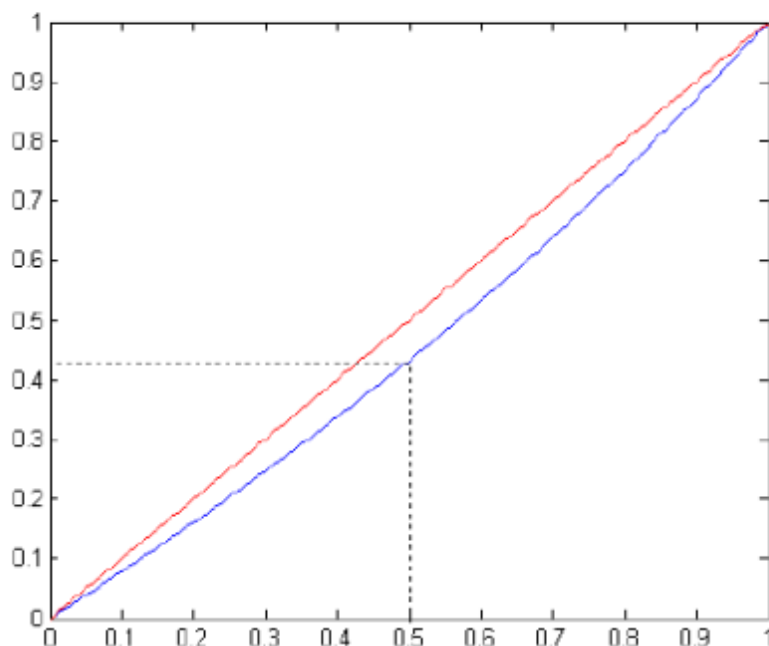
$$\Rightarrow P = 1 + 84.846 \frac{f_1^{-4.333} (1-f_1)^3}{(f_1-6)^{-0.333}}$$

تکریک بپولیمیر نیز از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$F_1 = \frac{[r_1 f_1^2 + f_1(1-f_1)]}{[r_1 f_1^2 + 2f_1(1-f_1) + r_2(1-f_1)^2]}$$

$$\Rightarrow F_1 = \frac{[0.75 f + f(1-f)]}{[0.75 f + 2f(1-f) + 1.3(1-f)^2]}$$

منحنی تغییرات تکریک خورکا کوپولیمیر در طی واکنش مطابق با کشتل زیر به دست می‌آید. همانطور که مشاهده می‌شود، تا درجه تبدیل ۵۰٪، تکریک بپولیمیر تغییر چندانی نمی‌کند.



بنابراین با تقریب قابل قبولی می توان از انحراف تکریم پلیمیر در این محدوده صرف نظر کرده و معادله سرعت پلیمیزاسیون را به صورت تحلیلی حل نمود. در صورتی که فرض فوق صحیح نباشد، باید از روش های عملی استفاده کرد. با توجه به این توضیحات می توان نوشت:

$$R_p = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)}{(r_1^2\delta_1^2[M_1]^2 + 2\phi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 [M_1][M_2] + r_2^2\delta_2^2[M_2]^2)^{1/2}} R_i^{1/2}$$

$$\delta_1 = \left(\frac{k_{31}}{k_{11}^2} \right)^{1/2} \Rightarrow \delta_1 = \left(\frac{3.6 \times 10^7}{176^2} \right)^{1/2} \Rightarrow \delta_1 = 34.091$$

$$\delta_2 = \left(\frac{k_{32}}{k_{22}^2} \right)^{1/2} \Rightarrow \delta_2 = \left(\frac{3.6 \times 10^2}{100^2} \right)^{1/2} \Rightarrow \delta_2 = 0.19$$

با فرض اینکه نیمه عمر شروع کننده طولانی باشد (غلظت شروع کننده ثابت باشد)، نتیجه می شود:

$$R = 2 f k_d I \Rightarrow R = 1 \times 10^{-4} \times 0.05 \Rightarrow R = 5 \times 10^{-6}$$

$$\Rightarrow -\frac{d[M]}{dt} = \frac{(0.75[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + 1.3[M_2]^2) \times 2.236 \times 10^{-3}}{(653.735[M_1]^2 + 12.631[M_1][M_2] + 0.061[M_2]^2)^{1/2}}$$

با توجه به اینکه $f_1 = \frac{[M_1]}{([M_1] + [M_2])}$ و $([M_1] + [M_2]) = [M]$ است، صورت و مخرج عبارت فوق بر $([M_1] + [M_2])^2$ ضرب می شود. بنابراین:

$$\Rightarrow -\frac{1}{[M]} \frac{d[M]}{dt} = \frac{(0.75f_1^2 + 2f_1f_2 + 1.3f_2^2) \times 2.236 \times 10^{-3}}{(653.735f_1^2 + 12.631f_1f_2 + 0.061f_2^2)^{1/2}}$$

$$\Rightarrow \int_{[M]_0}^{[M]_1} -\frac{d[M]}{[M]} = \frac{(0.75f_1^2 + 2f_1f_2 + 1.3f_2^2) \times 2.236 \times 10^{-3}}{(653.735f_1^2 + 12.631f_1f_2 + 0.061f_2^2)^{1/2}} \int_0^t dt$$

با توجه به اینکه ترکیب خوراک پولیمر ثابت فرض شده اند و با فرض ثابت بودن سرعت شروع، انتگرال گیری از رابطه فوق به رابطه زیر منجر می شود:

$$\Rightarrow \ln(1-P) = -\frac{2.236 \times 10^{-3} (0.75f_1^2 + 2f_1f_2 + 1.3f_2^2)}{(653.735f_1^2 + 12.631f_1f_2 + 0.061f_2^2)^{1/2}} t$$

با قرار دادن $P = 0.5$ در رابطه فوق، زمان لازم برای رسیدن به درجه تبدیل گذر شده محاسبه می شود:

$$\Rightarrow \ln 0.5 = -\frac{2.236 \times 10^{-3} (0.75 \times 0.85^2 + 2 \times 0.85 \times 0.15 + 1.3 \times 0.15^2)}{(653.735 \times 0.85^2 + 12.631 \times 0.85 \times 0.15 + 0.061 \times 0.15^2)^{1/2}} t$$

$$\Rightarrow t = 8168.973 \text{ sec} \Rightarrow t = 2.269 \text{ hr}$$

۴-۷- کopolymerizاسیون استایرن (M_1) و متیل متاکریلات (M_2) در ترکیب درصد آزنوترپ و در دمای 75°C انجام می گیرد. سرعت اولیه شروع برابر با $\frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{sec}} \times 10^{-7}$ است و تپامایان وکلنش ثابت در نظر گرفته می شود. با استفاده از روش شبه سینتیک، همچنین با استفاده از روابط و معادلات کopolymerizاسیون، درجه تبدیل و درجه تبدیل هرکدام از مونومرها را پس از گذشت ۲ ساعت از شروع وکلنش محاسبه کنید (اختتام را از نوع ترکیب فرکض کنید).

$$r_1 = 0.52, \quad r_2 = 0.46, \quad k_{t1} = 176 \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{sec}}, \quad k_{t2} = 3 \times 10^7 \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{sec}}$$

$$k_{11} = 3.6 \times 10^7 \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{sec}} \quad , \quad k_{22} = 1000 \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{sec}} \quad , \quad \phi = 10^{-4}$$

$$d_1 = 900 \frac{\text{gr}}{\text{lit}} \quad , \quad d_2 = 900 \frac{\text{gr}}{\text{lit}}$$

حل:

با استفاده از روابط تئریک بپولیمیر، برای این حالت می‌توان نوشت:

$$r_1 < 1 \quad , \quad r_2 < 1 \xrightarrow{\text{azeotropic point}} f_1 = F_1 \Rightarrow f_1 = \frac{(1-r_2)}{(2-r_1-r_2)}$$

$$\Rightarrow f_1 = \frac{(1-0.46)}{(2-0.52-0.46)} \Rightarrow f_1 = 0.529 \quad , \quad F_1 = 0.529$$

$$f_2 = F_2 \quad , \quad f_2 = 1 - f_1 \Rightarrow f_2 = 1 - 0.529 \Rightarrow f_2 = 0.471 \quad , \quad F_2 = 0.471$$

$$k_{12} = \frac{k_{11}}{r_1} \Rightarrow k_{12} = \frac{176}{0.52} \Rightarrow k_{12} = 338.462$$

$$k_{21} = \frac{k_{22}}{r_2} \Rightarrow k_{21} = \frac{1000}{0.46} \Rightarrow k_{21} = 2173.913$$

$$\phi_1 = \frac{k_{21}f_1}{(k_{21}f_1 + k_{12}f_2)} \Rightarrow \phi_1 = \frac{2173.913 \times 0.529}{(2173.913 \times 0.529 + 338.462 \times 0.471)}$$

$$\Rightarrow \phi_1 = 0.878$$

$$\phi_2 = 1 - \phi_1 \Rightarrow \phi_2 = 1 - 0.878 \Rightarrow \phi_2 = 0.122$$

$$k_{i2} = \phi^2 (k_{i1} k_{22}) \Rightarrow k_{i2} = (1 \times 10^{-4})^2 \times 3.6 \times 10^7 \times 3 \times 10^7 \Rightarrow k_{i2} = 1.08 \times 10^7$$

$$k_p = k_{11}\phi_1 f_1 + k_{12}\phi_1 f_2 + k_{21}\phi_2 f_1 + k_{22}\phi_2 f_2$$

$$\Rightarrow k_p = 176 \times 0.878 \times 0.529 + 338.462 \times 0.878 \times 0.471 + 2173.913 \times 0.122 \times 0.529 + 1000 \times 0.122 \times 0.471$$

$$\Rightarrow k_p = 419.474$$

$$k_t = k_{i1}\phi_1^2 + 2k_{i2}\phi_1\phi_2 + k_{i2}\phi_2^2$$

$$\Rightarrow k_t = 3.6 \times 10^7 \times 0.878^2 + 2 \times 1.08 \times 10^7 \times 0.878 \times 0.122 + 3 \times 10^7 \times 0.122^2$$

$$\Rightarrow k_t = 3.051 \times 10^7$$

حال با به دست آوردن پارامترهای فوق، معادله بپولیمیزاسیون را می‌توان مانند همپولیمیزاسیون رادیکالی مدل‌سازی کرد و در واقع از روابط مربوط به آن استفاده کرد:

$$P = 1 - \exp \left[-k_p \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} t \right] \Rightarrow P = 1 - \exp \left[-419.474 \times \left(\frac{1 \times 10^{-7}}{3.051 \times 10^7} \right)^{1/2} \times 7200 \right]$$

$$\Rightarrow P = 0.159$$

$$\Rightarrow F_1 = \langle F_1 \rangle, F_2 = \langle F_2 \rangle$$

$$P_1 = \langle F_1 \rangle P \Rightarrow P_1 = 0.084$$

$$P_2 = \langle F_2 \rangle P \Rightarrow P_2 = 0.075$$

۴-۸- در شرایط سؤال قبل، متوسط طول توالی هر یک از مونومرها دکریپولیم و متوسط عددی لحظه ای و جمعی وزن مولکولی را، با فرض آک نه وکلنش های اختتام از نوع تکریب باشند، به دست آورید.

حل:

متوسط طول توالی مونومرها از روابط زیر محاسبه می شوند:

$$_1 \bar{M} + \frac{(r_1 f_1)}{(1 - f_1)} \Rightarrow _1 \bar{M} + \frac{0.52 \times 0.529}{(1 - 0.529)} \Rightarrow _1 \bar{M} = 1.584$$

$$_2 \bar{M} + \frac{(r_2 f_2)}{(1 - f_2)} \Rightarrow _2 \bar{M} + \frac{0.46 \times 0.471}{(1 - 0.471)} \Rightarrow _2 \bar{M} = 1.41$$

برای محاسبه متوسط عددی لحظه ای و جمعی وزن مولکولی، ابتدا باید غلظت اولیه مونومرها را حساب کرد. برای محاسبه این مقادیر به ترتیب زیر عمل می شود:

ابتدا مبنای محاسبات ۱ لیتر در نظر گرفته و سپس معادلات زیر حل می شود:

$$\begin{aligned} \frac{[M_1]_0 \times M_{M_1}}{d_1} + \frac{[M_2]_0 \times M_{M_2}}{d_2} &= 1 \\ \frac{[M_1]}{[M]} &= \frac{(1 - r_2)}{(1 - r_1)} \Rightarrow \frac{[M_1]_0}{[M]_0} = \frac{(1 - 0.46)}{(1 - 0.52)} \Rightarrow \frac{[M_1]_0}{[M]_0} = 1.125 \\ \Rightarrow \frac{1.125[M_2]_0 \times 110}{900} + \frac{[M_2]_0 \times 100}{900} &= 1 \Rightarrow [M_2]_0 = \frac{9}{2.2375} \\ \Rightarrow [M_2]_0 &= 4.022 \frac{g \text{ mol}}{\text{lit}} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow [M]_0 = 1.125 [M]_0 \Rightarrow [M]_0 = 4.525 \frac{g \text{ mol}}{\text{lit}}$$

$$[M]_0 = [M]_0 + [M]_0 \Rightarrow [M]_0 = 4.022 + 4.525 \Rightarrow [M]_0 = 8.547 \frac{g \text{ mol}}{\text{lit}}$$

مقدار X از روابط فصول قبل و تنها با در نظر گرفتن وکالت‌های اختتام از نوع ترکیب به صورت زیر قابل محاسبه است:

$$X_n = \frac{2k_p[M]}{k_t[M^*]} \Rightarrow X_n = \frac{2k_p[M]_0(1-P)}{(R_i k_t)^{1/2}}$$

با جاگذاری مقادیر جواب زیر به دست می‌آید:

$$\Rightarrow X_n = \frac{2 \times 419.474 \times 8.547 \times (1 - 0.159)}{(1 \times 10^{-7} \times 3.051 \times 10^7)^{1/2}} \Rightarrow X_n = 3452.42 \cong 3452$$

وزن مولکولی واحد تکرار شونده نیز به صورت زیر به دست می‌آید:

$$M_M = M_M F_1 + M_M (1 - F_1) \Rightarrow M_M = 110 \times 0.529 + 100 \times 0.471$$

$$\Rightarrow M_M = 105.29 \frac{g}{g \text{ mol}}$$

$$M = M_M X_n \Rightarrow M = 105.29 \times 3452 \Rightarrow M = 3.635 \times 10^5 \frac{g}{g \text{ mol}}$$

متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون و متوسط عددی جمعی وزن مولکولی یک یک‌گانه روابط زیر و با جاگذاری مقادیر محاسبه می‌شوند:

$$X_n = \frac{P}{\int_0^P \frac{1}{X_n} dP} \Rightarrow X_n = \frac{P}{\int_0^P \frac{(R_i k_t)^{1/2}}{2k_p[M]_0(1-P)} dP}$$

$$\Rightarrow X_n = - \frac{P}{\left(\frac{R_i k_t}{2k_p[M]_0} \right)^{1/2} \ln(1-P)} \Rightarrow X_n = - \frac{2k_p[M]_0 P}{\left(\frac{R_i k_t}{2k_p[M]_0} \right)^{1/2} \ln(1-P)}$$

$$\Rightarrow X_n = - \frac{2 \times 419.474 \times 8.547 \times 0.159}{(1 \times 10^{-7} \times 3.051 \times 10^7)^{1/2} \ln(1 - 0.159)}$$

$$\Rightarrow X_n = 3769.364 \cong 3769$$

$$M = M_M X_n \Rightarrow M = 105.29 \times 3769 \Rightarrow M = 3.968 \times 10^5 \frac{g}{g \text{ mol}}$$

۴-۹- معادله تکریم ب پولیمیر (تکریم لحظه ای پولیمیر) از روش موازنه سرعت وکنش با در نظر گرفتن فرض حالت پایدار به دست می آید. نشان دهید که این معادله از تئوری احتمال وکنش های انتشار بدون در نظر گرفتن فرضیه حالت پایدار قابل دستیابی است.

حل:

گاز P_f احتمال وکنش رادیکال i^* با مونومر r باشد، می توان نوشت:

$$P_{11} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1]}{(k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{11}[M_1^*][M_1])} \Rightarrow P_{11} = \frac{k_{11}[M_1]}{(k_{12}[M_2] + k_{11}[M_1])}$$

با جایگذاری $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ در معادله به دست آمده نتایج زیر حاصل می شود:

$$\Rightarrow P_{11} = \frac{r_1[M_1]}{[M_2] + r_1[M_1]}$$

$$P_{21} = \frac{k_{21}[M_2^*][M_1]}{(k_{22}[M_2^*][M_2] + k_{21}[M_2^*][M_1])} \Rightarrow P_{21} = \frac{k_{21}[M_1]}{(k_{22}[M_2] + k_{21}[M_1])}$$

با جایگذاری $r_2 = \frac{k_{21}}{k_{22}}$ در معادله به دست آمده نتایج زیر حاصل می شود:

$$\Rightarrow P_{21} = \frac{[M_1]}{(r_2[M_2] + [M_1])}$$

به همین ترتیب می توان نوشت:

$$P_{22} = \frac{k_{22}[M_2^*][M_2]}{(k_{21}[M_2^*][M_1] + k_{22}[M_2^*][M_2])} \Rightarrow P_{22} = \frac{k_{22}[M_2]}{(k_{21}[M_1] + k_{22}[M_2])}$$

$$\Rightarrow P_{22} = \frac{r_2[M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]}$$

$$P_{12} = \frac{k_{12}[M_1^*][M_2]}{(k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{12}[M_1^*][M_2])} \Rightarrow P_{12} = \frac{k_{12}[M_2]}{(k_{11}[M_1] + k_{12}[M_2])}$$

$$\Rightarrow P_{12} = \frac{[M_2]}{(r_1[M_1] + [M_2])}$$

حال نسبت تغییرات غلظت مونومر اول به مونومر دوم برابر است با نسبت احتمال وکنش رادیکال مونومر دوم با مونومر اول به وکنش رادیکال مونومر اول با مونومر دوم:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{P_{21}}{P_{12}} \Rightarrow \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{[M_1]}{(r_2[M_2] + [M_1])}}{\frac{[M_2]}{(r_1[M_1] + [M_2])}}$$

$$\Rightarrow \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{([M_2] + r_1[M_1])}{([M_1] + r_2[M_2])}$$

معادله به دست آمده همان معادله تکریب لحظه‌ای پولیمر می‌باشد.

۳-۱۰-۴ مول متیل متکریلات به عنوان مونومر اول با ۱/۵ مول وینیل کلراید به عنوان مونومر دوم با افزایش آزو بیس ایزوبوتیرونیتریل تا غلظت ۰/۱ مولار در دمای ۶۰°C کپولیمریزه می‌شود. برای پولیمر تشکیل شده در مراحل اولیه و کانشن مقادیر زیر را حساب کنید:

الف) احتمال تشکیل کسانس‌های متیل متکریلات و وینیل کلراید به ۳ واحد مونومری داشته باشند؛

ب) متوسط طول کسانس متیل متکریلات و وینیل کلراید در پولیمر.

حل:

الف)

با توجه به جدا کردن مقادیر درسی مقادیر زیر به دست می‌آید:

$$r_1 = 12.5 \quad , \quad r_2 = 0.5$$

با توجه به داده‌های مسئله می‌توان نوشت:

$$f_1 = \frac{[M_1]}{([M_1] + [M_2])} \Rightarrow f_1 = \frac{3}{(3 + 1.5)} \Rightarrow f_1 = \frac{2}{3}$$

$$f_2 = 1 - f_1 \Rightarrow f_2 = 1 - \frac{2}{3} \Rightarrow f_2 = \frac{1}{3}$$

$$N_{ii} = \left\{ \frac{1}{\left[1 + \frac{(1-f_1)}{r_1 f_1} \right]} \right\}^{(i-1)} \left\{ \frac{1}{\left[1 + \frac{r_1 f_1}{(1-f_1)} \right]} \right\}$$

$$\Rightarrow N_{13} = \left\{ \left[\begin{array}{c} 1 \\ 1 + \frac{(1-2_3)}{12.5 \times 2_3} \end{array} \right] \right\}^{(3-1)} \left\{ \left[\begin{array}{c} 1 \\ 1 + \frac{12.5 \times 2_3}{(1-2_3)} \end{array} \right] \right\} \Rightarrow N_{13} = .036$$

$$N_{21} = \left\{ \left[\begin{array}{c} 1 \\ 1 + \frac{(1-f_2)}{r_2 f_2} \end{array} \right] \right\}^{(i-1)} \left\{ \left[\begin{array}{c} 1 \\ 1 + \frac{r_2 f_2}{(1-f_2)} \end{array} \right] \right\}$$

$$\Rightarrow N_{23} = \left\{ \left[\begin{array}{c} 1 \\ 1 + \frac{(1-1_3)}{0.5 \times 1_3} \end{array} \right] \right\}^{(3-1)} \left\{ \left[\begin{array}{c} 1 \\ 1 + \frac{0.5 \times 1_3}{(1-1_3)} \end{array} \right] \right\} \Rightarrow N_{23} = .032$$

(ب)

$$_1 M + \frac{(r_1 f_1)}{(1-f_1)} \Rightarrow _1 M + \frac{12.5 \times 2_3}{(1-2_3)} \Rightarrow _1 M 26$$

$$_2 M + \frac{(r_2 f_2)}{(1-f_2)} \Rightarrow _2 M + \frac{0.5 \times 1_3}{(1-1_3)} \Rightarrow _2 M 1.25$$