

پلیمریزاسیون

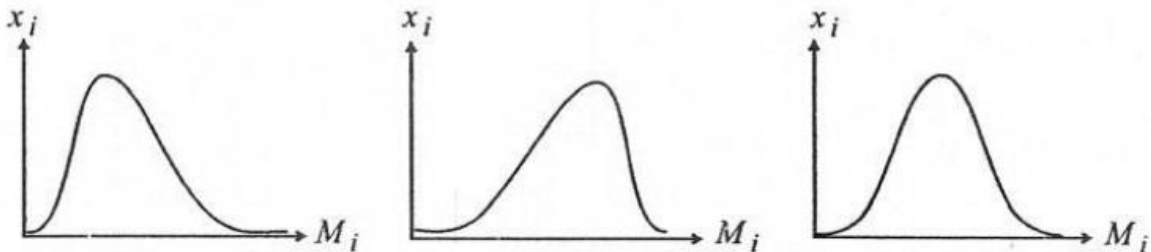
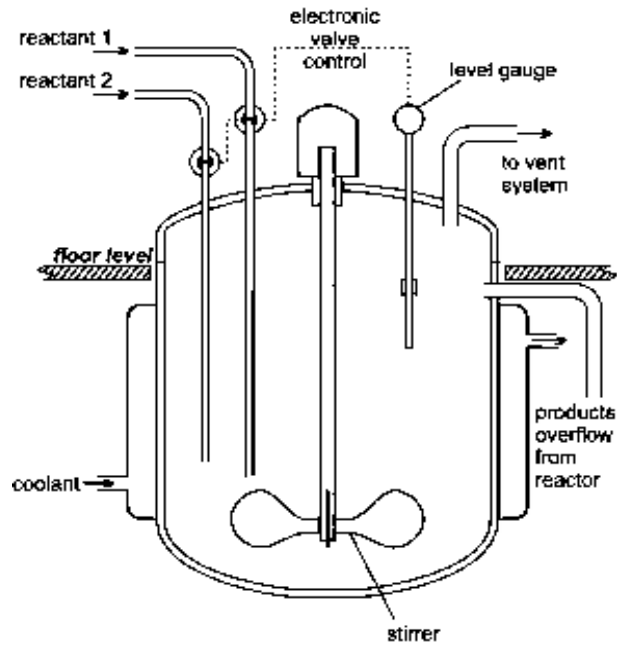
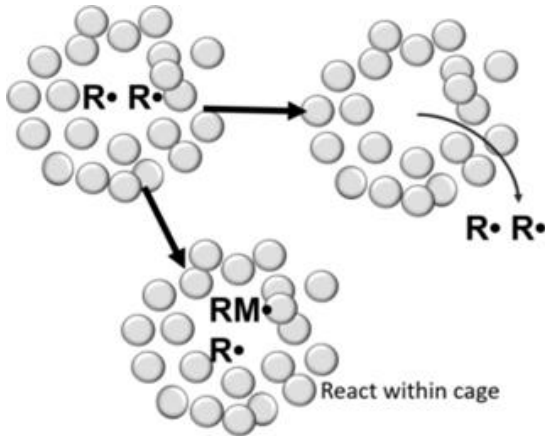
نویسنده و مدرس

دکتر ایمان صاحبی جویباری

(رتبه یک کارشناسی ارشد و دکتری)

Disproportionation : $\overline{DP} = \bar{v}$

Combination : $\overline{DP} = 2\bar{v}$



یادداشت مولف

مجموعه‌ی حاضر شامل DVD و کتابچه است که حاصل بیش از ده سال تلاش اینجانب و چکش کاری‌های بسیار و مباحثه با نخبه‌های کشور و صنعتی در زمینه مهندسی پلیمر بوده است که دستاورد آن رضایت دانشجویان و کسب رتبه‌های تک رقمی و دو رقمی و قبولی در بهترین دانشگاه‌های تهران و ایران می‌باشد؛ به لطف خداوند متعال سعی شده است در تهیه این مجموعه تا جایی که توانستیم از رفرنس‌های لاتین و فارسی کامل استفاده کردیم تا در ابتدا درک عمیق تر و بهتری از مفاهیم داشته باشیم و در ادامه به هدف خود دست یابیم.

معرفی مولف

دکتر ایمان صاحبی جویباری در سه مقطع کارشناسی، کارشناسی ارشد و دکتری در دانشگاه صنعتی امیرکبیر تحصیل کرده‌اند و در هر سه مقطع دارای معدل الف و جز استعدادهای درخشان آن دانشگاه و بنیاد ملی نخبگان می‌باشند و هم چنین در کنکور ارشد سال ۹۱ و کنکور دکتری سال ۹۳ رتبه یک را کسب کرده و هر ساله بیش از نیمی از رتبه‌های تک رقمی و دو رقمی مهندسی پلیمر در مقطع ارشد و دکتری از دانشجویان ایشان می‌باشند.

توجه فرمایید این کتابچه فقط راهنمایی برای بهتر فهمیدن ویدیوهای تهیه شده است و منبع اصلی ویدیو می‌باشد.

فصل اول

شماره	اسم فایل
۱	مقدمه اولیه پلیمر
۲	دسته بندی اولیه پلیمر
۳	مشخصات مواد
۴	دسته بندی پلیمریزاسیون مونومر-الیگومر
۵	مرحله‌ای
۶	زنجیره‌ای
۷	پلیمریزاسیون حلقه گشا
۸	نمودار رشد
۹	وزن مولکولی‌ها
۱۰	خواص پلیمری
۱۱	محیط توده‌ای و محلولی
۱۲	محیط امولسیون و سوسپانسیونی
۱۳	رسوبی- پراکنشی- بین سطحی
۱۴	وزن مولکولی گسسته
۱۵	مثال ۱
۱۶	وزن مولکولی پیوسته
۱۷	مثال ۲
۱۸	توابع کلی مولی
۱۹	مثال ۳
۲۰	وزن مولکولی آلیاژ
۲۱	توابع توزیع
۲۲	توزیع لگاریتم
۲۳	مثال ۴
۲۴	مثال ۵
۲۵	ممان
۲۶	ممان نرمال نسبت به وزن مولکولی
۲۷	مثال ۶
۲۸	مثال ۷

اهمیت پلیمرها

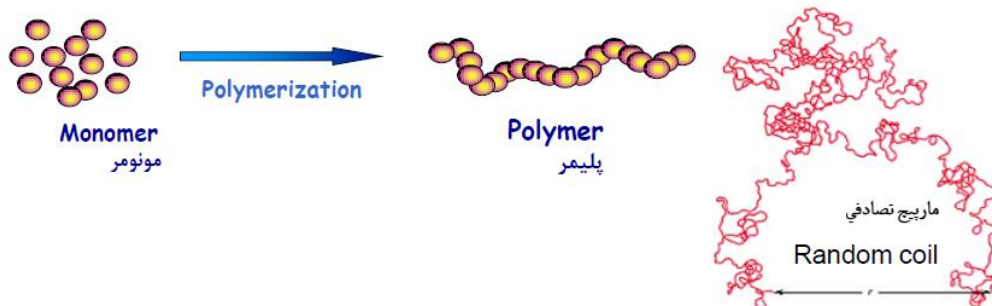
نحوه توسعه تمدن

عصر پلیمرها → عصر آهن → عصر برنز → عصر سنگ

- ❖ گسترده‌گی کاربری
 - حیات (پروتئین، DNA و ...)
 - غذا (نشاسته، کربوهیدرات‌های پیچیده)
 - مسکن (چوب، بتون، لوله و ...)
 - زندگی روزمره (کاغذ، لباس، رنگ، تایر، چسب و ...)
 - صنایع حمل و نقل (زمینی، هوایی و دریایی)
- ❖ نیروی کار شاغل
- ❖ رشد سالانه
- ❖ نیازهای جدید و نوآوری های دائمی
- ❖ تجارت
- ❖ اهمیت بین رشته ای
- ❖ شیمی، فیزیک، صنایع غذایی، بیولوژی، مهندسی هوافضا و ...

پلیمرها چگونه ساخته می شوند؟

پلیمر: جسمی که از بهم پیوستن واحدهای ساختمانی مشابه (مونومر) ایجاد شده باشد.



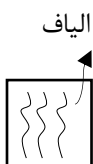
دسته بندی اولیه پلیمر

- پلاستیک ← موادی که هم نرم و سخت هستند و قابل بازیافت باشند یعنی T_m دارند مثل لیوان PP و ظرف شامپو

- الاستومر ← موادی که انعطاف پذیر بوده و دارای اتصال عرضی شیمیایی می باشند قابل بازیافت نیستند یعنی T_m ندارند مثل کش پول

- ترموست ← موادی خیلی سفت و محکم که T_m ندارند و می سوزند مثل دسته قابلمه

- رنگ - رزین ← موادی با ظاهر ویسکوز مانند که دارای وزن مولکولی کمی هستند $M > 300 \text{ gr}$. این مواد شبیه عسل هستند.










- کامپوزیت ← هر ماده‌ی پلیمری که با مواد جامد ترکیب شود به آن کامپوزیت می گوییم.

- ترموپلاستیک الاستومر ← موادی که فرآیند پذیری شبیه پلاستیک دارند ولی خواص شبیه الاستومر دارند

(Tpu)

- فوم ← موادی که ساختار متخلخل دارند و چگالی آنها پایین است.

The plastics identification code

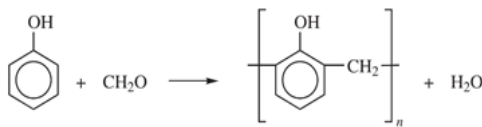
Code	Letter I.D.	Polymer Name
	PETE	Poly(ethylene terephthalate)
	HDPE	High-density polyethylene
	V	Poly(vinyl chloride)
	LDPE	Low-density polyethylene
	PP	Polypropylene
	PS	Polystyrene
	Other	Different polymers

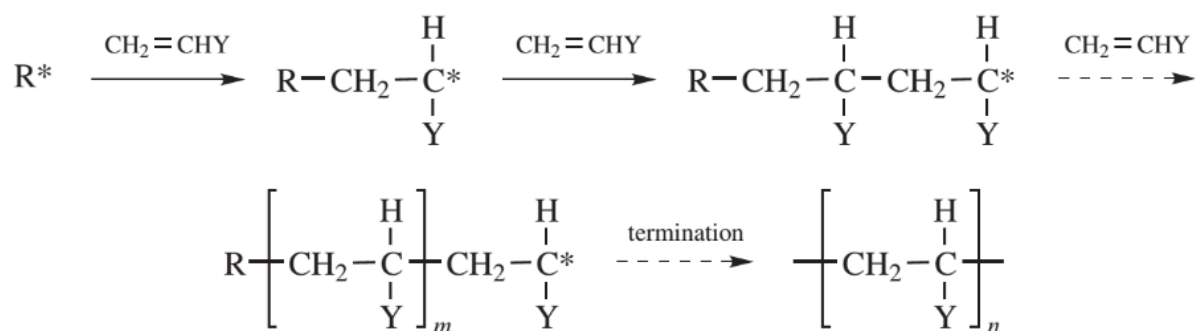
Source: From the *Plastic Container Code System*, The Plastic Bottle Information Bureau, Washington, DC.

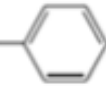
دسته بندی پلیمریزاسیون مونومر-الیگومر



پلیمریزاسیون های مرحله ای	پلیمریزاسیون های زنجیره ای
- هر دو مونومری که دارای دو عامل فعال مختلف در دو سر خود باشند قابلیت وارد شدن در واکنش را دارند.	- فقط مونومرهایی وارد واکنش می شوند که دارای مراکز فعال (مانند رادیکال آزاد و یا یون) باشند.
- مونومرها به سرعت در مراحل اولیه واکنش از بین می روند.	- غلظت مونومر به طور یکنواخت در طول واکنش کاهش می یابد.
- وزن مولکولی زنجیره های پلیمری همگی با هم به آهستگی در طول زمان افزایش می یابد.	- پلیمرهائی با وزن مولکولی بالا به سرعت به وجود می آیند.
- سرعت واکنش آهسته و کند است.	- سرعت واکنش بسیار زیاد می باشد.
- برای به دست آوردن زنجیره هائی با درجه تبدیل بالا می	- از ابتدای واکنش، زنجیره هائی با درجه تبدیل بالا بدست می

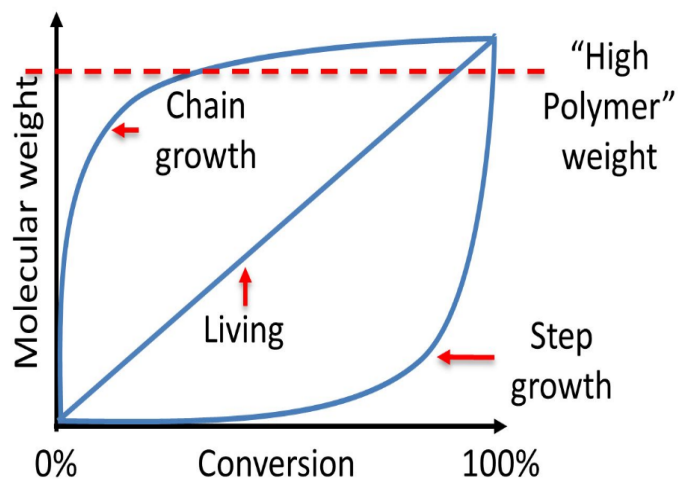
Type	Characteristic Linkage	Polymerization Reaction
Polyamide	-NH-CO-	$\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2 + \text{HO}_2\text{C}-\text{R}'-\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{H}\left\{\text{NH}-\text{R}-\text{NHCO}-\text{R}'-\text{CO}\right\}_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2 + \text{ClCO}-\text{R}'-\text{COCl} \longrightarrow \text{H}\left\{\text{NH}-\text{R}-\text{NHCO}-\text{R}'-\text{CO}\right\}_n\text{Cl} + \text{HCl}$ $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{H}\left\{\text{NH}-\text{R}-\text{CO}\right\}_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
Polyester	-CO-O-	$\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{HO}_2\text{C}-\text{R}'-\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{H}\left\{\text{O}-\text{R}-\text{OCO}-\text{R}'-\text{CO}\right\}_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{R}''\text{O}_2\text{C}-\text{R}'-\text{CO}_2\text{R}'' \longrightarrow \text{H}\left\{\text{O}-\text{R}-\text{OCO}-\text{R}'-\text{CO}\right\}_n\text{OH} + \text{R}''\text{OH}$ $\text{HO}-\text{R}-\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{H}\left\{\text{O}-\text{R}-\text{CO}\right\}_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
Polyurethane	-O-CO-NH-	$\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{OCN}-\text{R}'-\text{NCO} \longrightarrow \left\{\text{O}-\text{R}-\text{OCO}-\text{NH}-\text{R}'-\text{NH}-\text{CO}\right\}_n$
Phenol-formaldehyde	-Ar-CH ₂ -	



Structure	Name	Where Used
$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} \right)_n$	"Vinyl" class	
R = —H	Polyethylene	Plastic
R = —CH ₃	Polypropylene	Rope
R = 	Polystyrene	Drinking cups
R = —Cl	Poly(vinyl chloride)	"Vinyl," water pipes
R = $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Poly(vinyl acetate)	Latex paints
R = —OH	Poly(vinyl alcohol)	Fiber
$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{R}}{\overset{\text{X}}{\text{C}}} \right)_n$	X = —H, acrylics X = —CH ₃ , methacrylics	
X = —H, R = —C ₂ H ₅	Poly(ethyl acrylate)	Latex paints
X = —CH ₃ , R = —CH ₃	Poly(methyl methacrylate)	Plexiglas®
X = —CH ₃ , R = —C ₂ H ₅	Poly(ethyl methacrylate)	Adhesives

پلیمریزاسیون حلقه گشا

یادداشت ...



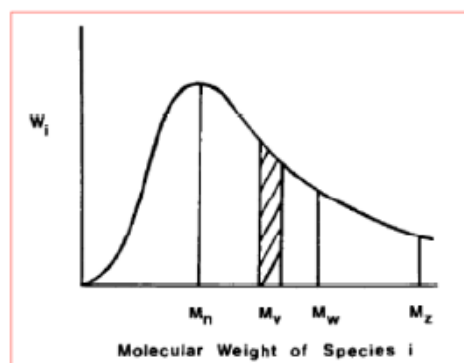
وزن مولکولی‌ها

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i (w_i / M_i)} = \frac{c}{\sum_i c_i / M_i}$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \sum_i \frac{c_i}{c} M_i$$

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i} = \frac{\sum_i c_i M_i^2}{\sum_i c_i M_i}$$

$$M_v = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/a}$$

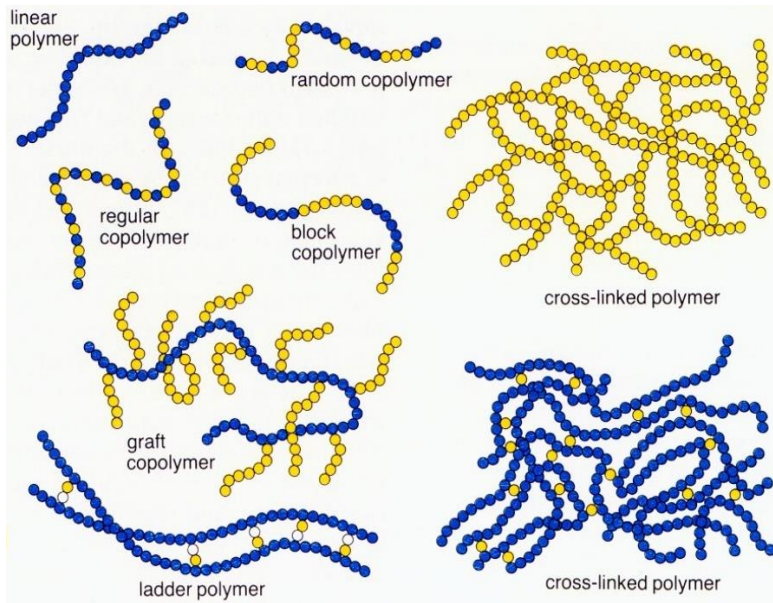


$$PDI = \frac{M_w}{M_n}$$

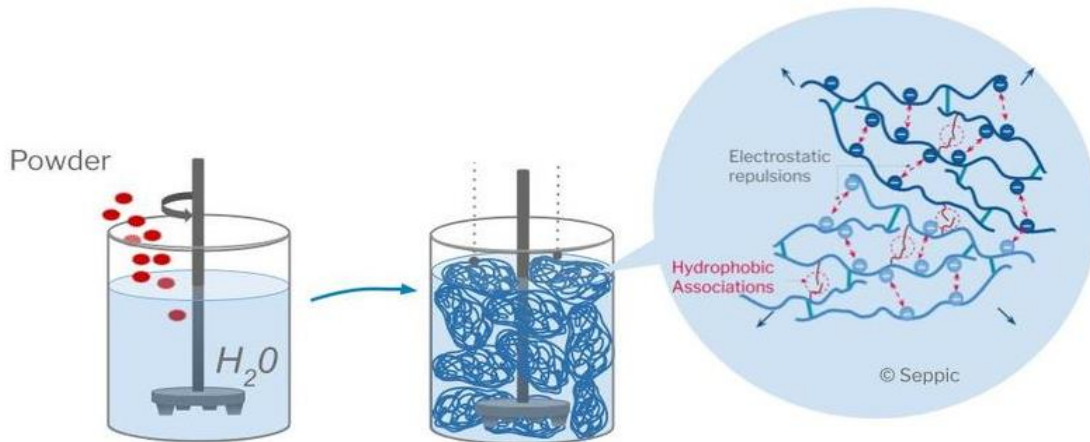
روشهای مطلق اندازه گیری (تفرق نور و اسومتری)، بر مبنای جنبه های تئوریک، شمارش مولکولها و وزن آنها

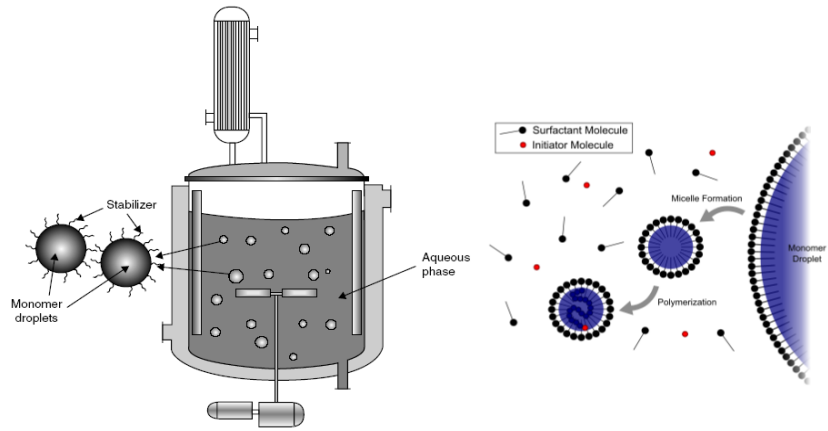
روشهای نسبی (گرانروی ذاتی و کروماتوگرافی ژل تراوایی)، منحنی کالیبراسیون مورد نیاز است.

خواص پلیمری و شکل‌های مختلف پلیمری



محیط توده‌ای و محلولی





i : تعداد مونومرهای موجود در هر زنجیره
 n_i : تعداد زنجیره‌هایی که i تا مونومر دارند
 x_i : جز مولی (عددی) زنجیره‌هایی به طول i
 M_i : جرم مولکولی یک زنجیره به طول i
 W_i : وزن تمام زنجیره‌هایی که طول i دارند
 w_i : جز وزنی زنجیره‌هایی به طول i
 \bar{M}_n : متوسط عددی جرم مولکولی
 \bar{X}_n : متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون
 \bar{M}_w : متوسط وزنی جرم مولکولی
 \bar{X}_w : متوسط وزنی درجه پلیمریزاسیون

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad w_i = \frac{W_i}{\sum W_i} \quad \sum x_i = \sum w_i = 1$$

$$\bar{X}_n = \frac{\sum n_i i}{\sum n_i} = \sum x_i i \quad \bar{X}_n = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{i}}$$

$$\bar{X}_w = \frac{\sum w_i i}{\sum w_i} = \sum w_i i \quad \bar{X}_w = \frac{\sum n_i i^2}{\sum n_i i} \quad \bar{X}_w = \frac{1}{\bar{X}_n} \sum x_i i^2$$

$$\bar{X}_z = \frac{\sum n_i i^3}{\sum n_i i^2} \quad \bar{X} = \frac{\sum n_i i^{c+1}}{\sum n_i i^c}$$

$$C=0 \Rightarrow \bar{X} = \bar{X}_n$$

$$C=1 \Rightarrow \bar{X} = \bar{X}_w$$

$$C=2 \Rightarrow \bar{X} = \bar{X}_z$$

مثال ۱

اگر یک نمونه پلیمری 7 mol زنجیره‌هایی با درجه پلیمریزاسیون 20000 و 10 mol زنجیره‌هایی با درجه پلیمریزاسیون 60000 داشته باشد متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون آن را حساب کنید.

در یک واکنش دیمریزاسیون با معادله توزیع وزنی به شکل زیر شاخص پراکندگی را محاسبه نمایید.

$$w_i = \frac{a}{20 + i^2}$$

$$PDI = 20/40 \quad (2)$$

$$PDI = 1/12 \quad (1)$$

$$PDI = 7/13 \quad (4)$$

$$PDI = 21/4 \quad (3)$$

وزن مولکولی پیوسته

$$\sum x_i = \int_0^{\infty} x_i di = 1, \quad \sum w_i = \int_0^{\infty} w_i di = 1, \quad \int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$\bar{X}_n = \sum_{i=1}^{\infty} x_i i \approx \int_0^{\infty} x_i i di \quad \bar{X}_n = \frac{1}{\sum_{i=1}^{\infty} \frac{w_i}{i}} \Rightarrow \bar{X}_n = \frac{1}{\int_0^{\infty} \frac{w_i}{i} di}$$

$$\bar{X}_w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i i \approx \int_0^{\infty} w_i i di \quad \bar{X}_w = \frac{1}{\bar{X}_n} \sum_{i=1}^{\infty} x_i i^2 \Rightarrow \bar{X}_w = \frac{1}{\bar{X}_n} \int_0^{\infty} x_i i^2 di$$

مثال ۲

شاخص پراکندگی پلیمری با توزیع مولی (عددی) زیر را، در صورتی که a عددی ثابت و درجه پلیمریزاسیون بین صفر و بی‌نهایت فرض شود به دست آورید:

$$x_i = \frac{\exp(-\frac{i}{a})}{a}$$

در صورتی که تابع توزیع جز وزنی نمونه‌ای پلیمری به صورت $i^m \exp(-b^n i)$ باشد. کدام رابطه در مورد b صحیح است؟

$$m!^{-n(m+1)} \quad (2)$$

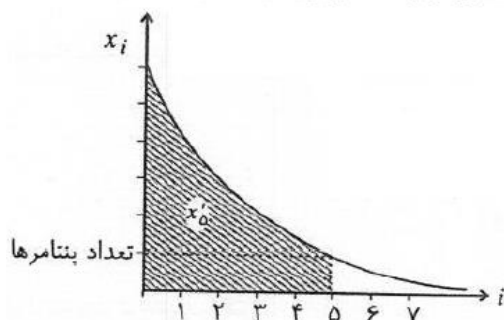
$$m^{-n(m+1)} \quad (1)$$

$$\frac{1}{(m+1)!^{n(m+1)}} \quad (4)$$

$$\frac{1}{m!^{n(m+1)}} \quad (3)$$

توابع کلی مولی

اگر x' و w' به ترتیب نماینده توزیع کلی مولی و وزنی زنجیره‌های یک پلیمر مفروض باشند، می‌توان نوشت:



به عنوان مثال در نمودار زیر اگر جزء مولی پنتامرها را بخواهیم x'_5 را مطابق شکل بدست می‌آوریم. x'_5 جزء مولی تمام زنجیره‌هایی به طول 5 و کمتر از آن است.

$$x_i = \frac{dx'_i}{di} \Rightarrow x'_i = \int_1^i x_i di$$

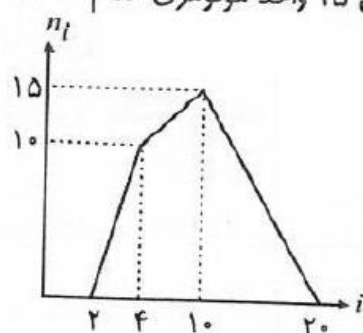
$$w_i = \frac{dw'_i}{di} \Rightarrow w'_i = \int_1^i w_i di$$

$$w'_i = \begin{cases} 0.1 \cdot i(i-1) & 1 \leq i \leq 11 \\ 0 & i < 1 \\ 1 & i > 11 \end{cases}$$

پلیمری با توزیع وزنی کلی زیر را در نظر بگیرید. \bar{X}_n و \bar{X}_w را محاسبه کنید.

مثال ۳

منحنی توزیع عددی نمونه‌ای پلیمری به صورت زیر است. تعداد زنجیره‌های حاوی ۱۵ واحد مونومری کدام است؟



تعداد زنجیره‌هایی که بین ۴ تا ۱۰ واحد مونومری دارند چقدر است؟

$$w_i = B e^{(-ai)} i$$

تابع توزیع وزنی جزئی پلیمری به شکل زیر است:

اگر درجه پلیمریزاسیون بین صفر و بی‌نهایت فرض شود مطلوب‌ست:

(الف) تابع توزیع وزنی کلی: (ب) ترم B به صورت تابعی از \bar{X}_n (ج) شاخص برآکنندگی:

$$\bar{X}_{n\text{mix}} = \sum_{j=1}^N x_j \bar{X}_{nj} = \frac{1}{\sum_{j=1}^N \frac{w_j}{\bar{X}_{nj}}}, \quad \bar{X}_{w\text{mix}} = \sum_{j=1}^N w_j \bar{X}_{wj} = \frac{1}{\bar{X}_{n\text{mix}}} \sum_{j=1}^N x_j \bar{X}_{nj} \bar{X}_{wj}$$

در یک مخلوط دو جزئی از دو هموپلیمر با وزن مولکولی واحد تکرار شونده‌ی برابر، توزیع درجه پلیمریزاسیون هر دو جزء این مخلوط از توزیع پواسون پیروی می‌کند. شاخص پراکندگی مخلوط هنگامی که به نسبت مولی ۴ به ۱ از جزء اول به جزء دوم در مخلوط وجود داشته باشد به کدام مقدار زیر نزدیک‌تر است؟ متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون برای جزء اول ۱۰۰ و برای جزء دوم ۲۰۰ می‌باشد.

۱) ۴ (۲) ۱٫۱ (۳) ۱٫۰۵ (۴) ۱

توابع توزیع خاص

• تابع توزیع شولتز - زیم (Shultz - Zim Distribution)

این تابع حالت خاصی از توابع توزیع نمایی عمومی است و معمولاً در واکنش‌های پلیمریزاسیون رادیکالی کاربرد دارد. در این تابع از یک پارامتر مخصوص k استفاده می‌شود که بسته به نوع واکنش اختتام، پارامتر مذکور ۱ یا ۲ است k درجه جفت شدن (ترکیب) و معرف میزانی از اختتام است که مقدار آن برای اختتام کامل از طریق ترکیب ۲ و برای اختتام از طریق تسهیم نامتناسب ۱ است.

این نوع تابع توزیع معمولاً برای پلیمریزاسیون‌های با واکنش اختتام تسهیم نامتناسب توزیعی با شاخص پراکندگی ۲ به دست می‌دهد. هم چنین متوسط‌های درجه پلیمریزاسیون طبق تساوی زیر با یکدیگر مرتبط اند:

$$\beta = \frac{k}{\bar{X}_n} = \frac{k+1}{\bar{X}_w} = \frac{k+2}{\bar{X}_z}$$

• تابع توزیع شولتز - فلوری (توزیع بیشترین احتمال)

رابطه شولتز - فلوری حالت خاص رابطه شولتز - زیم است که یک توزیع اتفاقی را ارائه می دهد و در پلیمریزاسیون رادیکال آزاد با اختتام از نوع تسهیم نامتناسب، واکنش های انتقال (غیر از انتقال به پلیمر) و هر دو با هم صادق است. (k به سمت ۱ و $\bar{1}$ به سمت بی نهایت است). هم چنین این تابع در پلیمریزاسیون های مرحله ای دو عاملی خطی نیز کاربرد دارند.

نکته: PDI تابع شولتز فلوری همواره برابر ۲ است.

• تابع توزیع پواسن (Poisson Distribution)

این تابع توزیع معمولاً برای پلیمرهای زنده (پلیمرهایی که به علت عدم وجود واکنش های اختتام توزیع یکنواخت دارند) و نیز پلیمرهایی به طور دقیق پلیمریزاسیون آنیونی تولید می شوند کاربرد دارند. در این گونه توابع فرض می شود که پلیمریزاسیون کلیه زنجیرها هم زمان آغاز می شود با سرعت تقریباً یکسان رشد می کنند تا اینکه مونومرها تمام شوند. در نتیجه پراکندگی وزن مولکولی

$$PDI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1 + \frac{\bar{X}_n - 1}{\bar{X}_n^2}$$

• تابع توزیع گوس (توزیع نرمال) (Gaussian Distribution)

این معادله توزیع یکی از توزیع های عمومی است که برای پلیمریزاسیون خاصی در نظر گرفته نمی شود و در نتیجه نقاط ضعفی نیز دارد. به عنوان مثال پلیمری که از این تابع پیروی می کند ممکن است از لحاظ تئوری طول زنجیره های منفی نیز پیدا کند که این یک نتیجه غیر واقعی است.

δ_w^* انحراف معیار مخصوص توزیع لگاریتم نرمال و \bar{M}_m ارزش میانگین وزن مولکولی و عبارتست از:

$$\bar{M}_n < \bar{M}_m < \bar{M}_w$$

$$w(M) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\delta_w^* B(\bar{M}_m^{A+1})} \exp\left[-\frac{(\ln M_i - \ln \bar{M}_m)^2}{2\delta_w^{*2}}\right]$$

تابع توزیع گوس معمولاً یک منحنی متقارن می دهد که انحراف معیار آن به طریق زیر محاسبه می شود:

$$\delta_n = (\bar{M}_w \bar{M}_n - \bar{M}_n^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$\delta_w = (\bar{M}_z \bar{M}_w - \bar{M}_w^2)^{\frac{1}{2}}$$

در این روابط δ_w و δ_n به ترتیب انحراف معیار منحنی های توزیع عددی و وزنی هستند. پراش این منحنی ها نیز به روش زیر به دست می آید.

$$\delta_n^2 = \bar{M}_w \bar{M}_n - \bar{M}_n^2 \Rightarrow \frac{\delta_n^2}{\bar{M}_n^2} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1 = PDI - 1$$

$$\delta_w^2 = \bar{M}_z \bar{M}_w - \bar{M}_w^2 \Rightarrow \frac{\delta_w^2}{\bar{M}_w^2} = \frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w} - 1$$

$$\bar{X}_w = \sqrt{\bar{X}_w \cdot \bar{X}_z}$$

بنابراین می توان شاخص پراکندگی را طبق رابطه زیر بدست آورد.

$$PDI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \exp(\delta_w^{*2})$$

در معادله توزیع لگاریتم نرمال، A پارامتر ثابت و B پارامتر متغیر است که به شرح زیر به یکدیگر مربوط می شوند.

$$B = \exp \left[\frac{\delta_w^{*2}}{2} (A + 1)^2 \right]$$

این پارامترها به دو روش تجربی محاسبه شده اند:

الف) روش لانسینگ - کریمر (Lansing - Kraemer)

$$A = 0, B = \exp \left(\frac{\delta_w^{*2}}{2} \right)$$

ب) روش وسلا (Wesslau)

$$A = -1, B = 1$$

در این حالت قله منحنی توزیع وزن مولکولی در نقطه $\frac{(\bar{M}_n)^2}{(\bar{M}_w)^2}$ است.

$$\bar{M}_n = \bar{M}_m \exp\left[\frac{(2A+1)\delta_w^{*2}}{2}\right] \quad \bar{M}_w = \bar{M}_m \exp\left[\frac{(2A+3)\delta_w^{*2}}{2}\right]$$

$$\bar{M}_z = \bar{M}_m \exp\left[\frac{(2A+5)\delta_w^{*2}}{2}\right] \quad PDI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \exp(\delta_w^{*2})$$

در معادله اول δ_w^* انحراف معیار مخصوص توزیع لگاریتم نرمال و \bar{M}_m ارزش میانگین وزن مولکولی و عبارتست از:

$$\bar{M}_n < \bar{M}_m < \bar{M}_w$$

میانگین یا در حالت کلی تر میانگین (از لحاظ آماری)، عددی است که یک جمعیت آماری و یا توزیع وزن مولکولی پلیمر را به دو قسمت مساوی تقسیم می‌کند. در حالت کلی برای تمام توابع توزیع وزن مولکولی ارزش میانگین (میانگین) قابل تعریف است. ارزش میانگین $\int_{-\infty}^{\bar{M}_m} x(M) dM = 0.5$

مثال ۴

برای یک نمونه پلیمری که از توزیع لگاریتم نرمال وسلا پیروی می‌کند، چنانچه قله منحنی توزیع کسر وزنی وزن مولکولی برابر

۱۰۰۰۰ و PDI هم برابر ۴ باشد، \bar{M}_z این نمونه چقدر است؟

$3/2 \times 10^4$ (۲)	2×10^4 (۱)
$3/2 \times 10^5$ (۴)	3×10^5 (۳)

در یک نمونه پلیمری که از تابع توزیع لگاریتم نرمال به روش وسلا پیروی می کند، توزیع وزن مولکولی دارای واریانس (پراش) برابر با $1/0.99$ می باشد. متوسط روش های اندازه گیری تجربی متوسط عددی این نمونه برابر با 7×10^4 بدست آمده است. میزان متوسط وزنی وزن مولکولی این نمونه چقدر است؟

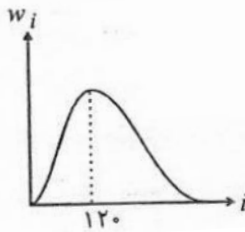
- (۱) 28×10^7 (۲) 21×10^4 (۳) 26×10^5 (۴) 37×10^5

مثال ۵

یک نمونه پلیمری که از تابع توزیع وسلا پیروی می کند با شاخص پراکندگی $2/5$ دارای ارزش میانگین درجه پلیمریزاسیون 400 است. درجه پلیمریزاسیون وزنی کدام است؟

- (۱) 470 (۲) 632 (۳) 1175 (۴) 1580

نمودار تابع جز وزنی پلیمری که از تابع توزیع وسلا پیروی می کند به صورت زیر است. اگر شاخص پراکندگی پلیمر برابر 2 باشد، متوسط وزنی درجه پلیمریزاسیون آن کدام است؟



- (۱) 170 (۲) 340
 (۳) 240 (۴) 120

ممان

$$\lambda_j = \sum n_i \cdot M_i^j$$

به عنوان مثال ممان های صفر تا سوم وزن مولکولی پلیمرها به شکل زیر بیان می شوند:

$$\lambda_* = \sum n_i \cdot M_i^* = \sum n_i$$

$$\lambda_1 = \sum n_i M_i$$

$$\lambda_2 = \sum n_i M_i^2$$

$$\lambda_3 = \sum n_i M_i^3$$

ممان های وزن مولکولی را می توان به متوسط های وزن مولکولی نیز ارتباط داد:

$$\underline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\lambda_1}{\lambda_0} \Rightarrow \lambda_1 = \lambda_0 \underline{M}_n$$

$$\underline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \Rightarrow \lambda_2 = \lambda_1 \underline{M}_w = \lambda_0 \underline{M}_n \underline{M}_w$$

$$\underline{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} = \frac{\lambda_3}{\lambda_2} \Rightarrow \lambda_3 = \lambda_2 \underline{M}_z = \lambda_0 \underline{M}_n \underline{M}_w \underline{M}_z$$

معادله کلی بین \underline{M}_n و \underline{M}_w به صورت زیر می باشد.

$$\underline{M}_w = \underline{M}_n + \frac{1}{\lambda \underline{M}_n} \sum n_i (M_i - \underline{M}_n)^2$$

ممان نرمال

اگر در محاسبات ممان ها به جای تعداد مول ها از اجزای مولی یا وزنی استفاده شود، همان به دست آمده را

ممان نرمال می نامند.

$$\omega_j^n = \sum x_i M_i^j$$

$$\omega_j^w = \sum w_i M_i^j$$

در این معادلات ω_{jn} و ω_{jw} به ترتیب ممان نرمال ژام مولی و وزنی هستند. ممان های نرمال را نیز می توان براساس متوسط های وزن مولکولی محاسبه کرد.

$$\omega_{*n} = \sum x_i M_i^* \Rightarrow \omega_{*n} = \sum x_i = 1$$

$$\omega_{*n} = \sum w_i M_i^* \Rightarrow \omega_{*n} = \sum w_i = 1$$

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i \Rightarrow \omega_{1n} = \underline{M}_n$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum x_i M_i^2}{\sum x_i M_i} = \frac{\omega_{2n}}{\omega_{1n}} \Rightarrow \omega_{2n} = \omega_{1n} \underline{M}_w = \underline{M}_n \underline{M}_w$$

$$\bar{M}_z = \frac{\sum x_i M_i^3}{\sum x_i M_i^2} = \frac{\omega_{3n}}{\omega_{2n}} \Rightarrow \omega_{3n} = \omega_{2n} \underline{M}_z = \underline{M}_n \underline{M}_w \underline{M}_z$$

ممان نرمال نسبت به وزن مولکولی

$$\omega'_{jn} = \sum x_i (M_i - \bar{M}_n)^j$$

$$\omega'_{jw} = \sum w_i (M_i - \bar{M}_w)^j$$

ممان نرمال نسبت به متوسط عددی وزن مولکولی

ممان نرمال نسبت به متوسط وزن مولکولی

ممان اول نرمال نسبت به متوسط عددی وزن مولکولی

ممان اول نرمال نسبت به متوسط وزنی وزن مولکولی

ممان دوم نرمال نسبت به متوسط عددی وزن مولکولی

ممان دوم نرمال نسبت به متوسط وزنی وزن مولکولی

ممان سوم نرمال نسبت به متوسط وزن مولکولی

$$\omega'_{jn} = \sum x_i (M_i - \bar{M}_n)^j$$

$$\omega'_{jw} = \sum w_i (M_i - \bar{M}_w)^j$$

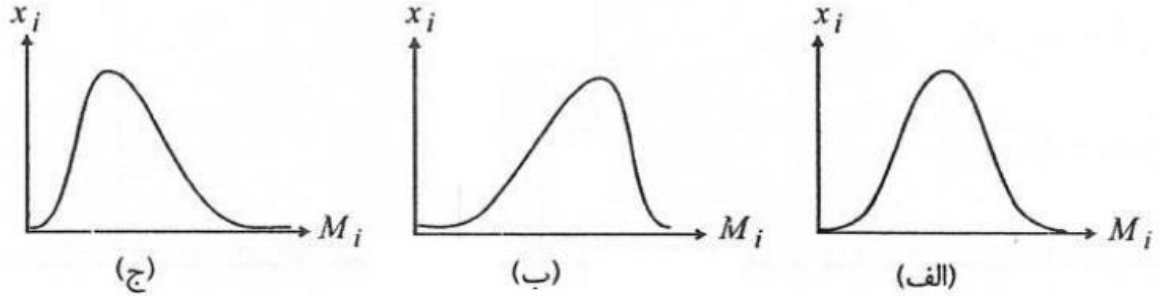
$$\omega'_{1n} = \sum x_i (M_i - \bar{M}_n) = 0$$

$$\omega'_{1w} = \sum w_i (M_i - \bar{M}_w) = 0$$

$$\omega'_{2n} = (\bar{M}_w \bar{M}_n - \bar{M}_n^2) = \delta_n^2$$

$$\omega'_{2w} = (\bar{M}_z \bar{M}_w - \bar{M}_w^2) = \delta_w^2$$

$$\omega'_{3n} = (\bar{M}_z \bar{M}_w \bar{M}_n - 3\bar{M}_n^2 \bar{M}_w + 2\bar{M}_n^3)$$



(منحنی قرینه) (منحنی دنباله‌دار در وزن‌های مولکولی پایین) (منحنی دنباله‌دار و وزن‌های مولکولی بالا)

مثال ۶

اگر نمونه‌ای پلیمری از تابع توزیع شولتز - فلوری پیروی کند، ارزش میانگین توزیع درجه پلیمریزاسیون آن چه مقداری دارد؟

(۱) \bar{X}_n (۲) $\bar{X}_n \ln 2$ (۳) $2\bar{X}_n$ (۴) $\frac{1}{2}\bar{X}_n$

اگر در یک نمونه پلیمری ممان اول نرمال 1×10^3 ممان دوم نرمال $1/5 \times 10^6$ و ممان سوم نرمال 2×10^1 باشد منحنی توزیع وزن مولکولی کدام یک از حالات زیر است؟

- (۱) متقارن بوده
(۲) دارای دنباله در وزن‌های مولکولی پایین است.
(۳) دارای دنباله در وزن‌های مولکولی بالاست.
(۴) هر یک از سه حالت فوق می‌تواند باشد.

مثال ۷

اگر در یک نمونه پلیمری با شاخص پراکندگی ۲، ممان اول نرمال برابر 1×10^4 باشد، ممان دوم نرمال برابر است با:

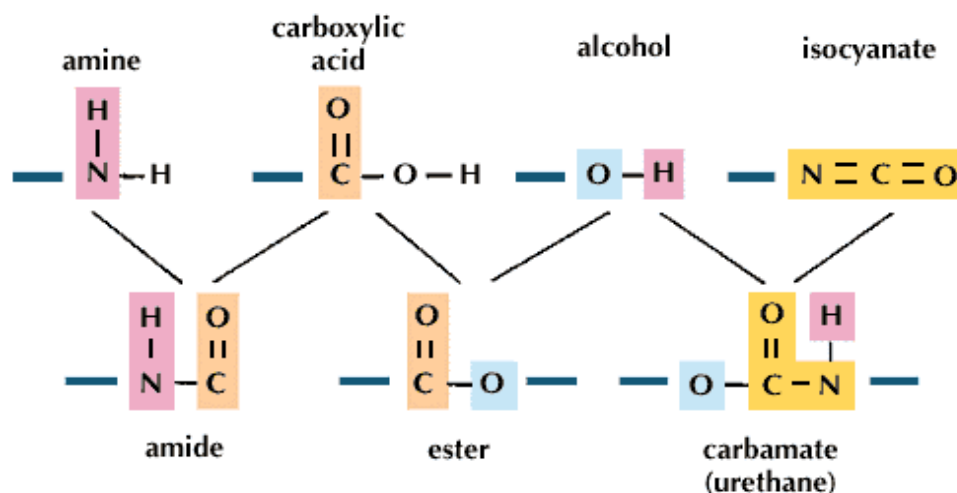
(۱) 1×10^4 (۲) 2×10^4 (۳) 1×10^8 (۴) 2×10^8

ممان دوم نرمال نسبت به متوسط وزنی، وزن مولکولی در پلیمری با تابع توزیع لگاریتم نرمال، نسبت به متوسط Z وزن مولکولی حداکثر مرتبه چند است؟

- (۱) نیم (۲) اول (۳) یک و نیم (۴) دوم

شماره	اسم فایل
۱	پلیمریزاسیون مرحله ای
۲	پلیمریزاسیون مرحله ای، ثابت سرعت
۳	فرمول با کاتالیزور استو
۴	فرمول بدون کاتالیزور استو
۵	مثال کاتالیزور استو (۱)
۶	مثال کاتالیزور استو (۲)
۷	کاتالیزور غیر استو
۸	وزن مولکولی تراکمی
۹	سیستم بسته
۱۰	مثال سیستم بسته
۱۱	فلوری
۱۲	واکنش ثانویه
۱۳	عاملیت بیشتر از ۲
۱۴	مثال عاملیت
۱۵	فرمول شاخه‌ای
۱۶	چند سوال مرحله‌ای

FUNCTIONAL GROUPS IN MONOMERS AND POLYMERS



پلیمریزاسیون مرحله‌ای، ثابت سرعت

Rate Constants for Esterification (25°C) in Homologous Compounds^a

Molecular Size (x)	$k \times 10^4$ for $\text{H}(\text{CH}_2)_x\text{CO}_2\text{H}$	$k \times 10^4$ for $(\text{CH}_2)_x(\text{CO}_2\text{H})_2$
1	22.1	
2	15.3	6.0
3	7.5	8.7
4	7.5	8.4
5	7.4	7.8
6		7.3
8	7.5	
9	7.4	
11	7.6	
13	7.5	
15	7.7	
17	7.7	

^aRate constants are in units of $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

فرمول با کاتالیزور استو

$$P = \frac{\text{مقدار مونومر مصرفی}}{\text{مقدار مونومر اولیه}} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0}$$

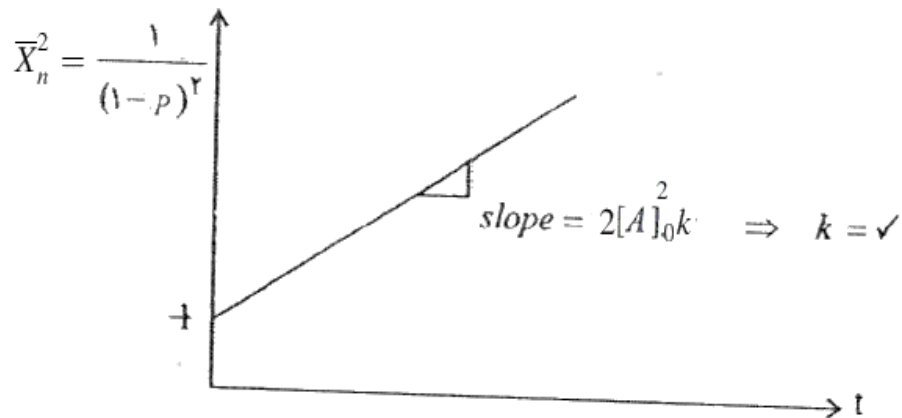
درجه تبدیل به شکل زیر تعریف می‌شود.

$$R_p = \frac{-d[A]}{dt} = k' [A]^r \quad \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^r} = \int_0^t k' dt \quad k' = k [\text{Catalyst}]$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k' t \quad \bar{X}_n = 1 + [A]_0 k' t$$

فرمول بدون کاتالیزور

$$\bar{X}_n^2 = 1 + 2[A]_0^2 kt$$



نمایش معادله تغییرات کسر تبدیل با زمان در حالت خود کاتالیستی.

مثال کاتالیزور استو (۱)

در یک پلیمریزاسیون مرحله‌ای در حضور کاتالیزور خارجی، اگر غلظت هر دو مونومر دو عاملی A و B، ۱۰ مول بر لیتر باشد و محصول جانبی طی واکنش $A + B \rightarrow AB + W$ تولید شود، غلظت محصول جانبی پس از ۱۵ ثانیه چند مول بر

لیتر خواهد بود؟ $(k' = 0,01 \frac{\text{lit}}{\text{mol}\cdot\text{sec}})$

- (۱) ۴ (۲) ۵ (۳) ۶ (۴) ۱۵

پلیمریزاسیون مرحله‌ای مونومر A-M-B در حضور کاتالیزور انجام می‌پذیرد؛ در شرایط مشابه با همین حالت و تنها با دو برابر کردن دما، متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون در زمان‌های مشابه با حالت اول، تقریباً چند برابر خواهد شد؟ $\langle \bar{X}_n \rangle$ E_a انرژی فعال‌سازی برای واکنش عوامل با یکدیگر، R، ثابت جهانی گازها و T_1 ، دما در حالت اول بر حسب کلوین است.

(۱) $\exp(\frac{E_a}{2RT_1})$ (۲) $\exp(-\frac{E_a}{2RT_1})$ (۳) $\exp(\frac{E_a}{RT_1})$ (۴) $\exp(-\frac{E_a}{RT_1})$

مثال کاتالیزور استو (۲)

در یک پلیمریزاسیون مرحله‌ای خطی در شرایط استوکیومتری و در غیاب کاتالیزور اسیدی، با غلظت اولیه 1 mol/lit از هر کدام از واکنش‌دهنده‌ها، متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون بعد از گذشت ۱۰ ساعت برابر ۱۰۰۰ می‌شود؛ در شرایط کاملاً مشابه با حالت قبل، با اضافه کردن مقداری کاتالیزور متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون در همان مدت زمان ۵ برابر می‌شود؛ غلظت کاتالیزور اضافه شده چقدر بوده است؟

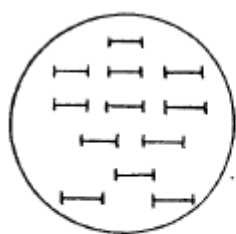
- (۱) ۱۰۰ (۲) ۵۰ (۳) ۰٫۱ (۴) ۰٫۰۵

در فرآیند تولید نایلون از واکنش یک دی‌اسید و یک دی‌آمین اگر واکنش در غیاب کاتالیزور خارجی با نسبت مولی اولیه برابر ۱۰ مول بر لیتر انجام شود. دو دقیقه طول می‌کشد تا درجه پلیمریزاسیون به ۱۰ برسد:
 الف) ثابت سرعت واکنش را محاسبه کنید.
 ب) ثابت سرعت را در غیاب کاتالیزور مقایسه کنید.

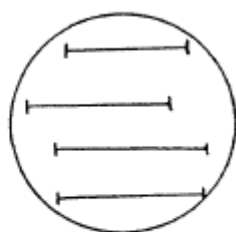
$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left[\frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]} \right] = kt \quad [A]_0 - [A] = [B]_0 - [B]$$

یادداشت ...

وزن مولکولی تراکمی



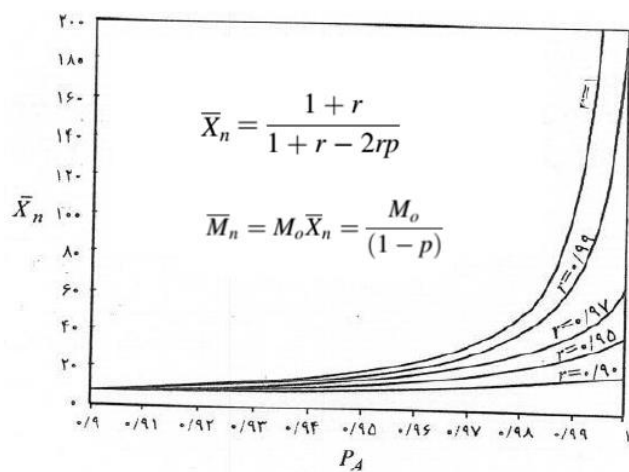
$$N_c = 12$$



$$N = 4$$

درجه پلیمریزاسیون :

$$\bar{X}_n = \frac{N_c}{N} \quad \bar{X}_n = \frac{12}{4} = 3$$



اثر r و P_A بر \bar{X}_n



$$K = \frac{[-AB][W]}{[A][B]} \quad \text{ثابت تعادل عبارتست از:}$$

$$K = \frac{(P_A [A])^r}{(1-P_A)(1-P_B)[A][B]}$$

$$K = \frac{rP_A^r}{(1-P_A)(1-rP_A)}$$

$$(r=1) \quad K = \frac{P^r}{(1-P)^r}$$

$$\bar{X}_n = K^{\frac{1}{r}} + 1$$

مثال سیستم بسته

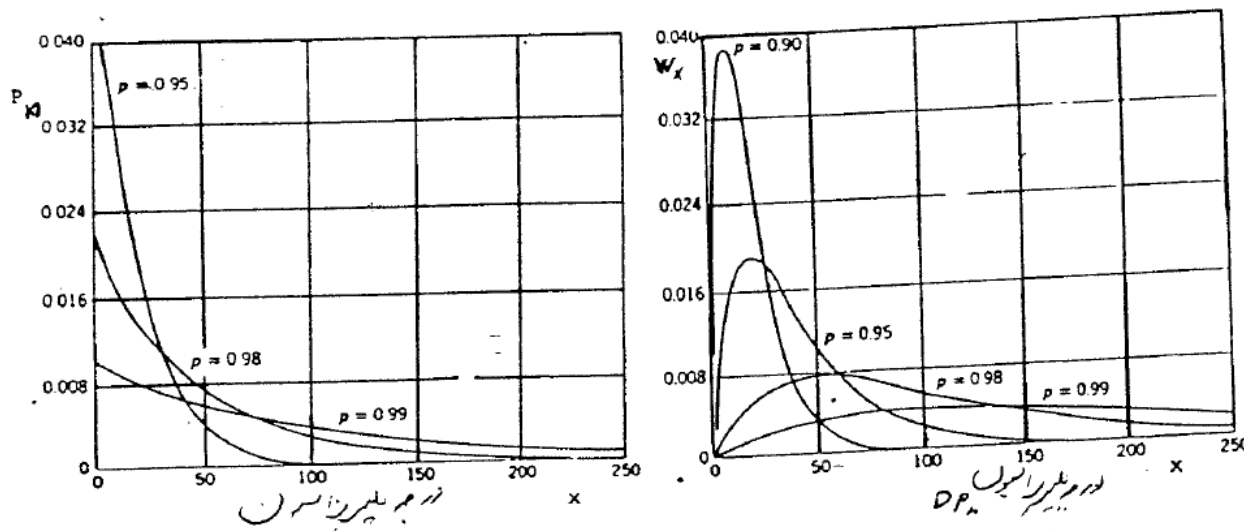
از واکنش پلیمریزاسیون اسیدادیپیک (دو عاملی) و هگزامتیلن دی‌آمین (دو عاملی) نایلون ۶ و ۶ تولید می‌شود. یکی از راه‌های کنترل وزن مولکولی در این نوع پلیمریزاسیون استفاده از مونومرهای تک عاملی مانند اسید بنزوئیک است. محاسبه کنید اگر نسبت‌های اولیه مونومرهای دو عاملی برابر باشد (هر دو یک مول باشند):

الف) برای دستیابی به متوسط عددی وزن مولکولی برابر با 10^5 در چه درصد تبدیلی باید واکنش را متوقف کرد؟

ب) افزایش چه میزان مونومر تک عاملی می‌تواند پلیمریزاسیون مذکور را در وزن مولکولی 10^5 متوقف کند؟

ج) در سیستم بسته چه کسری از مخلوط واکنش هنوز به شکل مونومر باقی می‌ماند؟ $M_n = 226 \text{ g/mol}$

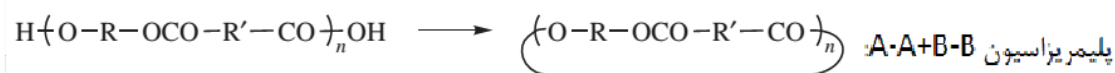
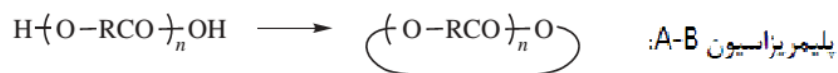
در پلیمریزاسیون دو مونومر مختلف دو عاملی می‌توان از ابتدا سیستم را به صورت باز انجام داد که در این حالت حداکثر پنج درصد از یکی از مونومرها از سیستم خارج می‌شود ولیکن می‌توان از ابتدا سیستم را به صورت بسته نیز انجام داد در این حالت ثابت تعادل برابر 1600 خواهد بود محاسبه کنید که حداکثر درجه پلیمریزاسیون بدست آمده در کدام یک بیشتر است.



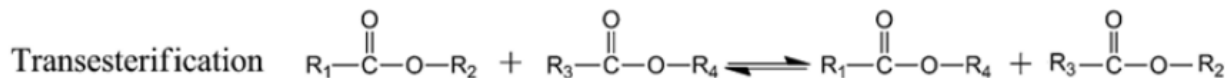
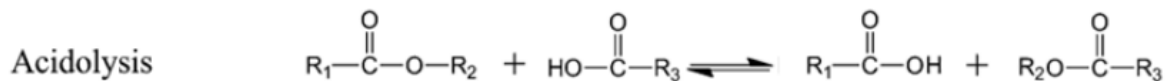
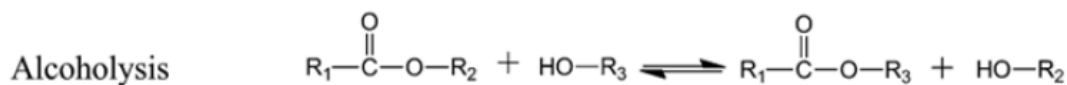
یادداشت ...

واکنش ثانویه

واکنش‌های پلیمریزاسیون تراکمی در مباحثی که مطرح شده خلاصه نشده و افزایش دما به جهت تخییر شدن کوچک مولکول و بالا بردن ثابت سرعت منجر به انجام واکنش‌های ثانویه که اثر نامطلوبی دارد، می‌گردد.

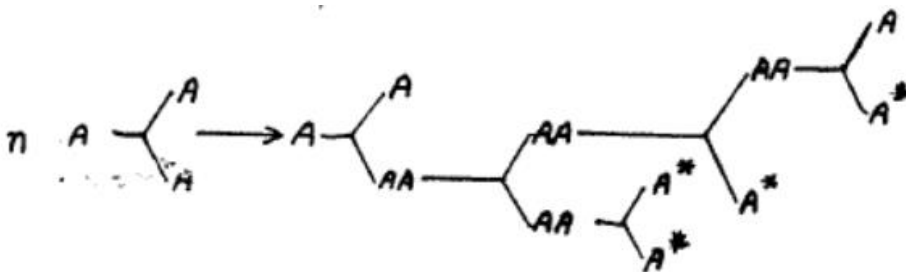


$$\frac{\text{Cyclization}}{\text{Linear polymerization}} = \frac{k_c[M]}{k_p[M]^2} = \frac{k_c}{k_p[M]}$$



عاملیت بیشتر از ۲

تعداد عوامل متوسط \bar{F} بیشتر از ۲ باشد واکنش پلی کنداناسیون ۳ بعدی می‌گردد. در این حالت رشد زنجیر محدود به یک جهت نمی‌شود و پلیمرهای بدست آمده بسیار پیچیده می‌باشد.
یک مولکول سه عاملی را که با خودش ترکیب میشود در نظر میگیریم.



Gel: زکلافهای پلیمری سه بعدی تشکیل شده مخلوط واکنش از دو قسمت تشکیل شده است:
۱- ژل که در حلال غیر محلول است. ۲- سل که محلول باقیمانده است.

مثال عاملیت

مسئله (ناپلون ۶،۶ از واکنش یک مول هگزامتیلن دی آمین و یک مول اسید آدی پیک محتوی ناخالصی بدست می آید. اگر یک مول اسید آدی پیک مورد مصرف دارای ۱% مولی ناخالصی اسید یک عاملی باشد، با استفاده از روش گروه های عاملی X_n پلیمر تولید شده را پیش بینی کنید؟

مسئله (در تهیه ناپلون ۶،۶ از یک مول هگزامتیلن دی آمین خالص و یک مول اسید آدی پیک خالص استفاده شده است. با استفاده از روش گروه های عاملی تعیین کنید چه مقدار منومر تک عاملی اسید استیک به واکنش اضافه کنیم تا متوسط عددی جرم مولکولی در ۵۰۰۰۰ حفظ گردد؟

$$\bar{X}_n = \frac{(frP + 1 - rP)}{(1 - rP)}$$

$$\bar{X}_w = \frac{(f - 1)^2 (rP)^2 + (3f - 2)rP + 1}{(frP + 1 - rP)(1 - rP)}$$

$$PDI = \frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1 + \frac{frP}{(frP + 1 - rP)^2}$$

$$(P = 1)$$

$$(r = 1)$$

$$PDI = 1 + \frac{1}{f}$$

یک کوپلیمر پیوندی که نسبت غلظت عوامل شاخه‌ای شونده به زنجیر اصلی آن ۸۵ درصد است تا میزان ۹۵ درصد تبدیل مونومرهای سه عاملی پیشرفت داشته است. شاخص پراکندگی این پلیمر کدام است؟

۲/۴۳۷ (۴)

۳/۵۸۵ (۳)

۱/۳۵۴ (۲)

۱/۹۲۶ (۱)

چند سوال مرحله‌ای

اگر برای تولید نایلون ۱۲ $(C_{12}H_{23}NO)_n$ ، ۸۰ مول از مونومرهای اولیه در یک راکتور ناپیوسته ریخته شوند، و پس از گذشت ۸ ساعت، فقط ۴ مول از مونومرها در سامانه باقی بمانند، در این سامانه \bar{M}_w کدام است؟

۱۹۷ (۴)

۱۲۶۳ (۳)

۳۹۴۰ (۲)

۷۶۸۳ (۱)

در یک پلیمریزاسیون مرحله‌ای شامل ۵ مول A-A ، ۴ مول B-B و ۲ مول B-M ، حداکثر متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون قابل دستیابی چقدر است؟

۱۰ (۴)

۱۱ (۳)

۲۰ (۲)

∞ (۱)

در واکنش پلیمریزاسیون مرحله‌ای مونومرهای A-M-A و B-M-B در شرایط استوکیومتری و در حضور کاتالیزور جزء وزنی متوسط زنجیرها از کدام رابطه قابل محاسبه است؟

$$\frac{(\bar{X}_n)^i \cdot i}{(\bar{X}_n - 1)^{i+1}} \quad (۴)$$

$$\frac{(\bar{X}_n)^{i-1} \cdot i}{(\bar{X}_n - 1)^{i+1}} \quad (۳)$$

$$\frac{(\bar{X}_n - 1)^{i-1} \cdot i}{(\bar{X}_n)^{i+1}} \quad (۲)$$

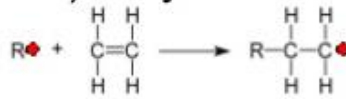
$$\frac{(\bar{X}_n - 1)^i \cdot i}{(\bar{X}_n)^{i+1}} \quad (۱)$$

فصل سوم

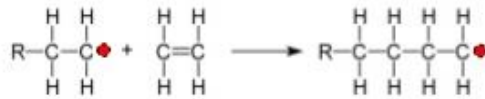
شماره	اسم فایل
۱	پلیمریزاسیون زنجیره ای
۲	انواع شروع شیمیایی
۳	شروع‌های دیگر
۴	اثر قفس
۵	واکنش انتقال
۶	بازدارنده و تاخیر دهنده
۷	واکنش پایان و اثر ژل
۸	اثر شیشه‌ای شدن
۹	نیمه عمر شروع کننده
۱۰	قوانین رشد و اختتام
۱۱	درجه تبدیل
۱۲	طول سنتیکی زنجیر
۱۳	واکنش‌های انتقال
۱۴	ثوابت بدون بعد هاملیک
۱۵	محاسبه وزن مولکولی روش آماری
۱۶	توزیع جمعی
۱۷	اثر حجم
۱۸	اثر دما
۱۹	سوال ۱
۲۰	سوال ۲
۲۱	سوال ۳
۲۲	سوال ۴

Free Radical (Addition) Polymerization

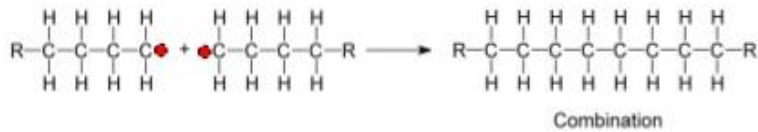
- Initiation



- Propagation

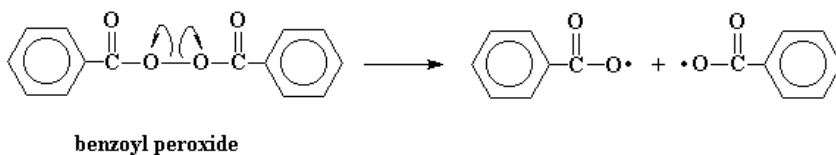
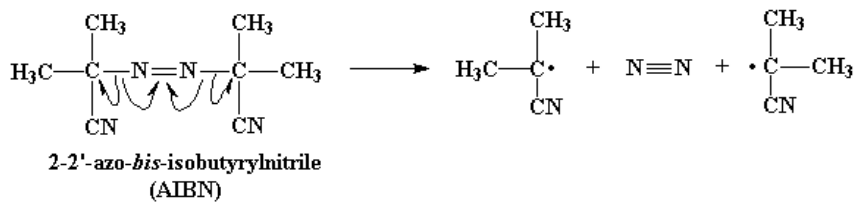


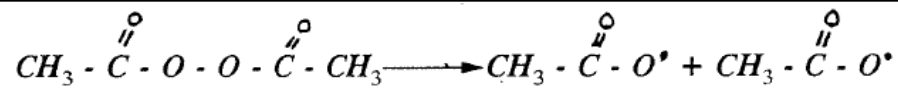
- Termination



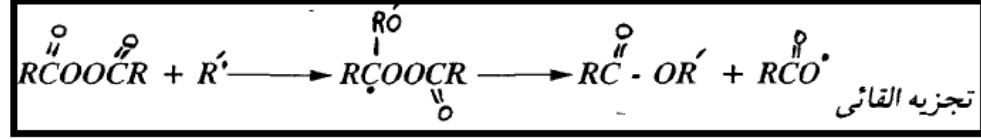
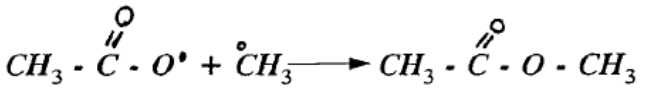
دو مونومر استایرن و دی‌ان‌های کائزوبک با همه مکانیسم‌ها قابل انجام هستند که علت این امر این است که هم قادرند الکترون دهند و هم الکترون کشنده باشند و هم پایدار کننده رادیکال هستند. مونومرهای وینیلی قادرند بر حسب میزان رزونانس و قطبیت اجزاء با مکانیسم‌های رادیکالی، آنیونی یا کاتیونی پلیمریزه شوند.

انواع شروع





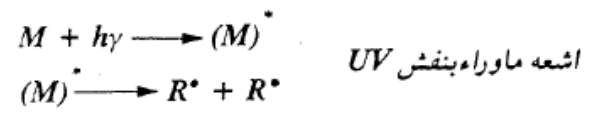
اثر قفس

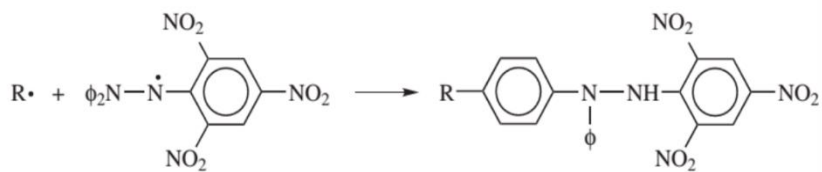
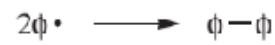
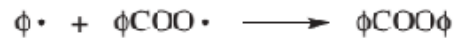
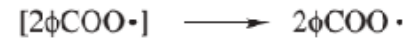
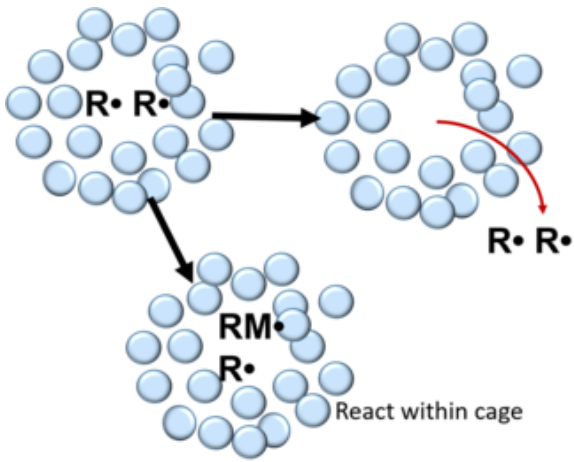


- ۱- ترکیبی از پراکسیدها و یک عامل کاهنده: به عنوان مثال، واکنش پراکسید هیدروژن با آهن فرو:
- $$H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow HO^- + HO^\bullet + Fe^{3+}$$
- ۲- ترکیبی از احیا کننده‌های غیر آلی و اکسید کننده‌های غیر آلی: $O_3S-O-O-SO_3^- + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + SO_4^-$
- ۳- سیستم شامل یک جفت ترکیب آلی و غیر آلی: شامل عواما، اکسید کننده‌ای به مانند Ce^{4+} ، V^{5+} ، Cr^{6+} و Mn^{3+} : به عنوان مثال: اکسیداسیون الکل، توسط Ce^{4+} :
- $$R-CH_2-OH + Ce^{4+} \xrightarrow{k_1} Ce^{3+} + H^+ + R-\dot{C}H-OH$$
- ۴- در برخی سیستم‌ها، مونومر خود به عنوان یک جز از سیستم ردکس عمل می‌کند - سیستم اکریل آمید و تیوسولفات.

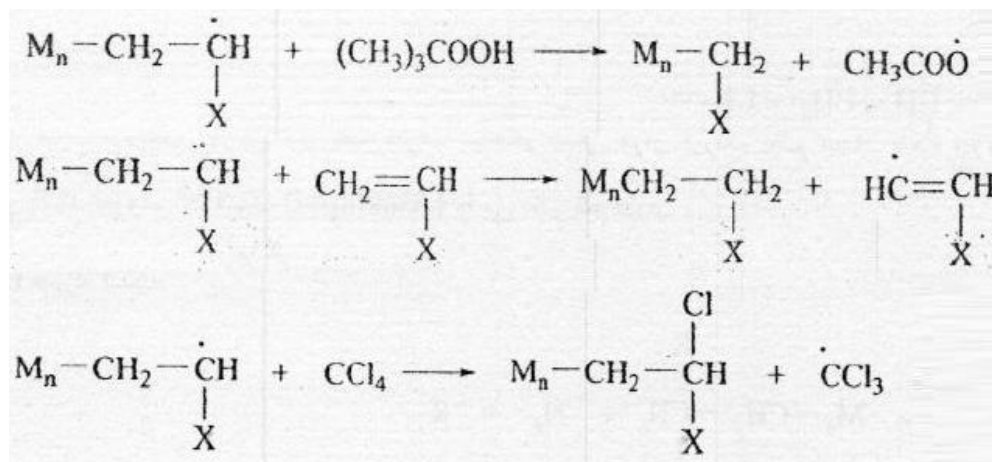
شروع‌های دیگر

- ۱- اشعه β (الکترونها)
- ۲- اشعه α (He^{2+}) رادیوشیمی
- ۳- اشعه الکترومگنتیک
- اشعه X }
اشعه γ }

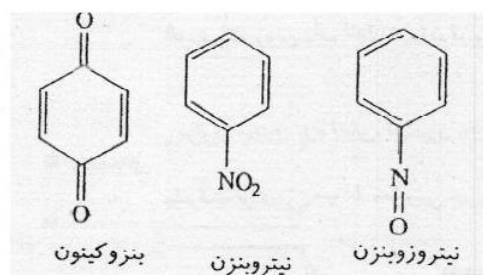
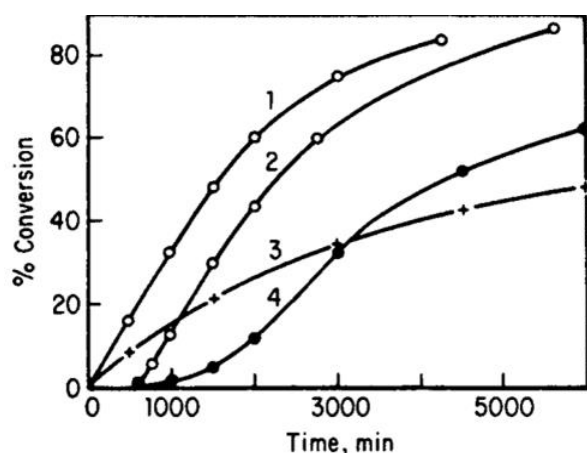




نکته:

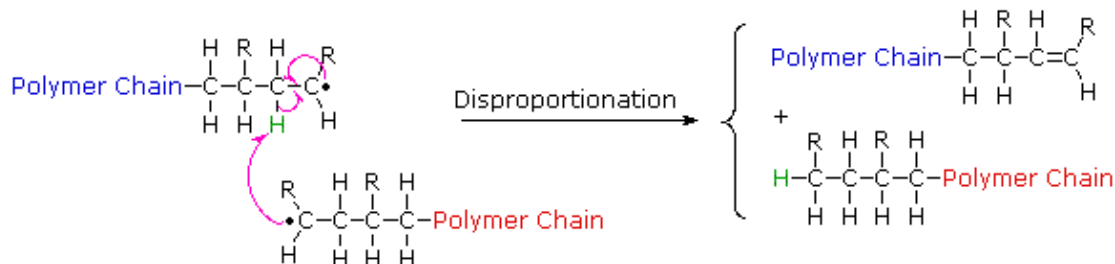
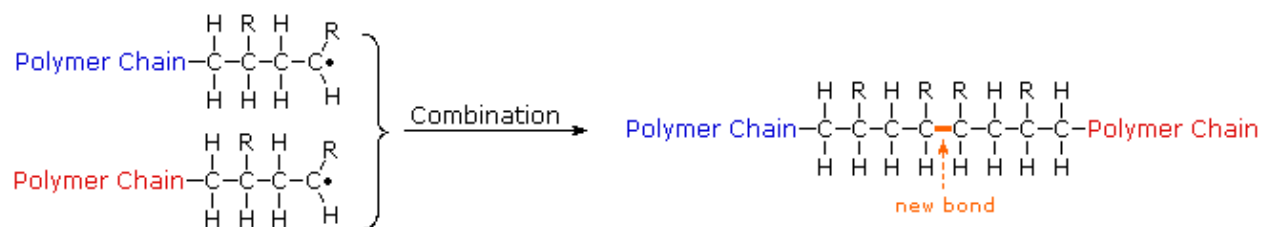


بازدارنده و تاخیر دهنده



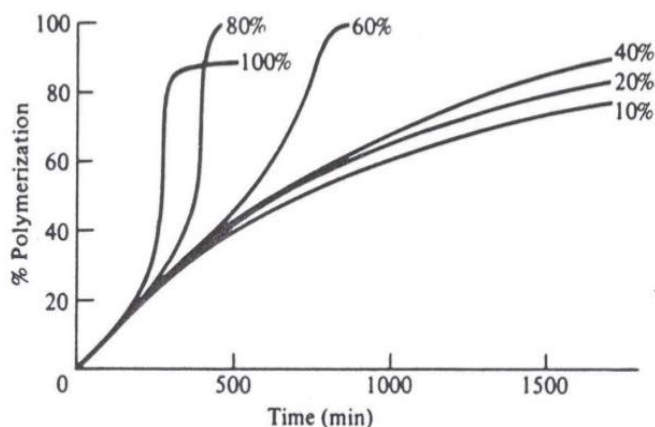
Inhibition and retardation in the thermal, polymerization of styrene at 100°C.

واکنش پایان و اثر ژل

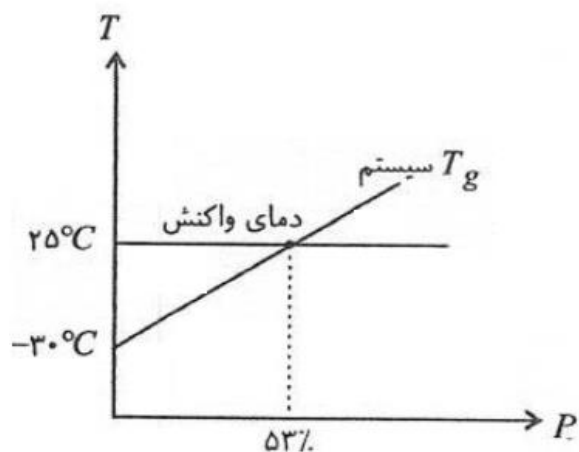


نکاتی در خصوص اثر ژل

- ۱- اثر ژل تأخیر چندانی بر سرعت شروع واکنشهای پلیمریزاسیون رادیکالی نداشته و تنها اندکی f را جابجا می‌نماید.
- ۲- در زمان وقوع اثر ژل فرضیه‌ی حالت پایدار (S.S) به دلیل عدم تعادل میان نرخ تولید و از بین رفتن رادیکالها برقرار نمی‌باشد.
- ۳- همزمان با وقوع اثر ژل گرمای زیادی تولید شده، عمل انتقال حرارت به سختی صورت گرفته و امکان انفجار سیستم وجود دارد.
- ۴- به استثنای واکنش در درجات تبدیل بالا، اثر ژل باعث افزایش درجه‌ی پلیمریزاسیون (\overline{DP}_n) می‌گردد:



Polymerization of methyl methacrylate at 50°C in the presence of benzoyl peroxide at various concentrations of monomer in benzene.¹



مثال:

در یک پلیمریزاسیون رادیکالی توده‌ای در دمای ۲۵°C اگر T_g مونومر -30°C و T_g پلیمر 100°C باشد، در چه درجه تبدیلی پدیده شیشه‌ای شدن رخ می‌دهد؟

نیمه عمر شروع کننده

Half-Lives of Initiators

Initiator	Half-Life at					
	50°C	70°C	85°C	100°C	130°C	175°C
Azobisisobutyronitrile	74 h	4.8 h	—	7.2 min	—	—
Benzoyl peroxide	—	7.3 h	1.4 h	20 min	—	—
Acetyl peroxide	158 h	8.1 h	1.1 h	—	—	—
<i>t</i> -Butyl peracetate	—	—	88 h	13 h	18 min	—
Cumyl peroxide	—	—	—	—	1.7 h	—
<i>t</i> -Butyl peroxide	—	—	—	218 h	6.4 h	—
<i>t</i> -Butyl hydroperoxide	—	—	—	338 h	—	4.81 h

$$\frac{-d[\text{I}]}{dt} = k_d[\text{I}] \quad [\text{I}] = [\text{I}]_0 e^{-k_d t} \quad t_{1/2} = \frac{0.693}{k_d} \quad R_i = 2fk_d[\text{I}]$$

$$R_p = k_p[M] \left(\frac{fk_d[I]}{k_t} \right)^{1/2}$$

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

درجه تبدیل

درجه تبدیل پلیمر (P) عبارت از کسری از مولهای مونومری است که در طی واکنش به مصرف رسیده است:

$$P = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$$

$$P = 1 - \frac{[M]}{[M]_0}$$

$$\frac{-d[M]}{[M]} = k_p \left(\frac{\sqrt{fk_d[I]}}{k_t} \right)^{1/2} dt \Rightarrow \int_{[M]_0}^{[M]} \frac{-d[M]}{[M]} = \int_0^t k_p \left(\frac{\sqrt{fk_d[I]}}{k_t} \right)^{1/2} dt$$

$$\ln \frac{[M]}{[M]_0} = -k_p \left(\frac{\sqrt{fk_d[I]}}{k_t} \right)^{1/2} t \Rightarrow \frac{[M]}{[M]_0} = \exp\left(-k_p \left(\frac{\sqrt{fk_d[I]}}{k_t} \right)^{1/2} t\right)$$

$$P = 1 - \exp\left(-k_p \left(\frac{\sqrt{fk_d[I]}}{k_t} \right)^{1/2} t\right) = 1 - \exp\left(-k_p \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} t\right) \quad \text{با جایگذاری در معادله درجه تبدیل}$$

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

طول سنتیکی زنجیر

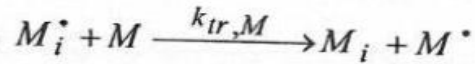
$$\nu = \frac{R_p}{R_i} = \frac{k_p[M]}{k_t[M^*]} = \frac{k_p[M]}{\left(\frac{\sqrt{fk_d k_t [I]}}{k_t}\right)^{1/2}} = \frac{(k_p[M])^2}{k_t R_p}$$

واکنش‌های انتقال

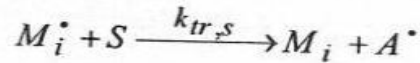


XA مونومر (M)، حلال (S)، شروع کننده (I) و یا عامل مخصوص انتقال زنجیره (T) باشد

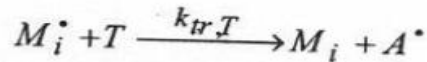
$$R_{tr,M} = \frac{-d[M]}{dt} = k_{tr,M}[M^{\bullet}][M]$$



$$R_{tr,S} = \frac{-d[S]}{dt} = k_{tr,S}[M^{\bullet}][S]$$



$$R_{tr,T} = \frac{-d[T]}{dt} = k_{tr,T}[M^{\bullet}][T]$$



$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_i + R_{tr}}$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{R_i + R_{tr}}{R_p}$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_t[M^{\bullet}]}{k_p[M]} + \frac{k_{tr,M}}{k_p} + \frac{k_{tr,I}}{k_p} \left(\frac{[I]}{[M]} \right) + \frac{k_{tr,S}}{k_p} \left(\frac{[S]}{[M]} \right)$$

$$C_M = \frac{k_{tr,M}}{k_p} \quad \text{ثابت انتقال به مونومر} \quad C_S = \frac{k_{tr,S}}{k_p} \quad \text{ثابت انتقال به حلال}$$

$$C_I = \frac{k_{tr,I}}{k_p} \quad \text{ثابت انتقال به شروع کننده}$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_t[M^{\bullet}]}{k_p[M]} + C_M + C_I \left(\frac{[I]}{[M]} \right) + C_S \left(\frac{[S]}{[M]} \right)$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{\frac{1}{r} k_{tc}[M^{\bullet}]}{k_p[M]} + \frac{k_{td}[M^{\bullet}]}{k_p[M]} + C_M + C_I \left(\frac{[I]}{[M]} \right) + C_S \left(\frac{[S]}{[M]} \right)$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_t R_p}{k_p^r [M]^r} + C_M + C_S \left(\frac{[S]}{[M]} \right) + C_I \left(\frac{k_t R_p^r}{r k_p^r f k_d [M]^r} \right)$$

$$\delta = \frac{R_{tr}}{R_p} = C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]}, \quad \tau = \frac{R_{td} + R_{tr}}{R_p} = \frac{k_{td}[M^*]}{k_p[M]} + \delta$$

$$\beta = \frac{R_{tc}}{R_p} = \frac{k_{tc}[M^*]}{k_p[M]}, \quad \nu = \frac{1}{\tau + \beta}, \quad \bar{X}_n = \frac{1}{\tau + \frac{\beta}{\nu}}$$

$$\bar{X}_w = \frac{\nu\tau + \nu\beta}{(\tau + \beta)^\nu}, \quad \bar{M}_n = \frac{M_0}{\tau + \frac{\beta}{\nu}}, \quad \bar{M}_w = \frac{M_0(\nu\tau + \nu\beta)}{(\tau + \beta)^\nu}$$

محاسبه وزن مولکولی روش آماری

$x_i = p^{(i-1)}(1-P)$	$\bar{X}_n = \sum x_i i = \frac{1}{1-P}$
$w_i = \frac{i}{\bar{X}_n} x_i = i(P^{i-1})(1-P)^\nu$	$\bar{X}_w = \sum w_i i = \frac{1+P}{1-P}$
$\bar{M}_n = \frac{M_0}{1-P} \quad \bar{M}_w = \frac{M_0(1+P)}{1-P}$	$PDI = \frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1+P$

اگر احتمال انجام واکنش انتشار یک رادیکال را برابر $P = \frac{k_p[M]}{k_p[M] + k_S[S] + k_{tr,M}[M] + k_t[M^*]}$

$$\frac{1}{P} = 1 + \frac{1}{\nu}$$

در غیاب واکنش‌های انتقال و اختتام به روش ترکیب،
احتمال واکنش یک واحد مونومری با طول زنجیره سینتیک

$$x_i = (i-1)(1-P)^\nu P^{(i-\nu)} \quad w_i = \frac{i}{\bar{X}_n} x_i = \frac{1}{\nu} i(i-1)(1-P)^\nu P^{(i-\nu)}$$

$$\bar{X}_n = \sum x_i i = \frac{\nu}{1-P} \quad \bar{X}_w = \frac{1}{\bar{X}_n} \sum x_i i^2 = \frac{\nu+P}{1-P} \quad PDI = \frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\nu+P}{\nu}$$

توزیع جمعی

برای بدست آوردن خواص جمعی یک پلیمر در حال واکنش، می‌بایستی از لحظه صفر (شروع واکنش) تا درجه تبدیل انجام شده از معادلات توزیع وزن مولکولی لحظه‌ای بر کلیه درجات تبدیل انتگرال گرفت و نرمال کرد. به عبارت دیگر اگر به معادلات توزیع جرم توجه شود، سه توزیع مجزا قابل تعریف است: (۱) توزیع لحظه‌ای (۲) توزیع زنجیره‌های پلیمری مرده (۳) توزیع جمعی اوزان مولکولی

$$\langle \bar{X}_n \rangle = \frac{P}{\text{تعداد کل زنجیره های تولید شده}} = \frac{[M]_0 P}{[Polymer]} \quad \text{متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون جمعی}$$

$$\langle \bar{X}_n \rangle = \frac{[M]_0 P}{\int_0^P \frac{[M]_0 dP}{\bar{X}_n}} \quad \text{متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون جمعی}$$

$$\langle \bar{X}_w \rangle = \frac{1}{P} \int_0^P \bar{X}_w dP \quad \text{متوسط وزنی درجه پلیمریزاسیون جمعی}$$

$$\langle \bar{X}_n \rangle = \frac{1}{\int_0^P (\tau + \frac{\beta}{\gamma}) dP} \quad \langle \bar{X}_w \rangle = \frac{1}{P} \int_0^P \left(\frac{\gamma\tau + \beta}{(\tau + \beta)^2} \right) dP$$

$$\langle w_i \rangle = \frac{\text{وزن مولکولی پلیمری با طول } i \text{ تا لحظه } t}{\text{وزن کل زنجیره های تولید شده تا لحظه } t} \quad \langle w_i \rangle = \frac{\int_0^t w_i dt}{P}$$

اثر حجم (مقدار اپسلون باید مثبت باشه)

در پلیمریزاسیون‌های رادیکالی یک پیوند دوگانه شکسته و یک پیوند کوالانسی جدید تشکیل می‌شود بنابراین با کاهش حجم مواجه هستیم. در این صورت ضریب تغییر حجم عبارتست از:

$$\varepsilon = \frac{v'_m - v'_p}{v'_m} \quad \varepsilon = \frac{d_p - d_m}{d_p} \quad \varepsilon \text{ معمولاً بین } 0.1 \text{ تا } 0.2 \text{ است.}$$

$$V = V_0 (1 - \varepsilon P) \quad P = \frac{[M]_0 V_0 - [M] V}{[M]_0 V_0} \Rightarrow [M] = [M]_0 \frac{(1-P)}{(1-\varepsilon P)}$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([I]V)}{dt} = -k_d [I] \Rightarrow [I] = \frac{[I]_0 e^{-k_d t}}{(1-\varepsilon P)} \quad \text{سرعت مصرف شروع کننده برابر است با:}$$

در یک واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی توده‌ای و در حضور شروع‌کننده حرارتی، محصول پلیمری نسبت به مونومر اولیه ۱۰ درصد چگال‌تر است. نیمه عمر غلظتی شروع‌کننده هنگامی که ۲۰٪ از مونومرها همچنان در مخلوط واکنش حضور دارند، کدام است؟

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln\left(\frac{110}{56}\right)}{k_d} \quad (۴) \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln\left(\frac{110}{59}\right)}{k_d} \quad (۳) \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln\left(\frac{110}{54}\right)}{k_d} \quad (۲) \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln\left(\frac{110}{51}\right)}{k_d} \quad (۱)$$

اثر دما

$$R_p = k_p \left(\frac{k_d}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} (\gamma f [I])^{\frac{1}{2}} [M] \quad \ln(R_p) = \ln\left(k_p \left(\frac{k_d}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}}\right) + \ln(\gamma f [I])^{\frac{1}{2}} [M]$$

$$\ln\left(k_p \left(\frac{k_d}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}}\right) = \ln\left(A_p \left(\frac{A_d}{A_t}\right)^{\frac{1}{2}}\right) - \frac{E_p + \frac{1}{2}E_d - \frac{1}{2}E_t}{RT} \quad E_R = E_p + \frac{1}{2}E_d - \frac{1}{2}E_t$$

$$\ln(R_p) = \ln\left(A_p \left(\frac{A_d}{A_t}\right)^{\frac{1}{2}}\right) - \frac{E_R}{RT} + \ln(\gamma f [I])^{\frac{1}{2}} [M] \Rightarrow \ln R_p = \ln C - \frac{E_R}{RT}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{R_{p,T_2}}{R_{p,T_1}}\right) = -\frac{E_R}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\bar{X}_n = \nu = \frac{k_p [M]}{(\gamma f k_d [I])^{\frac{1}{2}}} \quad \ln(\bar{X}_n) = \ln\left(\frac{A_p}{(A_d A_t)^{\frac{1}{2}}}\right) - \frac{E_p - \frac{1}{2}E_d - \frac{1}{2}E_t}{RT} + \ln\left(\frac{[M]}{(\gamma f [I])^{\frac{1}{2}}}\right)$$

$$E_{\bar{X}_n} = E_p - \frac{1}{2}E_d - \frac{1}{2}E_t \quad \ln(\bar{X}_n) = \ln c - \frac{E_{\bar{X}_n}}{RT} \quad \ln\left(\frac{\bar{X}_{n,T_2}}{\bar{X}_{n,T_1}}\right) = -\frac{E_{\bar{X}_n}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

مقادیر E_p و E_t برای بیشتر مونومرها به ترتیب در محدوده ۲۰-۴۰ و ۸-۲۰ کیلوژول/مول هست
 E_d برای بیشتر شروع‌کننده‌های رایج استفاده شده ۱۵۰-۱۲۰ کیلوژول/مول هست

سوال ۱

در پلیمریزاسیون توده‌ای رادیکالی، غلظت رادیکال‌های در حال رشد، با فرض برقراری تقریب حالت شبه پایدار، QSSA، در حضور ممانعت کننده، توسط کدام یک از روابط زیر به دست می‌آید؟ (k_z و $[Z]$ به ترتیب ثابت سرعت ممانعت و غلظت ممانعت کننده هستند.)

$$[M^*] = \frac{-k_z[Z] + \sqrt{k_z^2[Z]^2 + 4R_i k_t}}{2k_t} \quad (2)$$

$$[M^*] = \frac{-k_z[Z] - \sqrt{k_z^2[Z]^2 + 4R_i k_t}}{2k_t} \quad (1)$$

$$[M^*] = \frac{-k_z[Z] + \sqrt{k_z^2[Z]^2 + 4R_i k_t}}{4k_t} \quad (4)$$

$$[M^*] = \frac{-k_z[Z] - \sqrt{k_z^2[Z]^2 + 4R_i k_t}}{4k_t} \quad (3)$$

در واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی یک مونومر وینیلی، غلظت اولیه مونومر $8 \left(\frac{\text{mol}}{\text{lit}} \right)$ و متوسط عمر رادیکال‌ها ۲ ثانیه است. اگر ثابت سرعت رشد $500 \left(\frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{sec}} \right)$ باشد، با فرض برقراری تقریب حالت شبه پایدار و نیز فرضیه‌ی زنجیره‌ی بلند، طول زنجیره سینتیکی در لحظات اولیه‌ی واکنش چه مقدار است؟

۱۶۰۰۰ (۴)

۸۰۰۰ (۳)

۴۰۰۰ (۲)

۲۰۰۰ (۱)

سوال ۲

در پلیمریزاسیون رادیکالی یک مونومر وینیلی با غلظت ۵ مولار (با فرض ثابت ماندن غلظت) اگر شرایط پایا باشد، تغییر در دما رخ ندهد و هیچ گونه واکنش انتقالی نیز وجود نداشته باشد، متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون ۲۵۶ می‌شود. در کاربردی خاص نیاز است تا درجه پلیمریزاسیون ۱۲۸ شود. بدین منظور با فرض اینکه ثابت انتقال ۲ باشد ولیکن سایر شرایط ثابت باشد، چه میزان عامل انتقال لازم است؟

$1/56 \times 10^{-3}$ (۳)

۰/۰۱۹ (۱)

$9/76 \times 10^{-3}$ (۴)

۰/۰۳۹ (۲)

در یک پلیمریزاسیون رادیکال آزاد اگر احتمال رشد یک ماکرو رادیکال ۹۹٪ و نسبت ثابت سرعت اختتام به طریق ترکیب به ثابت سرعت اختتام به طریق تسهیم نامتناسب، ۲ باشد، متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون تقریباً کدام است؟

- (۱) ۶۶
(۲) ۹۹
(۳) ۱۴۹
(۴) ۱۶۵

سوال ۳

در واکنش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد، در صورتی که واکنش‌های انتقال در سیستم وجود نداشته باشند و اختتام از طریق تسهیم نامتناسب انجام شود، مقدار متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون جمعی از چه رابطه‌ای به دست می‌آید؟

$$\frac{1}{1-P} \quad (۱) \quad \frac{1}{1-\frac{P}{2}} \quad (۲) \quad -\frac{P}{\ln(1-P)} \quad (۳) \quad -\frac{\ln(1-P)}{P} \quad (۴)$$

در یک واکنش پلیمریزاسیون چنانچه متوسط عددی جمعی درجه پلیمریزاسیون در درجه تبدیل ۴٪ برابر ۵۰۰ و تعداد مولکول‌های اولیه ی مونومر برابر ۲ مول باشد، تعداد مولکول‌های پلیمری در این درجه تبدیل چند مول است؟

- (۱) ۱۰۰
(۲) ۶۲۵
(۳) 4×10^{-4}
(۴) $1,6 \times 10^{-3}$

سوال ۴

در پلیمریزاسیون رادیکال آزاد یک مونومر خاص در حضور شروع کننده‌ای خاص، غلظت مونومر و شروع کننده باید به چه صورت تغییر کند تا متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون ۲ برابر و سرعت واکنش ۳ برابر شود؟

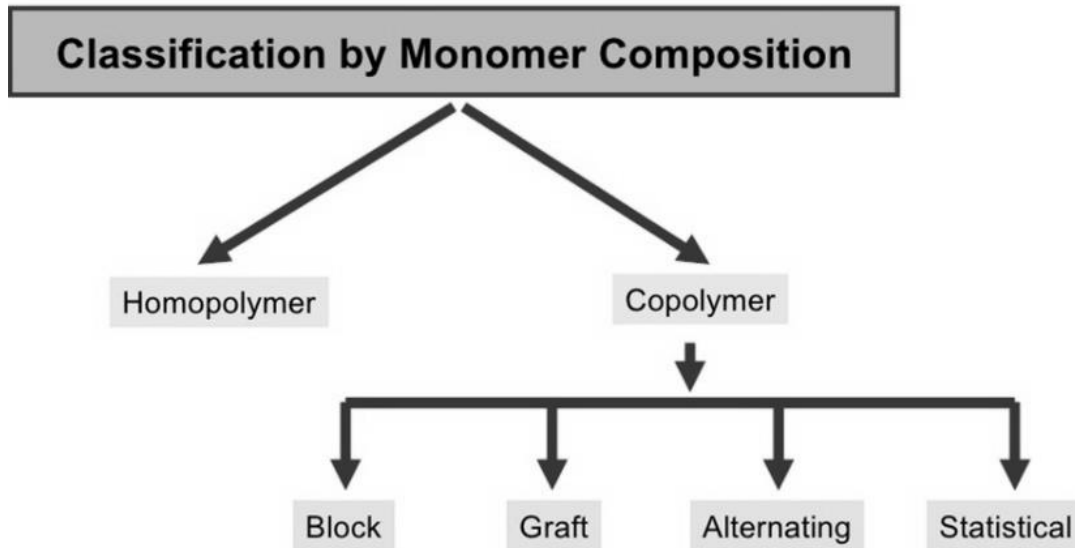
$$\begin{aligned} [I]_2 &= \frac{2}{3}[I]_1 \text{ و } [M]_2 = 6[M]_1 & (۱) \\ [I]_2 &= \frac{2}{3}[I]_1 \text{ و } [M]_2 = \sqrt{6}[M]_1 & (۲) \\ [I]_2 &= \sqrt{\frac{2}{3}}[I]_1 \text{ و } [M]_2 = \sqrt{6}[M]_1 & (۳) \\ [I]_2 &= \sqrt{\frac{2}{3}}[I]_1 \text{ و } [M]_2 = 6[M]_1 & (۴) \end{aligned}$$

در صورتی که در یک واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی ناپیوسته با شروع کننده‌ی حرارتی، رابطه‌ی غلظت رادیکال آزاد و شروع کننده به صورت $[I]_2^{\frac{1}{2}} = 1,2 \times 10^{-4} [I]_1^{\frac{1}{2}}$ بوده و نیز $k_t = 10^8 k_d$ باشد، چند درصد رادیکال‌ها ضمن واکنش تجزیه‌ی حرارتی به صورت غیرفعال باقی می‌مانند؟ (فرضیه‌ی تقریب حالت شبه پایدار برقرار است.)

- (۱) ۷۲
(۲) ۶۴
(۳) ۳۶
(۴) ۲۸

فصل چهارم

شماره	اسم فایل
۱	کوپلیمریزاسیون
۲	واکنش کوپلیمریزاسیون
۳	انواع کوپلیمریزاسیون
۴	نمودار کوپلیمریزاسیون
۵	نقطه آزوتروپ
۶	نمودارها
۷	تعیین نسبت فعالیت مونومرها
۸	طول و توزیع توالی
۹	مثال ۱
۱۰	مثال ۲
۱۱	مثال ۳



Homopolymer

Consist of only one type of constitutional repeating unit (A)

AAAAAAAAAAAAAAAA

copolymer

Consists of two or more constitutional repeating units (A.B)

➤ Radical copolymerization

Regular copolymer



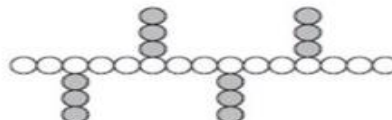
Random copolymer

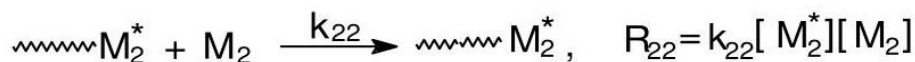
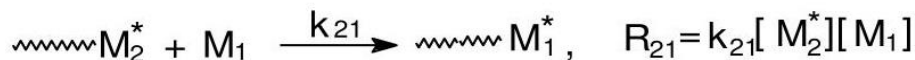


Block copolymer



Graft copolymer





$$-\frac{d[M_1]}{dt} = R_{11} + R_{21} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = R_{12} + R_{22} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]$$



$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{-d[M_1]/dt}{-d[M_2]/dt} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]}$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}, \quad r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \leftarrow \text{monomer reactivity ratio}$$

Another form of Mayo-Lewis Equation

$$f_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}, \quad F_1 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}, \quad F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

Ideal Copolymerization

where $r_1 \cdot r_2 = 1 \rightarrow r_2 = \frac{1}{r_1} \quad F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2} \quad \frac{k_{11}}{k_{12}} \cdot \frac{k_{22}}{k_{21}} = 1$

حالت اول ($r_1 = r_2 = 1$): رشد کاملاً اتفاقی $F_1 = f_1$. کوپلیمر اتفاقی
 حالت دوم ($r_1 = r_2 = \infty$): عدم تمایل به کوپلیمریزاسیون. مخلوطی از دو هموپلیمر ۱ و ۲
 حالت سوم ($r_1 = r_2 = 0$): عدم تمایل به هموپلیمریزاسیون ($F_1 = 0/5$) نسبت مونومرها در کوپلیمر مستقل از ترکیب خوراک
 ورودی است. ایجاد کوپلیمر یک در میان
 حالت چهارم ($r_1 = 0, r_2 = \infty$) تمایلی به هموپلیمریزاسیون ندارد، در صورت زیاد بودن M_2 یک کوپلیمر متناوب ایجاد می‌شود
 برای مقادیر زیاد M_1 شکل منحنی به مقدار M_1 وابسته است اگر $r_1 > 1$ آرتوتروپ نخواهد داشت و اگر $r_1 < 1$ باشد آرتوتروپ
 تشکیل و تمایل به تناوب زیاد می‌شود.
 حالت پنجم ($r_1 r_2 = 1$) رادیکال‌های R_1^* و R_2^* با مونومر M_1 و M_2 با احتمال برابر و یکسانی واکنش خواهند کرد.
 کوپلیمریزاسیون‌های ایده‌آل یا کامل تولید کوپلیمر اتفاقی می‌کند. منحنی ترکیب نسبت به قطر فرعی متقارن است.
 حالت ششم ($r_1 > 1, r_2 < 1$) یا ($r_1 < 1, r_2 > 1$) تولید کوپلیمر اتفاقی
 حالت هفتم ($r_1 < 1, r_2 < 1$) عبور منحنی از نقطه آرتوتروپ (ناپایدار)
 حالت هشتم ($r_1 > 1, r_2 > 1$) معمولاً تولید کوپلیمرهای قطعه‌ای. عبور منحنی ترکیب آرتوتروپ (پایدار)

نقطه آرتوتروپ

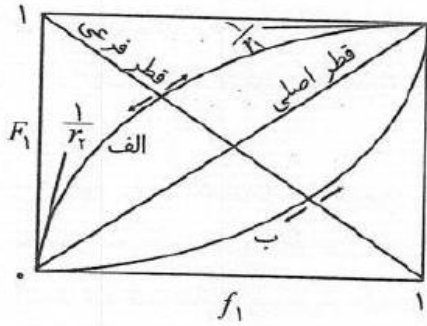
At these crossover points the copolymer and feed compositions are the same and copolymerization occurs without a change in the feed composition

Such copolymerizations are termed **Azeotropic copolymerizations**.

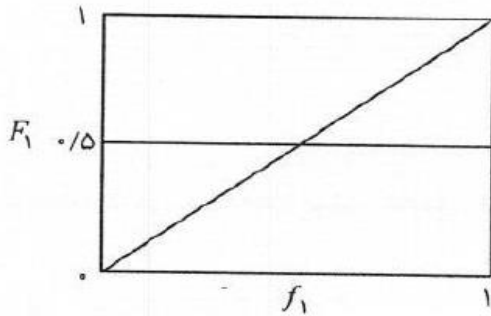
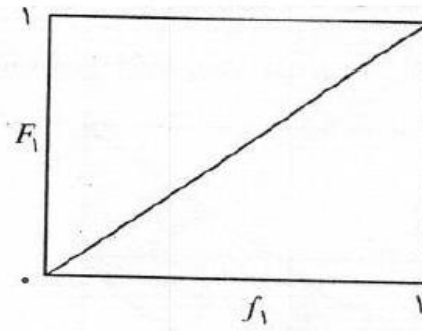
Condition of Azeotropic copolymerization

$$F_1 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} = f_1 \quad \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad \text{and} \quad \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{(r_2 - 1)}{(r_1 - 1)}$$

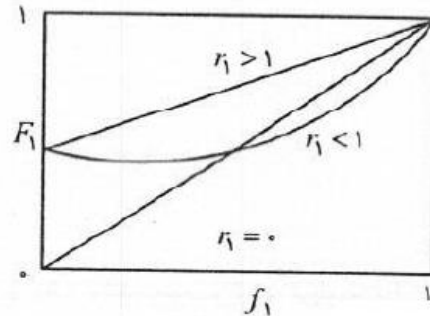
$$f_1 = \frac{r_2 - 1}{r_2 + r_1 - 2} = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}$$



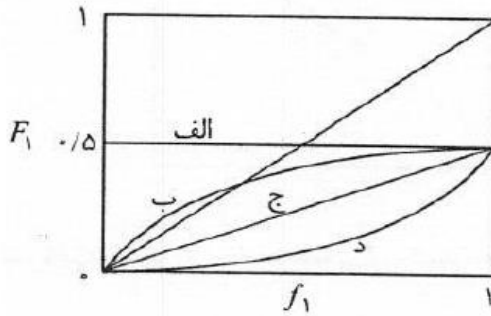
منحنی ترکیب لحظه‌ای کوپلیمر



کوپلیمر تناوبی در حالت $r_1 = r_2 = 0$

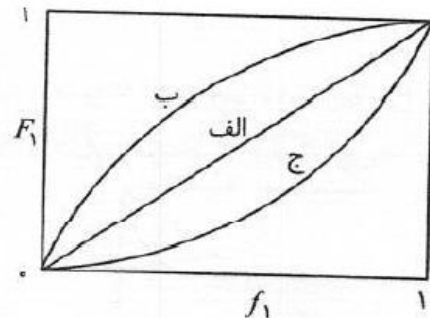


ترکیب لحظه‌ای کوپلیمرها در حالت $r_2 = 0$



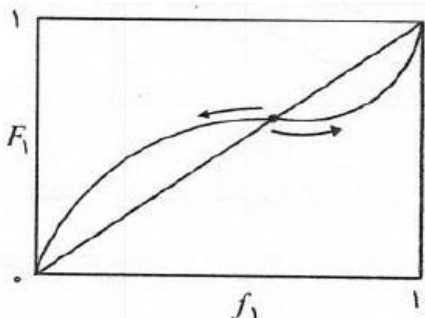
منحنی تغییرات $F_1 - f_1$ در حالت $r_1 = 0$

الف) $r_2 = 0$ ، ب) $r_2 = 0.2$ ، ج) $r_2 = 1$ و د) $r_2 = 0.5$



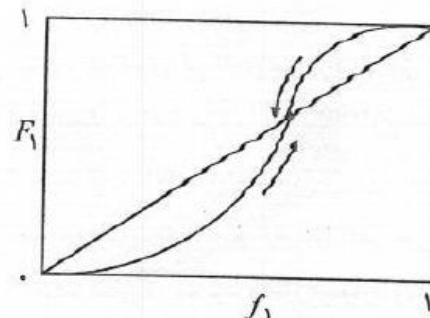
منحنی تغییرات $F_1 - f_1$ در حالتی که $r_1 r_2 = 1$

الف) $r_1 = r_2 = 1$ ، ب) $r_1 = 2$ و $r_2 = 0.5$ ، ج) $r_1 = 0.5$ و $r_2 = 2$



منحنی تغییرات $F_1 = f_1$ در حالتی که $r_1 < 1$ و $r_2 < 1$

(کوپلیمر تناوبی $r_1 = 0.5$ و $r_2 = 0.2$)



در کوپلیمر قطعه ای $r_1 = 3$ و $r_2 = 2$

تعیین نسبت فعالیت مونومرها به دو روش مبتنی بر مباحث شیمیایی و محاسبات تئوری مبتنی بر مباحث ریاضی تقسیم می‌شوند. در میان معادلات تجربی معادله آلفری - پرایس اعتبار بیشتری دارد. این معادلات اغلب در کوپلیمریزاسیون‌های چند جزئی کارایی ندارند. ولی در کوپلیمریزاسیون‌های دوجزئی دقت لازم را دارند.

روش آلفری پرایس

در این روش هر مونومر با میزان رزونانس یا پایداری (Q) و قطبیت (e) آن شناخته می‌شود. ضرایب Q_1 و Q_2 به ترتیب رزونانس مونومرهای M_1 و M_2 و e_1 و e_2 به ترتیب ضرابی هستند که بر روی قطبیت مونومرهای M_1 و M_2 تأثیر می‌گذارند. این معادلات عبارتند از:

$$\begin{aligned} k_{11} &= P_1 Q_1 \exp(-e_1^2) & r_1 &= \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \\ k_{22} &= P_2 Q_2 \exp(-e_2^2) & r_2 &= \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \\ k_{12} &= P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2) & r_1 r_2 &= \exp[-(e_2 - e_1)^2] \\ k_{21} &= P_2 Q_1 \exp(-e_2 e_1) \end{aligned}$$

P_1 و P_2 به ترتیب پایداری رزونانسی رادیکالهای R_1^* و R_2^* که فعالیت کلی رادیکالهای مذکور را مشخص می‌کند. نسبت فعالیت مونومرها بر اساس روابط زیر محاسبه می‌شوند.

روش مایلوئیس

این روش یکی از ساده ترین روش‌های موجود است. بر اساس معادله ترکیب کوپلیمر می‌توان نوشت:

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

یا به عبارت دیگر می‌توان نوشت:

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

در این روش از مقادیر تجربی F_1 و f_1 استفاده می‌شود. از هر آزمایشی یک خط مستقیم بدست خواهد آمد و بهترین محل تقاطع بین همه خطوط مقادیر r_1 و r_2 خواهد بود.

روش فایمن - راس

$$r_2 = \left(\frac{f_1}{1-f_1} \right) \left(\frac{1-2F_1}{F_1} \right) + \left(\frac{f_1^2}{(1-f_1)^2} \right) \left(\frac{1-F_1}{F_1} \right) r_1 - G + Hr_1$$

مقادیر G و H را می‌توان بر حسب مقادیر تجربی f_1 و F_1 محاسبه کرد. در این روش هر آزمایش یک نقطه G و H ارائه می‌دهد که با رسم H بر حسب G شیب خط راستی که از میان خطوط مذکور می‌گذرد r_1 و عرض از مبدا r_2 خواهد بود.

روش یرزیوف - راسکین

یکی از مشکلات روشهای خطی فوق عدم وجود رفتار یکسان و متقارن برای هر دو مونومر است. به عبارت دیگر نسبت فعالیت مونومرها نقش متفاوتی در این معادلات ندارد و تعویض M_1 و M_2 تغییراتی در مقادیر r_1 و r_2 ایجاد خواهد کرد. در این روش این مشکل تا حدودی رفع شده و دو پارامتر جدید x و k به شکل زیر تعریف شده‌اند.

$$\begin{aligned} k &= \frac{[M_1] d[M_1]}{[M_2] d[M_2]} & k r_2 + k x &= x r_1 + 1 \\ x &= \frac{[M_1]}{[M_2]} & \sqrt{kx} - \frac{1}{\sqrt{kx}} &= r_1 \sqrt{\frac{x}{k}} - r_2 \sqrt{\frac{k}{x}} \end{aligned}$$

روش کلن - تادوس

در این روش نیز برای رفع مشکل عدم وجود رفتار یکسان و متقارن برای هر دو مونومر در روشهای خطی موجود از چند پارامتر جدید استفاده شده است:

طول و توزیع توالی

برای مشخص شدن نحوه توزیع طول‌های توالی مونومرهای مختلف در ریز ساختار کوپلیمر با توجه به محاسبات آماری داریم:

$$P_{11} = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2} \quad P_{12} = 1 - P_{11} = \frac{f_2}{r_1 f_1 + f_2} \quad P_{22} = 1 - P_{21} = \frac{r_2 f_2}{r_2 f_2 + f_1} \quad P_{21} = \frac{f_1}{r_2 f_2 + f_1}$$

$$M_1 \quad N_1 = 1 + \frac{r_1 f_1}{1 - f_1} = \frac{1}{1 - P_{11}}$$

$$M_2 \quad N_2 = 1 + \frac{r_2 f_2}{1 - f_2} = \frac{1}{1 - P_{22}}$$

مثال ۱

کوپلیمریزاسیون دو مونومر با $r_1 = 0.6$ و $r_2 = 0.4$ در ترکیب درصد آزوتروپ و دمای 70°C درجه سانتی‌گراد انجام می‌گیرد. در کوپلیمر حاصل، متوسط لحظه‌ای توالی مونومر اول و دوم به ترتیب (از راست به چپ)، کدام است؟

$$1.9, 1.26 \quad (3)$$

$$3.2, 2.1 - 4 \quad (1)$$

$$1.26, 1.9 \quad (4)$$

$$2.1, 3.2 - 3 \quad (2)$$

در یک واکنش کوپلیمریزاسیون، اگر درصد مولی مونومر اول در خوراک ورودی با زمان به صورت $f_1 = 1 - t$, $t \leq 1$ تغییر کند، در زنجیره‌های تولید شده به صورت لحظه‌ای، چه مقدار از ساختار را مونومر دوم

تشکیل می‌دهد؟ ($r_1 = 2$, $r_2 = 0.5$)

$$\frac{2t}{2-t} \quad (3)$$

$$\frac{1-t}{2-t} \quad (1)$$

$$\frac{2(1-t)}{2-t} \quad (4)$$

$$\frac{t}{2-t} \quad (2)$$

مثال ۲

در یک واکنش کوپلیمریزاسیون ایده آل دو جزئی یکی مولار، در صورتی که ثابت سرعت انتشار ضربدری به همگون برای مونومر اول ۲ باشد، میزان کسر مولی لحظه‌ای مونومر دوم در ساختار کوپلیمر حاصل در ابتدای واکنش کدام است؟

$$\frac{3}{4} \text{ (۱)} \quad \frac{2}{3} \text{ (۲)} \quad \frac{1}{3} \text{ (۳)} \quad \frac{1}{4} \text{ (۴)}$$

در یک سیستم کوپلیمریزاسیون رادیکالی دو جزئی، هر دو کومونومر به مقدار برابر در کوپلیمر حضور دارند. چنانچه نسبت فعالیت مونومر اول به دوم برابر با ۹ باشد، نسبت مونومر اول به دوم در خوراک ورودی چه مقدار بوده است؟

$$\frac{1}{9} \text{ (۱)} \quad \frac{1}{3} \text{ (۲)} \quad 3 \text{ (۳)} \quad 9 \text{ (۴)}$$

مثال ۳

چنانچه نسبت خوراک ورودی مونومر اول به دوم در یک کوپلیمریزاسیون رادیکالی دو جزئی ۲ به ۱ باشد، حداکثر احتمال یافتن زنجیره‌هایی با داشتن طول ۴ واحد از مونومر اول در زنجیرشان به دست می‌آید. نسبت فعالیت مونومر اول چقدر است؟

$$\frac{2}{3} \text{ (۱)} \quad 0,75 \text{ (۲)} \quad 1,5 \text{ (۳)} \quad 6 \text{ (۴)}$$

در یک کوپلیمریزاسیون دوتایی از مونومرهای A و B ترکیب درصد بحرانی خوراک برای دستیابی به حداکثر تناوب برابر کدامیک از موارد زیر است؟

$$f_A^{\text{critical}} = 1 + \frac{1}{\sqrt{\frac{r_A}{r_B}}} \text{ (۲)} \quad f_A^{\text{critical}} = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{r_A}{r_B}}} \text{ (۳)} \quad f_A^{\text{critical}} = 1 + \frac{1}{\sqrt{\frac{r_B}{r_A}}} \text{ (۲)} \quad f_A^{\text{critical}} = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{r_B}{r_A}}} \text{ (۱)}$$