

# اثر حجم آزاد سیستم و طول زنجیر بر ثابت سرعت واکنش پایانی در پلیمر شدن رادیکالی

## Effect of Free Volume and Polymer Chain Length on Termination Reaction Rate Constant in Free Radical Polymerization System

فرامرز افشار طارمی، سارا شقاقی  
دانشگاه صنعتی امیرکبیر، مرکز تحقیقات پلیمر

### چکیده

در پلیمر شدن رادیکالی، سرعت واکنش و وزن مولکولی در حین واکنش تغییرات زیادی می‌کند که به دلیل اثر پدیده نفوذ بر ثابت سرعت واکنش پایانی است. در این مقاله ضمن بررسی چگونگی وابستگی ثابت سرعت واکنش پایانی به حجم آزاد سیستم و طول زنجیر، مدل‌های سینتیکی مناسب براساس این دو پارامتر برای پیش‌بینی رفتار پلیمر شدن رادیکالی ارائه می‌شود. آن‌گاه یک برنامه کامپیوتری که براساس این مدل‌ها نوشته شده و قادر به برآورد درجه تبدیل و متوسط وزن مولکولی جرمی و عددی در هر لحظه از واکنش است مطرح و نتایج به دست آمده از آن با داده‌های تجربی مقایسه می‌شود.

واژه‌های کلیدی: حجم آزاد بحرانی، طول زنجیر بحرانی، ثابت سرعت، درجه تبدیل، وزن مولکولی

**Key Words:** critical free volume, critical chain length, rate constant, conversion of polymerization, molecular weight

سرعت واکنش انتشار و پایانی است. در این مرحله چون  $K_p$  و  $K_t$  فقط تابعی از دمای واکنش می‌باشند، متوسط وزن مولکولی جرمی و عددی تغییر زیادی نمی‌کنند و تقریباً ثابت باقی می‌مانند. با پیشرفت واکنش به تدریج گرانشی محلول افزایش پیدا می‌کند و تحرک زنجیرها برای انجام مراحل مختلف پلیمر شدن کاهش می‌یابد. عوامل مؤثر در تحرک زنجیرها (یا به عبارت دیگر در مقادیر  $K_p$  و  $K_t$ ) به قرار زیرند:

۱- کاهش حجم آزاد موجود در سیستم

۲- گره خوردن زنجیرها به دلیل افزایش طول زنجیر سینتیکی

نخستین واکنشی که به دلیل پایین بودن انرژی فعالسازی، تحت تأثیر عوامل یاد شده قرار می‌گیرد واکنش پایانی است. بدین ترتیب که

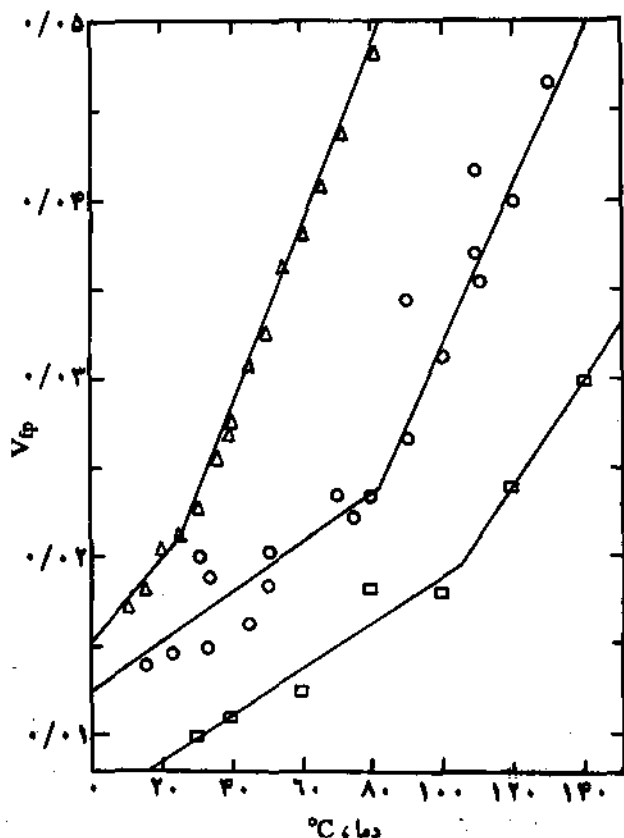
### مقدمه

در واکنش‌های پلیمر شدن رادیکالی که پلیمر در مونومر انحلال پذیر است، می‌توان در درجه تبدیل پایین، سرعت پلیمر شدن  $R_p$  و طول زنجیر سینتیکی  $\nu$  را از رابطه‌های زیر به دست آورد [1]:

$$R_p = K_p [M] (R_i/K_t)^{1/2} \quad (1)$$

$$\nu = K_p [M]/(R_i K_t)^{1/2} \quad (2)$$

که  $R_i$  غلظت رادیکال آزاد،  $[M]$  غلظت مونومر و  $K_p$  و  $K_t$  به ترتیب ثابت



شکل ۱ - کسر حجم آزاد موجود در پلیمر،  $V_{fp}$ ، در برابر دما برای محلولهای غلیظ: (▲) پلی وینیل استات، (○) پلی استرن، (□) پلی متیل متاکریلات [۴]

که در آنها  $V_{fs}$ ، حجم آزاد پلیمر در دمای مرجع  $T_s$  (دمایی کمی پایینتر از  $T_{gp}$ ) و  $\alpha_p$  ثابت عددی و  $\lambda$  ثابتی است که با نسبت ضریب انبساط گرمایی در پایین و بالای  $T_{gp}$  ارتباط دارد.

پارامترهای لازم برای محاسبه حجم آزاد موجود در مونومر،  $V_{fm}$ ، را می‌توان از اندازه‌گیری گرانیوی محلولهای پلیمر - مونومر (غلظت پلیمر در آنها بین ۲۰ تا ۵۰ درصد است) به دست آورد. آزمایشها در ویسکومتر بروکفیلد (Brookfield Viscometer) انجام می‌گیرد و برای جلوگیری از واکنش پلیمر شدن، به مونومر یک بازدارنده (inhibitor) اضافه می‌شود. گرانیوی محلول،  $\eta$ ، را می‌توان به  $V_{fp}$ ،  $V_{fm}$ ،  $\phi_m$  کسر حجمی مونومر و  $E$  انرژی لازم به وسیله معادله زیر ارتباط داد:

$$\ln \frac{\eta}{1 - \phi_m} = E + \frac{1}{(B\phi_m + V_{fm})} \quad (6)$$

$$\beta = V_{fm} - V_{fp} \quad (7)$$

کاهش  $\eta$  شروع می‌شود و در نتیجه سرعت پلیمر شدن و متوسط وزن مولکولی جرمی به سرعت افزایش می‌یابند. این مرحله را مرحله بروز پدیده ژل می‌نامند. در این مرحله به شرطی روابط سینتیکی ۱ و ۲ قادر به پیش بینی درجه تبدیل و طول زنجیر هستند که بتوان ثابت سرعت واکنش پایان  $\eta$  را به طریقی به عوامل مؤثر در تحرک زنجیرها ارتباط داد. در این مقاله روشهای ارتباط دادن  $\eta$  به این عوامل بررسی می‌شوند.

### اساس نظری

همان طور که در مقدمه اشاره شد، در پلیمر شدن رادیکالی با پیشرفت واکنش، ثابت سرعت واکنش پایان کاهش می‌یابد. این کاهش به دلیل کم شدن حجم آزاد سیستم و گره خوردن زنجیرها با افزایش طول آنهاست. در این قسمت بحث مختصری درباره مفهوم حجم آزاد، راه محاسبه آن و چگونگی وابستگی آن به پارامترهایی نظیر دما و گرانیوی ارائه می‌شود. همچنین اثر طول زنجیر بر گرانیوی محلول مورد بررسی قرار می‌گیرد.

### نظریه حجم آزاد

برای حرکت یک زنجیر پلیمری از مکان موجود به مکان بعدی وجود فضای معینی که آن را حجم آزاد بحرانی (critical free volume) می‌نامند ضروری است [۲]. حجم آزاد سیستم مجموع حجم آزاد موجود در مونومر و حجم آزاد موجود در پلیمر است.

حجم آزاد موجود در پلیمر،  $V_{fp}$ ، را می‌توان به وسیله اندازه‌گیری گرانیوی محلول پلیمری،  $\eta$ ، و استفاده از رابطه زیر محاسبه کرد [۳]:

$$\ln \eta = \ln A + B (V - V_{fp})/V_{fp} \quad (3)$$

که در آن  $A$  و  $B$  ثابتهای عددی در حدود یک و  $V$  کل حجم آزاد سیستم است. بدیهی است که مقدار  $V_{fp}$  بستگی به دمای واکنش،  $T$ ، دارد که در شکل ۱ نشان داده شده است.

همان طور که از شکل پیداست در دمای معینی که آن را دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر،  $T_{gp}$ ، می‌نامند، وابستگی به نوع پلیمر دارد، ضریب زاویه نمودار  $V_{fp}$  در برابر دما تغییر می‌کند. دلیل این تغییر افزایش ضریب انبساط گرمایی (thermal expansion coefficient) پلیمر در دماهای بالاتر از  $T_{gp}$  است. معادلات منحنیهای شکل ۱ را می‌توان به صورت زیر بیان کرد [۵]:

$$V_{fp} = V_{fs} + \alpha_p (T - T_s) \quad T > T_s \quad (4)$$

$$V_{fp} = V_{fs} + \lambda \alpha_p (T - T_s) \quad T < T_s \quad (5)$$

وابستگی  $V_{fm}$  به دما به شکل زیر است:

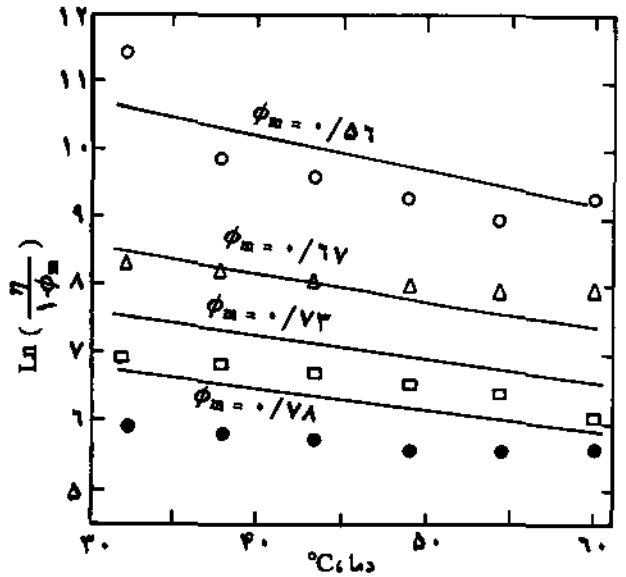
$$V_{fm} = \alpha_0 + \alpha_m T \quad (8)$$

که در آن  $\alpha_m$  و  $\alpha_0$  ثابتهای عددی می باشند که به وسیله برگشت غیرخطی (nonlinear regression) از نتایج تجربی گرانی و با استفاده از معادله ۶ محاسبه می شوند. نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است [۶].

**نظریه اثر طول زنجیر بر گرانی محلول**

بیرچه چگونگی تأثیر طول زنجیر بر گرانی را به صورت نموداری (شکل ۳) نشان داده است [۳]. بنابر نظر بیرچه، مولکولهای پلیمری در حین حرکت ممکن است در میان سایر زنجیرها به تله بیفتند. بدین ترتیب انرژی تلف شده ترکیبی از اصطکاک بین زنجیرهای گره نخورده با زنجیرهای گره خورده و زنجیرهای مجاور است. پس، فرض اینکه طول زنجیر اثر بسیار مهمی در مقدار مقاومت در برابر حرکت دارد و از آنجا تأثیر مهمی بر گرانی محلول،  $\eta$ ، می گذارد نابجا نخواهد بود. در شکل ۳ که لگاریتم  $\eta$  در برابر طول زنجیر،  $Z$ ، رسم شده است، دو خط راست در نقطه‌ای که آن را طول زنجیر بحرانی (critical chain length) می نامند به هم برخورد می کنند. در بالای نقطه مربوط به طول زنجیر بحرانی،  $Z_c$ ، رابطه زیر برای بیان چگونگی حرکت ارائه شده است.

$$\log \eta = \frac{3}{4} \log Z + \log K_p \quad (9)$$



شکل ۲- گرانی محلول مونومر - پلیمر در برابر دما برای متیل متاکریلات و پلی متیل متاکریلات

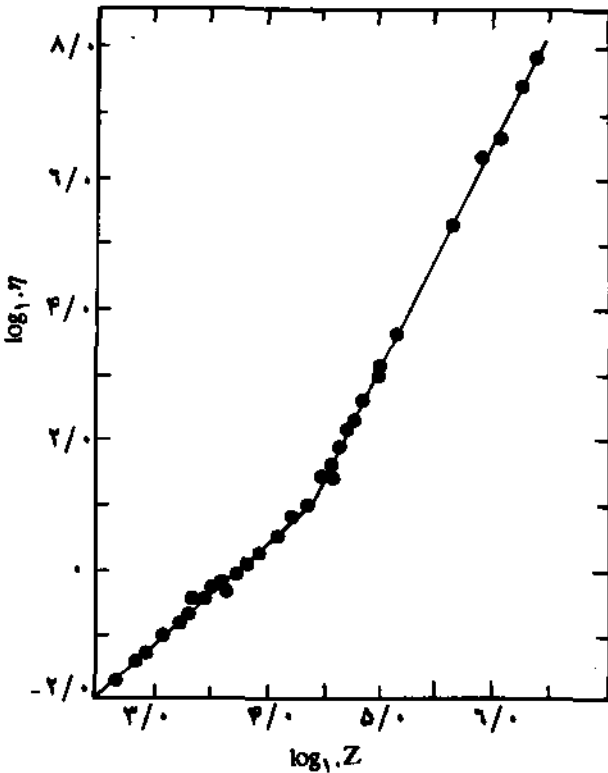
که در آن  $\eta$  متناسب با توان  $3/4$  برای طول زنجیر  $Z$ ، می باشد. در زیر نقطه  $Z_c$ ، گرانی با  $Z$  رابطه مستقیم زیر را دارد:

$$\log \eta = \log Z + \log K_1 \quad (10)$$

$K_1$  و  $K_2$  در معادله های ۹ و ۱۰ ثابتهای عددی می باشند که بستگی به دما دارند. زنجیرهای پلیمری که طولشان کمتر از  $Z_c$  باشد به هم گره نمی خورند، ولی آنهایی که طولشان بزرگتر از  $Z_c$  باشد به یکدیگر گره می خورند و در نتیجه باعث افزایش ناگهانی گرانی محلول می شوند (شکل ۲). اگر  $Z$  به صورت تعداد اتصالی در ساختار یک زنجیر پلیمری تعریف شود، عدد  $Z_c$  برای پلی ایزوبوتیلن ۶۱۰، برای پلی استیرن ۷۳۰ و برای پلی متیل متاکریلات ۲۰۸ محاسبه می شود. به طور کلی، مقدار  $Z_c$  برای پلیمرهای قطبی کمتر از مقدار آن برای پلیمرهای ناقطبی است.

**نتایج و بحث**

هدف از نوشتن برنامه کامپیوتری در این کار پژوهشی محاسبه درجه تبدیل و متوسط وزن مولکولی جرمی و عددی در هر لحظه از واکنش



شکل ۳- وابستگی گرانی مذاب به طول زنجیر  $Z$ ، برای پلی ایزوبوتیلن که در سرعت تش پایین و  $217^\circ\text{C}$  اندازه گیری شده است.

و درجه تبدیل  $x$  را در هر لحظه به دست آورد. در رابطه بالا  $k$  کارآیی (efficiency) آغازگر است و به نوع آن بستگی دارد. در درجات تبدیل کم، طول زنجیر سینتیکی  $\nu$ ، تعیین کننده توزیع وزن مولکولی (molecular weight distribution) است که پس از انتگرال گیری در کل درجه تبدیل، وزن مولکولی جمعی (cumulative molecular weight) محاسبه می شود. توزیع وزن مولکولی با قانون توزیع بیشترین احتمال (most probable distribution) مطابقت دارد که از جدول ۱ پیداست.

بنابراین طبق جدول ۱ اگر در واکنش پلیمر شدن، واکنش پایان فقط از طریق تسهیم نامتاسب (disproportionation) صورت گیرد (نظیر پلیمر شدن متیل متاکریلات)، متوسط وزن مولکولی عددی  $\bar{M}_n$  و جرمی،  $\bar{M}_w$ ، توسط انتگرال گیری از مقادیر لحظه ای آنها، معادله های ۲۰ و ۲۱، به دست می آیند [۷] در صورتی که واکنش پایان از نوع باز ترکیب (recombination) باشد (مانند پلیمر شدن استیرن)، از معادله های ۲۲ و ۲۳ محاسبه می شوند [۸]. انتگرال گیری به روش رونگ کوتاه (Runge Kutta) انجام می گیرد:

$$\bar{M}_n = \frac{xM_0}{\int_0^x \tau dx} \quad (20)$$

$$\bar{M}_w = \frac{2M_0}{x} \int_0^x \frac{\tau dx}{\tau} \quad (21)$$

در معادله های ۲۰، ۲۱ و ۲۲ برابر است با

$$\tau = \frac{1}{\bar{x}_w} = \frac{1}{\bar{x}_n} = \frac{K_t R_p}{K_p^2 [M]^2} + C_m + C_s \frac{[S]}{[M]} \quad (22)$$

$$\bar{M}_n = \frac{M_0 x}{\int_0^x [\tau + \beta/2] dx} \quad (23)$$

$$\bar{M}_w = \frac{2}{x} M_0 \int_0^x \frac{[\tau + 3(\beta/2)] dx}{(\tau + \beta)} \quad (24)$$

جدول ۱ - متوسط وزن مولکولی لحظه ای [۱۰]

وزن مولکولی	روش واکنش پایان	
	تسهیم نامتاسب	* باز ترکیب
$\bar{M}_n$	$\nu$	$2\nu$
$\bar{M}_w$	$2\nu$	$3\nu$

\* بدون در نظر گرفتن واکنش انتقال زنجیر

است. ابتدا شرایط واکنش نظیر دما،  $T$  و غلظت شروع اولیه شروع کننده،  $I_0$ ، در برنامه سؤال می شود. با دادن اطلاعات مربوط به  $T$  و  $I_0$  برنامه می تواند با استفاده از معادله های ارائه شده ( $\nu$  و  $\lambda$ )، ثابتهای سرعت واکنشهایی مانند: انتشار،  $K_p$ ، پایان در درجه تبدیل کم و تجزیه آغازگر  $K_d$ ، واکنشهای انتقال زنجیر به آغازگر، به مونومر و به حلال را محاسبه کند که در درجه های تبدیل کم فقط تابعی از دما می باشند و شکل کلی زیر را دارند:

$$K = A \exp \left( \frac{-E}{RT} \right) \quad (11)$$

که در آن  $A$  ثابت عددی،  $T$  دمای واکنش،  $R$  ثابت گازها و  $E$  انرژی فعالسازی است. مقادیر  $A$  و  $E$  بستگی به نوع مونومر، نوع آغازگر و نوع واکنش (انتشار، پایان و انتقال زنجیر) دارند.

پارامترهای لازم دیگر مانند چگالی مونومر و پلیمر، به ترتیب  $D_p$  و  $D_m$ ، کسر حجمی مونومر و پلیمر به ترتیب  $\phi_m$  و  $\phi_p$ ، کل حجم آزاد موجود در سیستم،  $V_t$  و ضریب انقباض حجم در حین پلیمر شدن،  $E$ ، را می توان به کمک معادله های زیر محاسبه کرد:

$$D_p = F(T) \quad (12)$$

$$D_m = F(T) \quad (13)$$

$$E = (D_p - D_m)/D_p \quad (14)$$

$$\phi_m = (1 - E)x/(1 - Ex) \quad (15)$$

$$\phi_p = 1 - \phi_m \quad (16)$$

$$V_t = V_{tm} + V_{tp} \quad (17)$$

در معادله های بالا شکل تابعیت  $D_p$  و  $D_m$  به دما بستگی به نوع پلیمر و مونومر دارد و  $x$  نشان دهنده درجه تبدیل است.

غلظت آغازگر در هر لحظه  $I$ ، را از مقدار اولیه آن،  $I_0$ ، با استفاده از معادله زیر می توان محاسبه کرد:

$$I = I_0 \exp \left( \frac{K_d t}{\nu} \right) \quad (18)$$

که در آن  $t$  زمان واکنش است.

با مشخص بودن تمام پارامترهای لازم، از معادله سرعت واکنش  $\frac{dx}{dt}$  (همان معادله ۱ که بسط داده شده است) می توان با استفاده از قاعده سیمسون (simpsons rule) انتگرال گیری کرد [۹].

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_p \nu}{K_t} \left[ \frac{f K_d I_0}{1 - Ex} \right]^{\frac{1}{2}} (1 - x) \exp \left( -K_d \frac{t}{\nu} \right) \quad (19)$$

در معادلات ۲۳ و ۲۴ و  $\beta$  به ترتیب برابر است با:

$$\tau = C_m + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_i \frac{[I]}{[M]} \quad (25)$$

$$\beta = \frac{2fk_p l}{\left(\frac{K_p}{K_t}\right)^{1/2} [M]} \quad (26)$$

همان طور که اشاره شد، از معادله‌های ۱۹، ۲۰، ۲۱، ۲۳ و ۲۴ تا قبل از پدیده زل می‌توان  $\bar{M}_w$  و  $\bar{M}_n$  را محاسبه کرد. با پیشرفت واکنش (درجات تبدیل بالا) ثابت سرعت واکنش پایان دیگر فقط تابعی از دما نیست. برای اینکه معادله‌های یاد شده در مرحله زل هم قابل استفاده باشند باید پدیده زل را به نحوی در ثابت سرعت واکنش پایان وارد کرد.

اگر تنها دلیل کاهش ثابت سرعت واکنش پایان کم شدن حجم آزاد سیستم در طی واکنش باشد، در آن صورت می‌توان نسبت بین مقدار این ثابت بعد از پدیده زل  $k_{t2}$  را به مقدار آن قبل از پدیده زل  $k_{t1}$  به صورت تابعی از حجم آزاد سیستم  $V_f$ ، به صورت معادله زیر نشان داد:

$$\frac{k_{t2}}{k_{t1}} = (\bar{M}_w)^m \exp\left(-\frac{A}{V_f}\right) \quad (27)$$

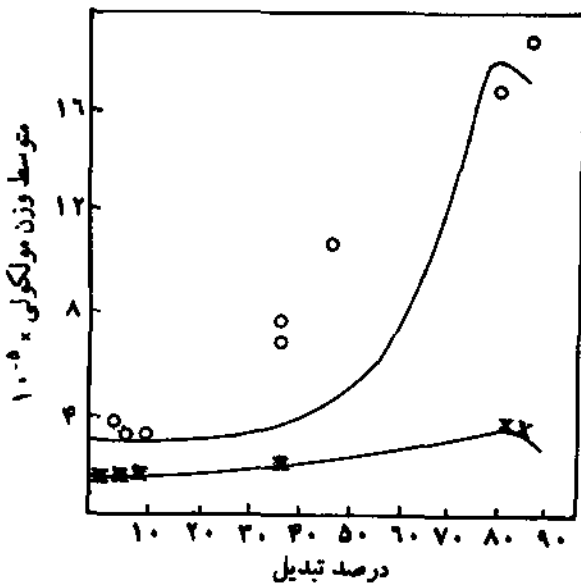
که در آن  $A$  و  $m$  ثابتهای عددی هستند (که به نوع مونومر بستگی دارند و از راه انطباق نتایج تجربی و مدل سینتیکی به دست می‌آیند) و  $\bar{M}_w$  متوسط وزن مولکولی جرمی است. وقتی حجم آزاد سیستم به مقدار معینی رسید،

یعنی پس از شروع پدیده زل،  $k_{t2}$  از معادله ۲۷ محاسبه شده و در کلیه رابطه‌های ۱۹، ۲۰، ۲۱، ۲۳ و ۲۴ به جای  $k_{t1}$  جایگزین می‌شود. نتایجی که به این ترتیب از راه محاسبه به دست می‌آید برای پلیمر شدن توده متیل متاکریلات در دمای  $70^\circ\text{C}$  و غلظت آغازگر AIBNS با  $0.1548$  مول بر لیتر در شکلهای ۴ و ۵ نشان داده شده است [۷]. همان گونه که از شکلهای ۴ و ۵ پیداست، برنامه کامپیوتری (مدل سینتیکی) تغییرات درجه تبدیل با زمان و متوسط وزن مولکولی عددی با درجه تبدیل را به خوبی محاسبه می‌کند (نتایج تجربی با مدل سینتیکی مطابقت دارد)، ولی متوسط وزن مولکولی جرمی محاسبه شده تطابق لازم را با نتایج تجربی ندارد.

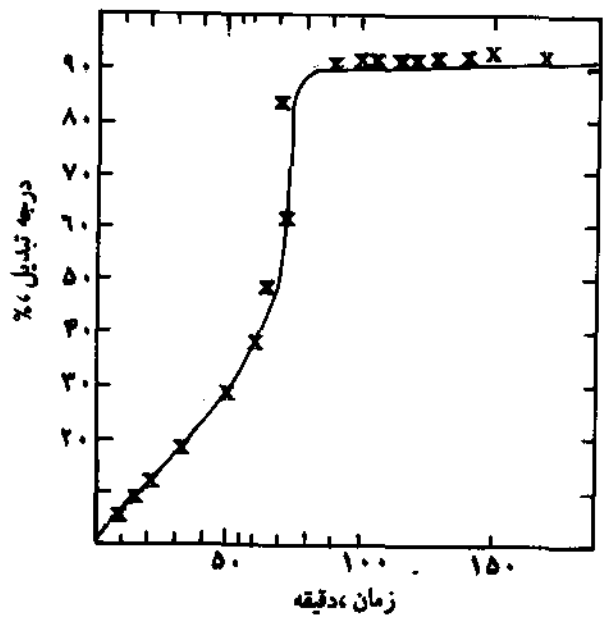
حال اگر فرض شود که گره خوردن زنجیرها (پس از رسیدن طول زنجیر به مقدار بحرانی آن) بر ثابت سرعت واکنش پایان اثر مهمی می‌گذارد، باید برای محاسبه درجه تبدیل و همچنین متوسط وزن مولکولی عددی و جرمی مقدار عددی ثابت سرعت واکنش پایان را پس از گره خوردن زنجیرها  $k_{t3}$  به دست آورد. رابطه ۲۸ [۱۱] توسط سوح برای محاسبه  $k_{t3}$  بیان شده است:

$$\frac{K_{t3}}{K_{t1}} = \frac{\int_0^1 f(y)P(y)dy}{\int_0^1 P(y)dy} \quad (28)$$

که در آن  $f(y)$  تابع پراکندگی طول زنجیرها نسبت به طول زنجیر مرجع،  $P(y)$  احتمال تشکیل یک درشت رادیکال نسبت به طول زنجیر مرجع،  $K_{t3}$  ثابت سرعت واکنش پایان پس از گره خوردن زنجیرها و  $K_{t1}$  ثابت



شکل ۵- نمودار متوسط وزن مولکولی جرمی و عددی در برابر درصد تبدیل برای پلیمر شدن توده متیل متاکریلات، (x) متوسط وزن مولکولی عددی، (O) متوسط وزن مولکولی جرمی و (-) برآورد مدل سینتیکی.



شکل ۴- نمودار درجه تبدیل در برابر زمان برای پلیمر شدن توده متیل متاکریلات (x) نتایج تجربی و (-) برآورد مدل سینتیکی.

علوم کونورشی سال ششم، شماره دوم

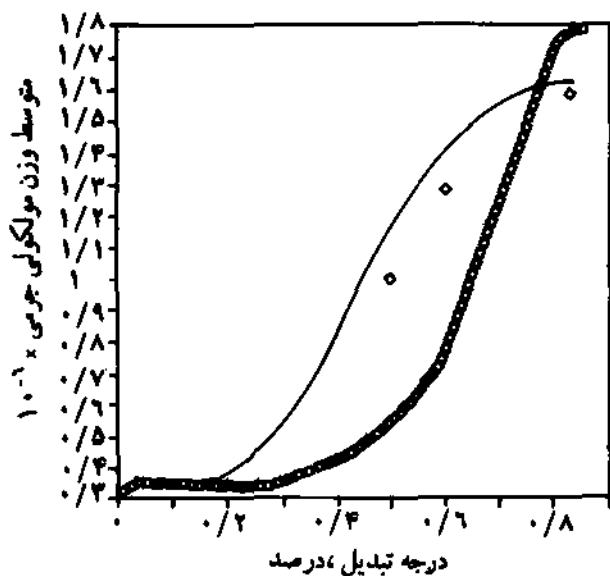
$$f_p = 2 - f_1 L_w^2 / 2 \quad (33)$$

$$\varphi_n = \int_0^1 P(y) dy \quad (34)$$

که در آنها  $C_p = \frac{K_{tr}}{K_p}$ ،  $C_m = \frac{K_{tm}}{K_p}$ ،  $[S]$  غلظت حلال،  $[M]$  غلظت

مونومر،  $R_i$  غلظت رادیکال آزاد و  $Z_c$  طول زنجیر بحرانی است. همچنین نسبت زنجیری به طول  $\gamma$  به طول زنجیر مرجع، یعنی  $\gamma = \frac{1}{Z_c}$  است.

نتایج حاصل از برنامه کامپیوتری که اثر طول زنجیر را همراه با کاهش حجم آزاد سیستم بر ثابت سرعت واکنش پایان در نظر می‌گیرد در شکل‌های ۶ (که نشان دهنده پلیمر شدن متیل متاکریلات به روش توده در دمای  $70^\circ\text{C}$  و غلظت شروع کننده AIBNS مساوی با  $0.1548$  مول بر لیتر است) و ۷ (که نشان دهنده پلیمر شدن استیرن به روش توده در دمای  $60^\circ\text{C}$  و غلظت آغازگر AIBNS مساوی با  $0.024$  مول بر لیتر است) نشان داده شده است. با توجه به این شکلها مطابقت مقادیر برآورد شده از برنامه کامپیوتری با نتایج تجربی مشاهده می‌شود.



شکل ۶ - نمودار درجه تبدیل در برابر متوسط وزن مولکولی جرمی برای پلیمر شدن متیل متاکریلات به روش توده، (o): نتایج تجربی، (—): مدل سینتیکی که اثر کاهش حجم آزاد موجود در سیستم را بر ثابت سرعت واکنش پایان در نظر گرفته است، (-): مدل سینتیکی که اثر کاهش حجم آزاد موجود در سیستم و اثر طول زنجیر را بر ثابت سرعت واکنش پایان در نظر گرفته است.

### نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی، معادله‌های موجود برای پیش بینی تغییرات ثابت

سرعت واکنش پایان قبل از گره خوردن می‌باشد.

در برنامه کامپیوتری نوشته شده در این کار پژوهشی از ۳ رابطه مختلف برای محاسبه ثابت سرعت واکنش پایان استفاده می‌شود. بدین ترتیب که در درجه تبدیل کم از رابطه ۱۱  $K_p$  (ثابت سرعت واکنش پایان در درجه تبدیل کم که فقط تابعی از دما است) محاسبه می‌شود و به کمک معادله‌های ۱۹، ۲۰، ۲۱، ۲۲ و ۲۴ درجه تبدیل و متوسط وزن مولکولی‌ها به دست می‌آید. سپس، زمانی که حجم آزاد سیستم به مقدار معینی می‌رسد، یعنی شروع پدیده زل، از معادله ۲۷ برای محاسبه  $K_p$  (ثابت سرعت واکنش پایان در شروع پدیده زل) استفاده می‌شود. آن‌گاه  $K_p$  در معادله‌های محاسبه سرعت واکنش و متوسط وزن مولکولی (فوق الذکر) جایگزین می‌شود. سرانجام وقتی که طول زنجیر به مقدار بحرانی آن می‌رسد از معادله ۲۸ برای محاسبه  $K_p$  (ثابت سرعت واکنش پایان پس از گره خوردن زنجیرها) استفاده می‌شود و در معادله ۱۹ برای محاسبه درجه تبدیل مورد استفاده قرار می‌گیرد.

پس از گره خوردن زنجیرها به یکدیگر، قانون شولز - فلوری یا به عبارت دیگر قانون بیشترین احتمال برای تعریف توزیع وزن مولکولی دیگر صادق نیست. برای به دست آوردن متوسط وزن مولکولی جرمی ابتدا متوسط وزن مولکولی عددی طبق معادله‌های ۲۰ و ۲۳ محاسبه می‌شود و سپس به کمک شاخص  $L_w$  متوسط وزن مولکولی جرمی به دست می‌آید.  $L_w$  نشان دهنده نسبت متوسط وزن مولکولی عددی به جرمی است و بر اساس توزیع واقعی طول زنجیرهای پلیمری استخراج می‌شود [۱۱].

جدول ۲ - شاخص پراکندگی وزن مولکولی،  $L_w$

واکنش پایان باز ترکیب	تسهیم نامناسب	
	$2(\beta + \gamma\sqrt{w})^2 \varphi_n$	$f_1 f_p L_w^2$
		$L_w = \frac{M_w}{M_n}$

مقادیر  $\beta$ ،  $\gamma$ ،  $w$ ،  $f_1$ ،  $f_p$  و  $\varphi_n$  از معادله‌های زیر به دست می‌آیند:

$$\beta = C_m Z_c + C_p Z_c [S] / [M] \quad (29)$$

$$\gamma = Z_c (R_i K_t)^{1/2} / (K_p [M]) \quad (30)$$

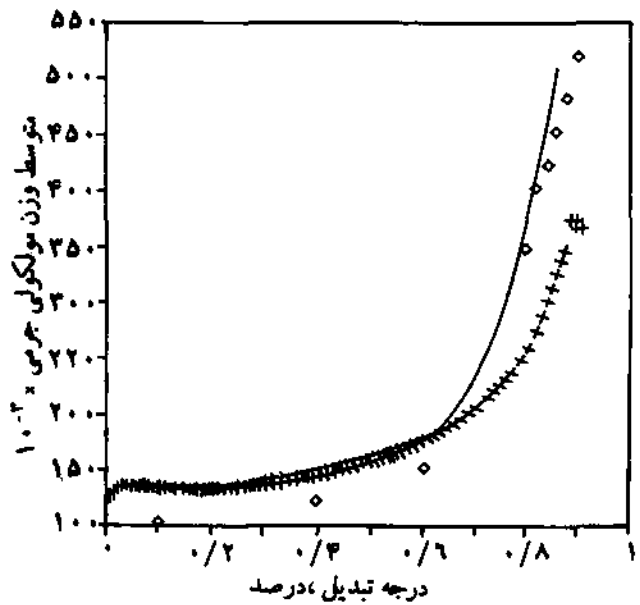
$$w = \frac{K_{tr}}{K_t} \quad (31)$$

$$f_1 = (\beta + \gamma\sqrt{Z} / 2) / (\beta + \gamma\sqrt{Z}) \quad (32)$$

واکنش پایان اضافه می شود که با در نظر گرفتن آن، نتایج حاصل از محاسبه برنامه کامپیوتری مطابق با نتایج تجربی می شود.

### مراجع

- 1 Odian, George, G., "Principles of Polymerization", 2Ed., Chapter 3, New York, Wiley, 1981.
- 2 Sperling, L. H., "Physical Polymer Science", Wiley and Sons, 254, Ed 1986.
- 3 Cowie, J. M., "Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials", International Textbook Company, Ed 1973.
- 4 Fujita, H., and K. Ishimoto, A., *J.Chem.Phys.*, **34**, 393, (1961).
- 5 Vrentas, J. S., and Duda, J. L., "Macromolecules", **9**, 785, (1976).
- 6 Fujita, H., Kishimoto, A., and Matsumoto, K., "J.Chem. Phys.", **9**, 785, (1976).
- 7 Marten, F. L. and Hamielec, A. E., "Amer.Chem.Soc.", **43**, 489, (1979).
- 8 Marten, F. L., and Hamielec, A. E., "J.Appl.Polym.Sci.", **27**, 489, (1982).
- 9 محمد مهدی کاظمی، سارا شقاقی، فاطمه جهاتزاد، شیمی و کتیک پلیمری، مرکز تحقیقات و توسعه علوم و تکنولوژی مواد پلیمری، فصل ۱.
- 10 Moad G. and Solomon D. H., "Comprehensive Polymer Science", **3**, Chapter 11, 1989.
- 11 Soh, S. K. and Sundberg, D.C., "J.Polym.Sci.", Polymer Chemistry Edition, **20**, 1299-1313 (1982).



شکل ۷ - نمودار درجه تبدیل در برابر متوسط وزن مولکولی جرمی برای پلیمر شدن توده استیرن (○)، نتایج تجربی (×)، مدل سینتیکی که اثر کاهش حجم آزاد سیستم را بر ثابت سرعت واکنش پایان در نظر گرفته است (-)، مدل سینتیکی که اثر کاهش حجم آزاد موجود در سیستم به علاوه اثر گره خوردن زنجیرها را بر ثابت سرعت واکنش پایان در نظر گرفته است.

سرعت واکنش پایان در حین پلیمر شدن مورد بررسی قرار گرفت. طبق نمودارهای ارائه شده ثابت سرعت واکنش پایان در درجه تبدیل کم فقط تابعی از دماست. زمانی که حجم آزاد موجود در سیستم به مقدار معینی می رسد پدیده ژل شروع می شود. در شروع پدیده ژل ثابت سرعت واکنش پایان تابعی از دما و حجم آزاد موجود در سیستم است. با پیشرفت واکنش، هنگامی که طول زنجیرهای پلیمری بزرگتر از طول زنجیر بحرانی می شود اثر طول زنجیر هم به سایر عوامل مؤثر بر ثابت سرعت