

# اثر تعداد نقاط انتخابی در مدل‌سازی واکنش پلیمر شدن به روش مونت کارلو: بررسی واکنش آغاز

The Effect of a Number of Selective Points in Modelling of Polymerization Reaction by Monte Carlo Method: Studying the Initiation Reaction

مریم سعدی<sup>۱</sup>، عباس شهرآبادی<sup>۲</sup>، بهرام دبیر<sup>۳\*</sup>

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه آزمایشگاه‌های مرکزی، صندوق پستی ۱۴۹۶۵ / ۱۱۵

۲- تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده اکتشاف و تولید، صندوق پستی ۱۸۷۴۵ / ۴۱۶۳

۳- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۵۸۷۵ / ۴۴۱۳

دریافت: ۸۱ / ۴ / ۵، پذیرش: ۸۱ / ۷ / ۱۷

## چکیده

روش مونت کارلو یکی از فنون مناسب و بسیار کارا با قابلیت‌های فراوان در مدل‌سازی فرایندهای مختلف از جمله واکنش‌های پلیمر شدن است. در صورت بکارگیری این روش بدون نیاز به حل معادلات پیچیده ممان می‌توان به نتایج بسیار دقیق درباره ساختار و خواص پلیمر دست یافت. یکی از مسائل بسیار مهم در روش مونت کارلو، تعداد دفعات تکرار الگوریتم یا در واقع حجم انتخاب شده از کل سیستم واکنش برای مدل‌سازی است. چون در این روش محاسبات بر اساس تولید یک مجموعه اعداد تصادفی و تعیین احتمال وقوع هر واکنش از بین تمام واکنش‌های موثر صورت می‌گیرد، تعداد دفعات تکرار الگوریتم شبیه‌سازی بسیار حائز اهمیت است. در ادامه برای درک هرچه بهتر این موضوع، واکنش آغاز به تنهایی مورد مطالعه قرار گرفته و اهمیت تعداد اولیه مولکول‌های آغازگر روی نتایج حاصل از مدل بررسی شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که در صورت کافی نبودن تعداد مولکول‌های انتخابی نتایج روش مونت کارلو صحیح نیست، چون اگر تعداد مولکول‌ها کم باشد، دیگر حجم انتخابی دربرگیرنده خواص کل سیستم نبوده و نمی‌توان از آن به عنوان نماینده کل سیستم در مدل‌سازی استفاده کرد.

(مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال پانزدهم، شماره ۵، صفحه ۳۳۵-۳۲۹-۱۳۸۱)

### واژه‌های کلیدی

مدلسازی، روش مونت کارلو، پلیمر شدن، واکنش آغاز، تولید اعداد تصادفی

## مقدمه

می‌گرفت [۱،۲]. امروزه، روش مونت کارلو که فنی بسیار مناسب است در مدل‌سازی فرایندهای مختلف از جمله واکنش‌های پلیمر شدن بکار می‌رود که در صورت استفاده از این روش می‌توان به اطلاعات دقیقی در مورد ساختار پلیمر نهایی در واکنش‌های مختلف پلیمر شدن از

مدلسازی واکنش‌های پلیمر شدن در تعیین و پیش‌بینی خواص پلیمرها اهمیت زیادی دارد. در زمانهای گذشته بر اساس روش‌های کلاسیک، که در آنها از تعریف ممان استفاده می‌شد، مدل‌سازی واکنش‌های پلیمر شدن جهت محاسبه درجه متوسط پلیمر شدن انجام

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: drdbdabir@cic.aut.ac.ir

### key words

modelling, Monte Carlo method, polymerization, initiation reaction, random numbers generation

رادیکال آزاد تولید شده در مرحله انتشار شرکت می‌کند و واکنش پلیمر شدن انجام می‌شود.

در این پژوهش، مدل‌سازی واکنش آغاز به عنوان اولین مرحله واکنشهای پلیمر شدن مورد بحث قرار می‌گیرد. بدین ترتیب که تأثیر تعداد مولکولهای آغازگر روی نتایج حاصل از روش مونت کارلو مشخص می‌شود. همچنین، با مقایسه نتایج حاصل از این مدل با جواب بدست آمده از معادله دیفرانسیلی، که تغییرات غلظت آغازگر را بر حسب زمان معین می‌کند، صحت نتایج روش مونت کارلو بررسی می‌شود.

ابتدا باید نوع آغازگر را معین کرد. در اینجا آغازگر مورد بحث آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) است. همان‌طور که در مراجع نیز آمده، تغییرات AIBN با زمان بر حسب غلظت از درجه یک با ثابت تجزیه  $K_d$  است. رابطه تجزیه آغازگر AIBN را بر اساس روابط ریاضی می‌توان به صورت زیر نشان داد [۸]:

$$\frac{d[I]}{dt} = -K_d [I] \quad (1)$$

معادله بالا براحتی قابل حل بوده و جواب آن به صورت زیر است:

$$[I] = [I_0] \exp(-K_d t) \quad (2)$$

مقدار  $K_d$  برای AIBN بر حسب دما بر اساس معادله زیر داده می‌شود [۹]:

$$K_d = 7.9 \times 10^{16} \exp(-34000/RT) \quad (3)$$

بدین ترتیب، تغییرات غلظت آغازگر بر حسب زمان از معادله (۲) براحتی قابل محاسبه است. اگر حجم خاصی از سیستم انتخاب شود، می‌توان به جای تغییرات غلظت آغازگر بر حسب زمان، تغییرات تعداد مولکولهای آغازگر را بر حسب زمان بررسی کرد. بدین ترتیب معادله (۲) به معادله زیر که بیان‌کننده تغییرات تعداد مولکولهای اولیه آغازگر بر حسب زمان است، تبدیل می‌شود:

$$nI = nI_0 \exp(-K_d t) \quad (4)$$

حال از روش مونت کارلو و با تعیین احتمال وقوع تجزیه هر مولکول آغازگر، تغییرات تعداد مولکولهای آغازگر بر حسب زمان معین می‌شود.

جمله: ساختار سه بعدی محصول، تعداد و طول شاخه‌های جانبی متصل به زنجیرهای پلیمری، نحوه اتصال شاخه‌های جانبی به زنجیر اصلی و درصد تبدیل پیدایش زنجیرهای پلیمری دست یافت [۵-۳]. باید توجه داشت که روش ممان، قابلیت پیش‌بینی خواص یاد شده را ندارد.

در روش مونت کارلو مدل‌سازی بر اساس محاسبه احتمال وقوع هر واکنش و تعیین واکنش غالب از بین تمام واکنشهای موثر در سیستم صورت می‌گیرد [۶]. برای این منظور حجم خاصی از کل راکتور انتخاب می‌شود و مدل‌سازی برای آن حجم خاص انجام می‌گیرد که تعداد دفعات تکرار الگوریتم متناسب با حجم انتخابی است [۷]. چون مدل‌سازی بر اساس تصادف و تنها روی بخشی از مولکولهای پلیمری درون سیستم انجام می‌گیرد، بنابراین حجم اولیه انتخابی که بیانگر تعداد مولکولهای موجود و مشخص‌کننده تعداد دفعات تکرار الگوریتم است، اهمیت زیادی دارد. حجم انتخابی باید به گونه‌ای باشد که بیانگر کل سیستم بوده و کلیه خواص سیستم را دارا باشد.

برای فهم بهتر مطلب لازم است که مدل‌سازی واکنش پلیمر شدن را برای حجمهای متفاوتی از سیستم انجام داد و نتایج بدست آمده را با هم مقایسه کرد. در این صورت، معلوم می‌شود که با افزایش حجم انتخابی سیستم که افزایش تکرار الگوریتم را نیز به دنبال دارد، جوابهای صحیح‌تری بدست می‌آید.

از آنجاکه واکنش پلیمر شدن دارای مراحل متعددی است و هر مرحله از واکنش ثابت سرعت مخصوص به خود را دارد، بررسی تأثیر حجم انتخابی روی نتایج بدست آمده از روش مونت کارلو در مدل‌سازی کل فرایند پلیمر شدن امکان‌پذیر نیست. در این پژوهش، برای درک اهمیت حجم انتخابی روی نتایج حاصل از مدل، که در واقع بیانگر تعداد مولکولهای مورد استفاده در مدل‌سازی است، اثر این پارامتر روی تجزیه آغازگر، که در واقع اولین مرحله واکنش پلیمر شدن رادیکال آزاد بشمار می‌رود، بررسی شده است.

برای تعیین اثر تعداد مولکولهای آغازگر روی صحت نتایج، مدل‌سازی بر اساس تعداد مختلفی از مولکولهای آغازگر انجام می‌گیرد. نتایج بدست آمده نشان‌دهنده تأثیر تعداد مولکولهای اولیه آغازگر روی صحت نتایج است.

#### اساس نظری

واکنش آغاز اولین مرحله واکنش پلیمر شدن رادیکال آزاد است که در این نوع واکنشها، ماده‌ای با عنوان آغازگر در برابر بعضی عوامل مثل نور یا گرما شکسته می‌شود و رادیکال آزاد اولیه را تولید می‌کند.

## روشها

## روش مدلسازی

ابتدا تعدادی مولکول آغازگر برای مدلسازی در نظر گرفته می شود. اشاره می شود که با توجه به معلوم بودن غلظت اولیه آغازگر مورد استفاده، در نظر گرفتن تعدادی مولکول آغازگر به معنای تعیین حجمی از راکتور برای انجام مدلسازی است. در روش مونت کارلو کل سیستم در مدلسازی مورد استفاده قرار نمی گیرد، بلکه حجمی از سیستم به گونه ای انتخاب می شود که دربرگیرنده کلیه خواص آن باشد.

پس از تعیین تعداد مولکولهای اولیه آغازگر مدت زمانی که طی آن تجزیه آغازگر بررسی می شود، به گامهای زمانی کوچکتر تقسیم بندی شده و در هر گام زمانی مدلسازی بر اساس تعیین احتمال وقوع تجزیه هر مولکول آغازگر انجام می گیرد. برای این منظور احتمال تجزیه هر یک از مولکولها بر اساس معادله احتمالی زیر در هر گام زمانی محاسبه می شود [۱۰]:

$$P_{dis} = K_d \Delta t \quad (5)$$

از سوی دیگر، به تعداد مولکولهای آغازگر موجود در هر گام، اعداد تصادفی بین ۰ و ۱ که بیانگر احتمال تجزیه هر مولکول است، تولید می گردد. به هر مولکول از آغازگر یکی از اعداد تصادفی تولیدی نسبت داده می شود. اکنون برای تعیین این مسئله که آیا مولکول آغازگر مورد نظر تجزیه می شود یا خیر، لازم است که بین احتمال تجزیه هر مولکول، که بر اساس روابط ریاضی احتمالی محاسبه می گردد و عدد تصادفی مربوط به هر مولکول، که در واقع احتمال تجزیه به آن نسبت داده شده است، مقایسه ای صورت گیرد. اگر عدد تصادفی مربوط به تجزیه آغازگر از احتمال تجزیه آن مولکول کوچکتر باشد، بدین معناست که احتمال ریاضی تجزیه آغازگر از احتمال نسبت داده شده به آن بزرگتر است. در نتیجه، مولکول مورد نظر تجزیه شده و به صورت دو رادیکال آزاد درمی آید. در غیر این صورت، مولکول مورد نظر تجزیه نشده و به صورت دست نخورده برای گام زمانی بعدی باقی می ماند. در واقع، اگر عدد تصادفی نسبت داده شده به هر مولکول  $P_r$  نامیده شود، در صورت صادق بودن شرط زیر مولکول آغازگر مورد نظر تجزیه می شود:

$$0 < P_r < P_{dis} < 1 \quad (6)$$

مراحل یاد شده در بالا برای تمام گامهای زمانی باید بطور کامل تکرار شود. دو نکته را باید در اینجا مورد توجه قرار داد. مسئله اول طول گام

زمانی است. برای این منظور کل محدوده زمانی مورد نظر به گامهای کوچکتری تقسیم شده و در هر مرحله زمانی، احتمالات تجزیه مولکولهای موجود در آن معین می شود. اگر طول گام زمانی خیلی بزرگ باشد، صحت نتایج بدست آمده قابل اطمینان نخواهد بود. نکته دوم این است که در پایان هر گام زمانی باید تعداد مولکولهای تجزیه نشده آغازگر که به صورت اولیه در سیستم باقی مانده اند، محاسبه گردد. در غیر این صورت، اگر اعداد تصادفی در هر گام زمانی به تعداد مولکولهای اولیه آغازگر تولید شود، نتایج بدست آمده صحیح نیست. چون، در این صورت دیگر نمی توان مقایسه ای بین اعداد تصادفی تولیدی و احتمال مربوط به تجزیه هر مولکول آغازگر انجام داد. بنابراین، در پایان هر مرحله تعداد مولکولهای تجزیه نشده محاسبه می شود و در مرحله زمانی بعد به تعداد مولکولهای تجزیه نشده آغازگر احتمال تجزیه مشخص و اعداد تصادفی مربوط به احتمال تجزیه هر مولکول معین می شود.

مسئله ای که صحت نتایج نسبت مستقیمی با آن دارد، تعداد اولیه مولکولهای آغازگر یا در واقع حجم اولیه انتخابی برای انجام مدلسازی است. در روش مونت کارلو هر چه حجم انتخابی اولیه و به تبع آن تعداد اولیه مولکولهای آغازگر کمتر باشد، از محاسبات انجام شده در هر گام زمانی و به دنبال آن از تعداد کل محاسبات کاسته می شود. از طرفی، اگر حجم انتخابی اولیه خیلی کوچک باشد، دیگر دربرگیرنده کل خواص سیستم نبوده و نتایج بدست آمده برای کل سیستم قابل تعمیم نخواهد بود. بنابراین، باید مقدار بهینه ای برای حجم انتخابی اولیه در نظر گرفته شود تا هم از تکرار زیاد محاسبات جلوگیری شود و هم نتایج بدست آمده بیانگر خواص کل سیستم باشد.

برای این منظور اعداد مختلفی به عنوان ورودی برنامه برای تعداد اولیه مولکولهای آغازگر در نظر گرفته و محاسبات انجام می شود. کوچکترین مقداری که در آن جوابهای بدست آمده از روش مونت کارلو و معادله (۴) یکسان گردد، همان مقدار بهینه است.

پس از بررسی تاثیر تعداد نقاط انتخابی روی صحت نتایج در روش مونت کارلو برای آشنایی با این روش کارا و مفید، مدلسازی واکنش پلیمر شدن رادیکال آزاد وینیل استات به صورت مختصر بررسی می شود.

واکنشهای ابتدایی که در پلیمر شدن وینیل استات در نظر گرفته می شود، عبارتند از: واکنش آغاز، رشد، انتقال زنجیر به مونومر، انتقال زنجیر به پلیمر، انتقال زنجیر به مولکولهای کوچک از قبیل حلال یا عامل انتقال زنجیر، پلیمر شدن پیوند دوگانه انتهایی و پایان.

در واکنش پلیمر شدن وینیل استات پس از تجزیه مولکول آغازگر و

عدد تصادفی تولیدی و احتمالات وقوع هر واکنش صورت می‌گیرد، واکنش غالب مشخص می‌شود. بدین ترتیب که با تعیین این مسئله که عدد تصادفی بین کدام یک از دو احتمال وقوع واکنش قرار دارد، معین می‌شود که کدام واکنش روی می‌دهد. مثلاً، اگر عدد تصادفی تولید شده بین احتمال واکنش انتقال زنجیر به پلیمر (عدد کوچکتر) و احتمال واکنش پایان (عدد بزرگتر) قرار داشته باشد، واکنش انتقال زنجیر به پلیمر صورت می‌گیرد.

به همین ترتیب زنجیرهای مختلفی از بین زنجیرهای موجود انتخاب و پس از تعیین طول و درصد تبدیل تولد آن، سرنوشت زنجیر انتخابی دنبال می‌شود تا جایی که زنجیر موردنظر به صورت پلیمر درآید. در اینجا نیز تعداد زنجیرهای انتخابی باید به گونه‌ای باشد که دربرگیرنده کلیه خواص سیستم باشد و بتواند رفتار کل سیستم را پوشش دهد.

با استفاده از روش مونت کارلو در مدل‌سازی واکنشهای پلیمر شدن می‌توان به اطلاعات دقیقی در مورد ساختار پلیمر نهایی دست یافت و علاوه بر خواص متوسط سیستم، ساختار هر یک از زنجیرهای پلیمری و توزیع وزن مولکولی محصول را نیز در هر لحظه محاسبه کرد. در انتها برای آشنایی هر چه بیشتر با این مدل، پیش‌بینی مدل در مورد توزیع وزن مولکولی متوسط و چگالی متوسط شاخه‌ای شدن زنجیرهای پلیمری در منحنی‌های ۵ و ۶ آورده شده و با نتایج بدست آمده از روش ممان مقایسه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، نتایج بدست آمده از دو روش برهم منطبق‌اند.

## نتایج و بحث

در ادامه نتایج مربوط به مدل‌سازی واکنش آغاز از روش مونت کارلو برای تعداد مختلفی از مولکولهای اولیه آغازگر و همچنین مقایسه آن با نتایج معادله (۴) ارائه شده است.

در شکل ۱ نتایج برای تعداد ۱۰ مولکول آغازگر رسم شده است. همان‌طور که به وضوح دیده می‌شود، در این حالت تغییرات غلظت آغازگر بر خلاف انتظار پیوسته نیست و بین دو گام زمانی مجاور گسستگی دیده می‌شود. عدم پیوستگی نتایج و تطابق نداشتن جوابهای مدل مونت کارلو با نتایج معادله (۴) همگی مویید این مطلب است که در نظر گرفتن ۱۰ مولکول از آغازگر برای انجام مدل‌سازی کافی نیست و یا به عبارت دیگر، حجم انتخاب شده دربرگیرنده خواص کل سیستم نیست.

برخورد آن با مونومر، رادیکال آزاد تشکیل می‌شود. سپس، کلیه اتفاقاتی که برای این رادیکال ممکن است روی دهد تعیین و احتمال وقوع هر یک از این واکنشها محاسبه می‌شود. پس از تعیین احتمال وقوع هر یک از واکنشهای محتمل یک عدد تصادفی تولید می‌گردد. از مقایسه عدد تصادفی تولیدی و احتمالات وقوع واکنشهای مختلف مشخص می‌شود که کدام واکنش روی می‌دهد. در ادامه با ذکر یک مثال به بررسی دقیقتر موضوع پرداخته می‌شود.

فرض می‌شود که در درصد تبدیل  $(\Phi)$  سیستم واکنش بررسی می‌گردد. در این لحظه، یک زنجیر رادیکالی به صورت تصادفی از بین زنجیرهای موجود در راکتور انتخاب می‌شود. هر زنجیر با دو پارامتر درصد تبدیل تولد (birth conversion) و طول شناخته می‌شود و لازم است که مقدار این دو عبارت برای هر زنجیر مشخص گردد. برای محاسبه درصد تبدیل تولد زنجیر رادیکالی انتخابی، یک عدد تصادفی بین ۰ و ۱ تولید شده و از ضرب این عدد در درصد تبدیل فعلی درصد تبدیل تولد زنجیر مورد نظر  $(\theta)$  معین می‌شود. برای محاسبه طول زنجیر انتخاب شده  $(r)$  از تابع توزیع وزنی طول زنجیر که بر اساس احتمال فراوانی آن زنجیر تعریف می‌گردد، استفاده می‌شود. تابع توزیع بکار رفته به صورت زیر است [۱۱]:

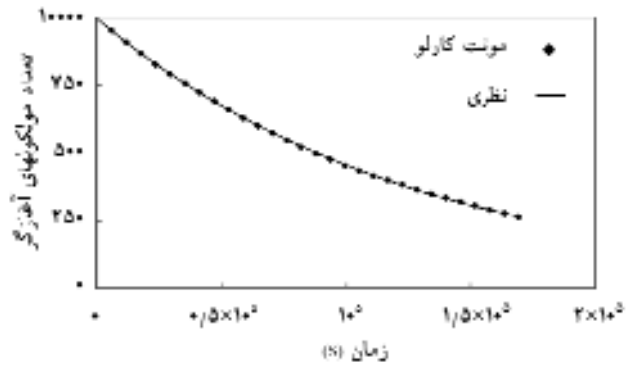
$$W(r, \theta) = [\tau(\theta) + C_p(\theta)]^2 r \exp \left\{ - [\tau(\theta) + C_p(\theta)] r \right\} \quad (7)$$

البته، در روش مونت کارلو استفاده از توابع توزیع تجمعی مرسومتر است. به همین جهت در محاسبه طول زنجیر از تابع تجمعی توزیع وزنی طول زنجیر استفاده می‌شود که به صورت معادله (۸) بیان می‌شود [۱۲]:

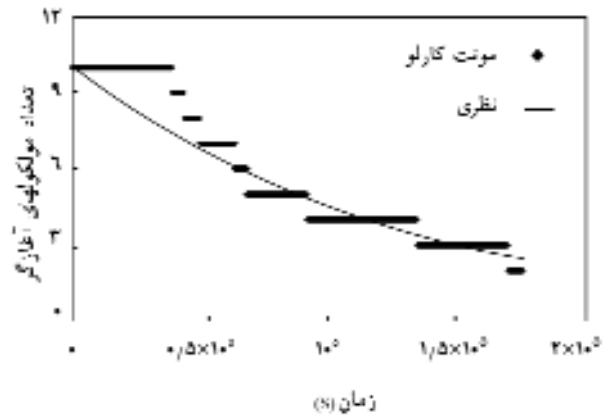
$$CW(r, \theta) = \int_0^r W(r, \theta) dr = 1 - \frac{1 + [\tau(\theta) + C_p(\theta)] r}{\exp \left\{ - [\tau(\theta) + C_p(\theta)] r \right\}} \quad (8)$$

بنابراین برای محاسبه طول زنجیر انتخابی یک عدد تصادفی بین ۰ و ۱ به توزیع تجمعی وزنی  $CW(r, \theta)$  اختصاص داده شده و از معادله بالا، با توجه به معلوم بودن درصد تبدیل تولد زنجیر موردنظر، طول زنجیر محاسبه می‌شود.

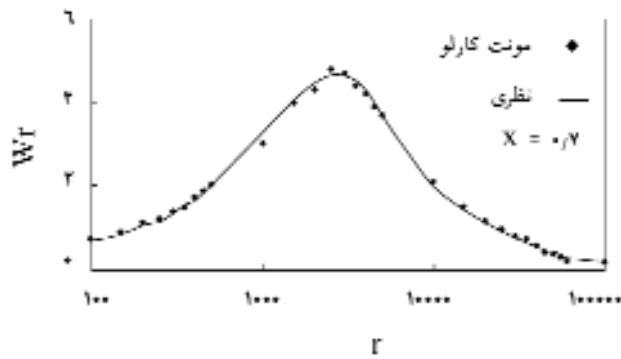
برای زنجیر انتخابی اتفاقات مختلفی می‌تواند روی دهد که عبارتند از: پایان، انتقال زنجیر به مونومر، انتقال زنجیر به پلیمر و پلیمر شدن پیوند دوگانه انتهایی. برای مشخص کردن این مسئله که کدام یک از واکنشهای بالا روی می‌دهد احتمال وقوع هر یک از واکنشها از تقسیم شدت واکنش موردنظر بر مجموع شدت واکنشهای محتمل محاسبه می‌شود [۴، ۱۰]. سپس، یک عدد تصادفی بین ۰ و ۱ تولید و از مقایسه‌ای که بین



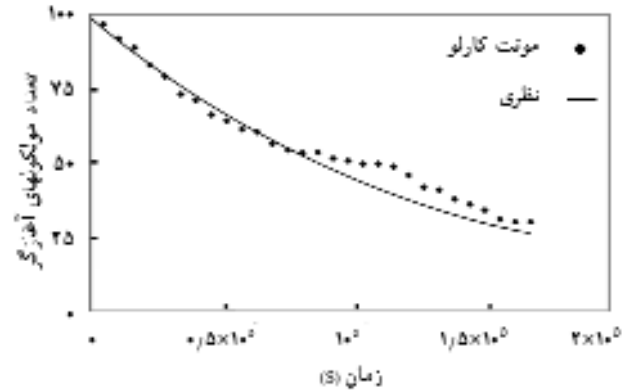
شکل ۴- مقایسه نتایج حاصل از دو روش برای ۱۰۰۰۰ مولکول اولیه آغازگر.



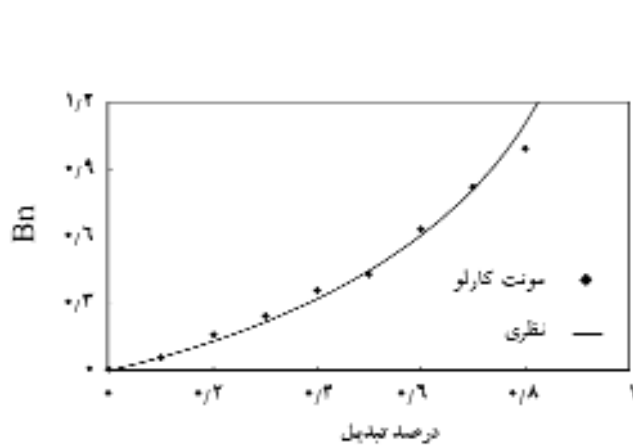
شکل ۱- مقایسه نتایج حاصل از دو روش برای ۱۰ مولکول اولیه آغازگر.



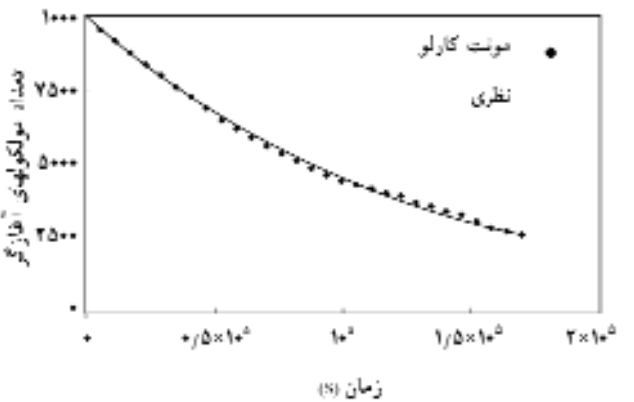
شکل ۵- توزیع وزن مولکولی پلیمر بدست آمده از دو روش مونت کارلو [۱۰] و ممان [۱۳].



شکل ۲- مقایسه نتایج حاصل از دو روش برای ۱۰۰ مولکول اولیه آغازگر.



شکل ۶- چگالی شاخه ای شدن متوسط عددی بدست آمده از دو روش مونت کارلو [۱۰] و ممان [۱۴].



شکل ۳- مقایسه نتایج حاصل از دو روش برای ۱۰۰۰ مولکول اولیه آغازگر.

مورد استفاده برای انجام مدل‌سازی به روش مونت کارلو مشخص می‌شود. بنابراین، بر اساس حجم بهینه، مدل‌سازی انجام شده و نتایج بدست آمده به گونه‌ای است که می‌توان آن را برای کل سیستم تعمیم داد و حجمی از راکتور که مدل‌سازی بر اساس آن صورت گرفته، بیانگر خواص کل راکتور است.

مسئله مهم در اینجا تعیین تعداد مولکولهای تجزیه شده در هر گام زمانی به منظور مشخص کردن تعداد مولکولهای باقیمانده در مرحله بعد است. چون در هر مرحله به تعداد مولکولهای موجود اعداد تصادفی تولید می‌گردد، اگر تعداد مولکولهای باقیمانده صحیح نباشد، دیگر اعداد تصادفی تولیدی بیانگر احتمال تجزیه مولکولها نبوده و نمی‌توان آن را با احتمال ریاضی تجزیه مولکولها مقایسه کرد.

#### علائم و نشانه‌ها

$C_p(\theta)$  نسبت شدت واکنش انتقال زنجیر به پلیمر بر شدت واکنش پلیمر شدن

$CW(r, \theta)$  تابع تجمعی توزیع وزنی زنجیر با طول  $r$  و درصد تبدیل  $\theta$  تولد

$I$  غلظت آغازگر

$I_0$  غلظت اولیه آغازگر

$K_d$  ثابت سرعت تجزیه آغازگر

$nI$  تعداد مولکولهای آغازگر در هر لحظه

$nI_0$  تعداد مولکولهای اولیه آغازگر

$P_{dis}$  احتمال ریاضی تجزیه هر مولکول آغازگر

$P_r$  احتمال نسبت داده شده برای تجزیه هر مولکول آغازگر

$r$  طول زنجیر انتخابی

$T$  دما

$t$  زمان

$W(r, \theta)$  تابع توزیع وزنی زنجیر با طول  $r$  و درصد تبدیل تولد  $\theta$

$\phi$  درصد تبدیل فعلی

$\tau$  نسبت (مجموع شدت واکنشهای انتقال زنجیر به مونومر و

مولکولهای کوچک از قبیل حلال) بر شدت واکنش پلیمر شدن

$\Delta t$  گام زمانی

$\theta$  درصد تبدیل تولد زنجیر انتخابی

در شکل ۲ نتایج مدل‌سازی برای ۱۰۰ مولکول آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، با وجود کاهش گسستگی بین نتایج، جواب بدست آمده با معادله (۴) اختلاف دارد و تغییرات غلظت آغازگر به صورت نمایی نیست.

در شکل ۳ نتایج مدل برای ۱۰۰۰ مولکول اولیه آغازگر رسم شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در این حالت جواب بدست آمده از دو روش بسیار به هم نزدیک است، ولی همچنان اختلاف اندکی بین نتایج دو روش وجود دارد. بنابراین، عدد ۱۰۰۰ نیز به عنوان حدس اولیه صحیح نیست.

در ادامه تعداد اولیه مولکولهای آغازگر ۱۰۰۰۰ فرض شده که نتایج آن در شکل ۴ آمده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در این حالت اختلافی بین جوابها دیده نمی‌شود. بنابراین، تعداد در نظر گرفته شده برای مولکولهای اولیه آغازگر که مشخص کننده حجم مورد استفاده در مدل‌سازی است صحیح است.

#### نتیجه گیری

همان‌گونه که در ابتدا نیز اشاره شد، امروزه از روش مونت کارلو برای مدل‌سازی واکنشهای پلیمر شدن استفاده می‌شود. در این روش حجم خاصی از سیستم به عنوان نمونه انتخاب شده و مدل‌سازی بر اساس تعیین واکنشهای موثر و احتمال وقوع هر واکنش و تولید یک مجموعه اعداد تصادفی صورت می‌گیرد. بنابراین، در روش مونت کارلو حجم انتخابی که در واقع تعداد دفعات تکرار الگوریتم را معین می‌کند از اهمیت زیادی برخوردار است و صحت نتایج مستقیماً به آن برمی‌گردد. برای مشخص کردن اهمیت حجم یا تعداد نقاط انتخابی روی صحت نتایج، تاثیر تعداد مولکولهای آغازگر در واکنش آغاز بررسی می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، نتایج بدست آمده به تعداد مولکولهای اولیه آغازگر وابستگی شدیدی دارد. اگر تعداد مولکولهای اولیه آغازگر خیلی کم باشد، نتایج مدل پیوستگی نداشته و اصلاً قابل مقایسه با جواب بدست آمده از روابط نظری نیست. با افزایش تعداد مولکولهای اولیه آغازگر، گسستگی از بین می‌رود. هرچه تعداد مولکولها افزایش یابد اختلاف بین جوابها نیز کاهش می‌یابد تا جایی که دو جواب کاملاً برهم منطبق می‌گردد. حال اگر تعداد مولکولها از این مقدار بیشتر شود تنها حجم محاسبات افزایش می‌یابد و در صحت نتایج هیچ تأثیری ندارد.

با توجه به معلوم بودن غلظت اولیه آغازگر مورد استفاده در پلیمر شدن، از روی تعداد مولکولهای منظور شده در مدل‌سازی در واقع حجم

## مراجع

1. Chatterjee A., Park W.S. and Graessley W.W., "Free Radical Polymerization with Long-Chain Branching: Continuous Polymerization of Vinyl Acetate in t-Butanol", *Chem. Eng. Sci.*; **32**, 167-178, 1977.
2. Chatterjee A., Kabra K. and Graessley W.W., "Free Radical Polymerization with Long-Chain Branching: Batch Polymerization of Vinyl Acetate in t-Butanol", *J. Appl. Polym. Sci.*; **21**, 1751-1762, 1977.
3. Tobita H., "Molecular Weight Distribution in Free Radical Polymerization with Long-Chain Branching", *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*; **31**, 1363-1371, 1993.
4. Tobita H. and Hatanaka K., "Branched Structure Formation in Free Radical Polymerization of Vinyl Acetate", *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*; **34**, 671-681, 1996.
5. Ghiass M., Dabir B., Nikazar M., Ray A.D. and Nazokdast H., "Monte Carlo Simulation of Non-Linear Free Radical Polymerization Using A Percolation Kinetic Gelation Model, II. Free Radical Copolymerization", *Iran. Polym. J.*; **10**, 355-361, 2001.
6. Tobita H. and Hatanaka K., "Long Chain Branching in Free Radical Polymerization Due to Chain Transfer to Polymer", *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*; **33**, 841-853, 1995.
7. Tobita H., "Kinetics of Long-Chain Branching in Emulsion Polymerization, I. Chain Transfer to Polymer", *Polymer*; **35**, 3023-3031, 1994.
8. Villermaux J. and Blavier L., "Free Radical Polymerization Engineering, I. A New Method for Modelling Free Radical Homogeneous Polymerization Reactions", *Chem. Eng. Sci.*; **39**, 87-99, 1984.
9. Noro K., "Manufacture of Polyvinyl Acetate for Polyvinyl Alcohol", *Polyvinyl Alcohol*; Finch C.A. (Ed.), John Wiley and Sons, England, 1973.
- ۱۰ - سعیدی مریم، "مدلسازی ریاضی پلیمریزاسیون وینیل استات به روش محلول با تأکید روی شاخه‌ای شدن"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی، ۱۳۸۰.
11. Hamielec A.E. and Tobita H., "Polymerization Process"; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; **A21**, VCH, Weinheim, Germany, 305-428, 1992.
12. Tobita H., "A Simulation Model for Long-Chain Branching in Vinyl Acetate Polymerization, I. Batch Polymerization", *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*; **32**, 901-910, 1994.
13. Saito O., Nagasubramanian K. and Graessley W.W., "Molecular Weight Distribution in Branched Polymers", *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*; **7**, 1937-1954, 1969.
14. Nagasubramanian K. and Graessley W.W., "Continuous Reactors in Free Radical Polymerization with Branching, I. Theoretical Aspects and Preliminary Considerations", *Chem. Eng. Sci.*; **25**, 1549-1558, 1970.