فصل اول

«معادلات حاکم بر توزیع وزن مولکولی»

یکی از عوامل بسیار مهم در تعیین بسیاری از خواص پلیمرها، وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی است. بر خلاف مواد شیمیایی آلی و معدنی که دارای وزن مولکولی ثابتی هستند، وزن مولکولی پلیمرها محدوده‌ی وسیعی را در برمی‌گیرد که این مورد به تعداد اتم‌های موجود در زنجیره پلیمر بستگی دارد. علاوه بر وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی، عواملی از قبیل شاخه‌ای شدن زنجیره‌های پلیمری، شبکه‌ای شدن، واکنش‌های انتقال زنجیره، واکنش‌های تأخیردهنده و ممانعت‌کننده نیز تأثیر عمده‌ای بر خواص نهایی محصولات پلیمری خواهند گذاشت.

نکته۱: یکی از عوامل بسیار مهم در خواص پلی‌اتیلن میزان شاخه‌های موجود در پلیمر خطی است. با افزایش شاخه‌های پلی‌اتیلن، نقطه ذوب، سختی و وزن مخصوص پلیمر کاهش و نفوذ گاز و بخار افزایش می‌یابد.

درجه پلیمریزاسیون

اندازه یک مولکول پلیمر بستگی به تعداد واحدهای تکرارشونده در پلیمر دارد. تعداد واحدهای تکرارشونده در پلیمر تحت عنوان درجه پلیمریزاسیون شناخته می‌شود. از آنجایی که در یک پلیمر تمام زنجیره‌ها طول یکسانی ندارند (درجه پلیمریزاسیون یکسانی ندارند)، ناگزیر به سمت تعریف متوسط درجه پلیمریزاسیون سوق داده می‌شویم.

متوسط درجه پلیمریزاسیون: متوسط درجه پلیمریزاسیون طبق تعریف برابر است با:

$$\overline{X} = \frac{\text{مجموع کل [درجه پلیمریزاسیون هر زنجیره} \times \text{تعداد مول‌های موجود از آن نوع زنجیره]}}{\text{تعداد کل مول‌های زنجیره‌های موجود در نمونه پلیمری}} = \frac{\sum n_i i}{N}$$

که در رابطه بالا نمادها نشان‌دهنده کمیت‌های زیر است:

i: درجه پلیمریزاسیون هر زنجیره

n_i: تعداد مول‌های موجود از زنجیره‌ای که درجه پلیمریزاسیون i دارد (تعداد مول‌های زنجیره‌های پلیمری با i واحد مونومری)

N: تعداد کل مول‌های زنجیره‌های موجود در نمونه پلیمری

$\overline{X}$: متوسط درجه پلیمریزاسیون نمونه پلیمری

از آنجایی که در نمونه پلیمری $N = \sum n_i$ است، معادله متوسط درجه پلیمریزاسیون را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\overline{X} = \frac{\sum n_i i}{\sum n_i}$$

متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون:

به دلیل این‌که جزء اصلی تشکیل‌دهنده معادله $\overline{X} = \frac{\sum n_i i}{\sum n_i}$، n_i (تعداد مول‌های زنجیره‌های پلیمری با درجه پلیمریزاسیون i) است، این متوسط درجه پلیمریزاسیون را **متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون** می‌نامند و آن را با $\overline{X}_n$ نشان می‌دهند:

$$\overline{X}_n = \frac{\sum n_i i}{\sum n_i}$$

متوسط وزنی درجه پلیمریزاسیون:

در صورتی‌که در معادله متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون به جای n_i از W_i (وزن زنجیره‌های پلیمری با i واحد مونومری) استفاده شود، درجه پلیمریزاسیون حاصله را **متوسط وزنی درجه پلیمریزاسیون** می‌نامند و آن را با $\overline{X}_w$ نشان می‌دهند (توجه شود که در این حالت $W = \sum W_i$ است):

$$\overline{X}_w = \frac{\sum w_i i}{\sum w_i}$$

ارتباط بین متوسط وزنی و عددی درجه پلیمریزاسیون:

با توجه به روابط ریاضی می‌توان بین متوسط وزنی و عددی درجه پلیمریزاسیون ارتباط برقرار کرد. برای کل نمونه پلیمری رابطه زیر برقرار است:

$$\text{وزن مولکولی پلیمر} = \frac{\text{وزن نمونه پلیمر}}{\text{تعداد مول‌های موجود در نمونه پلیمر}} \Rightarrow M = \frac{W}{N} \Rightarrow W = NM$$

برای یک زنجیره پلیمری با i واحد مونومری، معادله وزن مولکولی پلیمر را می‌توان به صورت زیر نوشت (M_i وزن مولکولی زنجیره پلیمری با i واحد مونومری است):

$$W_i = n_i M_i$$

از طرفی M_i برابر است با:

$$M_i = (\text{درجه پلیمریزاسیون زنجیره پلیمری}) \times (\text{وزن مولکولی واحد تکرارشونده}) = iM_0$$

با جایگذاری معادله $M_i = iM_0$ در معادله $W_i = n_i M_i$ خواهیم داشت:

$$W_i = n_i i M_0$$

در نهایت با جایگذاری معادله $W_i = n_i i M_0$ در معادله $\overline{X}_w = \frac{\sum w_i i}{\sum w_i}$ خواهیم داشت:

$$\overline{X}_w = \frac{\sum (n_i i M_0) i}{\sum n_i i M_0} \xrightarrow{M_0 = \text{ثابت}} \overline{X}_w = \frac{\sum n_i i^2}{\sum n_i i}$$

نکته۲: از معادلات $\overline{X}_n$ و $\overline{X}_w$ نتیجه می‌شود که مقدار $\overline{X}_w$ همیشه بزرگتر یا مساوی $\overline{X}_n$ است.

$$\overline{X}_w \geq \overline{X}_n$$

مثال۱: کدام‌یک از گزینه‌های زیر می‌تواند به عنوان متوسط‌های درجه پلیمریزاسیون یک نمونه پلیمری باشد؟

۱) $\left.\begin{matrix}\overline{X}_n = ۲۵ \\ \overline{X}_w = ۳۵\end{matrix}\right\}$ ۲) $\left.\begin{matrix}\overline{X}_n = ۵۵ \\ \overline{X}_w = ۴۵\end{matrix}\right\}$ ۳) $\left.\begin{matrix}\overline{X}_n = ۲۷۵ \\ \overline{X}_w = ۲۶۵\end{matrix}\right\}$ ۴) $\left.\begin{matrix}\overline{X}_n = ۱۶۵۵ \\ \overline{X}_w = ۱۵۵۵\end{matrix}\right\}$

پاسخ: گزینه «۱» توجه شود که $\overline{X}_w$ همیشه مقداری بزرگتر یا مساوی $\overline{X}_n$ دارد. در گزینه‌های ۲، ۳ و ۴ مقدار $\overline{X}_n$ بزرگتر از $\overline{X}_w$ است و نادرست است. تنها گزینه ۱ می‌تواند صحیح باشد چون در آن $\overline{X}_w > \overline{X}_n$ است.

متوسط Z درجه پلیمریزاسیون:

در برخی کاربردها متوسط‌های دیگری از درجه پلیمریزاسیون تعریف می‌شود. یکی از این موارد، متوسط Z درجه پلیمریزاسیون است که رابطه آن به صورت زیر است:

$$\overline{X}_Z = \frac{\sum n_i i^3}{\sum n_i i^2}$$

معادله عمومی مایرهوف

معادله عمومی مایرهوف برای متوسط‌های درجه پلیمریزاسیون به صورت مقابل است:

$$\overline{X} = \frac{\sum n_i i^{c+1}}{\sum n_i i^c}$$

نکته۳: معادله مایرهوف به ازای مقادیر مختلف c، متوسط‌های درجه پلیمریزاسیون زیر را نتیجه می‌دهد:

$$c = 0 \Rightarrow \overline{X} = \overline{X}_n \;,\; c = 1 \Rightarrow \overline{X} = \overline{X}_w \;,\; c = 2 \Rightarrow \overline{X} = \overline{X}_z$$

مثال۲: کدام‌یک از گزینه‌های زیر رابطه بین $\overline{X}_w$ و $\overline{X}_n$ را به درستی نشان می‌دهد؟ $(N=\Sigma n_i)$

۱) $\overline{X}_n\overline{X}_w=\frac{\sum n_i i}{N}$ ۲) $\overline{X}_n\overline{X}_w=N\sum n_i i$ ۳) $\overline{X}_n\overline{X}_w=\frac{\sum n_i i^۲}{N}$ ۴) $\overline{X}_n\overline{X}_w=N\sum n_i i^۲$

پاسخ: گزینه «۳» با توجه به رابطه $\overline{X}_n$ داریم:

$$\overline{X}_n=\frac{\sum n_i i}{N}\Rightarrow \overline{X}_n N=\sum n_i i \qquad (a)$$

با جایگذاری (a) در معادله $\overline{X}_w$ خواهیم داشت:

$$\overline{X}_w=\frac{\sum n_i i^۲}{\sum n_i i}\xrightarrow{\sum n_i i=\overline{X}_n N}\overline{X}_w=\frac{\sum n_i i^۲}{\overline{X}_n N}\to \overline{X}_n\overline{X}_w=\frac{\sum n_i i^۲}{N}$$

مثال۳: کدام‌یک از گزینه‌های زیر رابطه بین $\overline{X}_n$، $\overline{X}_w$ و $\overline{X}_z$ را به درستی نشان می‌دهد؟

۱) $\overline{X}_n\overline{X}_w\overline{X}_z=\frac{\sum n_i i^۲}{N\sum n_i i}$ ۲) $\overline{X}_n\overline{X}_w\overline{X}_z=\frac{\sum n_i i^۳}{N}$ ۳) $\overline{X}_n\overline{X}_w\overline{X}_z=\frac{\sum n_i i^۳}{N\sum n_i i}$ ۴) $\overline{X}_n\overline{X}_w\overline{X}_z=\frac{N\sum n_i i^۲}{\sum n_i i}$

پاسخ: گزینه «۲» با توجه به رابطه $\overline{X}_n$ خواهیم داشت:

$$\overline{X}_n=\frac{\sum n_i i}{N}\to \overline{X}_n N=\sum n_i i \qquad (a)$$

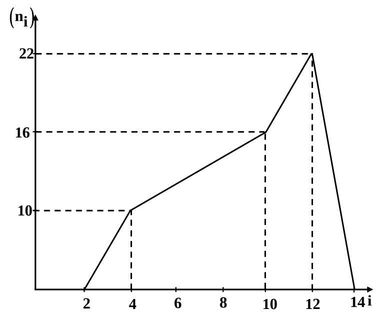
با جایگذاری معادله (a) در رابطه $\overline{X}_w$، نتیجه زیر به دست می‌آید:

$$\overline{X}_w=\frac{\sum n_i i^۲}{\sum n_i i}\xrightarrow{\sum n_i i=\overline{X}_n N}\overline{X}_w=\frac{\sum n_i i^۲}{X_n N}\to \overline{X}_n\overline{X}_w N=\sum n_i i^۲ \qquad (b)$$

با جایگذاری معادله (b) در رابطه $\overline{X}_z$، رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\overline{X}_z=\frac{\sum n_i i^۳}{\sum n_i i^۲}\xrightarrow{\sum n_i i^۲=\overline{X}_n\overline{X}_w N}\overline{X}_z=\frac{\sum n_i i^۳}{\overline{X}_n\overline{X}_w N}\Rightarrow \overline{X}_n\overline{X}_w\overline{X}_z=\frac{\sum n_i i^۳}{N}$$

مثال۴: در صورتی که منحنی توزیع عددی یک نمونه پلیمری به صورت زیر باشد، تعداد کل زنجیرهایی که بین ۳ تا ۱۳ واحد مونومری دارند چقدر است؟



۱) ۱۵۰
۲) ۱۴۰
۳) ۱۲۰
۴) ۱۳۰

پاسخ: گزینه «۲» ابتدا معادله منحنی را به صورت زیر به دست می‌آوریم:

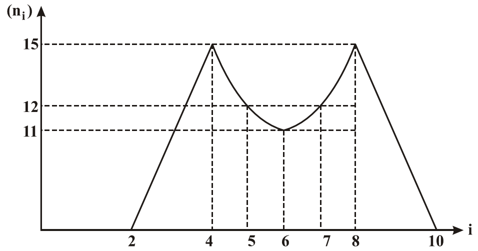
$$n_i=\begin{cases}۵i-۱۰ & ۲\le i\le ۴\\ i+۶ & ۴\le i\le ۱۰\\ ۳i-۱۴ & ۱۰\le i\le ۱۲\\ -۱۱i+۱۵۴ & ۱۲\le i\le ۱۴\end{cases}$$

برای به دست آوردن تعداد کل زنجیره‌های بین ۳ تا ۱۳ باید مساحت زیر منحنی بین $i=۳$ تا $i=۱۳$ محاسبه شود. ابتدا مقدار n_i را به ازای $i=۳$ و $i=۱۳$ محاسبه می‌کنیم و به ترتیب خواهیم داشت $n_i=۵$ و $n_i=۱۱$.

حال مساحت زیر منحنی را بین ۳ و ۱۳ به دست می‌آوریم:

$$S=\frac{۱}{۲}(۴-۳)(۵+۱۰)+\frac{(۱۰-۴)}{۲}(۱۰+۱۶)+\frac{(۱۲-۱۰)}{۲}(۱۶+۲۲)+\frac{(۱۳-۱۲)}{۲}(۲۲+۱۱)=۱۴۰\to\sum_{i=۳}^{۱۳}n_i i=۱۴۰$$

مثال۵: در صورتی که منحنی توزیع عددی یک نمونه پلیمری به صورت زیر باشد، تعداد کل زنجیره‌هایی را که بین ۵ تا ۸ واحد مونومری دارند چقدر است؟



۱) ۷۸

۲) ۲۵

۳) ۵۴

۴) ۳۶

پاسخ: گزینه «۴» تعداد کل زنجیره‌های بین ۵ تا ۸ واحد مونومری برابر با مساحت زیر نمودار از $i = ۵$ تا $i = ۸$ است. بنابراین ابتدا معادله منحنی در این بازه را می‌نویسیم و سپس بین ۵ تا ۸ انتگرال می‌گیریم:

(معادله منحنی) : $y = x^۲ - ۱۲x + ۴۷$ یا $n_i = i^۲ - ۱۲i + ۴۷$

$$S = \int_۵^۸ (i^۲ - ۱۲i + ۴۷)\,di = \left(\frac{i^۳}{۳} - ۶i^۲ + ۴۷i\right)\Big|_۵^۸ = \left[\frac{۸^۳}{۳} - ۶(۸^۲) + (۴۷)(۸)\right] - \left[\frac{۵^۳}{۳} - ۶(۵^۲) + (۴۷ \times ۵)\right]$$

$$\rightarrow S = ۳۶ \rightarrow \sum_{i=۵}^{۸} n_i i = ۳۶$$

توزیع درجه پلیمریزاسیون

توزیع عددی درجه پلیمریزاسیون با استفاده از تابع فراوانی آن بیان می‌شود:

$$x_i = \frac{n_i}{N} = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

همچنین توزیع وزنی درجه پلیمریزاسیون نیز با استفاده از تابع فراوانی آن بیان می‌شود:

$$w_i = \frac{W_i}{W} = \frac{W_i}{\sum W_i}$$

در روابط بالا x_i و w_i نشان‌دهنده کمیت‌های زیر هستند:

(x_i): کسر زنجیره‌های پلیمری که طول آن‌ها دقیقاً برابر i واحد مونومری است.

(w_i): کسر وزنی زنجیره‌های پلیمری که طول آن‌ها دقیقاً برابر i واحد مونومری است.

نکته۴: توزیع عددی (مولی) و وزنی درجه پلیمریزاسیون ناپیوسته (پراکنده) است، یعنی فقط مقادیر صحیح را می‌پذیرند.

نکته۵: در روابط بالا از وزن گروه‌های انتهایی صرف نظر می‌شود. همچنین فرض می‌شود که وزن یک زنجیره (مولکول) پلیمر متناسب با طول آن زنجیره است.

نکته۶: در مورد x_i و w_i روابط زیر برقرار است (این روابط تحت عنوان قاعده نرمال‌سازی شناخته می‌شوند):

$$\left.\begin{aligned} \sum x_i &= \frac{\sum n_i}{\sum n_i} = ۱ \\ \sum w_i &= \frac{\sum W_i}{\sum W_i} = ۱ \end{aligned}\right\} \rightarrow \sum x_i = \sum w_i = ۱$$

نکته۷: زمانی که زنجیره‌های با درجه پلیمریزاسیون پایین کنار گذاشته می‌شوند، توزیع درجه پلیمریزاسیون یک پلیمر با رادیکال آزاد، به طور تقریبی مستقل از میزان تبدیل می‌شود.

با استفاده از مقادیر جزء مولی و وزنی، روابط $\overline{X}_n$ و $\overline{X}_w$ را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\overline{X}_n = \frac{\sum n_i i}{\sum n_i} = \sum x_i i \,,\; \overline{X}_w = \frac{\sum w_i i}{\sum w_i} = \sum w_i i$$

با توجه به معادله $W_i = n_i i M_\circ$ مقدار $n_i = \frac{W_i}{iM_\circ}$ به دست می‌آید. علاوه بر این مقدار $W_i = w_i W$ را نیز داریم. با استفاده از n_i و W_i در رابطه $\overline{X}_n$، نتیجه‌ای به صورت زیر به دست می‌آوریم:

$$\overline{X}_n = \frac{\sum n_i i}{\sum n_i} \xrightarrow{n_i = \frac{W_i}{iM_\circ}} \overline{X}_n = \frac{\sum \frac{W_i}{M_\circ}}{\sum \frac{W_i}{iM_\circ}} \xrightarrow{M_\circ = \text{ثابت}} \overline{X}_n = \frac{\sum W_i}{\sum \frac{W_i}{i}} \xrightarrow{W_i = w_i W} \overline{X}_n = \frac{\sum w_i W}{\sum \frac{w_i W}{i}}$$

$$\xrightarrow{W = \text{ثابت}} \overline{X}_n = \frac{\sum w_i}{\sum \frac{w_i}{i}} \xrightarrow{\sum w_i = ۱} \overline{X}_n = \frac{۱}{\sum \frac{w_i}{i}}$$

نکته۸: رابطه بین $\overline{X}_n$، w_i و i به صورت مقابل است:

$$\overline{X}_n = \frac{۱}{\sum \frac{w_i}{i}}$$

مثال۶: یک نمونه پلیمری با توزیع وزنی زیر موجود است. در صورتی که درجه پلیمریزاسیون بین ۱ تا ۲ باشد، مقدار $\overline{X}_n$ چقدر خواهد بود؟

$$\mathbf{w_i = \frac{\beta i}{(i+۱)^۲ + ۱}}$$

۱) ۱/۶۶ ۲) ۱/۳۳ ۳) ۲/۳۳ ۴) ۲/۶۶

پاسخ: گزینه «۲» از قاعده نرمال‌سازی استفاده کرده و مقدار β را به دست می‌آوریم:

$$\sum_{i=۱}^{۲} w_i = ۱ \rightarrow \beta(\frac{۱}{۵} + \frac{۲}{۱۰}) = ۱ \rightarrow \beta = ۲/۵$$

با استفاده از رابطه زیر مقدار $\overline{X}_n$ را به دست می‌آوریم:

$$\overline{X}_n = \frac{۱}{\sum_{i=۱}^{۲} \frac{w_i}{i}} = \frac{۱}{\sum_{i=۱}^{۲} (\frac{۲/۵}{(i+۱)^۲ + ۱})} = \frac{۱}{۲/۵(\frac{۱}{۵} + \frac{۱}{۱۰})} = ۱/۳۳$$

◆ ◆ ◆ ◆

مثال۷: در صورتی که برای یک نمونه پلیمری معادله توزیع وزنی به صورت زیر بوده و درجه پلیمریزاسیون بین ۱ تا ۴ باشد، مقدار $\overline{X}_n$ کدام‌یک از گزینه‌های زیر خواهد بود؟

$$\mathbf{w_i = \beta \left[\frac{i}{i^۲ + ۵} \right]}$$

۱) ۲ ۲) ۳ ۳) ۴ ۴) ۵

پاسخ: گزینه «۱» ابتدا از قاعده نرمال‌سازی استفاده می‌کنیم و مقدار β را به دست می‌آوریم:

$$\sum_{i=۱}^{۴} w_i = ۱ \Rightarrow \beta \left[\frac{۱}{۶} + \frac{۲}{۹} + \frac{۳}{۱۴} + \frac{۴}{۲۱} \right] = ۱ \rightarrow \beta = ۱/۲۶$$

حال با استفاده از رابطه زیر مقدار $\overline{X}_n$ را به دست می‌آوریم:

$$\overline{X}_n = \frac{۱}{\sum_{i=۱}^{۴} \frac{w_i}{i}} = \frac{۱}{\sum_{i=۱}^{۴} \beta(\frac{۱}{i^۲ + ۵})} = \frac{۱}{(۱/۲۶)(\frac{۱}{۶} + \frac{۱}{۹} + \frac{۱}{۱۴} + \frac{۱}{۲۱})} = ۲$$

در مورد $\overline{X}_w$ نیز می‌توان مشابه $\overline{X}_n$ عمل کرد:

$$\overline{X}_w = \frac{\sum n_i i^۲}{\sum n_i i} \xrightarrow{N = \text{ثابت}} \overline{X}_w = \frac{\sum \frac{n_i}{N} i^۲}{\sum \frac{n_i}{N} i} = \frac{\sum x_i i^۲}{\sum x_i i}$$

نکته۹: رابطه بین $\overline{X}_w$، x_i و i به صورت زیر است:

$$\overline{X}_w=\frac{\sum x_i i^۲}{\sum x_i i}$$

نکته۱۰: رابطه بین $\overline{X}_w$ و $\overline{X}_n$ به صورت مقابل است:

$$\overline{X}_w\,\overline{X}_n=\sum x_i i^۲$$

مثال۸: در صورتی که در یک نمونه پلیمری زنجیره‌هایی با مشخصات زیر داشته باشیم، متوسط عددی و وزنی درجه پلیمریزاسیون چه مقدار خواهند بود؟ ۵ مول زنجیره‌هایی با درجه پلیمریزاسیون ۲۵۰۰۰، ۷ مول زنجیره‌هایی با درجه پلیمریزاسیون ۳۰۰۰۰، ۵ مول زنجیره‌هایی با درجه پلیمریزاسیون ۳۵۰۰۰، ۶ مول زنجیره‌هایی با درجه پلیمریزاسیون ۴۰۰۰۰

۱) $\left.\begin{matrix}\overline{X}_n=۳۲۶۰۹\\ \overline{X}_w=۳۳۵۳۳\end{matrix}\right\}$ ۲) $\left.\begin{matrix}\overline{X}_n=۳۱۱۵۹\\ \overline{X}_w=۳۴۲۵۱\end{matrix}\right\}$ ۳) $\left.\begin{matrix}\overline{X}_n=۳۳۲۵۱\\ \overline{X}_w=۳۵۶۲۱\end{matrix}\right\}$ ۴) $\left.\begin{matrix}\overline{X}_n=۲۹۹۸۱\\ \overline{X}_w=۳۶۵۹۱\end{matrix}\right\}$

☑ **پاسخ:** گزینه «۱» متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\overline{X}_n=\frac{\sum n_i i}{\sum n_i}=\frac{(۵\times ۲۵۰۰۰)+(۷\times ۳۰۰۰۰)+(۵\times ۳۵۰۰۰)+(۶\times ۴۰۰۰۰)}{۵+۷+۵+۶}\simeq ۳۲۶۰۹$$

متوسط وزنی درجه پلیمریزاسیون نیز از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\overline{X}_w=\frac{\sum n_i i^۲}{\sum n_i i}=\frac{۵\times(۲۵۰۰۰)^۲+۷\times(۳۰۰۰۰)^۲+۵\times(۳۵۰۰۰)^۲+۶\times(۴۰۰۰۰)^۲}{(۵\times ۲۵۰۰۰)+(۷\times ۳۰۰۰۰)+(۵\times ۳۵۰۰۰)+(۶\times ۴۰۰۰۰)}\simeq ۳۳۵۳۳$$

مثال۹: در صورتی که در یک نمونه پلیمری زنجیره‌هایی با مشخصات زیر داشته باشیم، متوسط عددی و وزنی درجه پلیمریزاسیون چه مقدار خواهد بود؟ ۶ گرم زنجیره‌هایی با درجه پلیمریزاسیون ۲۵۰۰۰، ۱۸ گرم زنجیره‌هایی با درجه پلیمریزاسیون ۳۵۰۰۰

۱) $\left.\begin{matrix}\overline{X}_n=۳۰۵۴۱\\ \overline{X}_w=۲۹۷۵۱\end{matrix}\right\}$ ۲) $\left.\begin{matrix}\overline{X}_n=۳۰۲۵۱\\ \overline{X}_w=۳۳۵۴۳\end{matrix}\right\}$ ۳) $\left.\begin{matrix}\overline{X}_n=۳۱۸۱۸\\ \overline{X}_w=۳۲۵۰۰\end{matrix}\right\}$ ۴) $\left.\begin{matrix}\overline{X}_n=۲۷۴۵۱\\ \overline{X}_w=۳۲۳۲۱\end{matrix}\right\}$

☑ **پاسخ:** گزینه «۳» متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$i=۲۵۰۰۰\rightarrow w_i=\frac{۶}{۶+۱۸}=۰/۲۵\ ,\ i=۳۵۰۰۰\rightarrow w_i=\frac{۱۸}{۶+۱۸}=۰/۷۵$$

$$\overline{X}_n=\frac{۱}{\sum\frac{w_i}{i}}=\frac{۱}{(\frac{۰/۲۵}{۲۵۰۰۰})+(\frac{۰/۷۵}{۳۵۰۰۰})}=۳۱۸۱۸$$

متوسط وزنی درجه پلیمریزاسیون نیز از رابطه مقابل به دست می‌آید:

$$\overline{X}_w=\frac{\sum w_i i}{\sum w_i}=\frac{(۶\times ۲۵۰۰۰)+(۱۸\times ۳۵۰۰۰)}{۶+۱۸}=۳۲۵۰۰$$

مثال۱۰: کدام‌یک از گزینه‌های زیر، ارتباط بین w_i، x_i، i، $\overline{X}_n$ و $\overline{X}_w$ را به درستی نشان می‌دهد؟

۱) $w_i=\frac{i}{\overline{X}_n}x_i$ ۲) $x_i=\frac{i}{\overline{X}_n}w_i$ ۳) $x_i=\frac{i}{\overline{X}_w}w_i$ ۴) $w_i=\frac{i}{\overline{X}_w}x_i$

☑ **پاسخ:** گزینه «۱» از رابطه جزء وزنی شروع می‌کنیم تا به پاسخ مورد نظر دست یابیم:

$$w_i=\frac{W_i}{\sum W_i}\xrightarrow{W_i=n_i i M_\circ}w_i=\frac{n_i i M_\circ}{\sum n_i i M_\circ}\xrightarrow{M_\circ=\text{ثابت}}w_i=\frac{n_i i}{\sum n_i i}\qquad (a)$$

حال صورت و مخرج رابطه (a) را بر $\sum n_i$ تقسیم می‌کنیم:

$$w_i=\frac{n_i i}{\sum n_i i}\xrightarrow{\text{صورت و مخرج تقسیم بر } \sum n_i}w_i=\frac{x_i i}{\sum x_i i}\xrightarrow{\overline{X}_n=\sum x_i i}w_i=\frac{i}{\overline{X}_n}x_i$$

نکته۱۱: توزیع وزنی و توزیع مولی توسط رابطه مقابل به یکدیگر مرتبط می‌شوند:

$$w_i = \frac{i}{\overline{X}_n} x_i$$

مثال۱۱: در صورتی که در یک نمونه پلیمری مقدار $\overline{X}_n = 10$ باشد و توزیع مولی از رابطه $x_i = 10 i^2 \exp(-ai)$ به دست آید، کدام‌یک از گزینه‌های زیر توزیع وزنی را به درستی نشان می‌دهد؟

۱) $w_i = 100 i^2 \exp(-ai)$ ۲) $w_i = i^3 \exp(-ai)$ ۳) $w_i = 100 i^3 \exp(-ai)$ ۴) $w_i = i^2 \exp(-ai)$

پاسخ: گزینه «۲» با توجه به نکته‌ای که اشاره شد توزیع وزنی از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$w_i = \frac{i}{\overline{X}_n} x_i = \left(\frac{i}{10}\right)\left[10 i^2 \exp(-ai)\right] = i^3 \exp(-ai)$$

شاخص پراکندگی

شاخص پراکندگی (PDI) یکی از راه‌های متداول برای بررسی چگونگی توزیع درجه پلیمریزاسیون زنجیره‌های پلیمری است و رابطه آن به صورت زیر بیان می‌شود:

$$PDI = \frac{\overline{X}_w}{\overline{X}_n}$$

نکته۱۲: در صورتی که مقدار $PDI = 1$ شود توزیع درجه پلیمریزاسیون باریکی خواهیم داشت، یعنی تمام زنجیره‌های پلیمری طول یکسانی خواهند داشت.

نکته۱۳: هر چقدر PDI بیشتر شود، به معنای توزیع درجه پلیمریزاسیون پهن است، یعنی زنجیره‌های پلیمری طول‌های متفاوتی خواهند داشت.

مثال۱۲: یک پلیمر با وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی مشخص موجود است. در صورتی که در اثر حرارت تعدادی از زنجیره‌ها دچار شکست شوند و همین زنجیره‌های شکسته (ماکرو رادیکال‌ها) بر روی زنجیر دیگر به صورت شاخه قرار بگیرند، وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی چه تغییری می‌کند؟

۱) $\overline{M}_n$ ثابت، $\overline{M}_w$ افزایش و PDI افزایش می‌یابد. ۲) $\overline{M}_n$ کاهش، $\overline{M}_w$ ثابت و PDI افزایش می‌یابد.

۳) $\overline{M}_n$ افزایش، $\overline{M}_w$ افزایش و PDI افزایش می‌یابد. ۴) $\overline{M}_n$ ثابت، $\overline{M}_w$ کاهش و PDI کاهش می‌یابد.

پاسخ: گزینه «۲» شاخه‌ای شدن باعث پهن شدن توزیع وزن مولکولی (افزایش PDI) می‌شود. با توجه به اینکه هیچ مونومر اضافی پلیمریزه نمی‌شود، متوسط وزنی وزن مولکولی تغییری نمی‌کند ($\overline{M}_w$ ثابت). با شکستن زنجیره‌ها و تبدیل این زنجیره‌ها به شاخه، طول متوسط زنجیر کاهش می‌یابد (کاهش $\overline{M}_n$). در نتیجه با کاهش $\overline{M}_n$ و ثابت ماندن $\overline{M}_w$، $PDI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ افزایش می‌یابد.

معادلات توزیع پیوسته و ناپیوسته

توزیع ناپیوسته:

در صورتی‌که در ابتدای واکنش پلیمریزاسیون باشیم، طول زنجیره‌ها از توالی منظمی پیروی نمی‌کنند، به عنوان مثال زنجیره‌هایی با درجه پلیمریزاسیون ۵، ۱۵، ۵۰ و ... وجود دارند. به این نوع توزیع درجه پلیمریزاسیون، توزیع ناپیوسته می‌گویند.

توزیع پیوسته:

با پیشرفت واکنش پلیمریزاسیون، احتمال یافتن انواع زنجیره‌های پلیمری با طول‌های مختلف افزایش می‌یابد. به عنوان مثال در این حالت زنجیره‌هایی با درجه پلیمریزاسیون ۱، ۲، ۳، ۴ و ... وجود دارند. به این نوع توزیع درجه پلیمریزاسیون، توزیع پیوسته می‌گویند.

تبدیل سری‌های پیوسته به انتگرال:

در صورتی که تابع توزیع پیوسته داشته باشیم، سری‌های پیوسته را می‌توان به صورت انتگرالی نوشت. در این صورت روابط انتگرالی برای $\overline{X}_n$ و $\overline{X}_w$ به صورت زیر می‌باشد:

$$\overline{X}_n = \sum_{i=1}^{\infty} x_i i \approx \int_0^{\infty} x_i i\, di \;,\; \overline{X}_n = \frac{1}{\sum_{i=1}^{\infty} \frac{w_i}{i}} \approx \frac{1}{\int_0^{\infty} \frac{w_i}{i} di}$$

$$\overline{X}_w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i i \approx \int_0^{\infty} w_i i\, di \;,\; \overline{X}_w = \frac{1}{\overline{X}_n} \sum_{i=1}^{\infty} x_i i^2 \approx \frac{1}{\overline{X}_n} \int_0^{\infty} x_i i^2 di$$

نکته۱۴: یکی از انتگرال‌های مفید که در محاسبات درجه پلیمریزاسیون کاربرد دارد به صورت زیر است:

$$\int_0^\infty x^n \exp(-ax)dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \qquad (۲۶)$$

مثال۱۳: در صورتی که توزیع عددی (x_i) برای نمونه پلیمری به صورت زیر باشد، مقدار شاخص پراکندگی کدام است؟

(α و β اعدادی ثابت هستند و درجه پلیمریزاسیون بین صفر و بی‌نهایت فرض شود). $\mathbf{x_i = \frac{1}{\alpha}\exp(\frac{-\beta i}{\alpha})}$

۱) $PDI = 4\beta$ ۲) $PDI = 2\beta$ ۳) $PDI = 4\alpha$ ۴) $PDI = \frac{2\alpha}{\beta}$

☑ **پاسخ:** گزینه «۲» با استفاده از معادلات مربوط به توزیع پیوسته $(\overline{X}_n)$ و $(\overline{X}_w)$ را محاسبه می‌کنیم:

$$\overline{X}_n = \int_0^\infty x_i i di = \frac{1}{\alpha}\int_0^\infty i\exp(\frac{-\beta i}{\alpha})d_i = \frac{1}{\alpha}[\frac{1!}{(\frac{\beta}{\alpha})^2}] \to \overline{X}_n = \frac{\alpha}{\beta^2} \to \alpha = \beta^2\overline{X}_n$$

$$\overline{X}_w = \frac{1}{\overline{X}_n}\int_0^\infty x_i i^2 di = \frac{1}{\overline{X}_n\alpha}\int_0^\infty i^2\exp(\frac{-\beta i}{\alpha})d_i = \frac{1}{\overline{X}_n\alpha}[\frac{2!}{(\frac{\beta}{\alpha})^3}] = \frac{2\alpha^2}{\beta^3\overline{X}_n}$$

با جایگذاری مقدار $\alpha = \beta^2\overline{X}_n$ در رابطه $\overline{X}_w$ خواهیم داشت:

$$\overline{X}_w = \frac{2\alpha^2}{\beta^3\overline{X}_n} \xrightarrow{\alpha=\beta^2\overline{X}_n} \overline{X}_w = 2\beta\overline{X}_n \to PDI = \frac{\overline{X}_w}{\overline{X}_n} = 2\beta$$

مثال۱۴: در صورتی که توزیع وزنی برای نمونه پلیمری به صورت زیر باشد، مقدار شاخص پراکندگی کدام است؟ (β عددی ثابت و درجه پلیمریزاسیون بین صفر تا بی‌نهایت فرض شود). $\mathbf{w_i = i^6\exp(-\beta i)}$

۱) ۲/۲۶۲ ۲) ۱/۸۷۴ ۳) ۱/۱۶۵ ۴) ۱/۲۲۵

☑ **پاسخ:** گزینه «۳» ابتدا مقدار β را با استفاده از $\sum_{i=1}^{\infty} w_i = \int_0^\infty w_i di = 1$ به دست می‌آوریم:

$$\int_0^\infty w_i di = 1 \Rightarrow \int_0^\infty i^6\exp(-\beta i)di = 1 \Rightarrow \frac{6!}{\beta^7} = 1 \to \beta = 2.56$$

حال با استفاده از روابط زیر مقدار $\overline{X}_n$ و $\overline{X}_w$ را به دست می‌آوریم:

$$\overline{X}_n = \frac{1}{\int_0^\infty \frac{w_i}{i}di} = \frac{1}{\int_0^\infty \frac{i^6\exp(-\beta i)}{i}di} = \frac{1}{(\frac{5!}{\beta^6})} = \frac{\beta^6}{5!} \xrightarrow{\beta=2.56} \overline{X}_n = 2.345$$

$$\overline{X}_w = \int_0^\infty w_i i di = \int_0^\infty i^7\exp(-\beta i)di = \frac{7!}{\beta^8} \xrightarrow{\beta=2.56} \overline{X}_w = 2.732$$

با استفاده از رابطه $PDI = \frac{\overline{X}_w}{\overline{X}_n}$ مقدار شاخص پراکندگی به دست می‌آید:

$$PDI = \frac{\overline{X}_w}{\overline{X}_n} = \frac{2.732}{2.345} = 1.165$$

مثال۱۵: در صورتی که در یک نمونه پلیمری مقدار $\mathbf{\overline{X}_n = 5}$ باشد و توزیع وزنی از رابطه $\mathbf{w_i = 5i^2\exp(-\alpha i)}$ به دست آید، کدام‌یک از گزینه‌های زیر توزیع مولی (عددی) را به درستی نشان می‌دهد؟

۱) $x_i = 25i\exp(-\alpha i)$ ۲) $x_i = 5i\exp(-\alpha i)$ ۳) $x_i = 25i^2\exp(-\alpha i)$ ۴) $x_i = 5i^2\exp(-\alpha i)$

☑ **پاسخ:** گزینه «۱» با توجه به نکته‌ای که در متن درس اشاره شد $w_i = \frac{i}{\overline{X}_n}x_i$ است، بنابراین خواهیم داشت:

$$x_i = \frac{w_i}{i}\overline{X}_n = (\frac{5i^2\exp(-\alpha i)}{i})(5) = 25i\exp(-\alpha i)$$

معادلات توزیع جزئی (دیفرانسیلی) و توزیع کلی (انتگرالی)

معادلات توزیع جزئی (دیفرانسیلی):

معادلاتی که تا به اینجا ذکر شدند، فقط برای جزء مولی یا وزنی زنجیره پلیمری با i واحد مونومری کاربرد دارند، به همین دلیل به این معادلات، معادلات توزیع جزئی (دیفرانسیلی) می‌گویند.

معادلات توزیع کلی (انتگرالی):

اگر معادلاتی که تا به اینجا ذکر شدند برای زنجیره‌هایی از پلیمر به کار روند که درجه پلیمریزاسیون آنها یک تا i باشد (یعنی از یک مونومر تا زنجیره‌هایی به طول i را شامل شود)، آن‌ها را معادلات توزیع کلی (انتگرالی) می‌نامند.

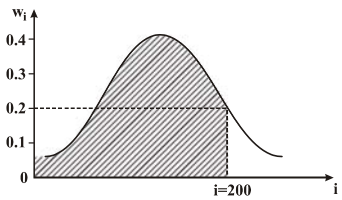
ارتباط بین معادلات توزیع جزئی و کلی:

معادلات توزیع جزئی و کلی توسط روابط زیر به یکدیگر مرتبط می‌شوند:

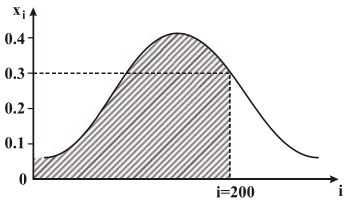
$$x_i = \frac{dx'_i}{di} \rightarrow x'_i = \int_0^i x_i di \ , \ w_i = \frac{dw'_i}{di} \rightarrow w'_i = \int_0^i w_i di$$

که در این روابط x'_i نشان‌دهنده توزیع کلی مولی و w'_i نشان‌دهنده توزیع کلی وزنی است.

نکته۱۵: معادلات توزیع کلی در واقع نشان دهنده مساحت زیر نمودار $(x_i - i)$ و $(w_i - i)$ تا درجه پلیمریزاسیون مورد نظر است.



$$i = ۲۰۰ \rightarrow \begin{cases} w_i = ۰/۲ \\ w'_i = (\text{مساحت زیر منحنی تا } i = ۲۰۰) \end{cases}$$



$$i = ۲۰۰ \rightarrow \begin{cases} x_i = ۰/۳ \\ x'_i = (\text{مساحت زیر منحنی تا } i = ۲۰۰) \end{cases}$$

مثال۱۶: در صورتی که تابع توزیع وزنی جزئی برای نمونه پلیمری به صورت زیر باشد، کدام‌یک از گزینه‌های زیر تابع توزیع وزنی کلی را نشان می‌دهد؟

$$\mathbf{w_i = ۱۰۰ i e^{-۱۰i}}$$

۱) $w'_i = [۱ - e^{-۱۰i}]$ ۲) $w'_i = ۱۰۰[۱ - e^{-۱۰i}]$ ۳) $w'_i = ۱۰۰[۱ - ۱۰ e^{-۱۰i}]$ ۴) $w'_i = [۱ - (۱۰ i + ۱) e^{-۱۰i}]$

پاسخ: گزینه «۴» با استفاده از رابطه $w'_i = \int_0^i w_i di$، تابع توزیع وزنی کلی به دست می‌آید:

$$w'_i = \int_0^i w_i di = \int_0^i (۱۰۰) i e^{-۱۰i} di = ۱۰۰ \int_0^i i e^{-۱۰i} di = (۱۰۰)(\frac{۱}{۱۰۰})[۱ - e^{-۱۰i}(۱۰ i + ۱)]$$

$$w'_i = [۱ - (۱۰ i + ۱) e^{-۱۰i}]$$

معادلات توزیع لحظه‌ای و توزیع جمعی

معادلات توزیع لحظه‌ای:

معادلات توزیع لحظه‌ای به معادلاتی گویند که نتیجه محاسبات آن، فقط برای یک لحظه خاص است. معادلاتی که تـا کنـون ارائـه شـدند همگـی در گـروه معادلات توزیع لحظه‌ای قرار می‌گیرند.

معادلات توزیع جمعی:

معادلات توزیع جمعی به معادلاتی گویند که زنجیره‌های پلیمری را از ابتدای واکنش تا لحظه مورد نظر در نظر بگیرند. در صورتی که $\langle w_i \rangle$ نشـان‌دهنـده توزیع جمعی وزنی باشد، می‌توان نوشت:

$$\langle w_i \rangle = \frac{\text{وزن کلیه زنجیره‌های تولیدشده با طول زنجیر } i \text{ تا لحظه } t}{\text{کل وزن زنجیره‌های تولیدشده تا لحظه } t} \Rightarrow \langle w_i \rangle = \frac{\int_0^t w_i dt}{\int_0^t dt} = \frac{\int_0^P w_i f(P) dP}{F(P)}$$

در این رابطه P نشان‌دهنده درجه تبدیل است.

متوسط درجه پلیمریزاسیون مخلوط‌ها و آلیاژها

در مورد مخلوط‌ها و آلیاژهای پلیمری نیز همان روابط متوسط درجه پلیمریزاسیون که قبلاً ذکر شد کاربرد دارند، تنها تغییراتی که در آن روابط باید اعمال شود به صورت زیر است:

در به دست آوردن $\bar{X}_n$ آلیاژ $\bar{X}_{n_j} \xleftarrow{\text{جایگزین شود با}} i$ و $x_j \xleftarrow{\text{جایگزین شود با}} x_i$

در به دست آوردن $\bar{X}_w$ آلیاژ $\bar{X}_{w_j} \xleftarrow{\text{جایگزین شود با}} i$ و $w_j \xleftarrow{\text{جایگزین شود با}} w_i$

در این روابط j نشان‌دهنده جزء مربوطه در آلیاژ پلیمر است. با اعمال این تغییرات، روابط زیر برای آلیاژها و مخلوط‌های پلیمری به دست می‌آید (N نشان‌دهنده تعداد پلیمرهای تشکیل‌دهنده آلیاژ است).

$$\bar{X}_{n_{mix}} = \sum_{j=1}^{N} x_j \bar{X}_{n_j} = \frac{1}{\sum_{j=1}^{N} \frac{w_j}{\bar{X}_{n_j}}} \ , \ \bar{X}_{w_{mix}} = \sum_{j=1}^{N} w_j \bar{X}_{w_j} = \frac{1}{\bar{X}_{n_{mix}}} \sum_{j=1}^{N} x_j \bar{X}_{n_j} \bar{X}_{w_j} \ , \ \bar{X}_{z_{mix}} = \frac{\sum_{j=1}^{N} w_j \bar{X}_{w_j} \bar{X}_{z_j}}{\bar{X}_{w_{mix}}}$$

توزیع وزنی آلیاژ نیز از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$w_{i_{mix}} = \sum_{j=1}^{N} w_j f(\bar{C}, j)$$

در معادله $w_{i_{mix}} = \sum_{j=1}^{N} w_j f(\bar{c}, j)$، f معادله‌ای است که به وسیله آن توزیع درجه پلیمریزاسیون جزء j ام آلیاژ، برای زنجیره‌های با درجه پلیمریزاسیون i، از طریق پارامترهایی با فاکتور $\bar{C}$، محاسبه می‌شود.

نکته۱۶: قاعده نرمال‌سازی را می‌توان برای اجزای مختلف آلیاژ به صورت مقابل نوشت: $\sum_{j=1}^{N} w_j = 1$

وزن مولکولی پلیمرها

متوسط وزن مولکولی پلیمرها از حاصل‌ضرب وزن مولکولی واحد تکرارشونده در درجه پلیمریزاسیون به دست می‌آید. یکی از عوامل بسیار مهم و تأثیرگذار در خواص فیزیکی مکانیکی پلیمرها، وزن مولکولی است.

از طرف دیگر، از آنجایی‌که زنجیره‌های پلیمری در داخل یک ماده پلیمری، درجه پلیمریزاسیون‌های متفاوتی دارند، این اختلاف منجر می‌شود به این‌که زنجیره‌های مختلف، وزن مولکولی متفاوتی داشته باشند. در نتیجه، مانند متوسط درجه پلیمریزاسیون در این‌جا از متوسط وزنی مولکولی پلیمرها استفاده می‌شود.

متوسط‌های وزن مولکولی:

متوسط‌های وزن مولکولی با استفاده از معادله مایرهوف به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\bar{M} = \frac{\sum n_i M_i^{c+1}}{\sum n_i M_i^{c}}$$

با توجه به مقادیر مختلف c، انواع متوسط‌های وزن مولکولی به دست می‌آید:

متوسط عددی وزن مولکولی:

با قرار دادن $c = 0$ می‌توان نوشت:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \sum x_i M_i$$