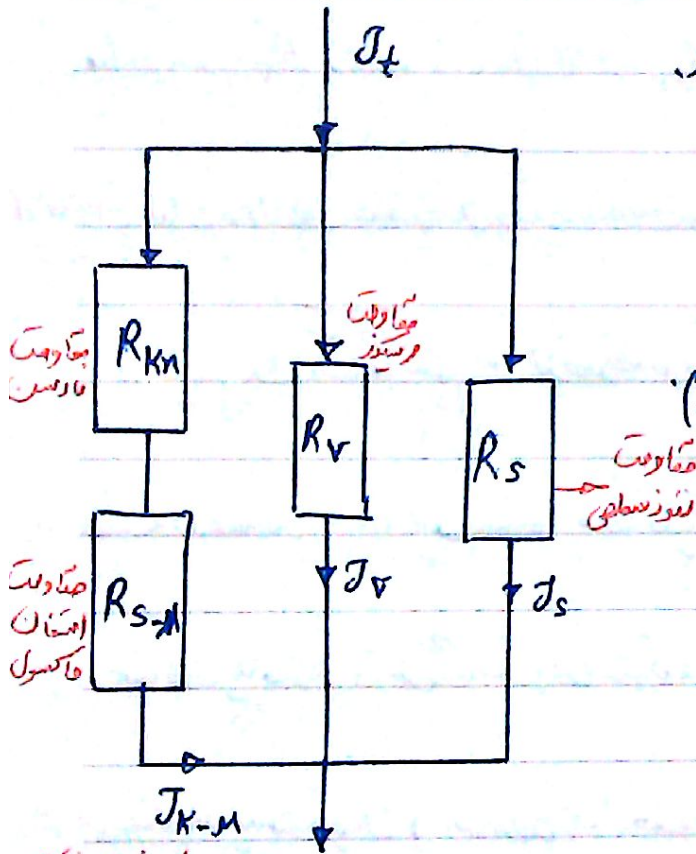


جلسه قبل مدارهای الکتریکی را برای مدل D & M رسم کردیم که ناقص بود. در این جلسه توضیح می‌کنیم:

(مدارهای الکتریکی و مدارهای انتقال جرمی با هم مشابه هستند.)

لذا می‌توان این رویه‌ها را در مقابل یکدیگر رسم کرد.

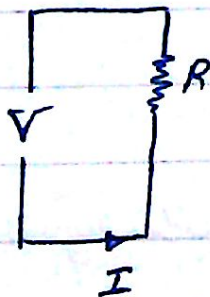
در ادامه به مدار مختص می‌توان این رویه را توضیح می‌دهیم.



لکه ناز است و
امتحان ناکو

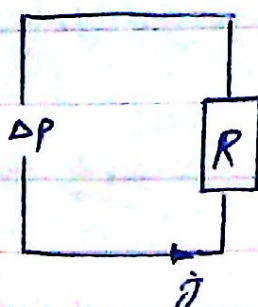
می‌توان به جریان الکتریکی با جریان عبوری از عناصر:

* در قسمت الکتریسیته فیزیکی، یک مدار الکتریکی ساده به صورت مقابل رسم می‌شود:



$$I = \frac{V}{R}$$

این مدل مشابه جریان در عناصر است.



$$J = \frac{\Delta P}{R}$$

مقدار R نسبت به مدلی دیگر که امتحان می‌کنیم

R را باید با توجه به معادله ریاضی مدل مربوطه بیرون بکشیم به طوری که: $J = \frac{\Delta P}{R}$ باشد. مثلاً برای

مدل ریسور R_v داریم و برای مدل نارس R_{xx} داریم.

HW 95 برای مدل های مختلف مدل ریسور داریم و ... مقادیر پارامترهای بیرون کشیده و ارائه دهید.

* در تقسیم بندی عسل ها ما گفتیم که لزوماً در جنس هم چند دسته یکپارچه می شود:

۱) عسل های صفتی: برای این عسل ها مدل های که تا به این جا معرفی کردیم معمولاً صادق است

۲) عسل های پستی: خودشان به دو دسته تقسیم می شوند:

۲-۱) عسل های پستی چال (dense): حفره نداریم، ضخامت کم است.

۲-۲) عسل های پستی مفلطح: برای این دسته همان مدل های که تا به این جا معرفی کردیم صادق است.

هستند

* برای عسل های چال در این جلسه و جلسه بعد مدل های معرفی خواهیم کرد.

* عسل های پستی در یک تقسیم بندی دیگر به دو دسته تقسیم می شوند:

۱) عسل های پستی شیشه ای (Glassy)

۲) عسل های پستی لاستیکی (Rubbery)

* در عسای بیگیری چنان، جغیره ندریم، فضاحت آن حاکم است و می‌کنیم انتقال هم مطرح در این عسای

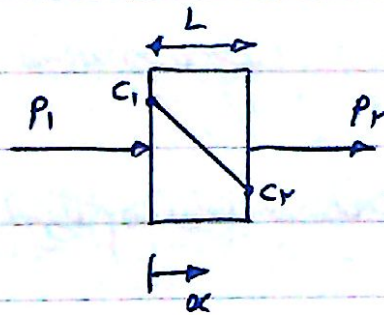
« انحلال و نفوذ (diff - solution) »

* در این می‌کنیم ابتدا جرد عبور کننده باید در کسبه بللیم جذب و حل شود، پس به واسطه اختلاف پتانسیل شیمیایی

که وجود دارد در فضاحت عسای حرکت می‌کند.

در خواهیم دید که عسای بیگیری چنان را بر می‌کشیم. ظرف کشید که بی عسای Dense به صورت

زیر داریم:



مسار بار است P_1 و فشار پائین (ست) P_2 می‌باشد. همچنین یک گریز

غلظت وجود خواهد داشت (۷۷). فضاحت عسای h است.

« در اینجا برای سار انتقال جری می‌توانیم J استفاده کنیم. چون در فاز جامع یا گاز نیستیم نفوذ باعث جریان

باید شود. در اینجا فقط یک جبهه می‌داریم و فقط نفوذ (J) داریم. اگر عسای متخلخل می‌بود باید از N

استفاده می‌کردیم. چون در آن جاذبه جامع یا گاز داریم.»

در طبق قانون فیک:

$$J = -D \nabla C = -D \frac{\Delta C}{L}$$

ظرف
خط طولی

گرادیان غلظت

$$J = -D \frac{\Delta C}{L} = D \frac{C_1 - C_2}{L}$$

بنابراین:

در اینجا با فرض داریم: (۱) انتقال جرم یک بعدی در جهت x (۲) تغییرات غلظت به حسب فضا ثابت باشد.

* در واقعیت زمانی که آگهیست انجام می دهیم، رانش به غلظت های روی سطح جابده (C) نداریم چون

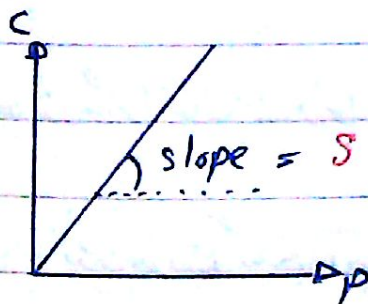
به طور مستقیم قابل اندازه گیری نیست. برای همین باید غلظت (C) را به یک پارامتر در دسترس مرتبط

کنیم و آن پارامتر فشار (p) است. حال چه ارتباطی بین C و p وجود دارد؟

در ساده ترین حالت اینر وین هم داریم.

* اینر وین هم را روابط بین غلظت در فاز جابده و غلظت در فاز سیال را بدین شکل بیان می کنند.

اینر وین همی، BET، لانگمویر...



$$C = S p$$

زمانی که اینر وین هم خطی داریم:

در اینجا S مستقل از فشار است و بیان Solubility یا محلولیت می گویند.

$$J = \frac{DS}{L} (P_1 - P_2) = \frac{DS \Delta P}{L}$$

با جایگزینی در رابطه ی بالای صفحه:

* ΔP در اینجا $(P_1 - P_2)$ است.

نیابراین $permeance$ که با Q نشان می‌دهیم برابر می‌شود:

$$Q = \frac{J}{\Delta p} = \frac{DS}{L}$$

لذروفی $permeability$ (P) برابر است با:

$$P = Q L = DS$$

(تکواوی)

$$Q = \frac{DS}{L}$$

$$P = DS$$

نیابراین برای این دو کم‌صفت:

در این این دو کم‌صفت فرق شد که حالت (S) تابع مساحت است.

* گازهای مختلف در فشار عبور از عسای چکان پیوسته، رفتارهای مختلفی از خود نشان می‌دهند. به عنوان

مثال ضربه نفوذ D که از رابطه‌ی فیک ولد محاسب می‌شود، برای گازهای کوچک مثل H_2 و He و ...

محاسبه D با S دارند چون هم‌گوشی است. ^{پایه} برای گازهای کمی بزرگتر مثل CO_2 ، حالت S را

S با S دارند. (D زیاد نیست ولی S زیاد است). گازهای بزرگ‌تر وجود دارند که هم D و هم S با S

دارند، بنابراین P با S خواهد داشت.

* آنچه برای ما مهم است این است که برای یک پیوسته که تازه در آزمایشگاه به صورت عسای چکان نشتر کرده‌ایم،

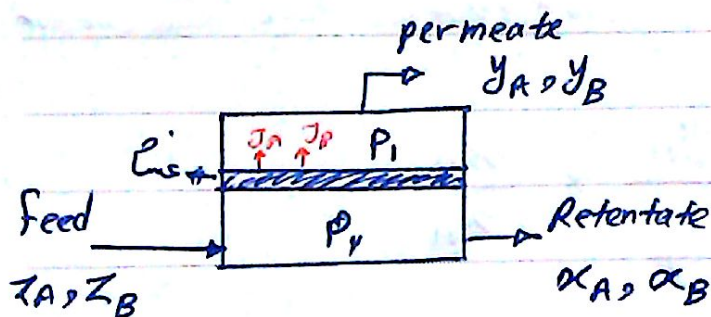
باید بتوانیم D و S را اندازه‌گیری کنیم. که در ادامه خواهیم گفت. (S را اندازه‌گیری آسان‌تری دارد و D را

اندازه‌گیری که بعداً خواهیم گفت محاسبه می‌کنند)

اما α_{AB}^* چگونه محاسب می شود؟

فرض کنید که غشای چین به صورت مقابل داریم و غذا را که به آن ولری می گویند. غذا را که حاوی A و B است.

چین نامتوازن را با R نشان می دهیم و چین متوازن را با P نشان می دهند.



$$\alpha_{AB}^* = \frac{\frac{y_A}{y_B}}{\frac{x_A}{x_B}}$$

α_{AB}^* ضرایب تفویضی که در تقطیر هم داریم، برابر است با:

لذا مدنی چون غشای چین است، خورد A و B درین نفوذ می کنند. پس J_A و J_B داریم.

بنابراین می توان گفت که:

$$y_A = \frac{J_A}{J_A + J_B}, \quad y_B = \frac{J_B}{J_A + J_B}$$

بنابراین نسبت $\frac{y_A}{y_B}$ برابر است با:

$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{J_A}{J_B}$$

* می خواهیم ارتباط بین α_{AB} و α_{AB}^* را پیدا کنیم:

$$\alpha_{AB}^* = \frac{x_B}{x_A} \times \frac{J_A}{J_B}$$

$$J_i = \frac{P_i \Delta P_i}{L}$$

از مدرفی طبق تعریف تداوی می توان گفت:

$$\alpha_{AB}^* = \frac{\alpha_B}{\alpha_A} \frac{P_A \frac{\Delta P_A}{L} \rightarrow (P_{A,r} - P_{A,i})}{P_B \frac{\Delta P_B}{L} \rightarrow (P_{B,r} - P_{B,i})}$$

بنابراین:

مختصات عیسی که ثابت است و ساری می شود:

$$\alpha_{AB}^* = \frac{P_A}{P_B} \frac{P_r \alpha_A - P_i y_A}{P_r \alpha_B - P_i y_B} \times \frac{\alpha_B}{\alpha_A}$$

$\underbrace{\frac{P_A}{P_B}}_{\alpha_{AB}}$

با کمی ساده سازی، α_{AB}^* ظاهر می شود:

$$\alpha_{AB}^* = \alpha_{AB} \frac{P_r - P_i \frac{y_A}{\alpha_A}}{P_r - P_i \frac{y_B}{\alpha_B}}$$

* اگر P_r (مسئله خوراک) از P_i حایر نباشد می توان گفت که:

$$P_r \gg P_i \rightarrow \alpha_{AB}^* = \alpha_{AB}$$

* بیان فاصدی α_{AB}^* باید بتوانیم y_A و y_B و α_A و α_B را بتوانیم اندازه گیری کنیم یعنی:

باید داشته باشیم C دانسته باشیم. اما جهت حفظ فرمول α_{AB} است...

$$\alpha_{AB} = \frac{\alpha_A}{\alpha_B} = \frac{P_A}{P_B}$$

* α_{AB} را می توانیم که به صورت متقابل بود:

لذا یعنی اگر انجکتور خاص داشته باشیم: $P_i = (DS)_i$

بنابراین:

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B} \times \frac{S_A}{S_B} = \alpha_{AB}^D \times \alpha_{AB}^S$$

α_{AB}^D : آلفای که متاثر از D است

α_{AB}^S : آلفای که متاثر از S است.

* برای α_{AB} که داریم، اینها را می‌تواند بیشتر متاثر از α_{AB}^D یا α_{AB}^S باشد. که با تغییر اجزا و

تفسیر می‌دهد (سسته‌ای یا لاستیکی) می‌توان متوجه شد.

مثلاً برای پلیمرهای سسته‌ای (glassy) α_{AB} بیشتر متاثر از α_{AB}^D است.

و اگر پلیمر لاستیکی (Rubbery) داشته باشیم بیشتر متاثر از α_{AB}^S خواهد بود.

* به عبارت دیگر اگر یک عسای Rubbery α_{AB} باری داشته باشیم، بدین معناست که صلابت

A نسبت به B بالاتر بوده است. یعنی پلیمری که داریم برای افزایش صلابت حلالیت ضعیف دارد.

* عموماً در پلیمرهای چنان هست عددی که وجود دارد این است که روی رانندگی P و

انتخاب نوبدی α_{AB} به طور معنویان بالا نیستند. یعنی اگر بخشی می‌سازیم که α_{AB} بالای دارد، تراوایی

کمی خواهد داشت و بالعکس. اما هم α هم P برای ما مهم است. α نشان دهنده خلوص

α : purity

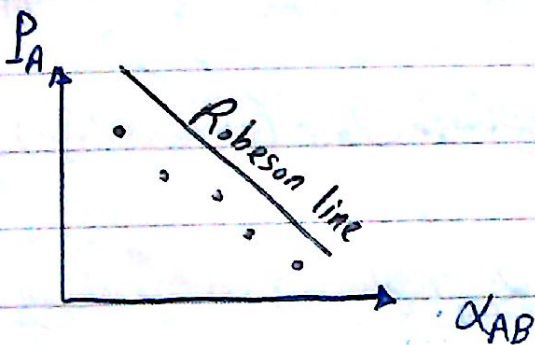
P و P نشان دهنده میزان نفع عبور است.

P : flow rate

بنابراین هر دو پارامتر α و P مهم است.

* با اطلاع می‌گویند که بین α و P Trade off داریم. یعنی اگر برای مثال A عزیز باشد.

تولای با آن تر باشد و B تولای کم داشته باشد و نفوذ P_A و α_{AB} را بدست می‌دهیم.



Trade off را می‌توانیم رسم کنیم.

* همچنین یک مرز وجود دارد که به آن مرز رابسون (Robeson line) می‌گویند و این مرز این

Trade off را نشان می‌دهد.

* عموماً غشای پلیمری dense نمی‌توانند از مرز رابسون عبور کنند.

* مرز Robeson دارای یک جنبه محدود و افرادی عبور می‌کنند است.

اگر بخواهیم برای α_{AB} مدل ارائه کنیم، راهی دیگر این است که در یک صفحه ترسیم شده است.

$$\alpha_{AB} = \frac{\beta_{A,B}}{\rho_{A,B} \lambda_{A,B}} \leftarrow \text{توان است}$$

این رابطه ارتباط بین α_{AB} و P_A را نشان می‌دهد.

این رابطه $\lambda_{A,B}$ مجموع مولکول های عبور کننده و $\beta_{A,B}$ مجموع ضرایب پیچش است.

برای $\lambda_{A,B}$ و $\beta_{A,B}$ رابطه های زیر ارائه شده است.

$$\lambda_{A,B} = \left(\frac{d_B}{d_A} \right)^2 - 1$$

$$\beta_{A,B} = \frac{S_A^{1+\lambda_{A,B}}}{S_B} \exp \left[-\lambda_{A,B} \left[b - f \left(\frac{1-a}{RT} \right) \right] \right]$$

* d : قطر سینتی مولکول است. اگر B از A بزرگتر باشد (یعنی جزء A مولکول های بزرگتری را می باشد)

$\lambda_{A,B}$ عدد بزرگتر از ۱ خواهد بود.

۱۹۹۹ (جلد ۳۲) macromolecules

صفحه ۳۷۵-۳۸۰

نویسنده: Freeman

برای اطلاعات بیشتر به مرجع زیر مراجعه کنید:

* S_A و S_B ضرایب جزء A و B است. پارامترهای a و f ، پارامترهای انگشتی

هستند که برای پلیمرهای glassy عبارت اند از: $b = 11,5$ $a = 9,44$

f : پتانسیل انرژی در برابر عبور اجزا است. این پارامتر را از داده های آزمایشی به دست می آید.

$$f = 12400 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

آورده اند که برابر است با.

در تئوری حلال‌ها که برای عسل‌های پلیمری چنان انجام شد، Trade off مشاهده می‌شود.

البته عسل‌های معدنی از نظر Robeson عبور کرده‌اند اما هنوز صنعتی نشده‌اند.

* برای D و S باید مدل‌های دیگری کنیم تا بتوانیم بر مداخله فاندان استوار کنیم.

* مدل‌های ارائه شده برای D :

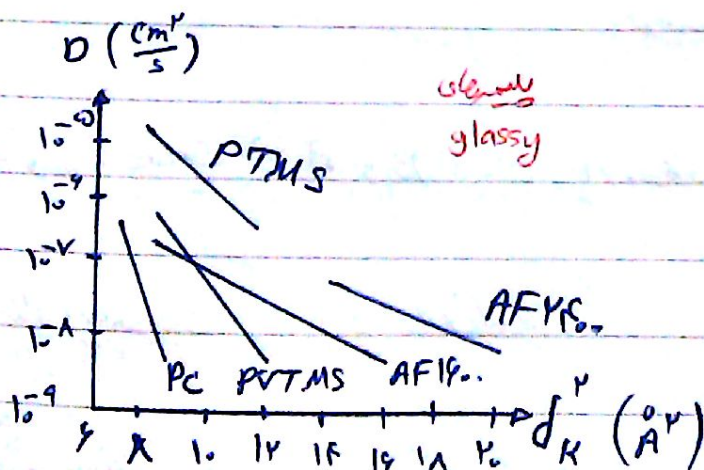
$$\log D = K_1 - K_2 d_{eff}^2$$

(۱) مدل اندزن: مؤثر موکولی:

d_{eff} : قطر مؤثر موکول است و K_1 و K_2 مقادیر ثابتی هستند.

این رابطه برای موکول‌های ساده و کوچک کاربرد دارد.

دارن‌های آکاسیایی هم این مدل را تأیید می‌کنند. مقادیر K_1 و K_2 در Fig ۱-۳ کتاب «Youri» به صورت



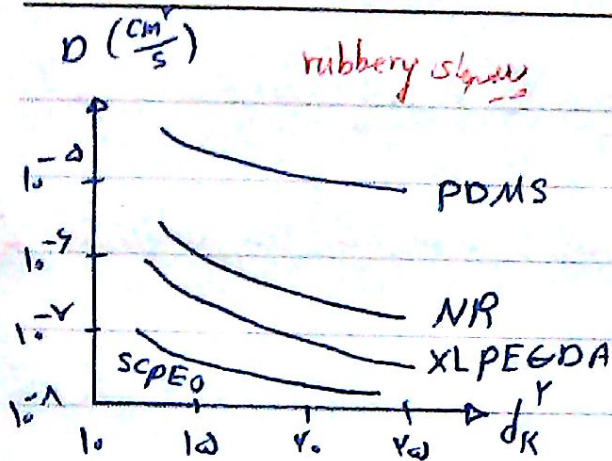
زیر است:

صورت عمودی نشان می‌دهد.

حرف روی هر خط بیانگر جنس پلیمر است.

پلیمرهای نورد در فوقی برای glassy هستند.

در همان رسد ۱-۳ اکساید پوری، شکل مستطالی که مربوط به پلیمرهای rubbery است به صورت RABIR



زیر است

همان طور که مشاهده می شود، در زیر رابطه بین $\log D$ و

d_K^2 خطی نیست

* برای قطر موکول ها تا حدی مختلفی داریم. قطر سیستیک موکول برگرفته شده از تئوری جیبی گازها است.

قطر سیستیک :

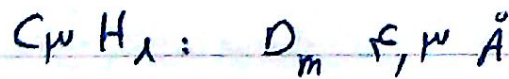


قطر فلور جونت :



قطر (ربر)، قطر برخورد ندارد. جونت است.

* مدل اندازه موکول در بعضی موارد به مشکل برخورد است. مثلاً برای پیرولان و پیران



قطر موکول به صورت معادل است.



مقایسه نفوذ : $D_{C_4} > D_{C_4H_{10}}$ ولی

* اما مشاهده می شود که فزاید نفوذ پیرولان از پیران بیشتر است. درحالی که بر طبق مدل ارائه شده

انتظار داریم که فزاید نفوذها برابر باشند. برای همین گفتیم که مدل ارائه شده برای موکول های ساده و کوچک

صاف می کند.

(۲) مدل حجم بحرانی ((Critical volume))

$$D = \frac{\tau}{KABIR \sqrt{V_c}} \eta$$

این مدل رابطه مدل قبل را تقویت می کند و رابطه دیگری ارائه می کند.

۲ و ۳ مجموع جرم پدید و V_C نوع مولکول عبور کنند را در نظر می گیرند.

* البته مدل حجم بحرانی پسند مولکول را در نظر می گیرند و فقط در غلظت های کمی از خبر عبور کنند جواب

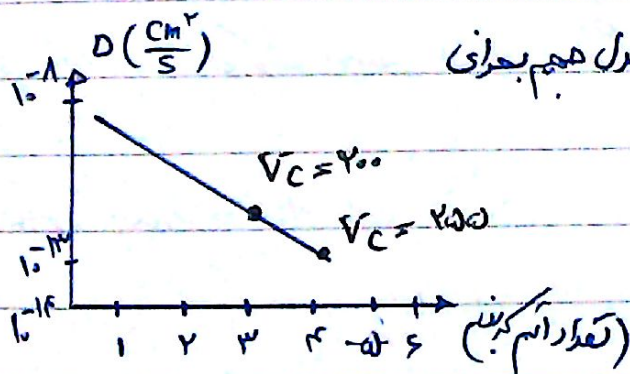
قابل قبول می دهد.

$$V_{C \text{ propane}} = 200 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

* برای مثال برای پروپان و بوتان:

$$V_{C \text{ Butane}} = 250 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

بنابراین داره ها $D_P > D_B$ درست است.



* پس Fig ۱-۴ کتاب پوری بیان می کند مدل حجم بحرانی

برای هیدروکربن ها صادق است.

این نمودار برای پلیمر های آنتین شترافکت است.

اگر اندر ابعادی مدل حجم بحرانی را در نظر بگیریم:

$$\log D = \log \tau - \eta \log V_C$$

جلسه چهارم: ۲۲، ۲۳، ۲۴، ۲۵

* یادآوری از ترمودینامیک:

برای آنتالپی فعله مولکول را با دست بیاوریم، انرژی پتانسیل را تعریف کردیم، (Γ_t)

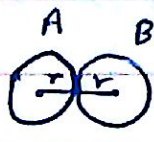
این انرژی مجموع انرژی جاذبه (Γ_{att}) ، انرژی دافعه (Γ_{rep}) است: $\Gamma_t = \Gamma_{att} + \Gamma_{rep}$

تئوری های مختلفی برای انرژی پتانسیل داریم. اولین مدلی که داریم، مدل کرویهای سخت Hard sphere

بود. این مدل مولکول هاگی را به صورت کرویهای سخت در نظر میگیرد (مثل توپ بلیارد). این مولکول ها به خاطر

انرژی جنبشی ای که دارند به سمت یکدیگر می کشند و در یک نقطه بهم برخورد می کنند و بلافاصله از هم جدا می شوند.

در این مدل فرض می شود که مولکول ها در هم فرو نمی روند و هیچگونه جاذبه ای بین مولکول ها وجود ندارد. بنابراین

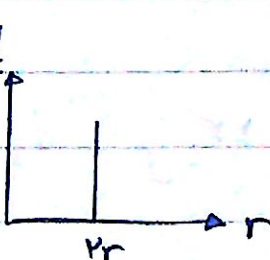


$$2r = d$$



در این مدل، قطر و شعاع سفتگی گفته می شود

در این مدل:



مدل بعدی مدل پتانسیل ندارد. چون است. این مدل فرض می کند که زمانی که مولکول ها به سمت یکدیگر می کشند

جاذبه دارند و زمانی که از هم دور می شوند جاذبه هم دارند و جاذبه وجود خواهد داشت. برای همین انرژی

پتانسیل مولکول مجموع انرژی دافعه و جاذبه است. در این مدل قطر برخورد معریف می شود.

در مدل اندر چون گفته می شود که زمانی که مولکول ها بهم برخورد می کنند، با توجه به انرژی جنبشی که دارند می توانند

با هم برخورد کنند و از هم دور شوند. فاصله ای بین مرکز مولکول را قطر برخورد اندر چون گفته می شود که فاصله



$$d_{Len} < d_{Hard\ sphere}$$

از قطر سفتگی کمتر است.

γ و η تابع چسبندگی و V_c نوع موکول عبور کننده را در نظر می گیرند.

* البته مدل حجم بحرانی شکل موکول را در نظر می گیرند و فقط در غلظت های کمی از خود عبور کننده جواب

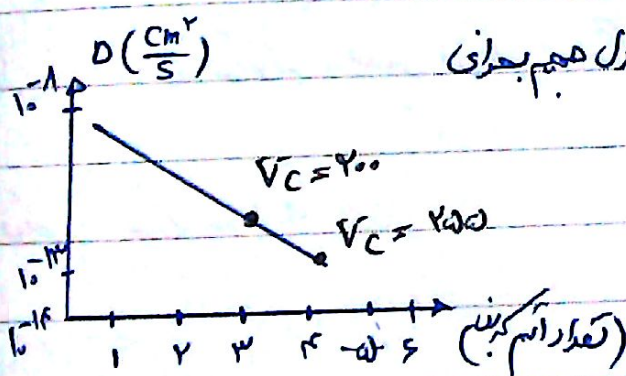
قابل قبول می دهد.

* برای مثال برای پروپان و بوتان:

$$V_{c \text{ propane}} = 200 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

بنابراین داره $D_p > D_B$ درست است.

$$V_{c \text{ Butane}} = 250 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$



* شکل ۱-۴ Fig کتاب پوری بیان می کند مدل حجم بحرانی

برای عبور کننده ها صادق است.

این نمودار برای تعیین ششامکان است.

اگر از رابطه مدل حجم بحرانی استفاده کنیم:

$$\log D = \log \gamma - \eta \log V_c$$

چهارم: ۲۲، ۱، ۴۵.

* یادآوری از ترمودینامیک:

برای این مدل موکول را به دست می آوریم، انرژی پتانسیل را تعریف کردیم، (γ_t)

این انرژی مجموع انرژی جاذبه (γ_{att}) ، انرژی دافعه (γ_{rep}) است:

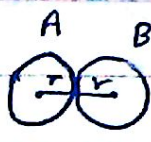
$$\gamma_t = \gamma_{att} + \gamma_{rep}$$

تئوری های مختلفی برای اثری بین راسیم. اولین مدلی که راسیم، مدل کره های سخت hard sphere

بود. این مدل موکول های که را به صورت کره های سخت در نظر می گیرد (مثل توب بلیارد). اینها موکول ها به خاطر

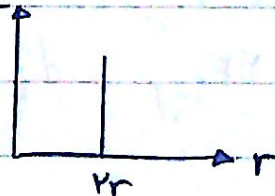
اثری جنبشی ای که دارند به نسبت پدید می کشند و درین نقطه هم برخورد می کنند و بلافاصله از هم جدا می شوند.

در این مدل فرض می شود که موکول ها در هم فرو نمی روند و هیچگونه جاذبه ای بین موکول ها وجود ندارد. بنابراین



$$2r = d$$

در این مدل:



این نقطه نقطه سنگینی گفته می شود

مدل بعدی مدل بینشی ندارد چون است. این مدل فرض می کند که زمانی که موکول ها به نسبت هم می کشند

جاذبه دارند و زمانی که از هم برخورد می کنند هم دفعه هم جاذبه وجود خواهد داشت. برای همین اثری

بین موکول مجموع اثری دفعه و جاذبه است. در این مدل نقطه برخورد معریف می شود.

در مدل ندارد چون گفته می شود که زمانی که موکول ها به هم برخورد می کنند، با توجه به اثری جنبشی که دارند می توانند

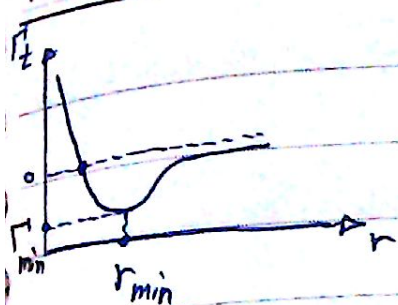
تا حدی در این اثری پدید نفوذ کنند. فاصله بین مرکز موکول را نقطه برخورد ندارد چون می گویند که فاصله



$$d_{Len} < d_{Hard\ sphere}$$

از نقطه سنگینی کمتر است:

همچنین نمودار انرژی پتانسیل بر حسب شعاع به صورت زیر است:



$$\Gamma_{min} = -\frac{\epsilon}{K}$$

لجینت
الکتری
شماره
بولتزمن $(\frac{\sigma}{K})$

* این مدل بیان می کند که در یک شعاعی، انرژی پتانسیل در r_{min} مقدار می شود و در آن شعاعی که انرژی پتانسیل

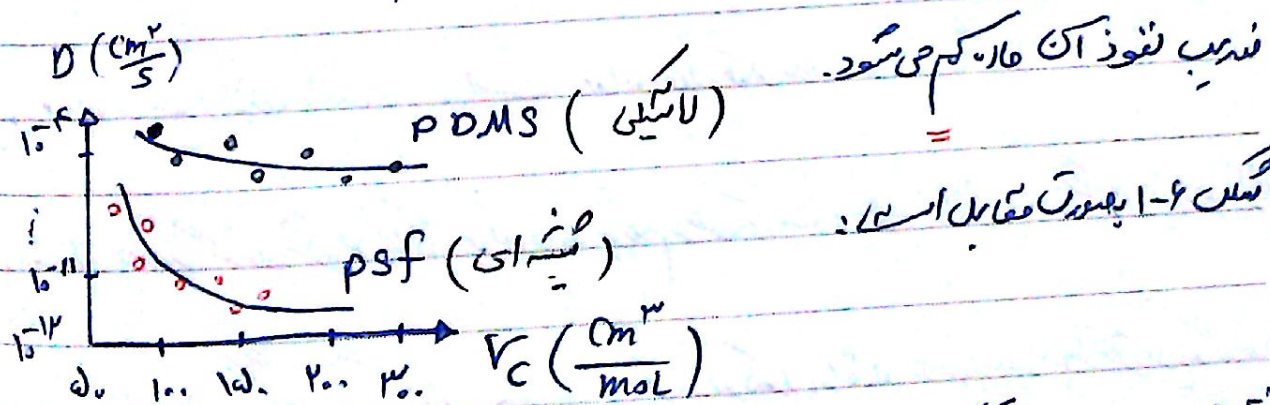
در آن صفر می شود ($\Gamma = 0$) و در آن r_{L-J} می گویند. بنابراین مقدار به خورد لندرجون عبارت است از:

$$2r_{L-J} = d_{L-J}$$

* پایان یادآوری

* حایه قبل در مورد مدل حجم جوی بعدی که به صورت مقابل بیان می شود:

آگه بهش ۴-۶ و ۱-۶ کتاب پوری مراجعه کنیم، شاهد می کنیم با افتدایش حجم جوی مان



فدیب نفوذ آن مان کم می شود.

شکل ۱-۶ به صورت مقابل است:

نقاط و و هر یک از گازهای مختلف است که مورد آگه ش فرکانس است.

این نمودار را می بینیم. اگر که این می بود باید خطی را رسم می کرد:

$$\log D = \log \tau - \eta \log V_c$$

* چون تداوی P متناظرند D است انتظار داریم که P هم با V_c تغییر کند که گفتیم این Fig-۶

این نمودار را رسم کرد است (به کتاب پیوسته)

(۳) مدل حجم آزاد (Free Volume):

چون مدل حجم برای برای بعضی از مواد درست پیش بینی نمی کند، مدل حجم آزاد معرفی شد.

مدل حجم آزاد، ضریب نفوذ را تابعی از حجم آزاد در نظر می گیرد:

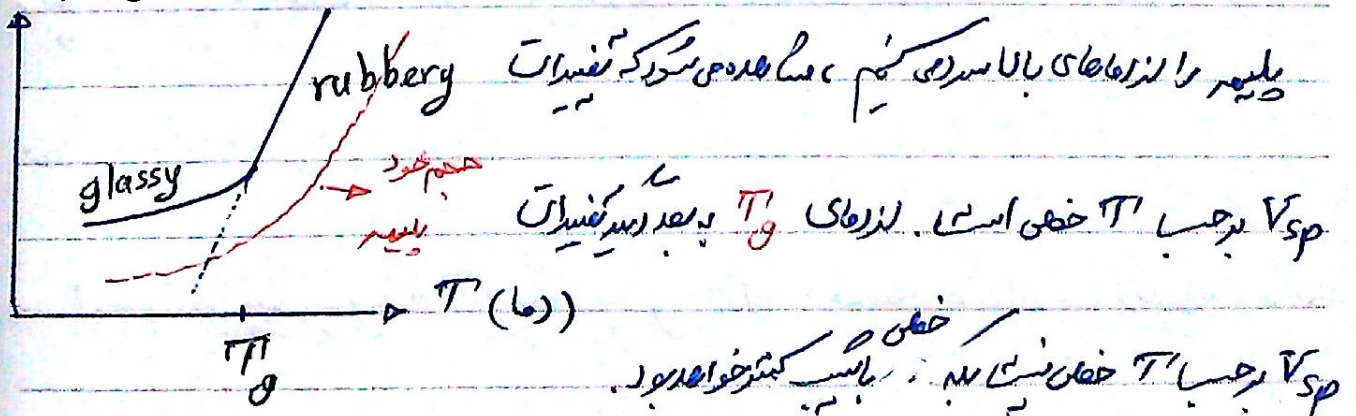
$$D = A \exp\left(\frac{-\delta V^*}{V_f}\right)$$

(V_f)

مدل حجم آزاد اکثر برای پلیمرهای glassy کاربرد دارد.

* در ادامه حجم آزاد را توضیح می دهیم و در آن جا تفاوت پلیمرهای سیلیای و لاستیک را به خوبی مشاهده خواهید کرد.

اگر برای پلیمر حجم و V_{sp} را به صورت تابعی از T در نظر بگیریم:



T_g : دمای که تغییرات V_{sp} بر حسب T تغییر می دهد، می توان (دای سیلیای شدن) معرفی است.

چون لایه‌های T_g به پایین، پلیمر در آن حالت نرمی خود را از دست می‌دهد و در دمای T_g به سختی می‌شود.

* خود با آن که T_g مربوط به پلیمرهای rubbery و کمتر از T_g پلیمرهای glassy است.

در پلیمرهای شیشه‌ای زنجیره‌های پلیمر در آن در حرکت نمی‌کشند و تاندرو فیس شده است.

** فرقی کنید که T_g برای یک پلیمر 100°C است. اگر در دمای معین با این پلیمر کار کنیم، این

پلیمر خاصیت شیشه‌ای glassy خواهد داشت. پس دمای معین را با T_g مقایسه می‌کنند.

* می‌توانیم بگوییم که یک پلیمر rubbery است یعنی در معین از خود خاصیت لاستیکی نشان می‌دهد.

$T_g \{ T_a$ است و اگر پلیمر glassy باشد یعنی $T_g > T_a$ است. اما خود خاصیت لاستیکی

با شیشه‌ای بودن با دما می‌تواند تغییر کند.

* پس در جایی که پلیمرها را در دمای پلیمرهای شیشه‌ای و لاستیکی تقسیم کردیم، صفا دمای معین

بود.

* از طرف دیگر پلیمرهای rubbery با شیشه‌ای glassy، فضاها یا بین زنجیره‌های مولکولی

وجود دارد. اگر این فضاها یا بین این زنجیره‌ها وجود نمی‌داشت، طبعاً T_{sp} مقدار کمتری می‌داشت.

همان طوری که در نمودار مشخص می‌شود با خط چین T_g نشان داده شده است. این خط چین هم اتصال شده است.

توسط خود پلیمر رسان می دهد. اختلاف حجم بین حجم V_{sp} و حجم اشغال شده (خود حین تکثیر)

را به صورت **حجم آزاد (V_f)** نشان می دهیم. همان طور که لزوم ذکر مشخص است، با کاهش دما

حجم آزاد، افزایش می یابد چون زنجیره های پلیمر ثابت شده اند و حجم خالی انداز می یابد.

* طبق محاسبات مشخصین، حجم اشغال شده (V_{acc}) با حجم واندر والس (V_{vdw}) رابطه ای

مقابل دارد:

$$V_{acc} = 1,3 V_{vdw} \quad (\text{طبق معادله Bordi})$$

بنابراین حجم آزاد برابر است با:

$$V_f = V_{sp} - V_{acc}$$

$$\rightarrow V_f = V_{sp} - 1,3 V_{vdw}$$

* حالا به رابطه ی مدل حجم آزاد بگردیم. در این رابطه δV^* یا مقدار بیان کننده اندازه مولکول است

که $\delta V^* \propto d_{eff}^2$ است. این می تواند درم قطره فیلد را جدا دهد.

* اگر معادله ی فوق را در \exp مدل حجم آزاد برابر V_{sp} تقسیم کنیم:

$$D = A \exp\left(\frac{-\delta V^*}{V_f}\right) = A \exp\left(\frac{-\delta V^* / V_{sp}}{V_f / V_{sp}}\right)$$

نسبت V_f / V_{sp} را به صورت **FFV (Fractional Free Volume)** بیان می شود.

معین $\frac{87^*}{V_{sp}}$ ، ابابیت B نشان می دهند. بنابراین:

$$D = A \exp \left[\frac{-B}{FFV} \right]$$

پارامتر B به 87^* بی رادیکس خود تایی از FFV است و B مقدری مثبت است.

* پس مسامدهی کنیم در تمام مدل های که برای ضریب نفوذ بیان شده است، پارامترهای مربوط به موکول

ویسکزی و پارامترهای دیگر مربوط به پدیده است.

* چون پارامتر B مثبت است (۶۰٪) درصدی که FFV را افزایش دهیم، انتظار داریم که

ضریب نفوذ افزایش میابد و بالعکس.

بنابراین برای اینکه غشایی که می سازیم، تکراری (I) با پی راسته باشد باید روی FFV مانور دهیم.

یعنی باید کارهای در هر فرآیند ساخت انجام دهیم که FFV افزایش یابد.

(۴) مدل آرنیوس (Arrhenius model)

همان طور که در درس سینتیک را می بینیم، در اینجا ضریب نفوذ را با همان تعریفی که یاد می گیریم:

$$D = D_0 \exp \left(\frac{-E_d}{R T} \right)$$

D_0 : ضریب مثبت است.

E : سد انرژی در برابر نفوذ

از آن جا که E_d است، بنابراین با افزایش T ، ضریب نفوذ D افزایش می یابد و بالعکس.

(۵) مدل Fujita:

این مدل اصلاح شده مدل حجم آزاد است. به عبارتی (عبارت هم ریختاری D حذف کرده است):

$$D = A_d R T \exp \left[\frac{-B_d}{F} \right]$$

منظور از F همان FFV است و برای آن یک تابعی نیز تعریف شده است:

$$F = F_0 \left|_{T_0} \right. + \alpha_F (T - T_0)$$

به عبارتی فرقی کرده است که FFV تابعی خطی از دما است.

α_F : ضریب انبساط حرارتی است که مربوط به جنس پلیمر است.

تبعاً مدل فوجیتا نیز مدل حجم آزاد واقعی تر است چون دما را در نظر گرفته است.

در مدل برای مدل سازی D ارائه کردیم. مدل های که برای D ارائه کردیم و مدل های که برای S ارائه

خواهیم کرد، همگی برای این است که بتوانیم تعدادی معادلات و مدل کنیم و داده های تکوینی که از

آزمایش بدست آمده را بتوانان بسطی سازی کرد.

مدل های ارائه شده برای S (حالت)

برای حالت ۲ مدل معرفی شده :

(۱) مدل های کمپرسیونی (های بحرانی T_c) هستند و روابط تجربی حالت کمپرسیونی هستند که گازها را نشان می دهد.

(۲) مدل وانت هوف

* برای گازهای سبب مشاهده می شود که : $\ln S \propto T_c$

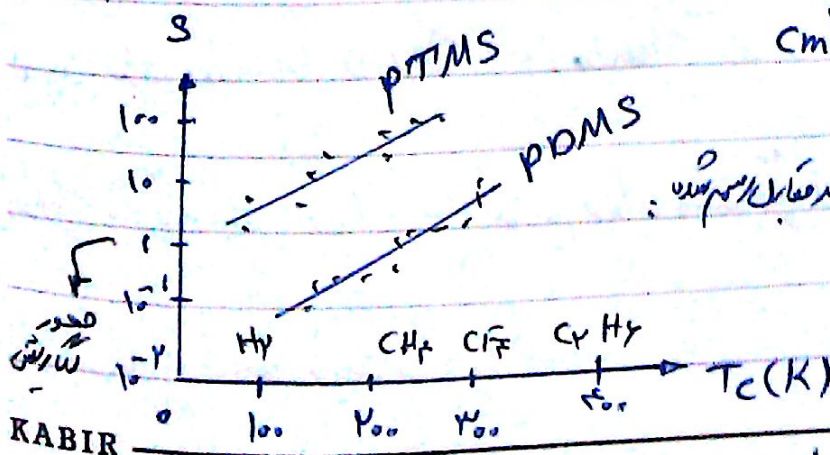
برای گازها توانایی مقایسه یابین است.

* برای گازهای سنگین مشاهده می شود که : $\ln S \propto T_c^2$
یا بخارات آبی

برای گازها توانایی مقایسه بالاست. یعنی حالت مولکول های سنگین بیشتر از مولکول های سبب هستند.

البته بعضی مولکول ها مثل CO_2 اگر چه سنگین نیستند ولی توانایی مقایسه یابری با بای دیگرند بعداً خواهیم گفت.

* واحد S : $\frac{cm^3 STP}{cm^3 (yare) \times atm}$



برای گازهای سبب (در حالت یابین نمودار مقابل رسم شده) :
(توانایی مقایسه یابری کم)

(۱) بر طبق نمودار : $\ln S \propto T_c$

چون فرآیند تبخیر گرماگیر است: $\Delta H_v > 0$ $\Delta H_c < 0$ است.

و چون ΔH_c خیلی بزرگتر از ΔH_m است: $\Delta H_s < 0$ $\Delta H_c < 0$
 $|\Delta H_c| \gg \Delta H_m$

+ بنابراین در رابطه‌ی وانت هوف می‌توان نتیجه گرفت که اگر دما را افزایش دهیم، کامیس

می‌باید.

* می‌دانیم که ΔH_v برای مایع که زودتر به جوش می‌آید، مقداری کمتر خواهد داشت و بالعکس. بنابراین

$$\frac{\Delta H_v}{R} \propto \begin{matrix} \nearrow T_b \\ \rightarrow T'_c \\ \searrow \frac{E}{K} \end{matrix}$$

تناسب
است با

می‌توان گفت که:

بنابراین با استفاده از فرآیندهای می‌توان تناسب را به تساوی تبدیل کرد:

$$\frac{\Delta H_v}{R} = a_b T_b = a_c T'_c = a_e \frac{E}{K}$$

حال اگر از رابطه‌ی وانت هوف، \ln بگیریم:

$$\ln S = \ln S_0 + a_b T_b = \ln S_0 + a_c T'_c = \ln S_0 + a_e \frac{E}{D}$$

* برای ضریب نفوذ رابطه‌ی آرنیوس را معرفی کردیم:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_d}{RT}}$$

با افزایش دما، D طبق رابطه‌ی آرنیوس افزایش و طبق رابطه‌ی وانت هوف کامیس می‌باید.

$$P = DS$$

در طرف راست این دو ترم خطی، تکراری برابر است با:

افزایش دما D را زیاد و S را کم می کند وی تاثیرش روی P را باید با آنالیز بفهمیم.

* در رابطه وایت هوف انتقاعیم ترمو دینامیک طول ها امتحان می شود. یعنی حل شدن گاز در پلیمر را

مسبب حل شدن گاز در طول فرقی کرده ایم.

* حلیه قبل با فرقی این دو ترم خطی رابطه $P = DS$ را بدست آوردیم. یعنی در واقع از تناسب

C (غلظت در فاز جامد عس) با P (فاز گاز) امتحان کردیم $(C = SP)$.

به این دو ترم خطی $C = SP$ قانون هنری گفته می شود. این رابطه برای فشارهای پایین صادق است.

اما اگر فشار بالا باشد یا مستقیم این حاکم باشد که هنری صدق نکند باید از این دو ترم های دیگر استفاده کنیم.

این دو ترم های جذب گاز روی پلیمرها: (رابطه بین C و P)

۱) قانون هنری (این دو ترم خطی): $C = SP$

۲) این دو ترم $(F.H)$ Flory-Huggines

۳) این دو ترم (DMS) Dual mode Sorption

۴) این دو ترم ترکیبی $DMS + FH$

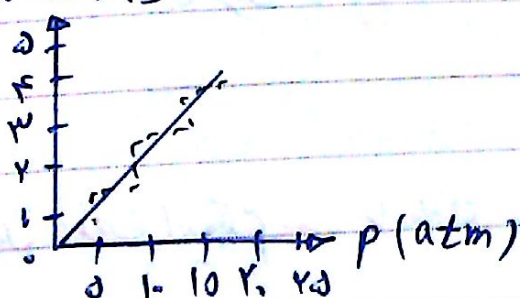
۱) * مانون هندی در مسکهای پائین و بزرگی گازهای سازه و سب (N_2, He, O_2, H_2)

که توانایی چسبندگی ندری دارند. بزرگی پلیمرهای rubbery صدی می کند. (حتی اگر موکول سازه)

و سب را در پلیمرهای لاستیکی در مسکهای پائین استفاده کنیم، گاهی اوقات اینها مانون مارتی است.

$$C \left(\frac{cm^3 STP}{cm^3 پلیمر} \right)$$

بزرگی مثال:



جذب O_2 یا H_2 یا He در پلیمر PDMS

برای مانون هندی، $C = SP$ است که S عددی ثابت و مستقل از فشار است. و چون S عددی

$$P = DS$$

ثابت بود، گرانشیم در گویای رابطه صورت مقابل به دست می آوریم:

البته در رابطه $P = DS$ ، D را هم مستقل از فشار می گیریم.

۲) F.H.U.

این مدل را در ترمودینامیک معرفی کرده ایم. که برای محلول ها ارائه شده بود.

صفت این مدل فرض می کنیم که گاز در پلیمر حل شده است. فرمول این مدل عبارت است از:

$$\ln(a) = \ln\left(\frac{P}{P_s}\right) = \ln \phi_v + (1 - \phi_v) + \chi (1 - \phi_v)^2$$

a : ضریب فعالیت (activity) P_s : فشار اُبلان ϕ_v : کسر حجمی گاز در مایع
(اینکه گاز را طبع شده است)

χ : پارامتر «چی» (chi)

ρ : تعابیر غلظت فاز گاز و ϕ_v ضریب فعالیت در فاز جامد (C) است.

* چون ϕ_v کسر حجمی است، پس:

$$\phi_v = \frac{Cm^3(STP) \text{ فاز } i}{Cm^3(STP) \text{ فاز } i + Cm^3 \text{ (مایع)}}$$

و چون واحد C برابر است با:

$$C = \frac{Cm^3(STP)}{Cm^3 \text{ مایع}}$$

$\frac{Cm^3}{mol}$ حجم مولی فاز مذکوره

بنابراین رابطه ϕ_v و C بدین است:

$$\phi_v = \frac{C \frac{V}{22.414}}{1 + C \frac{V}{22.414}}$$

* مدل F.H برای مولکول‌های است که توانایی پیوندی بالایی دارند. بنابراین این مدل برای

هیدروکربن‌های شش $(C_n H_y)$ ، بخارات آبی (مثل استون، متانول، بنزن، زایلین) و گازی مثل CO_2 که
تقابل پیوندی بالایی دارد می‌باشد.
BTX

* پارامتر χ نقش مانند (ΔH_m) در مدل وانهوف برای S دارد. یعنی برهمکنش interaction

این جذب شده و به هم می‌چسبند.

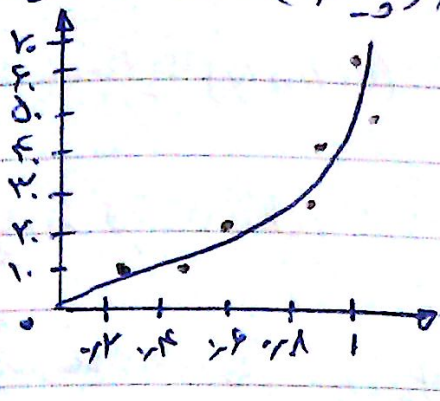
اگر $\chi > 2$ باشد \rightarrow برهمکنش ضعیف اگر $\chi < 0.5$ \rightarrow برهمکنش و دوازده قوی

Subject:

Yare:

Month: $\left(\frac{\text{cm}^3 \text{ STP}}{\text{cm}^3 (\text{البسته})} \right)$

Page: ()



مثال برای انبساط:

(نمودار ۱۱- آکسای پوری)

جذاب است روی پلیمر PDMS (rubbery)

$\frac{P}{P_s}$ (فشار نسبی)

حاصل شده باید فشار نسبی از یک کمتر باشد، چون اگر $P > P_s$ نزدیک شود، خود گاز تبدیل به مایع می شود.

پس بدین که این اینو ترم را داشته باشیم، رابطه $P = D S$ عاقل خواهد بود.

جایگاه پانزدهم: ۹۵، ۱، ۲۸

۳) اینو ترم Dual mode sorption

بعضی رطوبت (فردی و FH) که برای پلیمرهای لاستیک بودند، این مدل DMS برای

پلیمرهای glassy است.

حجم آزاد V_F برای پلیمرهای Rubbery کمتر از glassy و ما است چون زنجیره های پلیمری

روی هم می نهند.

مفهمیم که اگر دمای محلول کمتر از T_g پلیمر باشد، آنگاه پلیمر سفت می شود و زنجیره های پلیمری

فصلی خواهند بود و پلیمری بین زنجیره ها قرار می گیرد. همین محصله اضافه می شود، باعث رها شدن

جذب گاز روی پلیمر می‌شود. در واقع در این مدل DMS، جذب دوگانه داریم. یعنی مکان‌های جذب

نوع ۲ خواهند بود، نوع اولی را در Rubbery ما هم داریم

۱) مکان جذب هندی + به خاطر فضای کم بین زنجیره‌های پلیمری است + در پلیمرهای Rubbery هم وجود دارد.

۲) مکان جذب لانگمویر + در آریل‌ها با F است + در پلیمرهای glassy وجود دارد.

* ضرایب مدل، غلظت در فاز حلال عبارت است از:

$$C = C_H + C_L$$

\downarrow \downarrow
 هندی لانگمویر

که همان طوری که می‌بینیم

$$C_H = sp \quad , \quad C_L = C_H' \frac{bp}{1+bp}$$

$$b = \frac{K_{ads}}{K_{des}} \left(\frac{1}{atm} \right) \quad ; \quad b, \text{ ثابت لانگمویر بود و برابر است با:}$$

$$\left(\frac{cm^3(STP)}{cm^3(\text{پلیمر})} \right) \quad ; \quad \text{Langmuir Sorption: } C_H' \text{ Capacity}$$

$$C_H' = f(V_F) \quad ; \quad C_H' \text{ تابعی از حجم آزاد است:}$$

* اگر پلیمری Rubbery باشد با هم می‌توان گفت که $V_F \approx 1$ است. بنابراین $C_H \rightarrow C$

$$C = C_H = sp \quad ; \quad \text{و بنابراین:}$$

بنابراین مدل DMS یک مدل سه پارامتری (S , C_H , b) است:

$$C = S p + C_H \frac{b p}{1 + b p}$$

صافت وای حادی:

* وقتی که فشار خیلی بالا باشد:

$$@ p \uparrow \uparrow \rightarrow b p \gg 1 \rightarrow C = S p + C_H$$

* و در فشارهای خیلی پایین:

$$@ p \downarrow \downarrow \rightarrow b p \ll 1 \rightarrow C = S p + C_H b p$$

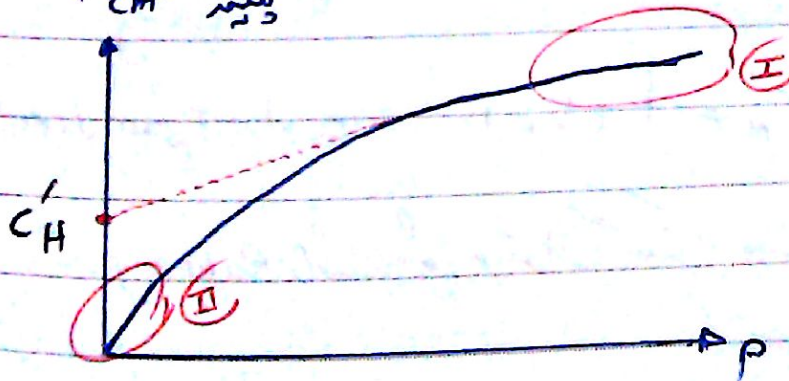
$$C = (S + C_H b) p$$

→ چنانچه رابطه‌ی خطی بین C و p به دست می‌آید.

* لذا همین روش می‌توان استفاده کرد و پارامترهای مدل DMS را به دست آورد.

$$C \left(\frac{\text{cm}^3 (\text{STP})}{\text{cm}^3 \text{ پلیمر}} \right)$$

برای مثال:



$$C = S p + C_H \rightarrow \text{slope} = S \rightarrow S \text{ و } C_H \text{ به دست می‌آیند}$$

برای I:

$$C = (s + c_H' b) p \rightarrow \text{slope} = s + c_H' b \rightarrow b \sqrt{\quad} \quad \text{دست می آید} \quad \text{بای (II)}$$

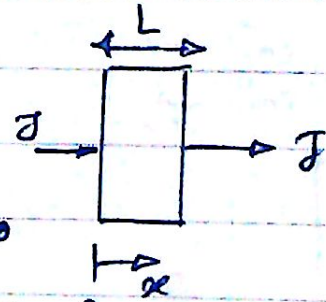
* گفتم که c_H' تابعی از V_F است. فرمول زیر را داریم:

$$c_H' = 22414 \frac{V_{\text{glassy}} - V_{\text{rubbery}}}{V_{\text{glassy}}}$$

بنابراین c_H' یک عبوری همان free volume را بیان می کند.

* حاصلی خواهیم داشت که رابطه ای را برای این مدل به دست می آوریم، برای اینکار ابتدا رابطه ای را برآورد می کنیم:

$$J = \underbrace{-D_D \frac{dc_D}{dx}}_{\text{مربوط به دیتی}} + \underbrace{\left(-D_H \frac{dc_H}{dx} \right)}_{\text{مربوط به ناگتور}}$$



همان طور که در طبقه قبلی برای این وکتور خطی از J به P رسیدیم. در اینجا جابجایی

همان طور عمل می کنیم پس از آنست که گویی خواهیم داشت:

$$P = S D_D \left[1 + \frac{F K}{1 + b p} \right]$$

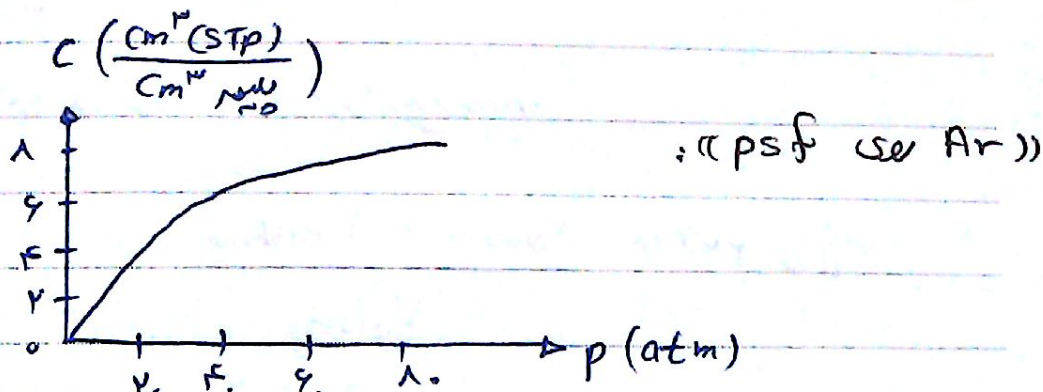
HW 16 رابطه مقابل را اثبات کنید.

$$F = \frac{D_H}{D_D} \quad , \quad K = \frac{c_H' b}{S}$$

در این رابطه F و K عبارت از آنند:

* ما به هم می گوییم که جذب لوگانه فقط برای پلیمرهای glassy وجود دارد.

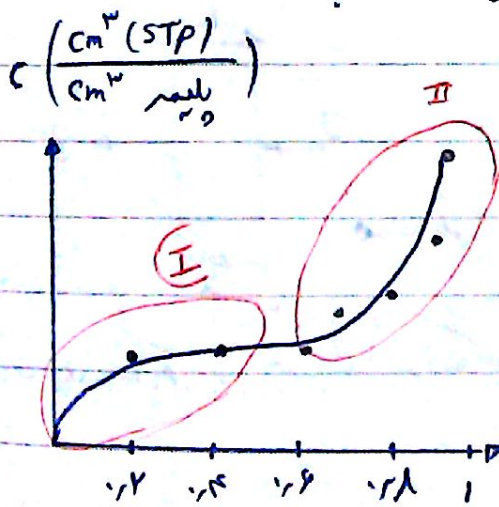
بیمه‌تال برای مدل DMS، جذب گاز از آرگون روی پلیمر پلی سولفون است.



همان ملوک که مساجد می‌شود، یعنی این اندرکم حدب است.

(۴) این دو ترم را ترکیبی $FH + DMS$

این مدل عصبه برای جذب مولکول‌های پلیمری $glassy$ است. برای مثال:



مقارنہ جذبہ موثر و پست گذار PVC :

در منابع به سه راهی باسن تدریس (I) این روش DMS

دسترس ریاضی بالانکد π (لینک کرم هشمار) (فصل پنجم) $\frac{P}{P_0}$

مسما، اشیاء و فنون

F.H. لغزورستان فی رملہ

مدیر فرستاد این آتش در تمام باید و مواجد ریاضی نمودن FH و DMS را با هم ترکیب کنیم.

HW 17 از روی نقش ۱۱- کتاب Youri برای همراه این و بکشی که گفتیم نتایج حد اکثری را باید بدی. (باید بدی)

نرم افزارهای بارش فاضلی است (کنید)

* چهار ایندکس برای جذب گاز روی پلیمرها معرفی کردیم. حالا می خواهیم تأثیر پارامترها را روی ضریب نفوذ D ببینیم...

* در ابتدا آن که برای تئوری ایندکس و گرم فاضلی درست آوردیم، هم D و هم S مستقل از فشار بودند: $P = DS$

* اما اگر ایندکس و گرم فاضلی نباشد، باید ایندکس و گرم های که معرفی کردیم استفاده کنیم و تئوری P را به صورت تطبیقی باید حساب کنیم.

تأثیر فشار P روی ضریب نفوذ (D) .

(۱) برای مولکول های گسترده پدید (مانند He , H_2 , N_2 , O_2)

$D \times 10^6 \left(\frac{cm^2}{s} \right)$



برای مثال برای جذب (تئوری) O_2 روی تفلون.

$C \left(\frac{cm^3 STP}{cm^3 پلیمر} \right) \xrightarrow[\text{است با}]{\text{تناسب}}$ P

مطابق شکل مشاهده می شود که با افزایش C (که منتهای افزایش فشار است) ضریب نفوذ زیاد تغییر نمی کند و

حدود 2.17×10^{-6} است. یعنی حتی اگر S با P تغییر کند، چون D مستقل از فشار است می توان D را

از اشتغال گیری های که برای معادله P را می بینیم بیرون کنیم.

(۲) ضریب نفوذ D به صورت خطی با فشار (P) یا غلظت (C) افزایش می یابد.

KABIR

$$D = D_0 (1 + aC)$$

یا $a'P$

در این حالت می توان نشان داد که:

(۱۴۵)

که D ضریب نفوذ جزر در غلظت های پایین است. زیرا با افزایش غلظت، ضریب نفوذ افزایش

یافته است. در واقع با افزایش غلظت، ترکیب شدن فاز پلیمر با فاز جذب شده اتفاق می افتد. به عبارت دیگر

فاز جذب شده باعث تغییر ساختار پلیمر می شود. بنابراین تغییر ساختار پلیمر این است که ضریبی که جذب شده با

پلیمر واکنش می دهد و جابجایی ایجاری کند و باعث ^{افزایش} حجم آزاد V_f می شود. در این حالت

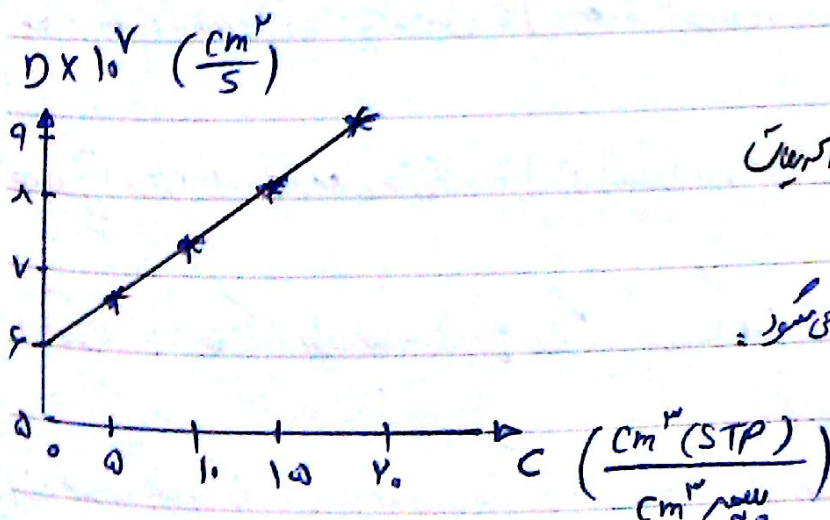
فاز جذب شده بیشتر باشد و حجم آزاد بیشتری خواهیم داشت

* برای تغییر ساختار که هم در پلیمرهای rubbery و هم در $glassy$ وجود دارد، پلاستیسی شدن

plasticization می گویند. هنگامی که CO_2 معمولاً در پلیمرهای سیسه ای اثر پلاستیسی شدن دارد.

برای همین است که برای آنجایی عسای $glassy$ ، گذر CO_2 را در آنجا را استفاده نمی کنیم چون ساختار

عسکری تغییر می دهد؛ برای مثال:



جذب CO_2 در پلیمرهای گلاسیکول و اکریک

اثر پلاستیسی شدن در آن نفوذ پذیری را اندکی می شود.

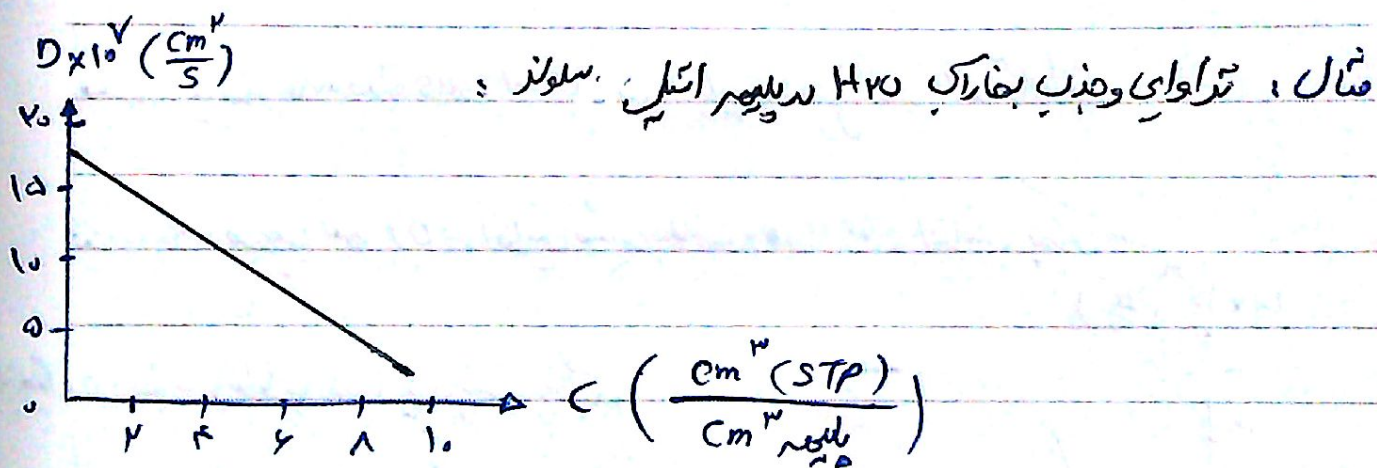
در اینجا چون D با تغییر C تغییر کند (یعنی D با P تغییر می کند) بنابراین نمی توان از $P = DS$ استفاده

* اگر چه جذب نفوذ بالا باشد و برای ما که دنبال تداوی بالا هستیم خوب است، اما انتخاب پذیری غشای که می باید و

همچنین رفتار جداسازی غشا هم در روان (تفسیر) کند.

(۳) با افزایش فشار (و به تبع آن افزایش غلظت (C)) تجمع مولکول ها روی سطح غشا را داریم. بنابراین

مولکول های درستی خواصم داشت یعنی اندازه مولکول ها بزرگ می شود و ضریب نفوذ کاهش می یابد.



در واقع بدین حالت:

$$D = D_0 (1 - ac)$$

بدین حالت تداوی هم با افزایش ضریب نفوذ می یابد، چون افزایش ضریب نفوذ D و لذا کاهش D

می شود و $D \propto P$ پس تداوی کاهش می یابد. (برضای حالت (۷) که (تست) برجلس این حالت است).

* بنابراین اگر مولکول های درست را می بینیم با افزایش فشار (P)، ضریب نفوذ و P کاهش می یابد.

HW 1-14 کتاب بوی، سیستم جذب CO_2 روی استیل گلاکولیدی اگر حالت (b)

18

و بدان سیستم جذب بخار یکا روی این جدول (c) و مساحت (d) که در ادامه می گوئیم، نیاز است

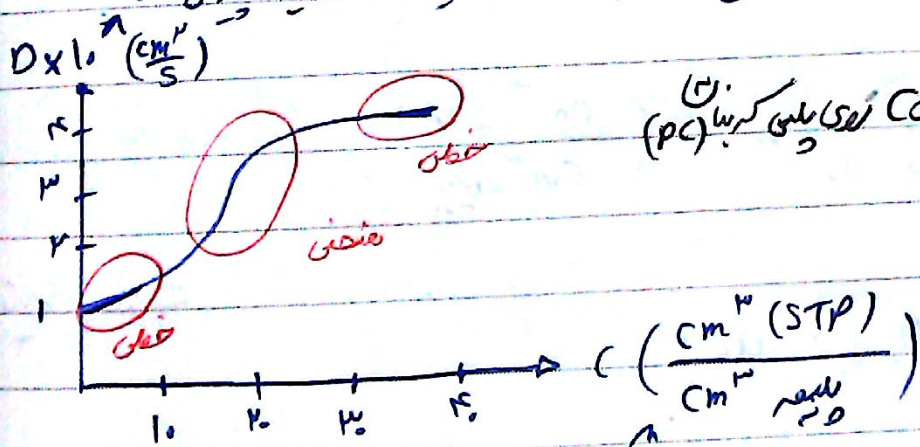
مغزی را انجام دهد و یا استرهای جدول را بیاورد.

* ضرب این میزان این است که می توان یکی این جدول ها را برای تعیین برای P ارائه کرد.

(۴) تغییرات D با فاصله (P) یا غلظت (C) را برای غیر غلظی دارد.

مفهوم این جدول مانند مدل DMS است و در مورد پلیمرهای glassy اتفاقی می افتد.

در این حالت ضرب نفوذ (D) با افزایش مساحت غلظت به طور غیر غلظی افزایش می دهد.



بزرگ مثال: جذب و تداوی Cop روی پلی کربنات (PC)

* جالبه بعد روشن به دست آوردن D در آن فاصله را توضیح خواهیم داد.

* این روابط که در این جا معرفی کردیم، تأثیرات P روی D است. اما اگر در سطح یک (ما تغییر کرد)

از مدل فاک که برای D در جایی قبل معرفی کردیم، استفاده می کنیم. (۱۴۴ خرداد)

تأثیر فشار (P) یا غلظت (C) بر روی تداوی (P):

می دانیم که در حالت تعادل این دو کمیت جذب (این دو کمیت جذب) برابر است با: $P = DS$ برای لایه ها

پیدا کنیم با این فشار را بر روی غلظت و ضریب نفوذ داریم.

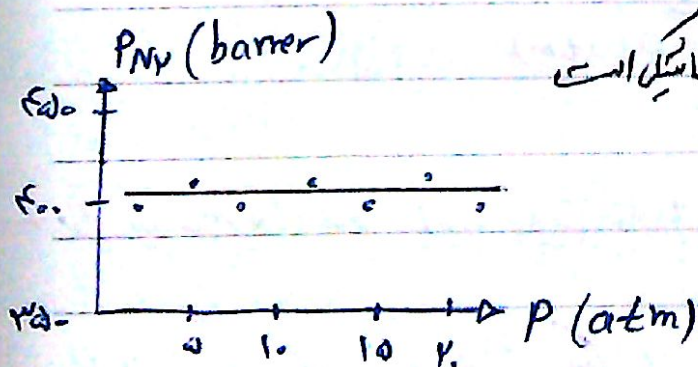
همچنین بنا به این دو کم DMS برای پلیمرهای glassy به این $P = S D_0 \left[1 + \frac{FK}{1+bP} \right]$ $\frac{HW}{16}$

تداوی به دست می آید. برای به دست آوردن روابط فوق تغییرات D با فشار نیز می توانیم پیدا کنیم.

* برای تأثیرات فشار بر روی تداوی می توانیم داریم:

۱) تغییرات فشار بر روی S و D تأثیری ندارد + در این حالت جذب مولکول های کوچک یا کمترین تغییر داریم.

برای این حالت چون فشار بر روی پارامترهای S و D بی تأثیر است، تداوی برابر است با: $P = DS$

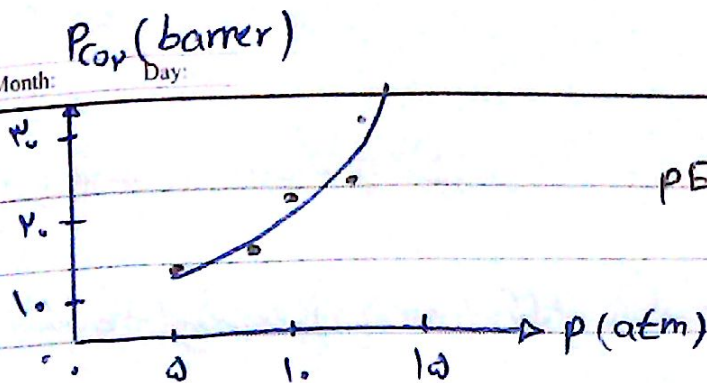


مثال: جذب P_{NMS} یک پلیمر لاستیک است

این حالت یک حالت ایده آل است

۲) با افزایش فشار، تداوی (P) افزایش می یابد.

مداخعات با افزایش فشار $\left\{ \begin{array}{l} \uparrow D \\ \uparrow C \end{array} \right\}$ تداوی P افزایش می یابد



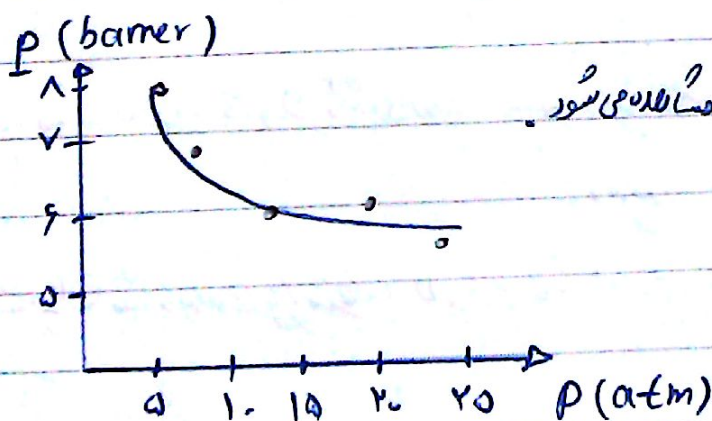
برای مثال: جذب CO₂ روی پلیمر PE & ID

این مثال همان مثال حالت (۱) برای تأثیر فشار روی D است. (حد ۱۶۶ ضربه)

(۳) با افزایش فشار تناوبی کاهش می‌یابد.

* در این حالت فرکانس می‌شود کم: اثر دما می‌شود کم (n = cte)

برای مثال: جذب و تداوی CO₂ روی PC (پلی کربنات) (پلی پلیمر سیلیکون است)



برای این حالت فشار آنچون کم DMS می‌شود.

* برای این حالت همان فرمول P برای آنچون کم DMS داریم:

$$P = S D_D \left(1 + \frac{FK}{1 + bp} \right)$$

* بنابراین برضای آنکه انتظار داریم که با افزایش فشار، تداوی افزایش یابد، این اتفاق نمی‌افتد.

* این مثال همان مثال حالت (۲) برای تأثیر آن فشار بر روی D است. (حد ۱۶۸ ضربه)

(در واقع در حالت (۲) حد ۱۶۶ در فشارهای کم با فشارهای خیلی زیاد، D ثابت است.)

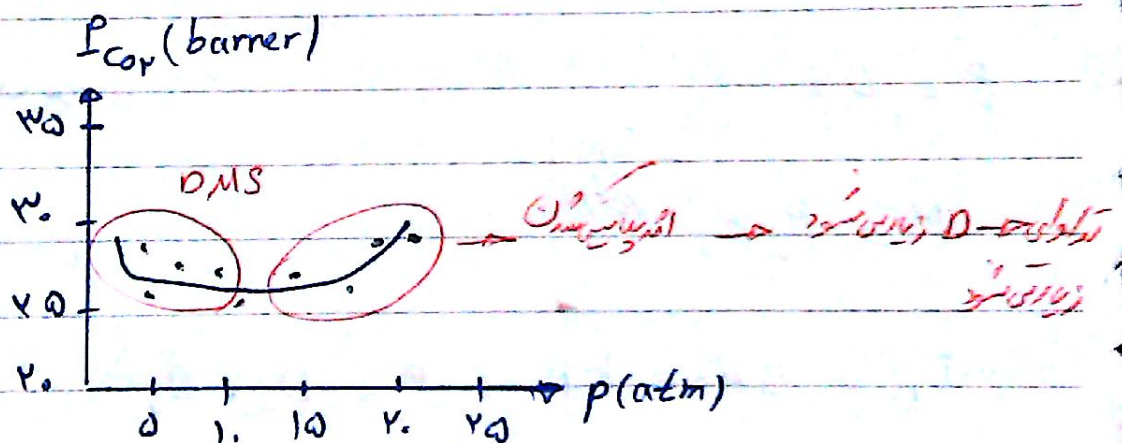
۱۴) درکین حالت است با افزایش فشار صوتی کم می شود و پس از گذشتن از یک نقطه (رواج) ۲ صفت دارد:

در فشارهای کم این دو نرم DMS مدتی می کند

در فشارهای بالا F.H مدتی می کند.

برای مثال: تراوایی CO₂ در پلی متیلن تترافلوئید

در فشارهای کم اثر پیوستگی مدتی نداریم اما در فشارهای بالا اثر پیوستگی مدتی وجود دارد.



همان طور که مشاهده می شود در فشارهای کم، اثر پیوستگی مدتی نداریم و فقط جذب لگانه (DMS) داریم بنابراین

با افزایش فشار، تراوایی کاهش می یابد. به عبارت دیگر در فشار کم، C (غلظت) کم است و می توان گفت که

D_0 و D است. اما با افزایش فشار (به تبع آن افزایش C) ضریب نفوذ افزایش می یابد که به خاطر

$$D > D_0$$

پیوستگی مدتی است.

تأثیر (T) روی توالی P:

حسابات جلا تاثير (ها) بر روی حدیسی را با استفاده از رابطه واثق واثق بیان کردیم:

$$S = S_0 e^{-\frac{\Delta H_s}{RT}}$$

ΔH_s گرمی که مولکول حلقه است.

$$D = D_0 e^{-\frac{E_d}{RT}}$$

لرزشی ملک مدل آرنیوس برای فزونی نفوذ گرمی که:

مولد: $E_d > 0$

$$P = DS$$

با فرض اینکه گرمی حلقه توالی برابر بود با:

$$P = P_0 e^{-\frac{E_p}{RT}}$$

بنابراین اگر جلا سازی کنیم:

$$E_p = \Delta H_s + E_d \quad , \quad P_0 = D_0 \times S_0$$

که بدینها:

* بدینک این رابطه چند حالت داریم:

حالت ۱: $E_d > |\Delta H_s|$ مقدار $E_p > 0$ خواهد بود. در نتیجه بر طبق رابطه زیر:

$$P = P_0 e^{-\frac{E_p}{RT}}$$

با افزایش (ها) توالی افزایش می یابد.

بهمان رابطه:

$$\text{if } |E_d| > |\Delta H_s| \rightarrow E_p > 0 \rightarrow \text{اگر } T \uparrow \rightarrow P \uparrow$$

برای مثال برای مطالعه تئوری H_2 ، He ، O_2 و N_2 این حالت را داریم.

* البته این اندازه گیری (ها) برای پلیمرهای glassy نباید طوری باشد که اند T_g عبور کنیم.

(۲) اگر $| \Delta H_s | < E_d$ باشد، بنابراین مقدار E_p منفی است. بنابر این مذكور

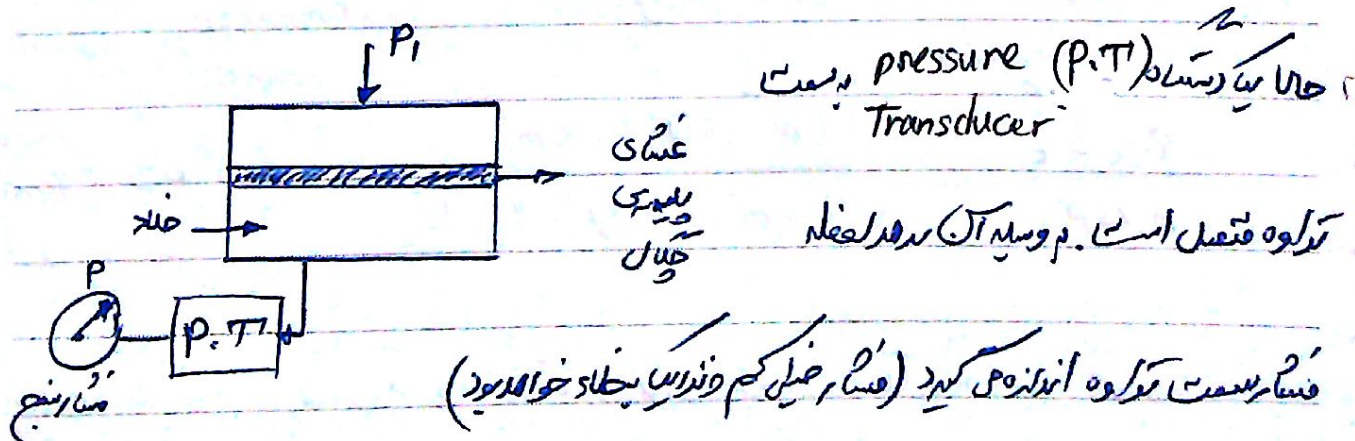
با افزایش دما، تئوری کاهش می یابد.
با عبور از T_g فای نشین

برای مثال، با مطالعه تئوری بخارات آبی که برای پلیمر $PMMS$ این حالت را داریم.

مغفولر از بخارات آبی، آمونیاک، الکلها، زایلن ها، بنزن و تولوئن و...
روشن های اندازه گیری D در آنجا مشاهده.

* فرض کنید یک جدول عسای به صورت مقابل داریم. یک عسای پلیمری چنان در آن قرار گرفته است.

مسار نفوذ P_1 است. در سمت تکراره (permeate) خلاء ایجاد کردیم.

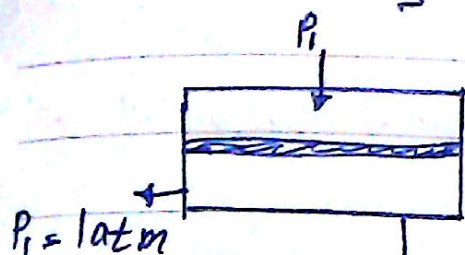


تکراره متصل است. در وسیله آن در هر لحظه

مسار در سمت تکراره اندازه گیری کرد (مسار خیلی کم و تکراره بخلاء خواهد بود)

این یک سیستم حجم ثابت و فشار متغیر است.

صورتی می توان یک سیستم فشار ثابت و حجم متغیر به صورت زیر بنا کرد:



Bubble

Flow meter

برای اندازه گیری حجم گاز عبوری از

B.F

(در بیان منبع حیاتی) استفاده می کنیم و با مقدار Q

$$Q \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \right)$$

را گذارش می کند.

حالا می توان این Q را به بی نهایت استاندارد Q_{sc} تبدیل کرد:

$$\frac{P_{lab} Q_{lab}}{T_{lab}} = \frac{P_{sc} Q_{sc}}{T_{sc}} \rightarrow P_{sc} = 1 \text{ atm} \rightarrow Q_{sc} = \sqrt{T_{sc} = 273 \text{ K}}$$

حالا که بی نهایت استاندارد به دست آمد، می توان برای رابط فیزیکی زیر به دست آورد:

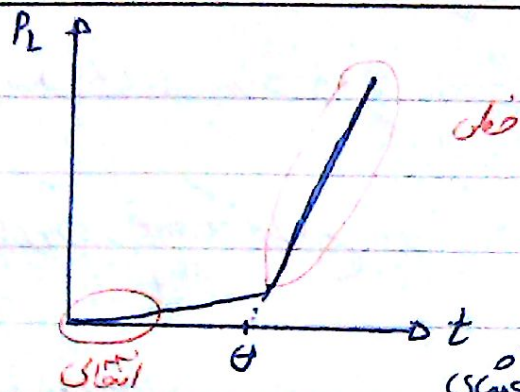
$$\frac{Q_{sc}}{A \Delta P} : \left(\frac{\text{cm}^3 (\text{STP})}{\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{s}} \right) : \text{واحد پارسا (GPO) permeance است}$$

$$\frac{Q_{sc} L_c}{A \Delta P} : \left(\frac{\text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{s}} \right) : \text{واحد پارسا (Barrer) است}$$

بنابراین برای یک سیستم فشار ثابت و حجم متغیر می توان برای رابط فیزیکی به دست آورد:

* بیان بار آوری

* حالا به سراغ مدل سیستم حجم ثابت و فشار متغیر رویم. فشارهای P در این زمان توسط دستگاه $P.T.T$



این نمودار روابط انتقالی و خطی را دارد:

در ابتدا افزایش فشار خطی گذاشت. یعنی بابت تأخیرهای

(time lag) مواج هستیم چون طول می کشد تا مولکول ها در غشای

غشای حل شوند و از غشای عبور کنند.

آنگاه: خاصیت خطی را افتد در رسم تا محور زمان را قطع کند به نقطه‌ای که می رسم که آن (time lag)

$$\theta = \frac{h_c^2}{6D}$$

بین پلیمرهای
Rubbery

می گویند. این با هم می شود که فرمول θ برابر است با:

از رابطه θ و θ در θ time lag می توان D را بدین گونه کسید:

$$D = \frac{h_c^2}{6\theta}$$

* این با هم می شود که θ برای پلیمرهای glassy از فرمول زیر درست می آید:

$$\theta = \frac{h_c^2}{6D} \left(\frac{1+K}{1+FK} \right)$$

$$F = \frac{DH}{D_h}, \quad K = \frac{C_H b}{S}$$

* * این با هم و رابطه‌ی فوق با عنوان خط افتد آزاد به علامت θ می گذارند شود.

* مولکول‌های (P) را می توانیم با بارهای آرماتیک از اندز به بدیم (۱۷۴). همچنین D را با استفاده از فرمول

فوق (time lag) در آرماتیک تعیین می کنند. بنابراین می توان با رابطه $P = DS$ ، S را محاسبه کرد.

* به طور کلی برای اندازه گیری σ نیاز داریم $\frac{1}{2}$ روش داریم:

(۱) روش time که توضیح دادیم.

(۲) روش جذب

→ در روش جذب، عسلای مورد نظر را در بین σ جذب کرده و در آن گاز روی عسلای جذب شود. حالا با استفاده از

روش وزن سنجی (یا حجم سنجی) حجم گاز جذب شده را محاسبه می‌کنیم و با حجم گاز جذب شده به طور لحظه‌ای (m_t) (m_{∞})

را بدست آورده پس با استفاده از رابطه‌ی زیر:

$$\frac{m_t}{m_{\infty}} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{D t}{L^2} \right)^{1/2}$$

m_t : حجم لحظه‌ای گاز جذب شده

m_{∞} : حجم گاز جذب شده در حالت تعادل

* اثبات رابطه‌ی فوق به عنوان مطالعه آزاد به عنوان مثال واکندگی شود.

* در ادامه اثبات رابطه‌ی time برای عسلای Rubbery اثبات خواهیم کرد.

چند نکته:

HW 19 (تأوی آکسین) و سایر بافت‌های فیزیکی برای پیچیده‌های زیر ارائه شده است:

(۱) کسر حجم آزاد در پیچیده را بدست آورید. $(p = f f v)$

(۲) مقدار تأوی σ را برای پیچیده pVAc بدست آورید. $(p_{\sigma v} = ?)$

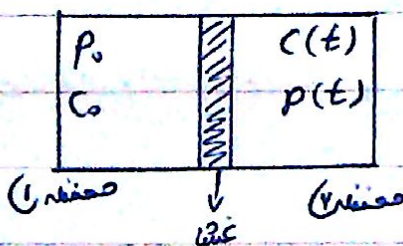
pVAc بر

نام پلیمر	$\rho_{\text{poly}} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$	$V_{\text{wd}} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right)$	$P_{\text{ov}} \text{ (bar)}$
PE	0.954	101.44	1.517
PIB	0.910	80.19	2.1
PVDF	1.77	101.44	0.99
PVDC	1.78	101.44	?

(HW 20) در یک سیستم حجم ثابت و فشار متغیر، داده‌های زیر برای گاز CO₂ در دمای ثابت ۳۰۰ K و طول موج ۱۰ μm ثبت شده است.

$P_i \text{ (CO}_2\text{)} \text{ (mmHg)}$	$\frac{dP_i}{dt} \left(\frac{\text{mmHg}}{\text{s}} \right)$	$D \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)$
1000	14.4	?
2000	11.6	?
3000	10.4	?
4000	10.1	?
5000	10.2	?

* سیستم زیر را در نظر بگیرید:



مخوام هم فشار را در محفظه (۱) را به حسب t به دست آورم ($P=P(t)$)

در این محفظه (۱) به چه فشاری می‌رسد؟



یک افان را داخل عسلد نظر کنیم:

((در این سکه می راج می توان گرفت چون رسید جیان کار خالص نیست و صافین

عسلد که در این مختل نیست با این تون تعبیر با این شود))

حوالنه جیم برای افان: مصروف - کمبود + خوبی - وادی = جمع

لذ نوشتن مولدنه جیم می توان به عبارتی POE زیر رسید:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

IC: @ $t=0 \rightarrow C=0$ (چون در ابتدا خلاد بود است)

B.C: @ $x=0 \rightarrow C=C_0$

@ $x=L_c \rightarrow C=0 \rightarrow$ چون در مقایسه با صفتی (1) عفتی قابل فهم نظر کردن است. (صفت بعد از زوال طولی)

(HW 21) با استفاده از تبدیل لاپلاس یا حدیسی تغییر متغیرها معادله POE فوق را حل کنید و جواب زیر بنویسید:

$$C(\alpha, t) = C_0 \left(1 - \frac{x}{L_c}\right) - \frac{C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n\pi x}{L_c}\right) \exp\left(-\frac{D n^2 \pi^2 t}{L_c^2}\right)$$

* ط برای پ ر است آوردن J_{α} داریم:

$$J_{\alpha}(\alpha, t) = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$J_{\alpha}(\alpha, t) = \frac{DC_0}{h_c} + \frac{\gamma DC_0}{h_c} \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{n\pi\alpha}{L_c}\right) \exp\left(\frac{-n^2\pi^2 D t}{L_c^2}\right)$$

می توان از J_{α} اشتقاق کرد که $\frac{\text{mol}}{m^2}$ درست باشد و بعد در سطح مقطع غشای غشایی کنیم تا اکل مول

$$n_t = A \int_0^t J_{\alpha}(t) dt$$

منتقل شده از t به دست باید

از معنی ما توزیع فشار، $P(t)$ را به حسب زمان می خواستیم. پس باید α را از ذل غشای بیرون کنیم:

$$\frac{P}{RT} = \frac{n_t}{V} = C \left(\frac{\text{mol}}{m^3} \right) \rightarrow P = \frac{n_t RT}{V} \rightarrow \text{حجم غشایی (V)}$$

$$\underline{P = CRT}$$

$$P_0 = C_0 RT$$

بنابراین برای

* در نهایت $P_L(t)$ که هست، در $\alpha = L_c$ است به صورت زیر بدست می آید:

$$\frac{P_L(t)}{P_0} = \frac{AD}{V h_c} \left[\left(t - \frac{L_c^2}{6D} \right) + \frac{\gamma L_c^2}{\pi^2 D} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-n^2\pi^2 t}{L_c^2}\right) \right]$$

نمودار انتقالی
نمودار $P_L - t$ ۱۷۵
مربوط به نام انتقالی
نمودار $P_L - t$ ۱۷۵

پس اگر $t \rightarrow \infty$ باشد، جمله‌های مربوط به نام انتقالی صفر می شود و داریم:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{P_L(t)}{P_0} = \frac{AD}{V h_c} \left(t - \frac{L_c^2}{6D} \right)$$

اگر عبارت بالا را بدید با $\frac{AD}{V h_c}$ فکر می کنید می توان θ را بدست آورد.

Subject:

Yare:

Month:

Day:

Page: ()

$$\rightarrow t - \frac{h_c^r}{g_D} = 0 \rightarrow t_{\text{lag}} = \frac{h_c^r}{g_D}$$

اگر $P_c(t)$ پہلے سے معلوم ہو، تو $\frac{P_c(t)}{P_c(0)}$ کی شکل (HW 22) میں لکھی جائے گی۔