

## Correlation Between Microstructure and Rheological Properties in High Density Polyethylene with Broad Distribution of Molecular Weight

Mohammad Javad Shirkavand<sup>1</sup>, Hamed Azizi<sup>1\*</sup>, Ismaile Ghasemi<sup>1</sup>, Mohammad Karabi<sup>1</sup>, and Reza Rashedi<sup>2</sup>

1. Department of Plastics, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran
2. Research and Development Unit, Jam Petrochemical Company, Pars Free Economic Zone, Postal Code: 1434843145, Assaluyeh, Iran

Received: 3 May 2014, accepted: 8 December 2014

### ABSTRACT

Correlations between molecular microstructure and rheological parameters for three different grades of high density polyethylene (BL3, EX3 and BL4) with broad molecular weight distributions have been investigated. The structural parameters such as  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$ , molecular weight distribution (MWD) and branching index were characterized by high temperature gel permeation chromatography (GPC) test. GPC results showed that BL4 and EX3 have bigger weight average molecular weight and narrower molecular weight distribution, respectively. Furthermore, it was found from GPC results that all three grades of HDPE have broad MWD and the EX3 has more short chain branches than other two samples. Rheological characterization was performed by a mechanical compact rheometer (MCR) in rotational and dynamic modes at both linear and non-linear viscoelastic regions. Based on rheological characterization the zero shear viscosity ( $\eta_0$ ), relaxation time and relaxation time distribution, stress relaxation modulus and damping factor were obtained. By utilizing relaxation time spectrum function ( $h(\tau)$ ), the molecular weight distribution was calculated for each sample and compared with the GPC results. The relationship between zero shear viscosity with molecular weight and MWD at 180°C was found as  $\eta_0 = 2.5 \times 10^{-14} M_w^{3.6}$  and  $\eta_0 = 1.6 \times 10^{-15} M_w^{3.6} \left( \frac{M_w}{M_n} \right)$ , respectively. After calculating molecular weight distribution function and average molecular weights using different mixing parameters ( $\beta$ ), by choosing  $\beta=0.73$ , a good correlation between molecular parameters obtained from rheological data with those of GPC results was obtained. After calculating the stress relaxation modulus and consequently damping factor for each sample, comparing to Doi-Edwards model, it was found that the damping function type C is an appropriate damping function for selected different polyethylene types.

#### Keywords:

high density polyethylene,  
molecular structure,  
rheological properties,  
molecular weight distribution,  
damping function

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [h.azizi@ippi.ac.ir](mailto:h.azizi@ippi.ac.ir)

# ارتباط ریزساختار و خواص رئولوژیکی پلی اتیلن های سنگین دارای توزیع وزن مولکولی پهن

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،  
سال بیست و هشتم، شماره ۱،  
صفحه ۳۸-۲۷، ۱۳۹۴  
ISSN: 1016-3255  
Online ISSN: 2008-0883

محمدجواد شیرکوند<sup>۱</sup>، حامد عزیزی<sup>۱\*</sup>، اسماعیل قاسمی<sup>۱</sup>، محمد کرابی<sup>۱</sup>، رضا راشدی<sup>۲</sup>

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه پلاستیک، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵  
۲- عسلویه، منطقه آزاد اقتصادی پارس جنوبی، مجتمع پتروشیمی جم، واحد تحقیق و توسعه، کد پستی ۱۴۳۴۸۴۳۱۴۵

دریافت: ۹۳/۲/۱۳، پذیرش: ۹۳/۹/۱۷

## چکیده

در این مقاله، ارتباط میان ریزساختار مولکولی و رفتار پارامترهای رئولوژیکی سه نوع پلی اتیلن با چگالی زیاد (BL4، EX3 و BL3) دارای توزیع وزن مولکولی پهن مطالعه شده است. پارامترهای ساختاری از قبیل متوسط های عددی، وزنی و Z وزن مولکولی، توزیع وزن مولکولی و عامل شاخه دار شدن با آزمون رنگ نگاری ژل تراوایی (GPC) در دمای زیاد، شناسایی و اندازه گیری شدند. طبق نتایج آزمون GPC، نمونه BL4 بیشترین وزن مولکولی متوسط وزنی و هر سه نمونه دارای توزیع وزن مولکولی پهن و نیز نمونه EX3 کمترین PDI را در میان سه نمونه دارد. همچنین طبق این آزمون، نمونه EX3 بیشترین شاخه های جانبی کوتاه را در میان سه نمونه پلی اتیلنی دارد. مطالعه خواص رئولوژیکی در دو حالت چرخشی و دینامیکی و در دو ناحیه گرانروکشسان خطی و غیرخطی انجام شد و پارامترهای گرانروی در تنش برشی صفر ( $\eta_0$ )، زمان آسودگی، مدول آسودگی از تنش و ضریب اتلاف به دست آمدند. رابطه میان  $\eta_0$  با وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی در دمای  $180^\circ\text{C}$  به ترتیب به شکل  $\eta_0 = 2.5 \times 10^{-14} M_w^{3.6}$  و  $\eta_0 = 1.6 \times 10^{-15} M_w^{3.6} \left( \frac{M_w}{M_n} \right)$  به دست آمد. همچنین، با به کارگیری تابع طیف زمان آسودگی، توزیع وزن مولکولی نمونه ها محاسبه و با نتایج آزمون GPC مقایسه شد. پس از محاسبه تابع توزیع وزن مولکولی و متوسط های وزن مولکولی با استفاده از مقادیر مختلف پارامتر اختلاط ( $\beta$ )، با انتخاب پارامتر اختلاط  $\beta$  برابر  $0.73$  نتایج قابل قبولی برای پارامترهای مولکولی حاصل از آزمون رئولوژی در مقایسه با نتایج آزمون GPC به دست آمد. پس از محاسبه مدول آسودگی از تنش و تابع اتلاف برای هر نمونه، تابع اتلاف نوع C شناسایی شد.

## واژه های کلیدی

پلی اتیلن سنگین،  
ساختار مولکولی،  
خواص رئولوژیکی،  
توزیع وزن مولکولی،  
تابع اتلاف

\* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

[h.azizi@ippi.ac.ir](mailto:h.azizi@ippi.ac.ir)

## مقدمه

مقدار پارامترهای معادله (۳) برای پلیمرهای مختلف، متفاوت است. Wasserman و Graessley [۳] نشان دادند، با قراردادن مقادیر  $a=0$ ،  $b=1$  و  $\alpha=3/6$  برای پلی‌اتیلن در معادله (۳) نتایج بسیار قابل قبولی حاصل می‌شود. همچنین، اگر  $b=0$  قرار داده شود، نتایج نسبتاً قابل قبول خواهند بود.

امروزه پذیرفته شده است، چندتوزیعی عامل مهمی است که بر شکل منحنی گرانروی اثر می‌گذارد. این ارتباط می‌تواند با رسم نمودار گرانروی کاهش یافته ( $\eta/\eta_0$ ) برحسب  $\eta_0 \dot{\gamma}$  بیان شود. برای نمونه‌های با توزیع وزن مولکولی پهن، در برخی موارد نمودار  $\eta/\eta_0$  زودتر و با سرعت بیشتری نزول می‌کند. در نمونه‌های با توزیع باریک‌تر کاهش نمودار دیرتر اتفاق می‌افتد [۴]. مقدار اثر شاخه‌ها با پارامتر  $g$  نشان داده می‌شود که پارامتر شاخه‌ای شدن (branching parameter) نامیده می‌شود و با نسبت شعاع چرخش پلیمر شاخه‌دار ( $\langle R_g^2 \rangle_B$ ) و خطی ( $\langle R_g^2 \rangle_L$ ) دارای همان وزن مولکولی بیان می‌شود:

$$g = \frac{\langle R_g^2 \rangle_B}{\langle R_g^2 \rangle_L} \quad (4)$$

$g$  را می‌توان به وسیله پارامتر مرتبط با خواص هیدرودینامیکی،  $g'$ ، به شکل نسبت گرانروی ذاتی پلیمر شاخه‌ای به خطی دارای همان وزن مولکولی تعریف کرد:

$$g' = \frac{[\eta]_B}{[\eta]_L} \quad (5)$$

افراد زیادی برای یافتن اینکه چگونه  $g'$  به ساختار مولکولی مرتبط می‌شود، تلاش کرده‌اند. اما، در این زمینه معادله‌های بسیار اندکی وجود دارد که ساختار شاخه‌ای را به‌طور مستقیم به  $g'$  مرتبط می‌کند [۵]. کاهش  $g'$  به معنای افزایش مقدار شاخه‌هاست. با افزایش وزن مولکولی پلیمر، مقدار شاخه‌ها افزایش می‌یابد. بنابراین، با افزایش وزن مولکولی،  $g'$  کاهش می‌یابد. Sun و همکاران [۶] اثر محتوای کومونومر  $\alpha$ -اولفین را روی پلی‌اتیلن مطالعه کرده و نتیجه‌گیری کردند، مدل‌های برپایه فقط وزن مولکولی برای توصیف کمی اثر شاخه‌های کوتاه، خیلی ساده هستند.

Sun و همکاران با استفاده از معادله‌های (۴) و (۵)، پارامتر شاخه‌ای شدن را برای شاخه‌های کوتاه به شکل معادله (۶) تعریف کردند:

$$g'_{SGB} = g_{SCB}^{1.5} \quad (6)$$

آنها به این نتیجه رسیدند، دو پارامتر یاد شده با جزء وزنی کومونومر به شکل خطی تغییر می‌کند، اما شیب به شدت به کومونومر استفاده

پلی‌اتیلن به‌عنوان مهم‌ترین عضو پلی‌اولفین‌ها پرمصرف‌ترین پلیمر در دنیاست. حین فرایند تولید و با تغییر کاتالیزور و روش پلیمرشدن این ماده می‌توان خواص مختلفی همچون چگالی، شاخص جریان مذاب، بلورینگی، درجه شاخه‌ای شدن، وزن مولکولی و توزیع آن را کنترل کرد. بنابراین، مبحث ارتباط ساختار با خواص از مباحث مهم در انتخاب و طراحی مواد بوده و دانستن آن برای پیش‌بینی رفتار و خواص محصول، انتخاب و کاربرد پلیمر حائز اهمیت است. مطالعه رابطه میان رئولوژی و ساختار پلیمرها از لحاظ کاربردی به دو دلیل بسیار حائز اهمیت است. اولین دلیل این است که خواص رئولوژیکی هم نسبت به جنبه‌های مشخص ساختاری بسیار حساس بوده و هم بسیار ساده‌تر از به‌کارگیری روش‌های آزمایشگاهی مانند رنگ‌نگاری ژل تراوایی (GPC) و رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) هستند. دومین دلیل اینکه خواص رئولوژیکی هستند که رفتار جریان پلیمرها را زمانی که آنها در حالت مذاب فرایند می‌شوند، کنترل می‌کنند.

ارتباط وزن مولکولی با رئولوژی را می‌توان با بررسی نمودار کلاسیک گرانروی برحسب وزن مولکولی در تنش برشی صفر ( $\eta_0$ ) برای پلیمرهای تک‌توزیعی، به‌خوبی مشاهده کرد. در بسیاری از مواد، برای وزن‌های مولکولی کمتر از  $M_c$  (وزن مولکولی بحرانی برای شروع گره‌خوردگی)  $\eta_0$  با وزن مولکولی به توان ۱ متناسب است. یعنی با افزایش وزن مولکولی، گرانروی به‌طور خطی افزایش می‌یابد. در بیش از مقدار  $M_c$  وابستگی گرانروی به وزن مولکولی با توان  $3/4$ – $3/6$  مشاهده می‌شود ( $\eta_0 \propto M^{3.4-3.6}$ ) [۱]. به‌طور کلی، برای  $M > M_c$  می‌توان معادله (۱) را مشاهده کرد:

$$\eta_0 = kM^\alpha \quad (1)$$

ثابت  $k$  و نیز وزن مولکولی بحرانی،  $M_c$ ، به نوع پلیمر و دما بستگی دارند. همچنین، توان  $\alpha$  نیز برای پلیمرهای مختلف تغییر ناچیزی می‌کند. مقدار توان  $\alpha$  برای پلیمرهای مختلف بین  $3/4$  تا  $3/6$  تغییر می‌کند. Graessley و Wasserman [۲] براساس مطالعات پیشین و کارهای آزمایشگاهی خود، معادله (۲) را برای پلی‌اتیلن خطی و تک‌توزیعی پیشنهاد کردند:

$$\eta_0 (\text{Pa.s}) = 3.4 \times 10^{-15} M^{3.6} (190^\circ\text{C}) \quad (2)$$

مطالعه‌های زیادی برای یافتن اثر توزیع وزن مولکولی، با استفاده از معادله (۳) توصیف شدند:

$$\eta_0 = kM_w^{3.6} \left( \frac{M_w}{M_n} \right)^a \left( \frac{M_z}{M_w} \right)^b \quad (3)$$

شده وابسته است. پارامتر  $g$  معمولاً به همراه واحد تکرار شاخه‌ها (وزن مولکولی مونومر ضرب در ۱۰۰۰) استفاده می‌شود تا با استفاده از یک مدل ریاضی، تعداد شاخه‌ها به دست آید. با استفاده از این مدل می‌توان تعداد شاخه در هر ۱۰۰۰ اتم کربن را محاسبه کرد:

$$F(t, M) = e^{-\frac{t}{\tau(M)}} \quad (11)$$

در این معادله،  $\tau$  زمان آسودگی است و با معادله (۱۲) به وزن مولکولی مرتبط می‌شود:

$$\tau = kM^\alpha \quad (12)$$

ثابت‌های  $k$  و  $\alpha$  به‌طور تجربی معین می‌شوند و برای هر ماده در منابع موجود هستند. رایج‌ترین فرایند محاسبه  $MWD$  از داده‌های گرانوگراف، به دست آوردن توابع آسودگی از مدول‌های دینامیکی  $G'$  و  $G''$  است. اما، این کار نیازمند محاسبات سنگین و دشوار است. به همین دلیل برای پرهیز از محاسبات سنگین، Thimm و همکاران [۱۴] معادله (۱۳) را معرفی کردند:

$$w(m) = \frac{1}{\beta} \frac{\alpha^{(1/\beta)}}{(G_N^0)^{1/\beta}} \tilde{h}(m) \left( \int_m^\infty \frac{\tilde{h}(m')}{m'} dm' \right)^{(1/\beta-1)} \quad (13)$$

در این معادله،  $\alpha$  تقریباً ۳/۴،  $\beta$  پارامتر اختلاط و  $m = M/M_0$  و  $M_0$  نیز وزن مولکولی مونومر است. در معادله (۱۳) طیف زمان آسودگی  $h(\tau)$  به وزن مولکولی مرتبط می‌شود:

$$h(\tau(m)) = \tilde{h}(m) \quad (14)$$

زمان آسودگی ( $\tau$ ) با توجه به معادله (۱۲) به وزن مولکولی مرتبط می‌شود، با این تفاوت که به جای وزن مولکولی ( $M$ )، از وزن مولکولی نرمال شده ( $m=M/M_0$ ) به شکل معادله (۱۵) استفاده می‌شود:

$$\tau = km^\alpha \quad (15)$$

برای آسودگی از تنش با اعمال کرنش بزرگ، مدول آسودگی تابعی از کرنش و زمان است ( $G(t, \gamma)$ ). در زمان‌های بزرگ‌تر از یک زمان مشخص ( $t > \tau$ )، مدول آسودگی غیرخطی، جدایی‌پذیری کرنش - زمان را نشان می‌دهد. بدین معنی که می‌توان آن را به شکل حاصل ضرب مدول آسودگی خطی و یک تابع کرنش با نام تابع اتلاف ( $h(\gamma)$ ) نشان داد [۱۵-۱۸]:

$$g = \left[ \left( 1 + \frac{B_n}{7} \right)^{0.5} + \frac{4B_n}{9\pi} \right]^{-0.5} \quad (V)$$

در این معادله،  $B_n$  تعداد شاخه در ۱۰۰۰ اتم کربن است. این معادله برای پلی اتیلن ارائه شده و برای سایر پلیمرها فقط برای مقایسه تعداد شاخه‌ها قابل استفاده است [۷]. تلاش‌های بسیاری برای تعیین  $MWD$  پلیمرها از داده‌های رئولوژیکی انجام شده است. از نظر مولکولی پلیمرهایی با توزیع پهن به کمک توزیع وزن مولکولی آنها شناسایی می‌شوند که تابع آن به شکل  $W(m)$  معرفی می‌شود.  $G(t)$  از توابع شناسایی ماده در ناحیه کشسان خطی مدول آسودگی است. براساس ایده حرکت مارگونه دوگانه، برای محاسبه تابع توزیع وزن مولکولی معادله (۸) پیشنهاد شده است که قانون عمومی اختلاط نام دارد [۸]:

$$\frac{G(t)}{G_N^0} = \int_{\ln(M_c)}^\infty (F^{1/\beta}(t, M) w(M) d(\ln(M)))^\beta \quad (8)$$

در این معادله،  $G_N^0$  مدول در ناحیه مسطح و  $F(t, M)$  تابع رهایی از تنش است که معمولاً به عنوان تابع کرنل شناخته می‌شود و رفتار آسودگی یک جزء با وزن مولکولی  $M$  را توصیف می‌کند [۹، ۱۰].  $\beta$  پارامتری است که رفتار اختلاط را مشخص می‌کند. مدول در ناحیه مسطح به وزن مولکولی بین گره‌خوردگی‌ها ( $M_e$ ) به معادله (۹) مرتبط می‌شود [۵]:

$$G_N^0 = \frac{\rho RT}{M_e} \quad (9)$$

در این معادله،  $\rho$  چگالی مذاب در دمای اندازه‌گیری شده،  $T$  دما برحسب کلون و  $R$  ثابت جهانی گازهاست. Tuminello [۱۱] روش دیگری را برای محاسبه مدول در ناحیه مسطح ارائه کرد که این پارامتر براساس داده‌های به دست آمده از آزمون دینامیکی و براساس مدول اتلاف محاسبه می‌شود:

$$G_N^0 = 2/\pi \int G'' d \ln w \quad (10)$$

انتخاب تابع کرنل برای به دست آوردن نتایج دقیق بسیار مهم است.

جدول ۱- خواص فیزیکی و مکانیکی نمونه‌های بررسی شده.

EX3	BL3	BL4	خاصیت
۰/۹۴	۰/۹۵	۰/۹۵	چگالی (g/cm <sup>3</sup> )
۸۵۰	۱۲۵۰	۱۲۰۰	مدول کششی (MPa)
۱۲	۸	۱۰	استحکام ضربه‌ای (kJ/m <sup>2</sup> )
۶۰	۶۲	۶۲	سختی (Shore D)
۶۷	۷۷	۸۰	دمای نرم شدن (°C)

سرعت جریان، به ترتیب مقادیر ۱۴۵°C و ۱ mL/min در نظر گرفته شد. برای همه نمونه‌ها در شرایط یکسان، آزمون انجام گرفت. کالیبره کردن GPC با پلی استیرین استاندارد با وزن‌های مولکولی انجام شد. نمونه‌های پلی استیرین با توزیع وزن مولکولی باریک که با پلیمر در حال آزمون متفاوت هستند، در حلال ۴،۲،۱-تری کلروبنزن و دمای ۱۴۵°C حل شدند. گرانیوی ذاتی محلول‌های حاصل، اندازه‌گیری شد. سپس، محلول‌های تهیه شده به داخل ستون تزریق شدند و زمان بازداری (RI) برحسب حجم حلال خروجی (V<sub>p</sub>) اندازه‌گیری شد. سپس منحنی کالیبره کردن عمومی (M<sub>w</sub> برحسب V<sub>p</sub>) رسم شد.

#### رئومتری

برای انجام آزمون‌های رئومتری از رئومتر MCR 501 ساخت شرکت Paar Physica Co. اتریش استفاده شد. آزمون‌ها در حالت صفحه‌های موازی انجام شد. قطر صفحه‌های رئومتر ۲۵ mm بود که با فاصله ۱ mm از هم قرار گرفتند. با استفاده از این دستگاه آزمون برش ساده در دمای ۱۸۰°C و آزمون‌های دینامیکی در حالت روبش بسامد در دمای ۱۶۰°C، روی نمونه‌ها انجام شد. بسامد اندازه‌گیری در محدوده ۶۰۰-۰/۰۱ rad/s بوده و زمان پیش گرمایش ۲ min در نظر گرفته شد. آزمون آسایش از تنش در کرنش‌های مختلف و در دمای ۱۸۰°C، انجام شدند و مدول آسایش از تنش در نواحی کشسان خطی و غیرخطی به دست آمدند. همچنین، ضریب اتلاف برای نمونه‌های مختلف محاسبه و بررسی شد. همه آزمون‌ها در مجاورت گاز نیتروژن انجام شد تا از اکسایش جلوگیری شود. با استفاده از داده‌های به دست آمده از این آزمون، نمودارهای مربوط به طیف زمان آسایش وزنی نمونه‌ها و نیز توزیع وزن مولکولی رئولوژیکی با نرم‌افزار Rheoplus/32 شرکت Antonpaar رسم و بررسی شدند.

#### شاخص جریان مذاب

شاخص جریان مذاب نمونه‌های پلی اتیلن با دستگاه Gottfert/MI-4

$$G(t, \gamma) = G(t)h(\gamma) \quad (t > \tau) \quad (16)$$

در این معادله،  $G(t)$  مدول برشی وابسته به زمان در کرنش‌های کوچک بوده و مستقل از زمان است.  $h(\gamma)$  تابع ماده و وابسته به کرنش است که کاملاً به غیرخطی بودن در اثر اعمال کرنش‌های مختلف مرتبط می‌شود. بیان می‌کند که تنش چگونه از محدوده کشسان خطی کمتر است.  $h(\gamma)$  استفاده‌های زیادی دارد و با مقدار پیش‌بینی شده با نظریه لوله که توسط Doi و Edwards [۱۹] ارائه شد، به خوبی مطابقت می‌کند.

در این مقاله، براساس مطالب گفته شده، ارتباط بین ریزساختار و خواص رئولوژیکی پلی اتیلن‌های مختلف بررسی شده است. بدین منظور، آزمون‌های مختلف رئولوژیکی در نواحی گرانیو کشسان خطی و غیرخطی انجام شده و نتایج آن با آزمون GPC مقایسه و بحث شده است.

## تجربی

### مواد

در این پژوهش، از سه نوع مختلف HDPE ساخت شرکت پتروشیمی جم استفاده شد. این سه ترکیب با نام‌های تجاری EX3، BL3 و BL4 سه نوع مختلف از HDPE هستند که وزن‌های مولکولی و نیز MFI های مختلف دارند. برخی از مشخصات آنها در جدول ۱ آمده است.

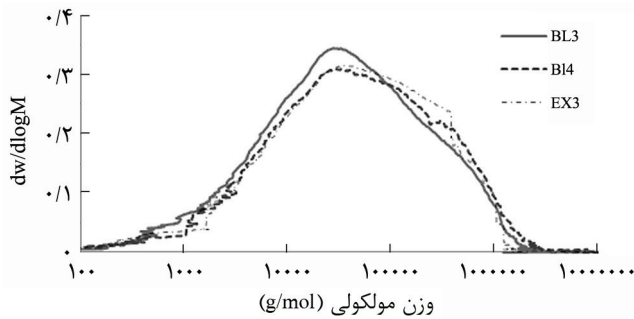
### دستگاه‌ها و روش‌ها

#### تهیه نمونه

با استفاده از دستگاه پرس Toyoseiki در دمای ۱۷۰°C و با اعمال فشار ۲۵ MPa، قرص‌هایی به ضخامت ۲ mm و قطر ۲۵ mm برای انجام آزمون رئولوژی ساخته شد.

#### رنگ‌نگاری ژل تراوایی با دمای زیاد

آزمون GPC در دمای زیاد برای نمونه‌های پلی اتیلن با دستگاه GPC-High Temperature 220 ساخت شرکت (Agilent Tech) Polymer Lab. انگلستان انجام شد. دستگاه دارای سه ستون با طول ۳۰ cm است و با پلی استیرین با اندازه ذرات ۰/۰۱ mm پر شده است. این دستگاه مجهز به آشکارسازهای RI و گرانیوی سنج و ستون از نوع میکس B است. غلظت نمونه‌ها در حلال ۴،۲،۱-تری کلروبنزن برابر ۱ mg/mL انتخاب شد. همچنین، حلال استفاده شده با ۱۲۵ ppm پایدارکننده بوتیلید هیدروکسی تولوئن (BHT) پایدار شد. دمای انجام آزمون و



شکل ۱- توزیع وزن مولکولی حاصل از GPC برای سه نمونه پلی اتیلنی.

بسیار بزرگ در BL3 و BL4 به طور نسبی بیشتر از EX3 است. با توجه به جدول ۱ و با مشاهده مقادیر  $M_z$  و  $M_{z+1}$  می‌توان داشتن مولکول‌های بسیار بزرگ را در سه نمونه به ترتیب  $BL3 > BL4 > EX3$  نشان داد.

از موارد مهم و کاربردی که با استفاده از این آزمون قابل محاسبه است، ضرایب مارک - هوینگ است. با استفاده از داده‌های به دست آمده از آشکارساز گرانروی سنج، که شامل گرانروی ذاتی پلیمر می‌شود، ضرایب  $k$  و  $\alpha$  محاسبه شدند (جدول ۳).

نتایج به دست آمده از این آزمون تا حد زیادی با نتایج گزارش شده در مراجع [۲۲-۵، ۲۰] برای HDPE مطابقت می‌کند. اختلاف کمی که نتایج آزمون با نتایج موجود در مراجع دارند، به این دلیل است که نمونه‌های مطالعه شده در پژوهش حاضر توزیع وزن مولکولی پهن دارند، درحالی که اعداد گزارش شده در مراجع برای مواد با توزیع باریک‌تر نسبت به نمونه‌های مطالعه شده گزارش شده‌اند.

با توجه به مشاهده Saunders و MacCreath [۲۳] دلیل کاهش توان  $\alpha$  برای نمونه BL3 را می‌توان به وجود شاخه در وزن‌های مولکولی بسیار زیاد نسبت داد. این بدین معنی است که در BL3 در وزن‌های مولکولی زیاد، مقدار شاخه بیشتری وجود دارد. همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، برای نمونه‌های شاخه‌دار، کاهش توان  $\alpha$  نشان‌دهنده افزایش مقدار شاخه‌هاست. گفتنی است، اختلاف ناچیز در توان‌های  $\alpha$  برای هر سه نمونه، نشان می‌دهد، مقدار شاخه در نمونه‌ها تقریباً شبیه

ساخت آلمان اندازه‌گیری شد. دستگاه دارای یک دای با طول ۸ mm و قطر ۲/۰۹۵ mm است. آزمون براساس استاندارد ISO 1133 با دو وزنه ۵ و ۲۱/۶ kg در دمای ۱۹۰°C انجام و مقدار شاخص جریان مذاب نمونه‌ها اندازه‌گیری شد.

## نتایج و بحث

### آزمون GPC

سه نمونه HDPE برای تعیین وزن مولکولی و توزیع آن (PDI) و نیز بررسی وجود شاخه‌های جانبی با آزمون GPC بررسی شدند. نتایج حاصل از این آزمون در جدول ۲ آمده است.

براساس جدول ۲، اختلاف زیادی بین متوسط وزنی و عددی وزن مولکولی وجود دارد. این اختلاف نشان‌دهنده پهن بودن توزیع وزن مولکولی این مواد است. نمونه‌های BL3 و BL4 به ترتیب بیشترین و کوچک‌ترین  $M_w$  را دارند. از طرفی، PDI که نسبت  $M_w/M_n$  است، محاسبه شده است. برای نمونه‌های بررسی شده، PDI بین ۱۶-۱۳ قرار دارد که نشان می‌دهد، این نمونه‌ها توزیع وزن مولکولی بسیار پهنی دارند. از میان این سه نمونه، BL3 پهن‌ترین توزیع وزن مولکولی را دارد و EX3 نسبت به دو نمونه دیگر، از توزیع باریک‌تری برخوردار است.

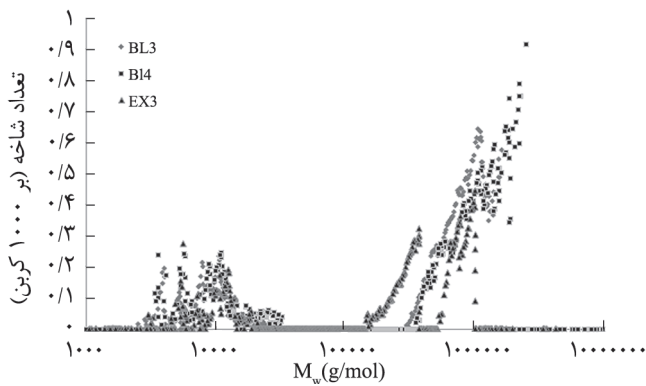
شکل ۱ توزیع وزن مولکولی به دست آمده از آزمون GPC را برای سه نمونه پلی اتیلنی نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، نکته شایان توجه وجود یک شانه در وزن مولکولی حدوداً ۳۰۰۰۰۰ g/mol برای هر سه نمونه است. علت به وجود آمدن این شانه را می‌توان اضافه کردن مقدار اندکی کومونومر به راکتور، در زمانی که واکنش پلیمر شدن تا درصد تبدیل‌های نسبتاً زیاد پیش‌رفته است، عنوان کرد. همچنین، با توجه به نمودار توزیع وزن مولکولی مشاهده می‌شود، برای نمونه‌های BL3 و BL4 دنباله منحنی توزیع وزن مولکولی در وزن مولکولی‌های بیشتر (بیشتر از ۱۰۶)، به مقدار بیشتری نسبت به EX3 ادامه یافته است. این بدان معنی است که محتوای مولکول‌های

جدول ۲- وزن‌های مولکولی عددی ( $M_n$ )، وزنی ( $M_w$ ) و  $Z$  ( $M_z$ ) و PDI ( $M_w/M_n$ ) حاصل از GPC برای سه نمونه پلی اتیلنی.

نمونه	$M_n$	$M_w$	$M_z$	$M_{z+1}$	$M_w/M_n$	$M_z/M_w$
BL3	۸۴۴۶	۱۳۳۸۱۱	۹۷۹۶۳۸	۴۳۰۸۰۹۰	۱۵/۸	۷/۳
BL4	۱۰۶۴۹	۱۵۹۷۳۹	۷۸۱۰۶۱	۲۳۶۳۸۶۰	۱۴/۹	۴/۹
EX3	۱۱۰۴۶	۱۴۸۱۸۹	۶۳۶۰۳۷	۱۶۹۸۴۵۰	۱۳/۴	۴/۳

\* واحد وزن‌های مولکولی در این جدول g/mol است.





شکل ۳- تعداد شاخه و روند افزایشی آن با افزایش وزن مولکولی.

### بررسی آزمون MFI

نتایج حاصل از آزمون MFI برای هر سه نمونه در جدول ۴ شامل داده‌های MFI با شرایط مختلف وزنی و نسبت آنهاست. مقادیر به دست آمده برای هر سه نمونه (با وزنه ۵ kg) کمتر از ۱ است که نشان می‌دهد، این نمونه‌ها گرانیوی بسیار زیادی دارند. همچنین، نمونه BL4 با وزنه ۵ kg کمترین MFI را دارد. نمونه‌های BL4 و EX3 به لحاظ گرانیوی تقریباً نزدیک هم هستند. نکته شایان توجه این‌که با افزودن وزنه و در نتیجه با اعمال برش بیشتر، MFI نمونه BL4 در مقایسه با نمونه EX3 مقدار بیشتری نشان می‌دهد که می‌تواند به دو دلیل باشد. دلیل اول می‌تواند وجود تعداد شاخه‌های بیشتر در مولکول‌های با وزن مولکولی زیاد در این نمونه باشد. این موضوع باعث می‌شود تا در برش‌های زیاد گرانیوی این ماده نسبت به نمونه دارای تعداد شاخه کمتر، کاهش بیشتری نشان دهد. دلیل دوم را می‌توان توزیع وزن مولکولی پهن‌تر نمونه BL4 نسبت به نمونه EX3 عنوان کرد.

### بررسی آزمون برش ساده

برای بررسی منحنی گرانیوی نمونه‌های خالص، گرانیوی برشی برحسب سرعت برش در دمای ۱۸۰°C برای نمونه‌های پلی‌اتیلنی اندازه‌گیری شد. منحنی گرانیوی حاصل، در شکل ۴ مشاهده می‌شود.

جدول ۴- نتایج آزمون MFI در ۱۹۰°C.

نمونه	<sup>۱</sup> MFI (g/10min)	<sup>۲</sup> MFI (g/10min)	MFI <sup>۱</sup> /MFI <sup>۲</sup>
BL3	۰/۸۳	۱۷/۹	۲۱/۵
EX3	۰/۳۵	۷/۴	۲۰/۹
BL4	۰/۲۹	۸/۵	۲۸/۹

(۱) و (۲) ۵ kg و ۲۱/۶ kg.

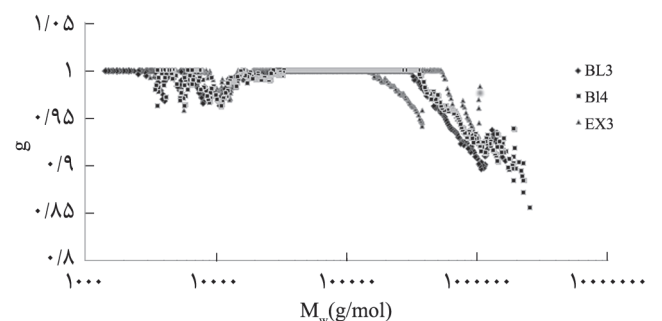
جدول ۳- ضرایب  $k$  و  $\alpha$  برای معادله مارک - هوینگ ( $[\eta] = kM^\alpha$ ).

نمونه	$k \times 10^3$ (mL/g)	$\alpha$
BL3	۲۰۳/۵	۰/۵۸
BL4	۱۰۲/۲	۰/۶۴
EX3	۸۷/۷	۰/۶۴

یکدیگر است.

با توجه به نمودار پارامتر شاخه‌دار شدن (g) برحسب وزن مولکولی می‌توان مقایسه بهتری از پراکندگی شاخه در نمونه‌های پلیمری انجام داد. در شکل ۲ می‌توان کاهش  $g$  را با افزایش وزن مولکولی مشاهده کرد. این کاهش نشان می‌دهد، شاخه‌ها بیشتر در زنجیرهای با وزن مولکولی زیادتر ایجاد شده‌اند. می‌توان مشاهده کرد، دو نمونه BL3 و BL4 در زنجیرهای با وزن مولکولی زیاد، مقدار شاخه نسبتاً بیشتری دارند و این شاخه‌ها در وزن مولکولی‌های بیشتر نسبت به EX3 ایجاد شده‌اند. در منحنی توزیع وزن مولکولی (شکل ۱) مشاهده شد، منحنی برای نمونه‌های BL3 و BL4 تا وزن مولکولی‌های بسیار زیاد ادامه یافته است، در حالی که برای نمونه EX3 این طور نیست. این مشاهده با توجه به شکل ۲ به دلیل وجود شاخه در وزن‌های مولکولی زیاد در دو نمونه BL3 و BL4 است.

در شکل ۲ مشاهده می‌شود، شاخه در نمونه EX3 افزون بر زنجیرهای خیلی بزرگ در زنجیرهای با وزن مولکولی کمتر نیز، نسبت به دو نمونه دیگر بیشتر دیده می‌شود. نمونه EX3 در محدوده وزن‌های مولکولی ۳۵۰۰۰۰-۱۵۰۰۰۰ g/mol دارای شاخه است، در حالی که دو نمونه دیگر در این وزن مولکولی شاخه‌ای ندارند. از طرفی، زنجیرهای خیلی بزرگ نیز تعداد آنها زیاد نیست. از این رو موضوع مزبور نشان می‌دهد، تعداد شاخه کوتاه در هر ۱۰۰۰ اتم کربن در زنجیر اصلی پلیمر، در نمونه EX3 بیشتر از دو نمونه دیگر است. شکل ۳ به خوبی این مطلب را نشان می‌دهد.



شکل ۲- پارامتر شاخه‌دار شدن و کاهش آن با افزایش وزن مولکولی.

جدول ۵- مقادیر  $\eta_0$  محاسبه شده با استفاده از مدل کرو-یاسودا در دمای  $180^\circ\text{C}$ .

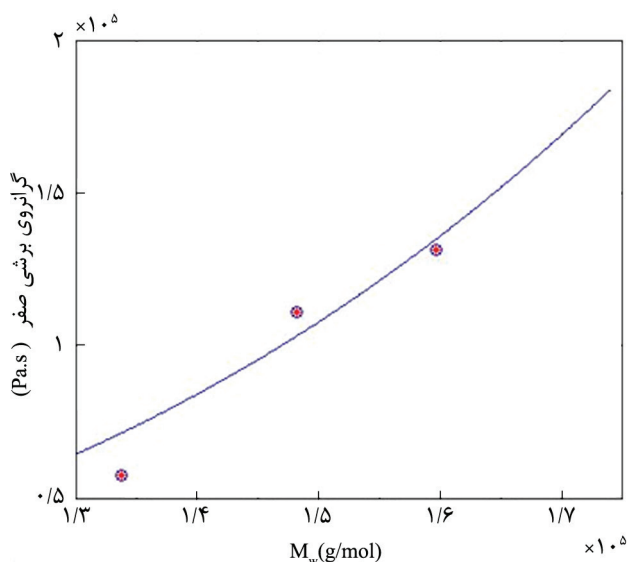
نمونه	$\eta_0$ (Pa.s)	$M_w$ (g/mol)
BL3	۵۷۳۴۹	۱۳۳۸۱۱
EX3	۱۱۱۱۰۰	۱۴۸۱۸۹
BL4	۱۳۱۳۲۰	۱۵۹۱۳۹

در شکل ۵ معادله به دست آمده برای وزن مولکولی و گرانیوی (معادله ۱۷) رسم شده است. نقاط مشاهده شده در نمودار نمونه‌های بررسی شده را نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، انطباق قابل قبولی بین نتایج حاصل از آزمون و نتایج به دست آمده از معادله پیشنهادی دیده می‌شود. اثر توزیع وزن مولکولی بر  $\eta_0$  نیز با معادله (۱۸) بیان می‌شود [۳]:

$$\eta_0 = kM_w^{3.6} \left( \frac{M_w}{M_n} \right)^a \left( \frac{M_z}{M_w} \right)^b \quad (18)$$

با توجه به جدول‌های ۲ و ۵ و قراردادن  $a=0$  و  $b=1$  به دلیل اختلاف زیاد نسبت  $M_z/M_w$  نمونه‌ها با یکدیگر، نتیجه خیلی خوبی به دست نیامد. اما، با قراردادن  $a=1$  و  $b=0$  معادله (۱۹) حاصل شد که با تقریب نسبتاً خوبی برای هر سه نمونه در دمای  $180^\circ\text{C}$  صادق است. بنابراین، می‌توان برای HDPE در دمای  $180^\circ\text{C}$  اثر وزن مولکولی بر گرانیوی را با معادله (۱۹) بیان کرد:

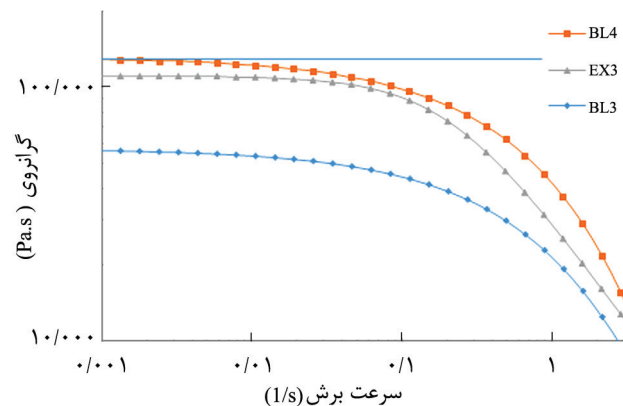
$$\eta_0 = 1.6 \times 10^{-15} M_w^{3.6} \left( \frac{M_w}{M_n} \right) \quad (19)$$



شکل ۵-  $\eta_0$  برحسب وزن مولکولی برای نمونه‌های بررسی شده (هر نمونه یک نقطه ایجاد کرده است).

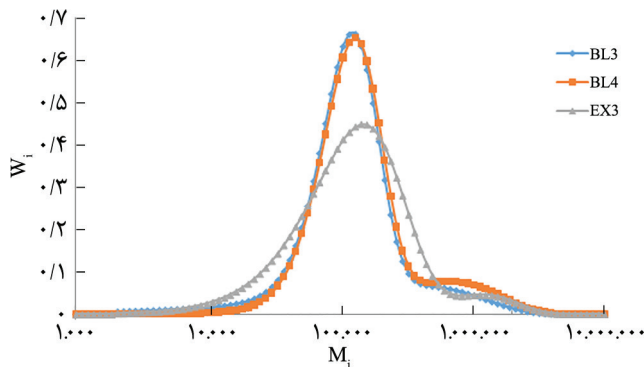
در این شکل ناحیه نیوتنی در سرعت‌های برش کم برای هر سه نمونه دیده می‌شود. طبق این شکل نمونه EX3 دارای ناحیه نیوتنی طولانی‌تری است و شروع رفتار شبه‌پلاستیک در آن در سرعت‌های برش بیشتری نسبت به دو نمونه دیگر اتفاق می‌افتد. این پدیده به این دلیل است که توزیع وزن مولکولی این ماده باریک‌تر از دو ماده دیگر است. همچنین، گرانیوی نمونه BL3 در سرعت برش کمتری شروع به کاهش می‌کند و گرانیوی با شیب کمتری نسبت به دو نمونه دیگر کاهش می‌یابد. این موضوع نشان‌دهنده توزیع وزن مولکولی پهن‌تر این نمونه است. باید دقت کرد، چون هر سه نمونه دارای توزیع پهن هستند، انتقال از ناحیه نیوتنی به ناحیه شبه‌پلاستیک، به‌طور ملایم رخ می‌دهد و کاهش گرانیوی با شیب نسبتاً کمی دیده می‌شود. به‌وضوح دیده می‌شود، گرانیوی نمونه BL4 بیشتر از دو نمونه دیگر است. همچنین، نمونه BL3 کمترین گرانیوی را دارد. مشاهده مزبور به این دلیل است که نمونه BL4 بیشترین و نمونه BL3 کمترین وزن مولکولی را در میان سه نمونه دارد. عامل بسیار مهم و کاربردی که از این نمودار به دست می‌آید، گرانیوی در تنش برشی صفر است. با استفاده از مدل ارزشمند کرو-یاسودا مقدار  $\eta_0$  برای نمونه‌ها محاسبه شد که نتایج در جدول ۵ آمده است.  $\eta_0$  با وزن مولکولی متناسب است. بر همین اساس نمونه BL4 بیشترین و نمونه BL3 کمترین مقدار گرانیوی در تنش برشی صفر را مشابه با وزن‌های مولکولی دارند. با توجه به معادله  $\eta_0 = kM_w^{3.6}$  که برای پلی‌اتیلن با وزن مولکولی بیشتر از وزن مولکولی بحرانی ( $M_c$ ) پیشنهاد شده است [۲] و جدول ۵ معادله (۱۷) برای HDPE در  $180^\circ\text{C}$  به دست آمد:

$$\eta_0 = 2.5 \times 10^{-14} M_w^{3.6} \quad (17)$$



شکل ۴- گرانیوی برحسب سرعت برش برای نمونه‌های خالص در دمای  $180^\circ\text{C}$ .





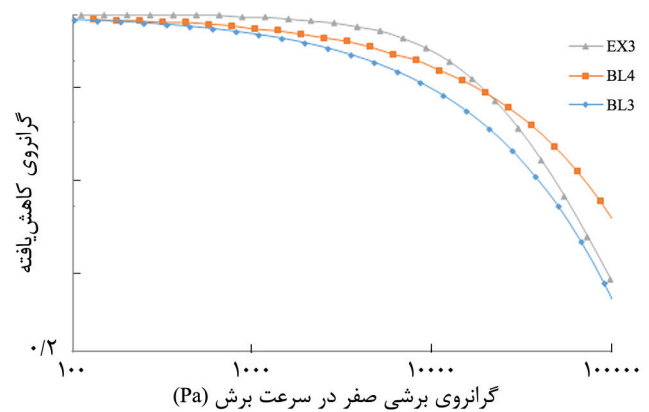
شکل ۷- توزیع وزن مولکولی محاسبه شده با استفاده از طیف زمان آسودگی در دمای  $160^{\circ}\text{C}$ ،  $\beta = 1/7$ .

مشاهده می‌شود، پیک‌های به‌دست آمده از رئولوژی نسبت به GPC در وزن مولکولی‌های بیشتری ظاهر می‌شوند. این مسئله به انتخاب متغیر  $\beta$  وابسته است. می‌توان مقادیر مختلفی بین ۰/۱-۱۰ برای  $\beta$  قرار داد. با انتخاب مقادیر زیادتر برای  $\beta$  پیک به سمت وزن‌های مولکولی بیشتر حرکت می‌کند [۱۴]. بنابراین، با انتخاب مقادیر کوچک‌تر از ۱/۷ برای  $\beta$  مکان پیک‌های حاصل از دو آزمون به هم نزدیک‌تر می‌شوند. همچنین، دلیل به‌دست آمدن مقادیر بزرگ‌تر برای متوسط‌های وزن مولکولی با استفاده از رئولوژی، به همین متغیر  $\beta$  برمی‌گردد. زمانی که پیک نمودار در وزن‌های مولکولی بیشتر ظاهر شود، در نتیجه متوسط وزن‌های مولکولی نیز مقادیر بزرگ‌تری به‌دست می‌آید. علت اختلاف مشاهده شده میان نتایج حاصل از دو آزمون همین مطلب است. در جدول‌های ۷ و ۸ به‌خوبی مشاهده می‌شود، با کاهش مقدار متغیر  $\beta$  مقادیر وزن مولکولی و به‌ویژه  $M_w$  به مقادیر واقعی نزدیک می‌شوند. با انتخاب مقدار  $\beta$  برابر ۰/۷۳ می‌توان مقادیر تقریباً دقیقی برای  $M_w$  نمونه‌های HDPE با توزیع وزن مولکولی پهن، به‌دست آورد. به دلیل اینکه منحنی توزیع وزن مولکولی به‌دست آمده از آزمون رئولوژی، با استفاده از مدل‌های ریاضی و با در نظر گرفتن فرضیه‌های زیاد برای ساده‌کردن معادله‌های حاصل به‌دست آمدند و نیز با توجه به این نکته که این معادله‌ها با در نظر گرفتن زنجیرهای یکسان و هم‌اندازه حاصل شده‌اند، در حالی که نمونه‌های بررسی شده توزیع پهن دارند، منحنی توزیع وزن مولکولی حاصل از آزمون رئولوژی با آزمون GPC

جدول ۶- وزن مولکولی و PDI حاصل از داده‌های آزمون رئولوژی برای سه نمونه پلی اتیلنی،  $\beta = 1/7$ .

نمونه	$M_n$	$M_w$	$M_z$	$M_{z+1}$	$M_w/M_n$	$M_z/M_w$
BL3	۱۹۰۱۰۰	۶۱۰۷۰۰	۱۵۴۴۰۰۰	۲۳۶۳۰۰۰	۳/۲	۲/۶
BL4	۲۴۰۵۰۰	۸۱۶۲۰۰	۱۸۳۰۰۰۰	۲۵۶۳۰۰۰	۳/۴	۲/۲
EX3	۲۲۵۶۰۰	۷۹۸۳۰۰	۱۷۹۴۰۰۰	۲۵۰۸۰۰۰	۳/۵	۲

\* واحد وزن‌های مولکولی در این جدول g/mol است.



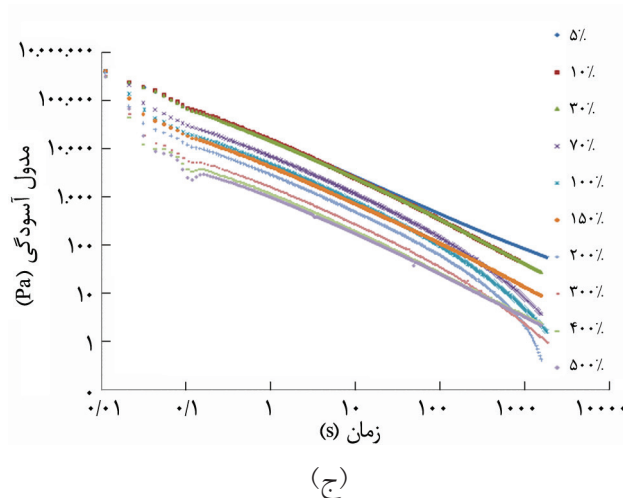
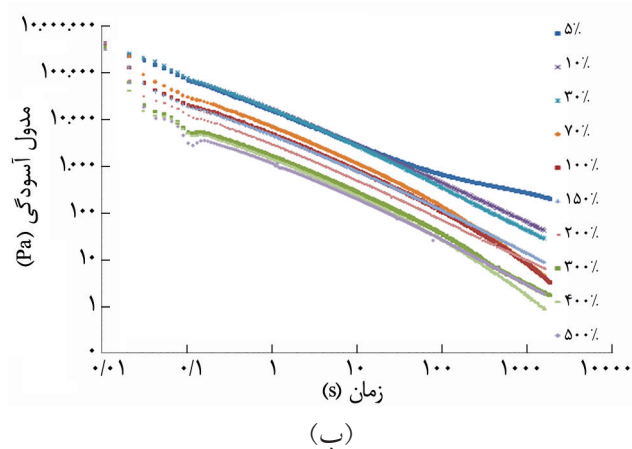
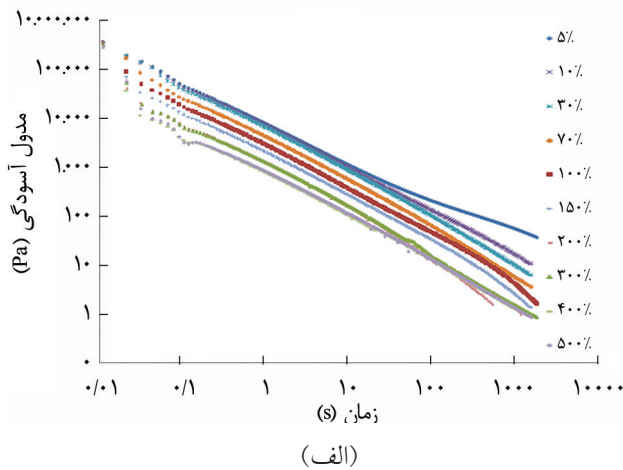
شکل ۶- نمودار  $\eta/\eta_0$  برحسب  $\dot{\gamma}$  برای نمونه‌های پلی اتیلنی در  $180^{\circ}\text{C}$ .

براساس مطالب بیان شده یکی از نمودارهای مفید برای مقایسه توزیع وزن مولکولی، نمودار  $\eta/\eta_0$  برحسب  $\dot{\gamma}$  است که در شکل ۶ این نمودار نشان داده شده است. در این شکل، نمونه دارای توزیع پهن‌تر وزن مولکولی، زودتر شروع به افت می‌کند. همان‌طور که دیده می‌شود، نمودار نمونه BL3 زودتر شروع به افت می‌کند. نمونه BL4 نیز زودتر از نمونه EX3 دچار افت می‌شود و بالاتر از نمونه BL3 قرار دارد. این ترتیب نزول نمودار به‌درستی با نتیجه به‌دست آمده از آزمون GPC مطابقت می‌کند و PDI را به ترتیب  $BL3 > BL4 > EX3$  به‌درستی نشان می‌دهد.

### بررسی آزمون روبش بسامد

مقادیر  $H(\tau)$  و  $\tau$ ، با استفاده از داده‌های مدول ذخیره، برای نمونه‌های پلی اتیلنی محاسبه شدند. همچنین، با استفاده از تابع  $H(\tau)$  و مقادیر عامل اختلاط ( $\beta$ ) و ضرایب  $K$  و  $\alpha$  معادله  $\tau(m) = km^{\alpha}$  که برای HDPE در دمای  $160^{\circ}\text{C}$ ، در مراجع ارائه شده‌اند و نیز استفاده از تابع کرنل نمایی [۱۲]، منحنی توزیع وزن مولکولی مطابق شکل ۷ و نیز مقادیر وزن مولکولی مطابق جدول ۶ به‌دست آمدند.

منحنی‌های توزیع وزن مولکولی نمونه‌های مطالعه شده که با استفاده از داده‌های به‌دست آمده از آزمون رئولوژی و به‌کارگیری معادله‌های ریاضی، حاصل شدند، در شکل ۷ رسم شده‌اند. با مقایسه این منحنی‌ها با منحنی‌های به‌دست آمده از آزمون GPC (شکل ۱)،



شکل ۸- مدول آسودگی برحسب زمان در کرنش‌های مختلف در دمای ۱۸۰°C برای نمونه‌های: (الف) BL3، (ب) BL4 و (ج) EX3.

مدول در کرنش‌های مختلف با هم موازی هستند. با توجه به این شکل‌ها مشاهده می‌شود، منحنی‌های مدول برای این نمونه‌ها، براساس دسته‌بندی Osaki [۱۶] بسیار شبیه به منحنی مدول از نوع قانون توانی هستند. این رفتار بر توزیع زمان آسودگی پهن دلالت می‌کند. بنابراین،

جدول ۷- وزن مولکولی و PDI حاصل از داده‌های آزمون رئولوژی برای سه نمونه پلی اتیلنی،  $\beta = 0.77$ .

نمونه	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$
BL3	۱۳۶۰۰۰	۸۲۹۶۰	۱/۶
BL4	۱۷۵۸۰۰	۹۶۹۲۰	۱/۸
EX3	۱۶۵۲۰۰	۸۸۶۰۰	۱/۸

مطابقت زیادی ندارد و توزیع حاصل از آزمون رئولوژی باریک‌تر از توزیع وزن مولکولی حاصل از آزمون GPC است. بنابراین، برای اینکه مدل مزبور برای پلیمرهای با توزیع وزن مولکولی پهن نتایج قابل قبولی داشته باشد، باید اصلاحاتی در آن انجام شود.

با کمی دقت در منحنی توزیع حاصل از داده‌های آزمون رئولوژی، مشاهده می‌شود، در وزن‌های مولکولی زیاد پیک کوچکی ظاهر شده است که به نوعی نمایانگر توزیع دوقله‌ای است. اما، در منحنی حاصل از GPC در وزن‌های مولکولی زیاد فقط یک شانه در نمودار وجود دارد. این پیک کوچک در منحنی توزیع وزن مولکولی حاصل از رئولوژی معادل همان شانه مشاهده شده در منحنی توزیع وزن مولکولی به‌دست آمده از آزمون GPC است که به شکل یک پیک کوچک ظاهر شده است. روند به‌دست آمده از هر دو آزمون برای  $M_w$ ، شبیه یکدیگر است، یعنی هر دو آزمون نمونه BL4 را با بیشترین وزن مولکولی و پس از آن نمونه EX3 با اختلاف کم نسبت به نمونه BL4 و در آخر نیز نمونه BL3 را دارای کمترین وزن مولکولی معرفی کردند. اما همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، نتایج حاصل از GPC به واقعیت نزدیک‌ترند و با انتخاب عددی مناسب‌تر برای متغیر  $\beta$  می‌توان نتایج آزمون رئولوژی را نیز به واقعیت نزدیک‌تر کرد.

#### بررسی آزمون آسودگی از تنش

مدول آسودگی از تنش برای هر نمونه از کرنش‌های کم که مدول فقط تابع زمان است تا کرنش‌های زیاد که مدول هم تابع زمان و هم کرنش می‌شود، در شکل ۸-الف تا ۸-ج به‌طور جداگانه رسم شده است. در هر یک از این شکل‌ها به‌خوبی مشخص است، منحنی‌های

جدول ۸- وزن مولکولی و PDI حاصل از داده‌های آزمون رئولوژی برای سه نمونه پلی اتیلنی،  $\beta = 0.73$ .

نمونه	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$
BL3	۱۲۶۴۰۰	۷۹۶۷۰	۱/۶
BL4	۱۶۱۷۰۰	۹۲۶۵۰	۱/۷
EX3	۱۵۱۳۰۰	۸۴۶۱۰	۱/۷

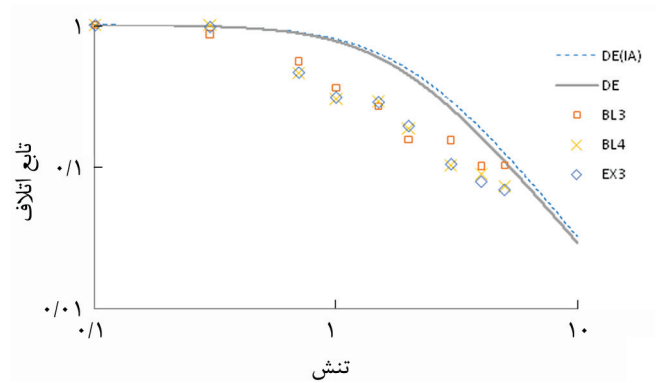
به دلیل گره‌خوردگی‌های بیشتر در ساختار زنجیر باشد. بنابراین، تابع اتلاف این نمونه‌ها از پیش‌بینی مدل Doi-Edwards انحراف نسبتاً قابل توجهی نشان می‌دهند. همچنین، توزیع وزن مولکولی بسیار پهن این نمونه‌ها در بروز این انحراف بی‌اثر نیست.

### نتیجه‌گیری

ارتباط میان ساختار مولکولی و رفتار رئولوژیکی سه نوع پلی اتیلن سنگین مطالعه و بررسی شد. پارامترهای مولکولی ساختاری با استفاده از آزمون GPC محاسبه شدند. آزمون‌های رئولوژیکی نیز در دو ناحیه گرانروکشسان خطی و غیرخطی، در حالت‌های مختلف انجام شدند. نتایج به‌دست آمده نشان داد، رئولوژی ابزار مناسب برای مطالعه ساختار مولکولی پلی اتیلن است. مقدار کومونومر در نمونه EX3 بیشتر از دو نمونه دیگر است و به همین دلیل شاخه‌های جانبی کوتاه بیشتری نیز دارد. رابطه میان گرانروی در تنش برشی صفر و وزن مولکولی و توزیع آن در دمای  $160^{\circ}\text{C}$  به ترتیب به شکل  $\eta_0 = 1.6 \times 10^{-15} M_w^{3.6} \left( \frac{M_w}{M_n} \right)$  و  $\eta_0 = 2.5 \times 10^{-14} M_w^{3.6}$  به‌دست آمدند. با انتخاب مقدار مناسب برای پارامتر اختلاط  $\beta$  برابر  $0.73$ ، نتایج به‌دست آمده از آزمون رئولوژی و آزمون GPC به یکدیگر نزدیک شدند. تابع اتلاف وابسته به کرنش محاسبه شد و با توجه به تقریب مدل Doi-Edwards از نوع C شناسایی شد.

### مراجع

- Morrison F.A., *Understanding Rheology*, Oxford University, USA, 2001.
- Wasserman S.H. and Graessley W.W., Prediction of Linear Viscoelastic Response for Entangled Polyolefin Melts from Molecular Weight Distribution, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 852-861, 1996.
- Wasserman S.H. and Graessley W.W., Effects of Polydispersity on Linear Viscoelasticity in Entangled Polymer Melts, *J. Rheol.*, **36**, 543-572, 1992.
- Minoshima W., White J.L., and Spruiell J.E., Experimental Investigation of the Influence of Molecular Weight Distribution on the Rheological Properties of Polypropylene Melts, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 1166-1176, 1980.
- Dealy J.M. and Larson R.G., *Structure and Rheology of Molten Polymers*, Hanser, Munich, 2006.
- Sun T., Brant P., Chance R.R., and Graessley W.W., Effect of Short Chain Branching on the Coil Dimensions of Polyolefins in Dilute Solution, *Macromolecules*, **34**, 6812-6820, 2001.
- Zimm B.H. and Stochmayer W.H., Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-Chain Polymers, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1301-1311, 1949.
- Maier D., Eckstein A., Friedrich C., and Honerkamp J., Evaluation of Models Combining Rheological Data with the Molecular Weight Distribution, *J. Rheol.*, **42**, 1153-1173, 1998.
- Costello B., Use of Rheology to Determine the Molecular Weight Distribution of Polymers, *Annual Transactions of the Nordic Rheol. Soc.*, **13**, 1-5, 2005.
- Liu Z., Wang H., Li Z., Lu X., Zhang X., Zhang S., and Zhou K.,



شکل ۹- تابع اتلاف برای نمونه‌های پلی اتیلن.

نمونه‌های بررسی شده نیز دارای زمان آسودگی طولانی و نیز توزیع زمان آسودگی گسترده هستند. با توجه به نتیجه‌گیری Osaki [۱۶] مشاهده رفتار قانون توانی برای مدول آسودگی از تنش، به توزیع وزن مولکولی پهن، مربوط می‌شود.

بر اساس تعریفی که از تابع اتلاف  $h(\gamma)$  ارائه شد، این تابع برای نمونه‌ها برحسب کرنش رسم شده است. همچنین، پیش‌بینی مدل Doi-Edwards با تقریب و بدون تقریب  $I_A$  در شکل ۹ به شکل خط و خط‌چین برای مقایسه نشان داده شده‌اند. با توجه به این شکل مشاهده می‌شود، تابع اتلاف هر سه نمونه، وابستگی قوی‌تری نسبت به مدل Doi-Edwards نشان می‌دهد. این رفتار تابع اتلاف از نوع C را مشخص می‌کند. این نوع اتلاف نشان می‌دهد، مولکول‌ها مقدار گره‌خوردگی زیادی در ساختار دارند. بروز این رفتار در تابع اتلاف می‌تواند هم به دلیل وزن مولکولی بیشتر و زنجیرهای طولانی‌تر و هم

- Rheological Properties of Cotton Pulp Cellulose Dissolved in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride Solutions, *Polym. Eng. Sci.*, **51**, 2381-2386, 2011.
11. Tuminello W.H., Molecular Weight and Molecular Weight Distribution from Dynamic Measurements of Polymer Melts, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1339-1347, 1986.
  12. Tuminello W.H., Determination Molecular Weight Distribution from the Rheological Properties of Polymer Melts, Society of Rheology Meeting, 2000.
  13. Eskandari J., Nekoomanesh M., Ahmadi M., and Arabi H., From Molecular Weight Distribution to Linear Viscoelastic Properties and Back Again: Application to some Commercial High-Density Polyethylenes, *Iran. Polym. J.*, **21**, 403-413, 2012.
  14. Thimm W., Friedrich C., Marth M., and Honerkamp J., An Analytical Relation between Relaxation Time Spectrum and Molecular Weight Distribution, *J. Rheol.*, **43**, 1663-1672, 1999.
  15. Han C.D., *Rheology and Processing of Polymeric Materials*, Polymer Rheology, **1**, Oxford University, USA, 2007.
  16. Osaki K., On the Damping Function of Shear Relaxation Modulus for Entangled Polymers, *Rheologica Acta*, **32**, 429-437, 1993.
  17. Hatzikiriakos S.G. and Migler H.B., *Polymer Processing Instabilities Control and Understanding*, Marcel Dekker, New York, 2005.
  18. Sugimoto M., Suzuki Y., Hyun K., Ahn K.H., Ushioda T., Nishioka A., Taniguchi T., and Koyama K., Melt Rheology of Long-Chain-Branched Polypropylenes, *Rheologica Acta*, **46**, 33-44, 2006.
  19. Doi M. and Edwards S.F., *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University, New York, 1986.
  20. Sandler S.R., Karo W., Bonesteel J., and Pearce E.M., *Polymer Synthesis and Characterization*, Academic, USA, 1998.
  21. Brandrup J., Immergut E.H., and Grulke E.A., *Polymer Handbook*, John Wiley and Sons, New York, 1999.
  22. Mark J.E., *Polymer Data Handbook*, Oxford University, New York, 1999.
  23. Saunders G. and MacCreath B., *Analysis of Engineering Polymers by GPC/SEC*, Application Compendium, Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA, 2011.