

# بررسی تاثیر پرتو الکترونی بر روی خواص فیزیکی و رئولوژیکی آمیخته پلی اتیلن کم چگالی خطی و پلی (۱-هگزن)

شیمیا شفیع، غلامرضا نجابت\*<sup>†</sup>

گروه مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شیراز، شیراز، ایران

مصطفی احمدی

گروه مهندسی پلیمر و فناوری رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

سید محمد مهدی مرتضوی، سعید احمد جو\*<sup>†</sup>

گروه مهندسی پلیمریزاسیون، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

**چکیده:** اعمال پرتوهای الکترونی به پلی اولفین‌ها، شاخه‌های گوناگونی روی آن‌ها ایجاد می‌کند که منجر به تغییر خواص مختلف آنها می‌شود. در این پژوهش تغییرات ریخت‌شناسی و رئولوژیکی آمیخته‌های پلی اتیلن کم چگالی خطی و پلی (۱-هگزن) قبل و بعد از پرتودهی با امواج الکترونی بررسی شد. مقادیر مختلفی از پلی (۱-هگزن) ( $M_v=1.7 \times 10^6$  Da) به پلی اتیلن کم چگالی خطی اضافه شد و در یک مخلوط‌کن داخلی اختلاط مذاب آن‌ها صورت گرفت. آمیخته‌های حاصل در شرایط دما و فشار محیط در معرض پرتوهای الکترونی ( $12 \text{ KGy}$  و  $10 \text{ MeV}$ ) قرار گرفتند. در نهایت ویژگی‌های مختلف آن‌ها بررسی شد. بررسی نسبت‌های شاخص مذاب آمیخته‌ها قبل از پرتودهی نشان داد با افزایش درصد وزنی پلی (۱-هگزن) از ۱/۵ به ۴/۵، نسبت‌های شاخص مذاب آن‌ها از ۰/۹۵ به ۰/۸۲ ( $\text{g}/10 \text{ min}$ ) کاهش می‌یابد درحالی‌که پس از پرتودهی ریزشی مشاهده نشد که نشان دهنده حضور شاخه‌های بلند روی پلی اتیلن کم چگالی خطی می‌باشد. اضافه کردن پلی (۱-هگزن) به پلی اتیلن کم چگالی خطی تاثیر چندانی بر رفتار حرارتی نمونه‌ها نداشت هرچند پس از پرتودهی بلورینگی نمونه‌ها کاهش یافت که می‌تواند دلیل دیگری بر حضور شاخه‌های جانبی بلند روی زنجیر پلی اتیلن کم چگالی خطی باشد. چگالی نمونه‌های پلی اتیلن کم چگالی خطی / پلی (۱-هگزن) بعد از پرتودهی کاهش یافت که در توافق با نتایج بلورینگی است. تصاویر میکروسکوپی الکترونی آمیخته‌ها پس از حکاکی در هیپان جوشان نشان دهنده پخش حفراتی نیم کره در بستر بود و ریخت‌شناسی قطره-بستر نمونه‌ها تایید شد؛ البته نمونه‌های پرتودهی شده حفرات کمتری نشان دادند که موید برقراری پیوندهای شیمیایی بین دو فاز است. نتایج FTIR نشان داد با افزایش میزان پلی (۱-هگزن) در آمیخته‌ها تعداد گروه‌های متیل در هر ۱۰۰۰ کربن از شاخه اصلی افزایش یافته؛ هم‌چنین حضور گروه‌های وینیل مورد تایید قرار گرفت. ژل‌شدگی نمونه‌ها صفر بود که موید عدم شبکه‌ای شدن نمونه‌ها در اثر پرتودهی است. مطالعات رئولوژی در میدان برشی نوسانی حضور شاخه‌های جانبی بلند روی نمونه‌های پرتودهی شده را تایید نمود.

**واژه‌های کلیدی:** پلی (۱-هگزن)، پلی اتیلن کم چگالی خطی، رئولوژی، پرتودهی، شاخه جانبی بلند

**KEYWORDS:** Poly(1-Hexene), LLDPE, Rheology, Irradiation, LCB

+E- mail: gr.nejabat@iaua.ac.ir & S.ahmadjo@ippi.ac.ir

\* عهده‌دار مکاتبات

• نشانی دیگر: گروه پژوهش‌های کاربردی، مرکز تحقیقات مهندسی شیمی، نفت و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شیراز، شیراز، ایران

## مقدمه

یکی از راه های عملی برای اصلاح مواد اولیه پلیمری، به ویژه پلی اولفین ها پرتودهی آن ها است. برای این هدف، پرتودهی های گاما و الکترونی فناوری های متداول مورد استفاده می باشند. تحقیقات متعدد نشان داده است که پرتودهی می تواند باعث تغییر در معماری و مشخصه مولکولی مواد پلیمری شود که وابسته به ساختار آن ها و تنظیمات فرآیند پرتودهی شامل شدت، اتمسفر و دما می باشد. یکی از اثرات شناخته شده پرتودهی بر پلی اتیلن ها ایجاد اتصالات عرضی است و بر این اساس برای بهبود بعضی خواص فیزیکی و مکانیکی محصولات پلی اتیلن این فناوری برای مدت های طولانی است که مورد استفاده قرار می گرفت. با توجه به این هدف، پرتودهی معمولاً تحت شرایط محیطی و شدت کافی به طریقی انجام می گیرد که میزان ژل بیشتر از ۶۰٪ در نمونه ایجاد شود. از طرف دیگر در برخی از اهداف از تشکیل ژل در پرتودهی مواد اولیه پلی اتیلن اجتناب می شود این موضوع فرآیندپذیری مذاب را مشکل یا غیر ممکن می کند. بوسیله مدیریت شرایط پرتودهی، به ویژه شدت انتخابی، می توان از تشکیل ژل جلوگیری کرد به طوری که می توان گونه های تجاری پلی اتیلن را بوسیله پرتودهی در شدت های نسبتاً پایین (کوچکتر یا برابر با ۲۵ KGy) بدون هیچ مشکلی در جریان پذیری و حتی با بهبود فرآیندپذیری تولید کرد [۷]. در این راستا پژوهش هایی درباره ی تأثیر پرتودهی با استفاده از امواج گاما و پرتوهای الکترونی بر ریزساختار و خواص پلی اولفین ها صورت گرفته است. در کنار تغییراتی که در طول فرآیند پرتودهی شامل تغییر شکل به شاخه های جانبی بلند<sup>۴</sup> و تغییرات نتیجه بخش در وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی، اتفاق می افتد درجه کمی از اتصالات عرضی و اکسید شدن پلیمر نیز برای پلیمر اتفاق می افتد، که خواص میکروسکوپی و ماکروسکوپی را تحت تأثیر قرار می دهد [۷].

نتایج این بررسی ها بر پلی پروپیلن نشان می دهد که پرتودهی با استفاده از امواج گاما باعث تولید شاخه های بیشتر و در نتیجه کاهش میزان گره خورگی شده و گرانشی در برش صفر نسبت به نمونه پرتودهی نشده، کاهش می یابد. در مقابل استفاده از پرتوهای الکترونی بخصوص در دوزهای پایین موجب تشکیل شاخه های بلند کمتر و افزایش گرانشی در برش صفر می شود. هم چنین با بررسی ضریب سخت شونده گی کرنشی<sup>۵</sup> نشان داده شده است که ساختار پرشاخه در کشش های بالاتر رفتار گرانشی و ساختار کم شاخه رفتار کشسان تری از خود بروز می دهد که معیار مناسبی برای بررسی توپولوژی شاخه است [۸-۱۰]. در بررسی های دیگری که در مورد

پلی اتیلن کم چگالی خطی<sup>۱</sup> که با استفاده از کاتالیست های زیگلر-ناتا تولید می شود، به دلیل ارزان بودن، کم چگالی بودن، چقرمه بودن، آبریز بودن، سهولت تغییر و تنظیم خواص نهایی و فرآیندپذیری آسان، حجم تولید و مصرف بسیار بالایی داشته و در بسیاری از زمینه ها کاربرد دارد. از جمله کاربردهای معمول این پلیمر می توان به پوشش کابل ها، اسباب بازی، کیسه مواد غذایی و صنایع بسته بندی اشاره کرد که البته از این میان بیشترین کاربرد آن در صنایع تولید فیلم و بسته بندی می باشد که نشات گرفته از خواص مکانیکی آن از قبیل خواص کششی و انعطاف پذیری بسیار خوب و هم چنین خواص فیزیکی آن به ویژه شفافیت آن می باشد. در سال ۲۰۱۸ این پلیمر ۳۲ درصد از کل بازار پلی اتیلن را به خود اختصاص داد و در سال ۲۰۲۰ میزان تقاضای جهانی آن ۱۴ میلیون تن بود و با توجه به اینکه در بسیاری از کاربردها پلی اتیلن کم چگالی<sup>۲</sup> در حال جایگزین شدن توسط پلی اتیلن کم چگالی خطی است پیش بینی می شود که تا سال ۲۰۲۳ با سرعت رشد ۵٪ بازار آن به رشد خود ادامه دهد [۱]. نسل های متفاوت سامانه های کاتالیستی زیگلر-ناتا معمولاً در پلیمریزاسیون آلفا-الین ها استفاده می شوند [۲]. از مهمترین اشکالات پلی اتیلن کم چگالی خطی می توان به استحکام مذاب پایین آن اشاره کرد که نشات گرفته از عدم وجود شاخه های جانبی بلند در آن بوده و کاربرد آن در تولید فیلم را محدود می کند به همین دلیل در صنایع فیلم و بسته بندی معمولاً درصدی از پلی اتیلن کم چگالی به این پلیمر افزوده می شود. پلی اتیلن کم چگالی با ساختار شاخه ای خود موجب افزایش گره خوردگی در حالت مذاب شده و استحکام مذاب را افزایش می دهد [۳ و ۴]، هم چنین با کاهش میزان تبلور نقش مهمی در افزایش شفافیت فیلم نهایی دارد [۵]. پلی (۱-هگزین)<sup>۳</sup> ساخته شده از طریق پلیمریزاسیون ۱-هگزین توسط کاتالیست زیگلر-ناتا از نوع  $MgCl_2 \cdot nEtOH/TiCl_4/electron\ donor$  از جمله پلیمرهای آلفا-ولفینی است که به دلیل وجود استخلاف حجیم بوتیل به صورت یک در میان در آن تراکم ساختار پایینی برخوردار بوده و درصد تبلور ناچیزی دارد. به همین دلیل با توجه به نقطه انتقال شیشه ای پایین ( $-33^\circ C$ )، در دمای اتاق رفتار لاستیکی و چسبنده داشته و شفاف است [۶ و ۷]. افزودن این پلیمر به گونه های مختلف پلی اتیلن می تواند موجب بهبود بعضی خواص، به ویژه خواص لازم برای تولید فیلم از جمله شفافیت بالا و دوخت پذیری گردد. هم چنین می تواند باعث بهبود ضربه پذیری، افزایش چقرمگی و افزایش ازدیاد طول تا نقطه شکست در سایر کاربردها شود.

(۱) Linear low density polyethylene (LLDPE)

(۳) Poly (1-Hexene) PH

(۵) Strain hardening

(۲) Low density polyethylene (LDPE)

(۴) Long Chain Branching: (LCB)

شاخه بلند را بررسی نموده‌اند، آنها اثر دوز تابش، مقدار تری متیلول پروپان تری متاکریلات، به عنوان یک مونومر سه عامله و وزن مولکولی پلی پروپیلن را در عملکرد پرتو تابش برای ایجاد پلی پروپیلن شاخه دار با زنجیره بلند بررسی کرده اند، خواص ترمو مکانیکی و رئولوژیکی پلیمر بطور دقیق مورد بررسی قرار گرفته است [۸].

هر چند مقالات زیادی در زمینه اثر پرتوهای تابشی مختلف بر روی پلی اتیلن و پلی پروپیلن گزارش شده ولی بر روی پلیمرهای پلی الفینی شاخه بلند مانند پلی (۱-هگزن) مقالات بسیار محدود است، لذا در پژوهش پیش رو بررسی تغییرات ریخت شناسی، رئولوژی و سایر ویژگی های فیزیکی آمیخته های پلی اتیلن کم چگالی خطی / پلی (۱-هگزن) که تحت تابش الکترونی قرار گرفته انجام شده است، که در مقالات به آنها کمتر اشاره شده است. انتظار می رود که با اضافه کردن پلی (۱-هگزن) به پلی اتیلن کم چگالی خطی محصول نهایی از استحکام مذاب قابل قبولی برای تولید فیلم های پلی اتیلنی برخوردار شود و نیازی به اضافه کردن پلی اتیلن کم چگالی نداشته باشد. هم چنین انتظار می رود که در صورت استفاده از درصد های بالای پلی (۱-هگزن) فیلم های تولیدی خاصیت کشسانی بالایی نشان دهند و بتوانند به عنوان فیلم های قابل انقباض بکار روند. استفاده از پلی (۱-هگزن) با وزن مولکولی زیاد به نوبه خود باعث سخت شدن فرآیند پذیری آمیزه نهایی خواهد شد. برای بهبود این مشکل، در این پروژه از پرتو دهی با امواج الکترونی استفاده شده است. انتظار می رود امواج الکترونی موجب شکست ساختار در نواحی آمورف و تشکیل همزمان شاخه شده و استحکام مذاب را افزایش دهد.

### بخش تجربی

#### مواد

گرانول پلی اتیلن کم چگالی خطی گونه ی ۲۲۵۰۱ پتروشیمی جم با شاخص جریان مذاب (MFR وزنه ۲/۱۶ kg) برابر با ۰/۹۵ gr/10min و چگالی ۰/۹۲۲ gr/cm<sup>3</sup> مورد استفاده قرار گرفت. این پلی اتیلن در واقع کوپلیمر اتیلن با بوتن نرمال می باشد که جهت مخلوط کردن با انواع پلی اتیلن کم چگالی برای تولید انواع فیلم کاربرد دارد. پلی (۱-هگزن) استفاده شده در این پژوهش به کمک کاتالیست های زیگلر-ناتا نسل چهارم ساخته شده است و کاملاً آمورف می باشد؛ وزن مولکولی عددی متوسط و دمایی انتقال شیشه ای آن نیز به ترتیب ۱/۵ × ۱۰<sup>۶</sup> gr/mol و ۳۳-°C هستند [۶].

تاثیر پرتوهای الکترونی بر آمیخته های پلی پروپیلن و پلی (۱-بوتن) صورت گرفته مشخص شده است که این آمیخته در تمامی ترکیب درصدها (۱۰، ۲۰ و ۴۰ درصد پلی (۱-بوتن)) ناسازگار هستند. با استفاده از پرتو دهی مشخص شد که میزان شکست زنجیر در ساختار پلی (۱-بوتن) بیش از پلی پروپیلن بوده است و بالاترین بازده شاخه ای شدن در دوز ۱۲/۵ kGy بدست آمد [۱۱-۱۴].

در پژوهشی که در سال ۲۰۱۷ منتشر شد نمونه پلی اتیلن کم چگالی خطی با استفاده از پرتو الکترونی در شدت های متفاوت کمتر از ۲۵ KGy (۰ و ۱۲ و ۲۴ و ۴۰) در شرایط محیطی پرتو دهی شدند. با بررسی نتایج نسبت های شاخص مذاب<sup>۱</sup> نمونه های پرتو دهی شده، کاهش در مقادیر MFR مشاهده شد که به رشد LCB در نمونه ها ارتباط داده شد. بررسی های آن ها نشان داد که با افزایش دوز پرتو دهی این میزان کاهش در MFR بیشتر می شود. هم چنین با رسم نمودار<sup>۲</sup> (VGP) در دماهای مختلف و منحنی اصلی<sup>۳</sup> تشکیل شاخه بلند جانبی در ساختار زنجیره اصلی مورد تأیید قرار گرفت و با افزایش دوز پرتو دهی افزایش می یافت. کلیه نمونه های پرتو دهی شده در ناحیه پلیمرهای رقیق قرار گرفت که به معنای این است که این نمونه ها مخلوطی از پلیمرهای خطی و شاخه دار به صورت تصادفی بودند. بررسی های صورت گرفته بر مقدار گرانیوی برشی صفر نیز نشان داد که با افزایش دوز پرتو دهی مقدار آن افزایش می یابد. بررسی پارامترهای رئولوژی کششی نیز مشخص کرد که در نمونه های پرتو دهی شده سخت شوندگی کرنشی اتفاق افتاده که خود دلیلی از حضور شاخه بلند جانبی در ساختار پلیمرها بود که این پارامتر با افزایش دوز پرتو دهی در نمونه ها بیشتر مشاهده شد [۷]. در پژوهشی که درباره ی رئولوژی و ریخت شناسی آمیزه پلی اتیلن کم چگالی خطی و پلی (۱-هگزن) در نسبت های مختلف صورت گرفته است بررسی نمودار Cole-cole آمیخته ها نشان دهنده همگن شدن خوب فازها در آمیزه ها در درصد های پایین (تا ۶ درصد وزنی) پلی (۱-هگزن) بود. با بالا رفتن مقادیر پلی (۱-هگزن) انحرافات واضحی در نمودار مشاهده شد که دلیل آن ناهمگن بودن آمیخته ها در این ترکیب درصدها بیان شد. با بررسی ریخت شناسی مشخص شد که تمام نمونه ها دارای ساختار دوفازی با ریخت شناسی قطره-بستر می باشند که در ترکیب در صدهای پایین پلی (۱-هگزن) قطر ذرات ریز بوده و هم چنین به صورت همگن در بستر پلی اتیلن کم چگالی خطی پراکنده شده اند [۱۵].

در جدیدترین تحقیق در سال ۲۰۲۳ خنکدار و همکاران اثر تابش الکترونی بر پلی پروپیلن و تاثیر آن بر خواص حرارتی و تشکیل

(۱) MFR

(۳) Master Curve

(۲) Van Gurp-Palmen

جدول ۱- درصدهای وزنی اجزای حاضر در آمیخته‌ها

| ردیف | LLDPE درصد وزنی (% Wt) | PH درصد وزنی (% Wt) |
|------|------------------------|---------------------|
| ۱    | ۱۰۰                    | ۰                   |
| ۲    | ۹۸/۵                   | ۱/۵                 |
| ۳    | ۹۷                     | ۳                   |
| ۴    | ۹۵/۵                   | ۴/۵                 |
| ۵    | ۹۴                     | ۶                   |
| ۶    | ۹۱                     | ۹                   |
| ۷    | ۸۸                     | ۱۲                  |
| ۸    | ۸۵                     | ۱۵                  |

### دستگاه و روش‌ها

برای تهیه آمیزه‌های پلی‌اتیلن کم چگالی خطی و پلی (۱-هگزن) با ترکیب درصدهای وزنی مختلف (جدول ۱) از مخلوط کننده داخلی<sup>۱</sup> (WTH555) در دمای ۱۸۰ °C و دور گردان (روتور) ۸۰ rpm استفاده شد. فرآیند پرتودهی نمونه‌ها در دستگاه شتاب دهنده پرتو الکترونی متعلق به پژوهشگاه ایران مرکزی یزد با شدت ۱۲ KGy و ۱۰ MeV تحت شرایط دما و فشار محیط صورت گرفت. این دستگاه شتاب دهنده الکترون از نوع رودوترون (TT200) بوده و دارای توان ۱۰۰ kW و انرژی ۱۰ MeV است. برای بررسی ریخت‌شناسی آمیخته‌های ساخته شده، ابتدا نمونه‌ها در نیتروژن مایع شکسته شده و سپس فرآیند استخراج فاز لاستیکی از آن‌ها توسط هپتان جوشان صورت گرفت. پس از پوشش دهی نمونه‌ها با لایه نازکی از طلا، ریخت‌شناسی آن‌ها توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی وگامی تک<sup>۲</sup> مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی شاخص جریان مذاب نمونه‌ها از دستگاه سیست<sup>۳</sup> با وزنه‌های ۲/۱۶ و ۲۱/۶ kg در دمای ۱۹۰ °C استفاده شد و میزان، نسبت‌های شاخص مذاب<sup>۴</sup> نمونه‌های مختلف به دست آمد. برای به دست آوردن چگالی نمونه‌ها نیز از ستون گرادینانی استفاده گردید. برای بررسی رفتار حرارتی نمونه‌ها از دستگاه گرماسنجی روبشی تفاضلی شرکت متلر تولدو<sup>۵</sup> استفاده شد. سرعت رفت و برگشت دستگاه برابر با هم و برابر با ۱۰ °C/min از دمای محیط تا دمای ۱۶۰ °C انتخاب شد. اندازه‌گیری درصد شاخه‌های متیل در ۱۰۰۰ کربن از طریق تحلیل طیف‌های گرفته شده توسط دستگاه طیف سنجی فرسرخ بروکر<sup>۶</sup> (Tensor 27) انجام گرفت. این اندازه‌گیری بر اساس استاندارد ASTM 15948 صورت گرفت به این صورت که نمونه‌ها در ابتدا توسط دستگاه پرس گرم اسپکاک<sup>۷</sup> در دمای ۱۸۰ °C

جهت تهیه فیلم به ضخامت ۲۰۰ میکرومتر به مدت دو دقیقه تحت فشار ۵ بار قرار گرفتند، سپس از فیلم‌های تهیه شده تست طیف سنجی فرسرخ گرفته شد. جهت اندازه‌گیری میزان ژل شدگی نمونه‌ها در اثر پرتودهی بر اساس استاندارد ASTM D2765 عمل شد به نحوی که ابتدا نمونه‌ها به مدت ۴۰ ساعت در دمای ۲۵ درجه سلسیوس نگه داشته شده و پس از آن ۰/۳ گرم از نمونه پودر شده در یک نگاهدارنده (با مش ۱۲۰) ریخته شد و وزن شد و به مدت ۶ ساعت در دکالین جوشان قرار داده شد. سپس نگاهدارنده نمونه از محلول بیرون آورده شده و پس از سرد شدن وزن گردید و بر اساس رابطه زیر درصد میزان ژل آن‌ها محاسبه گردید.

$$۱۰۰ \times (\text{وزن نمونه قبل از استخراج} / \text{وزن نمونه بعد از استخراج}) = \% \text{ میزان ژل}$$

جهت بررسی خواص ویسکوالاستیک پلیمرها در حالت برشی از دستگاه رئومتر MCR 301 و MCR 502 از شرکت آنتون پار<sup>۸</sup> استفاده گردید. آزمون 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 دینامیکی در حالت روبش بسامد در دماهای مختلف انجام شد و با استفاده از معادله آرنیوس منحنی مرجع در دمای ۱۹۰ درجه سلسیوس رسم گردید. بسامد اندازه‌گیری در هر دما در محدوده ۰/۱ - ۶۰۰ rad/s بوده و زمان پیش گرمایش ۲ min در نظر گرفته شد. همه آزمون‌ها در مجاورت گاز نیتروژن انجام شد تا از اکسایش جلوگیری شود. قبل از انجام آزمون‌های دینامیک، بازه دامنه نوسانات مجاز به منظور جلوگیری از ورود به ناحیه ویسکوالاستیک غیرخطی، با انجام آزمون در بسامد ثابت ۱ rad/s و با تغییر پیوسته دامنه نوسانات تعیین شد.

### نتایج و بحث

#### آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

نتایج بدست آمده از آزمون گرما سنجی روبشی<sup>۹</sup> برای نمونه‌ها قبل و بعد از پرتودهی را نشان می‌دهد (جدول ۲). همان طور که از نتایج بر می‌آید افزایش پلی (۱-هگزن) به ماتریس پلی‌اتیلن کم چگالی خطی بدون انجام پرتودهی تأثیر چندانی بر رفتار حرارتی نمونه‌ها ندارد و تغییرات اندک مشاهده شده از الگوی مشخصی پیروی نمی‌کند؛ اما با مقایسه کلی نتایج نمونه‌های پرتو دهی شده با نمونه‌های پرتو دهی نشده مشخص است که میزان بلورینگی (% Xc)

(۱) Brabender

(۳) Ceast

(۵) Mettler Toledo

(۷) Specac

(۹) DSC

(۲) Vega Emitech

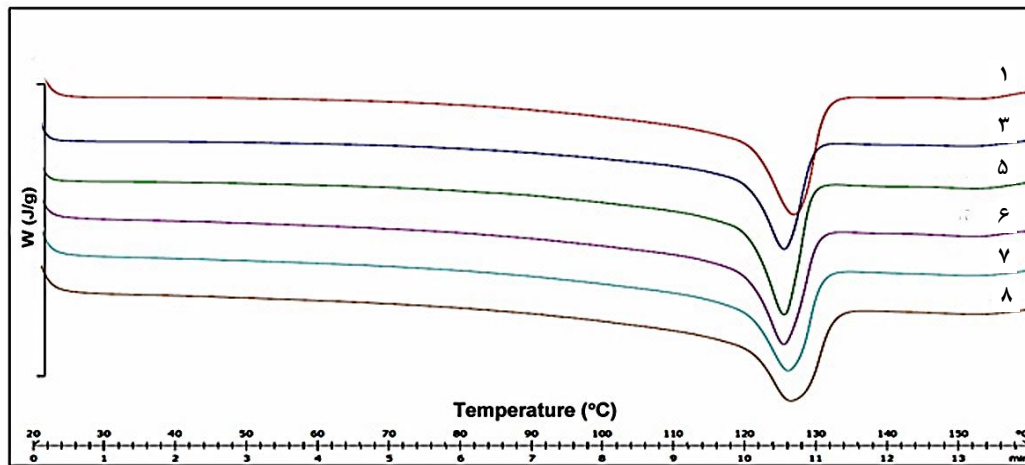
(۴) MFR

(۶) Bruker

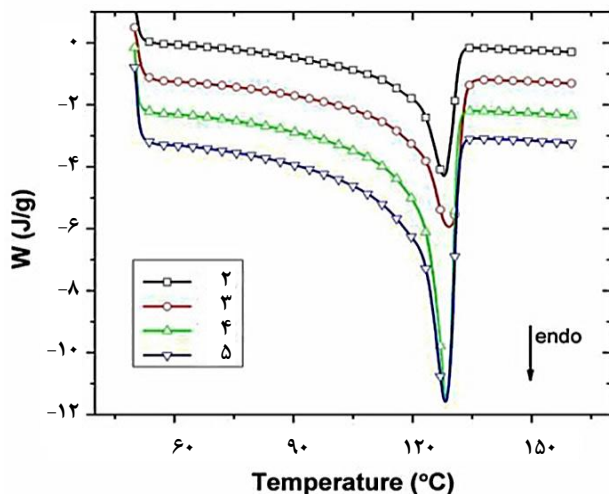
(۸) Anton Paar

جدول ۲ - نتایج حاصل از آنالیز DSC نمونه‌ها قبل و بعد از پرتو دهی

| ردیف | تابش | دمای ذوب (°C) | دمای تبلور (°C) | % درصد تبلور | اختلاف دمای ذوب و تبلور (°C) |
|------|------|---------------|-----------------|--------------|------------------------------|
| ۱    | نه   | ۱۲۷/۵         | ۱۱۶             | ۳۳           | ۱۱/۵                         |
| ۲    | نه   | ۱۲۷/۸         | ۱۱۶/۵           | ۳۳           | ۱۱/۳                         |
| ۳    | نه   | ۱۲۹/۲         | ۱۱۶/۵           | ۳۵           | ۱۲/۷                         |
| ۴    | نه   | ۱۲۸/۵         | ۱۱۸/۷           | ۴۰           | ۹/۸                          |
| ۵    | نه   | ۱۲۸/۲         | ۱۱۷/۳           | ۳۶           | ۱۰/۹                         |
| ۱    | بله  | ۱۲۷/۱         | ۱۱۱/۶           | ۲۹/۴         | ۱۵/۵                         |
| ۳    | بله  | ۱۲۵/۵         | ۱۱۲             | ۳۱           | ۱۳/۵                         |
| ۵    | بله  | ۱۲۵/۴         | ۱۱۲/۳           | ۲۹/۵         | ۱۳/۱                         |
| ۶    | بله  | ۱۲۵/۵         | ۱۱۱/۸           | ۳۰/۵         | ۱۳/۷                         |
| ۷    | بله  | ۱۲۷/۲         | ۱۱۱/۶           | ۲۶/۸         | ۱۵/۵                         |
| ۸    | بله  | ۱۲۶/۵         | ۱۱۱/۷           | ۲۴/۶         | ۱۴/۸                         |



شکل ۱ - منحنی‌های DSC آلیاژهای پلی‌اتیلن کم چگالی خطی/پلی‌هگزن بعد از پرتو دهی، شرایط مطابق جدول ۲



شکل ۲ - منحنی‌های DSC آلیاژهای پلی‌اتیلن کم چگالی خطی/پلی‌هگزن قبل از پرتو دهی، شرایط مطابق جدول ۲

نمونه‌ها قبل از پرتو دهی بیشتر بوده است. در واقع بعد از پرتو دهی به دلیل بوجود آمدن شاخه‌های جانبی بر زنجیرهای اصلی قابلیت بلور شدن زنجیرها کاهش یافته است و هر چه میزان پلی (۱-هگزن) افزایش یافته است شدت این کاهش بیشتر شده است. میزان اثر فوق سردسازی ( $T_m - T_c$ ) در نمونه‌های پرتو دهی شده بیشتر بوده است که این موضوع نیز تایید کننده تشکیل شاخه‌های جانبی بلند بر ساختار زنجیره اصلی می‌باشد؛ در واقع هر چه تعداد شاخه‌های جانبی بلند بر شاخه اصلی پلی‌اتیلن کم چگالی خطی و حتی شاخه‌های جانبی آن بیشتر می‌شود، گره‌خوردگی زنجیرها در هم بیشتر شده و در چرخه سردسازی منظم شدن آن‌ها سخت‌تر و دیرتر اتفاق می‌افتد و لذا اثر فوق سردسازی بیشتر مشاهده می‌شود و پیک تبلور به دماهای پایین‌تر منتقل می‌شود [۱۶]. هم چنین به صورت کلی در  $T_c$  و  $T_m$  نمونه‌های پرتو دهی شده کمتر بوده است و شدت این کاهش در  $T_c$  بیشتر بوده است که در اثر حضور شاخه‌های جانبی می‌باشد.

جدول ۳ - نتایج آزمون MFR آمیخته‌ها قبل از پرتودهی

| ردیف | نرخ جریان مذاب<br>(190 °C, 2.16 kg) | نرخ جریان مذاب<br>(190 °C, 21.6 kg) | نسبت دو نرخ<br>جریان <sup>۱</sup> FRR |
|------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| ۲    | ۰/۷۴                                | ۳۴/۹۸                               | ۴۷/۳                                  |
| ۳    | ۰/۷۹                                | ۳۱/۷۲                               | ۴۰/۲                                  |
| ۴    | ۰/۸۲                                | ۳۰/۹۲                               | ۳۷/۷                                  |
| ۵    | ۰/۷۵                                | ۳۱/۸۷                               | ۴۲/۵                                  |

## نسبت نرخ جریان مذاب نمونه‌ها

نتایج حاصل از آزمون اندازه‌گیری جریان مذاب نمونه‌ها را نشان می‌دهد (جدول ۳). همان طور که از این جدول مشخص است در نمونه‌های پرتودهی نشده با افزایش سهم پلی (۱-هگزن) در بستر پلی‌اتیلن کم چگالی خطی مقدار نسبت نرخ جریان مذاب آن‌ها افزایش یافته است؛ این مشاهده که بر خلاف پیش‌بینی قانون مخلوطها [۱۷] است می‌تواند ناشی از جدایش فازی در این سری از نمونه‌ها باشد. قانون مخلوطها بیان می‌کند که زمانی که دو پلیمر با هم مخلوط می‌شوند برهم کنش بین مولکول‌ها اتفاق می‌افتد؛ اگر این برهم کنش کوچک باشد و بر برهم کنش بین زنجیره‌های غلبه نکند آن وقت جدایش فازی اتفاق می‌افتد که این پدیده در مخلوط کردن پلیمرهایی که دارای وزن مولکولی بسیار بالایی هستند بیشتر دیده می‌شود؛ در پژوهش پیش رو نیز پلی (۱-هگزن) از وزن مولکولی بسیار بالایی برخوردار بوده و لذا جدایش فازی در این آمیخته‌ها انتظار می‌رفت.

با اندازه‌گیری MFR نمونه‌ها پس از پرتودهی، کاهش قابل توجهی در مقادیر آن‌ها در مقایسه با قبل از پرتودهی مشاهده شد. به صورتی که برای نمونه ۳ با وزنه ۲/۱۶ و ۲۱/۶ به ترتیب مقادیر ۰/۱ و ۱۵/۰۶ گرم ( $FRR = 150/6$ ) مشاهده گردیدند، در حالی که برای نمونه ۵ با وزنه ۲/۱۶ ریزش مشاهده نگردید و با وزنه ۲۱/۶ مقدار ۱۱ گرم مشاهده شد و برای بقیه موارد ریزش ثبت نگردید. این کاهش قابل توجه در مقادیر MFR می‌تواند به دلیل حضور ساختار شاخه‌ای بوجود آمده در نمونه‌ها در اثر پرتودهی و افزایش گرانشی در اثر گر خورده شدن شاخه‌های بلند باشد. در واقع می‌توان گفت که پرتودهی باعث شده است که جدایش فازی اتفاق نیفتد و نتایج MFR از قانون مخلوطها تبعیت نماید. شاخص FRR که در واقع نسبت شاخص جریان با استفاده از وزنه سنگین‌تر به شاخص جریان با وزنه سبک‌تر است معیاری از پهنای توزیع وزن مولکولی است و همان طور که از داده‌های به دست آمده مشخص است پرتودهی باعث شده که توزیع وزن مولکولی نمونه‌ها نیز به طور قابل توجهی افزایش یابد. پهن شدن توزیع وزن مولکولی در این مرحله می‌تواند دلایل مختلفی داشته باشد

جدول ۴ - نتایج بررسی چگالی توده نمونه‌ها قبل و بعد از پرتودهی.

| ردیف | چگالی توده قبل تابش<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | چگالی توده بعد از تابش<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|------|---|--|
| ۱    | ۰/۹۲۲                                       | ۰/۹۲۱  |
| ۲    | ۰/۹۲۲                                       | ۰/۹۲۰  |
| ۳    | ۰/۹۲۳                                       | ۰/۹۲۱  |
| ۴    | ۰/۹۲۳                                       | ۰/۹۲۰  |
| ۵    | ۰/۹۲۰                                       | ۰/۹۲۰  |

که از جمله آن می‌توان به احتمال شکست زنجیره‌ها در کنار شبکه‌های شدن زنجیره و یا عدم نفوذ پرتوهای الکترونی به عمق نمونه‌ها اشاره کرد اما عامل اصلی که در اینجا می‌تواند نقش عمده‌ای در پهن شدن توزیع وزن مولکولی ایفا کرده باشد عدم توزیع همگن دو پلیمر بین یکدیگر هنگام فرآیند اختلاط می‌باشد که این موضوع در قسمت بررسی ریخت شناسی آمیزه‌ها نیز به آن اشاره شده است که هر چه میزان پلی (۱-هگزن) بیشتر می‌شود احتمال جدایش فازی بیشتر می‌گردد. از آنجا که دو پلیمر به صورت ناهمگن بین هم پخش شده‌اند لذا پس از پرتودهی نیز شاخه‌های بلند پلی (۱-هگزن) به صورت ناهمگن بر روی زنجیره‌های ماتریس پلی‌اتیلن کم چگالی خطی قرار گرفته توزیع وزن مولکولی پلیمر نهایی حاصل نیز ناهمگن تر و پهن تر می‌گردد.

## چگالی نمونه‌ها

با توجه به قوانین کلی حاکم بر آمیزه‌سازی پلیمرها انتظار می‌رود که با افزایش درصد پلی (۱-هگزن)، به علت آمورف بودن آن، چگالی نمونه کاهش یابد [۱۸]. نتایج حاصل از بررسی چگالی نمونه‌ها را نشان می‌دهد (جدول ۴). همان گونه که از این جدول بر می‌آید چگالی نمونه‌ها برخلاف انتظار در بعضی موارد افزایش یافته است. به نظر می‌رسد، در بعضی موارد افزایش پلی (۱-هگزن) موجب افزایش هسته‌زایی و درصد تبلور شده باشد. از طرف دیگر در صورت وجود برهم کنش و سازگاری و امتزاج‌پذیری سبب کاهش حجم و در نتیجه افزایش چگالی خواهیم داشت. این پدیده با نتایج گرما سنجی روبشی (جدول ۲) که در این موارد افزایش میزان تبلور را نشان می‌دهد هم‌خوانی دارد. درجه بلورینگی پلیمرهای نیمه بلوری به نظم ساختار یک پلیمر بستگی دارد. ساختار شاخه‌ای به عنوان یک عامل هسته‌زایی ناهمگون عمل می‌کند و بر سازوکار رشد بلورها اثر می‌گذارد. مقادیر کم شاخه بلند جانبی و وجود گر خورده‌گی‌ها باعث افزایش هسته‌ها می‌شود و در نتیجه بلورینگی افزایش می‌یابد [۱۹].

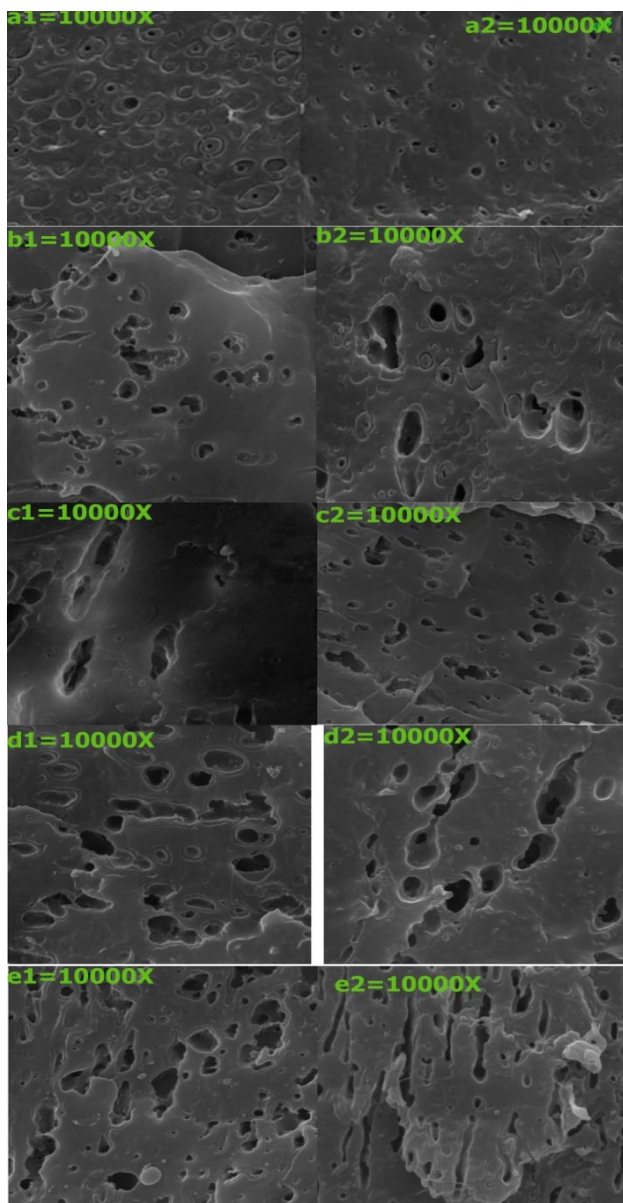
نتایج حاصل از بررسی چگالی نمونه‌ها بعد از پرتودهی (جدول ۴) نشان داد که چگالی نمونه‌ها بعد از پرتودهی کاهش می‌یابد.

(۱) Flow rate ratio

جدول ۵ - تعداد گروه‌های متیل به ازای هر ۱۰۰۰ کربن از شاخه اصلی

#### بر اساس نتایج FTIR

| ردیف | تعداد شاخه‌های متیل به ازای هر ۱۰۰۰ کربن |
|------|--|
| ۱    | ۸۲                                       |
| ۳    | ۸۵                                       |
| ۵    | ۸۷                                       |
| ۶    | ۹۰                                       |
| ۷    | ۹۸                                       |
| ۸    | ۱۱۴                                      |



شکل ۳ - تصاویر SEM نمونه‌های حکاکی شده قبل (۱) و بعد (۲) از پرتودهی: (a). نمونه ۳، (b). نمونه ۵، (c). نمونه ۶، (d). نمونه ۷، (e). نمونه ۸

این مشاهده می‌تواند به دلیل به وجود آمدن شاخه‌های جانبی بلند بر زنجیره اصلی پلی‌اتیلن کم چگالی خطی باشد. افزایش در تعداد شاخه‌ها هم منجر به افزایش ممانعت فضایی بین زنجیرها شده و هم مانع از حرکت زنجیرها می‌شود و در نتیجه باعث کاهش متراکم شدن زنجیرها و قابلیت تبلور نمونه‌ها می‌گردد [۱۹]. همان طور که مشاهده می‌گردد روند تغییرات چگالی با نتایج بلورینگی حاصل از DSC همخوانی دارد یعنی با کاهش بلورینگی، چگالی کاهش یافته است.

#### ریخت شناسی نمونه‌ها

در بررسی تصاویرهای SEM نمونه‌های حکاکی شده قبل از پرتودهی (شکل ۳) همان طور که مشاهده می‌شود برای تمامی نمونه‌ها ساختار دوفازی با ریخت‌شناسی قطره - بستر مشهود است و با بالاتر رفتن در صد پلی (۱-هگزن) قطر حفرات سیاه (ذرات فاز پراکنده) نیز افزایش پیدا کرده است. برای نمونه‌های تا ۶٪ وزنی پلی (۱-هگزن) (نمونه‌های ۲ تا ۵) حفرات (قطرات) ریز و به طور یکنواخت پراکنده شده‌اند و یک آمیخته همگن مشاهده می‌شود اما با بالاتر رفتن درصد وزنی پلی (۱-هگزن) در آمیخته توزیع ناهمگن پلی (۱-هگزن) با قطرات بزرگ مشاهده می‌شود. در نمونه‌های پرتودهی شده تعداد حفره‌های سیاه که نشانه دهنده استخراج پلی (۱-هگزن) و واکنش داده نشده است کمتر شده است که می‌تواند تایید کننده واکنش شاخه‌دار شدن پلی‌اتیلن کم چگالی خطی و نشستن پلی (۱-هگزن) به عنوان شاخه جانبی بلند بر روی زنجیره اصلی باشد [۲۰]. همان طور که در تصاویر مشخص است ریخت‌شناسی قطره - بستر حکم فرماست و نمونه‌ها تا ۶٪ وزنی پلی (۱-هگزن) هنوز دارای پراکندگی همگن می‌باشند. اما با بالا رفتن درصد وزنی پلی (۱-هگزن) اندازه قطر ذرات بزرگ تر شده که می‌تواند به علت بالا رفتن مقدار آن و بالاتر بودن گرانیوز فاز پراکنده (کاهش نسبت گرانیوزی‌ها) باشد؛ که باعث ایجاد پدیده ائتلاف<sup>۱</sup>، که به عنوان یک فرآیند برگشتی در مخلوط کردن آمیزه‌های پلیمری شناخته می‌شود، شده است [۱۴].

#### آزمون طیف سنجی فروسرخ<sup>۲</sup>

همان طور که در (جدول ۵) مشخص است با افزایش درصد پلی (۱-هگزن) میزان  $CH_3$  در ۱۰۰۰ کربن از شاخه اصلی افزایش پیدا کرده است که طبق استاندارد ASTM D2238 (اندازه گیری جذب گروه های متیل در پلی اتیلن) وقتی این نتایج با نتایج میزان گروه‌های وینیل با هم مورد استفاده قرار بگیرند می‌تواند شاخصی از گروه‌های انتهایی زنجیر باشد که خود شاخصی از میزان شاخه‌های جانبی بلند می‌باشند [۲۱]. این مورد با نتایج چگالی نیز همخوانی دارد زیرا هر چه تعداد شاخه‌های جانبی بیشتر باشد فشرده شدن زنجیرها بر هم کمتر شده و چگالی افت خواهد داشت.

(۱) Coalescence

(۲) FTIR

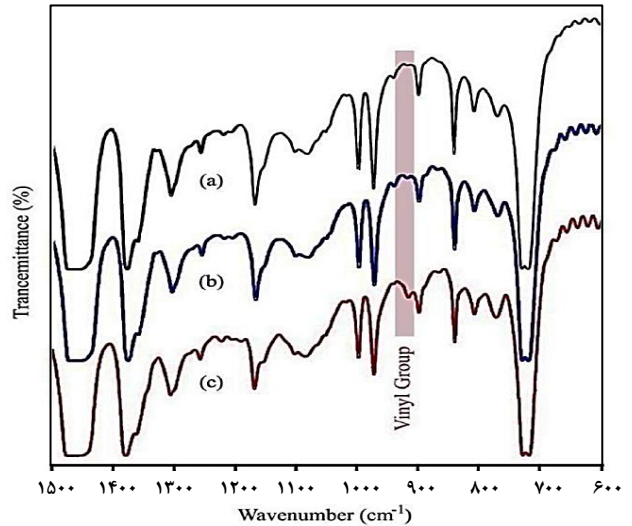
با استفاده از آزمون رئولوژی می‌توان مقادیر بسیار کم شاخه بلند جانبی را مشخص کرد؛ افزایش در گرانشی برشی صفر نسبت به زنجیره خطی، کاهش در شروع رقیق شونده‌گی برشی و کاهش نسبت مدول اتلاف به مدول ذخیره همه نشان دهنده ساختار شاخه‌دار زنجیره پلیمری می‌باشند [۷]. در ادامه با بررسی نمودارهای مربوط به نمونه‌ها قبل از پرتودهی و بعد از پرتودهی ساختار آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است.

### نمودار (VGP)

این نمودار رفتار میرایی پلیمرها را اندازه‌گیری می‌کند که به صورت معکوس می‌توان آن را به کشسانی و حضور شاخه‌های بلند نسبت داد. یکی از راه‌های بررسی حضور شاخه‌های بلند بررسی زاویه اتلاف ( $\delta$ ) می‌باشد. از آن جایی که  $\delta$  نشان دهنده نسبت پاسخ گرانشی به کشسان پلیمرها می‌باشد و با ایجاد شاخه‌های جانبی بلند، گره‌خوردگی در زنجیره پلیمری افزایش می‌یابد، حضور شاخه‌های جانبی بلند باعث افزایش کشسانی و مدول ذخیره و کاهش  $\delta$  می‌شود [۲۵]. این موضوع نشان دهنده بالاتر بودن حالت شبه جامد مواد در فرکانس‌های مربوطه می‌باشد. [۱۲] منحنی VGP پلیمرهای خطی دارای یک انحنای محدب می‌باشد که در آن زاویه اتلاف در مقادیر نزدیک به ۹۰ درجه در فرکانس‌های کم شروع شده و با یک کاهش یکنواخت تا فرکانس‌های بالا ادامه پیدا می‌کند [۲۶].

(شکل ۵) منحنی VGP را برای نمونه‌ها در دمای ۱۶۰، ۱۹۰ و ۲۲۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد. همان طور که مشخص است منحنی‌های بدست آمده برای نمونه‌های پرتودهی نشده کاهش یکنواخت تا فرکانس‌های بالا از خود نشان می‌دهند که از انطباق خوبی با منحنی پلیمرهای خطی برخوردار هستند، این رفتار نشان دهنده رفتار ترمورئولوژیکی ساده آمیخته‌های بدست آمده است. انحراف ناچیزی در فرکانس‌های پایین در نمونه‌ها دیده می‌شود که این انحراف با افزایش درصد PH افزایش می‌یابد؛ این پدیده می‌تواند ناشی از تمایل به جدایش فازی نمونه‌ها در دماهای پایین‌تر باشد [۲۷].

حضور شاخه‌های جانبی بلند در نمونه پلیمری باعث مشاهده دو نقطه عطف اضافی<sup>۱</sup> در نمودار VGP می‌شود؛ به این صورت که قسمت میانی نمودار به صورت مقعر در آمده، و در بعضی مواقع به صورت ناحیه مسطح میانی برجسته می‌شود. تغییر تدریجی حالت محدب به مقعر و ارتفاع نسبی این ناحیه را می‌توان به صورت کیفی به افزایش شاخه جانبی بلند در ساختار پلیمر نسبت داد [۲۶]. کاهش در منحنی VGP نشان دهنده تغییر در ساختار شیمیایی پلیمر می‌باشد [۲۷].



شکل ۴ - طیف‌های FTIR نمونه‌ها. (a) نمونه ۱، (b) نمونه ۳ و (c) نمونه ۸ پس از پرتودهی.

سه نمونه از طیف‌های طیف سنجی فروسرخ آمیخته‌های پرتودهی شده در (شکل ۴) نشان داده شده است و قله جذب گروه وینیل (با عدد موجی  $910 \text{ cm}^{-1}$ ) در آن‌ها مشخص شده است. انتظار عمومی این است که در اثر پرتودهی به دلیل ایجاد رادیکال‌های آزاد و واکنش پیوندهای وینیلی و مشارکت در شبکه‌ای شدن، شدت قله‌ی آن کاهش یابد که این موضوع در طیف نمونه ۱ قابل مشاهده است [۲۲ و ۲۳]؛ اما نکته قابل توجه در طیف‌های فروسرخ گرفته شده (شکل ۴) این است که با افزایش درصد پلی(۱-هگزین) شدت قله‌ی پیوند وینیلی افزایش پیدا کرده است که این موضوع می‌تواند نشانه وجود شاخه‌های جانبی بلند روی زنجیر اصلی باشد. در واقع ظهور پیوندهای وینیلی در اثر تخریب زنجیر بعد از ورود شاخه‌های جانبی بلند صورت گرفته است [۲۴].

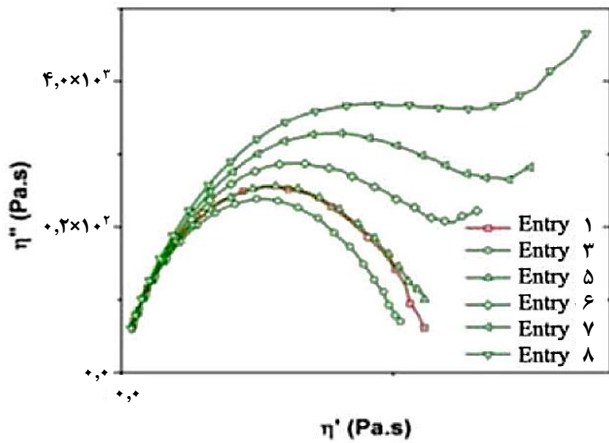
### میزان محتوای ژل نمونه‌ها

بعد از انجام آزمون درصد میزان ژل شدگی نمونه‌ها برابر صفر بود فقط در دو مورد کمتر از ۰/۰۱٪ بود که قابل اغماض و بی‌معنا می‌باشد و نشان دهنده عدم واکنش شبکه‌ای شدن در حین پرتودهی نمونه‌ها می‌باشد؛ این موضوع توسط آزمون طیف سنجی فروسرخ از طریق اثبات حضور پیوندهای وینیلی پس از پرتودهی نیز مورد تایید قرار گرفت.

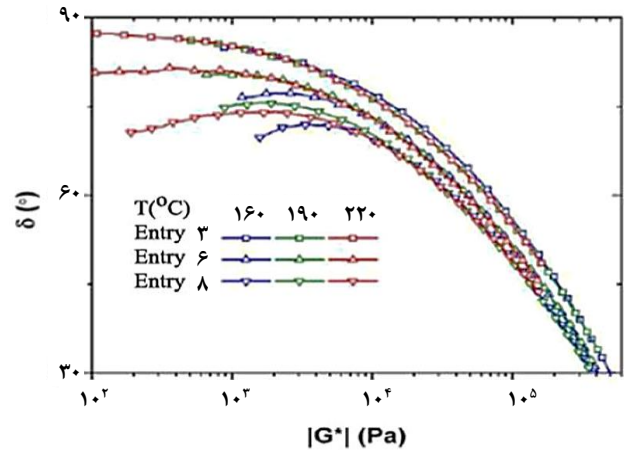
### مطالعات رئولوژی نمونه‌ها در میدان برشی نوسانی

داده‌های رئولوژیکی در محدوده خطی می‌تواند اطلاعات خوبی در زمینه امتزاج‌پذیری و ساختار شاخه‌ای آمیخته‌ها فراهم کند.

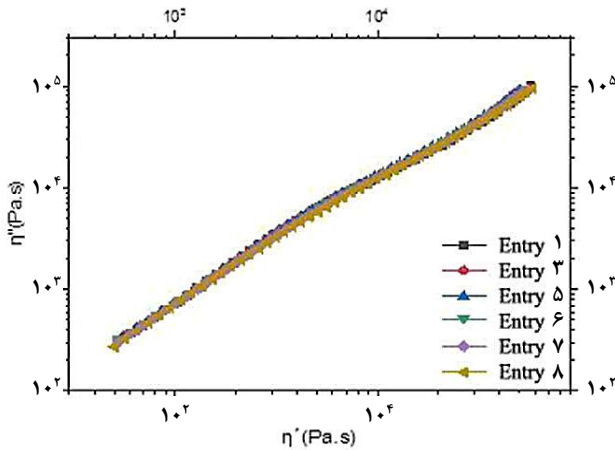
(۱) Inflexion point



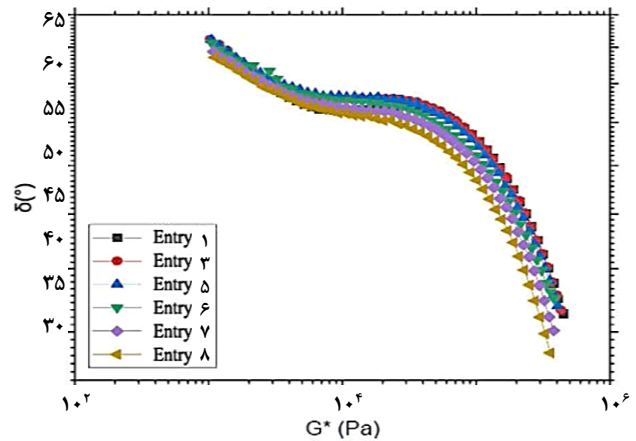
شکل ۷ - منحنی Cole-Cole برای آلیاژهای پلی اتیلن کم چگالی خطی/پلی هگزن قبل از پرتو دهی، در دمای ۱۹۰ درجه سلسیوس



شکل ۵ - منحنی VGP برای آمیخته‌های پلی اتیلن کم چگالی خطی/پلی هگزن قبل از پرتو دهی در دماهای ۱۶۰، ۱۹۰ و ۲۲۰ درجه سلسیوس



شکل ۸ - منحنی Cole-Cole برای آلیاژهای پلی اتیلن کم چگالی خطی/پلی هگزن پرتو دهی شده؛ در دمای ۱۹۰ درجه سلسیوس



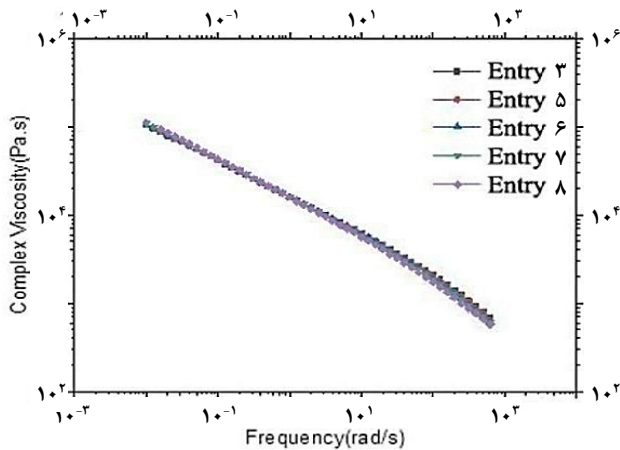
شکل ۶ - منحنی VGP برای آلیاژهای LLDPE/Poly(1-Hexen) پرتو دهی شده، در دمای ۱۹۰ درجه سلسیوس

یک قوس نیم‌دایره‌ای تک در این نمودار به معنای یک سامانه مذاب همگن می‌باشد، و اگر یک شانه یا یک قوس دایره‌ای ثانویه در قسمت راست منحنی ظاهر شود نشان دهنده حضور فاز دوم با زمان آسایش طولانی تر است [۱۴]. (شکل ۷) منحنی Cole-Cole برای آلیاژهای پلی اتیلن کم چگالی خطی/پلی هگزن قبل از پرتو دهی را در دمای ۱۹۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد. همان طور که مشخص است در نمونه‌های قبل از پرتو دهی تا ترکیب در صد وزنی ۶٪ پلی (۱-هگزن) منحنی‌ها شکل نیم دایره دارند که نشانه امتزاج پذیری خوب در این ترکیب درصدها است؛ اما در ترکیب در صد های بالاتر شکل نامنظمی از دایره به نمایش گذاشته شده است که نشان دهنده ریخت‌شناسی دو فازی با دو زمان آسایش متفاوت می‌باشد. قوس دوم با زمان آسایش طولانی‌تر را می‌توان به ساز و کار آسایش قطرات فاز پراکنده نسبت داد و این موضوع را می‌توان به نوبه خود به تشکیل ساختار ناهمگن

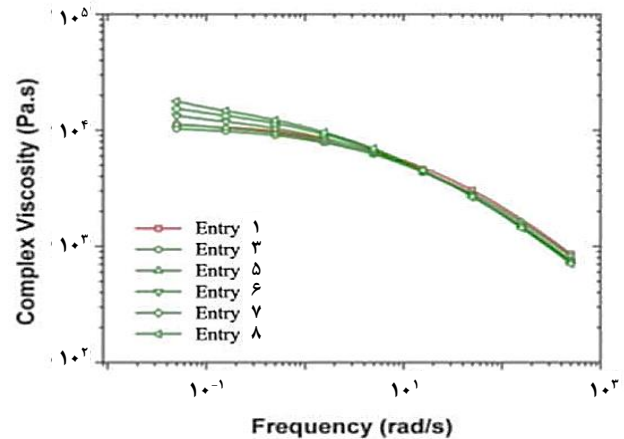
این تغییر شکل از حالت مرجع (نمونه خطی) به شدت به درجه شاخه بلند جانبی وابسته است [۱۹]. همان طور که از (شکل ۶) بر می‌آید نمونه‌های پرتو دهی شده کاهش در  $\delta$  در فرکانس‌های پایین از خود نشان می‌دهند که می‌تواند نشان دهنده حضور ساختارهای شاخه‌های جانبی بلند باشد. وقوع ناحیه مسطح می‌تواند به دلیل بالا رفتن کشسانی نمونه‌ها در اثر به وجود آمدن شاخه و افزایش زمان آسایش در این ناحیه باشد که بزرگی و عرض این ناحیه مسطح به مقدار شاخه‌های بلند وابسته است [۱۲].

### نمودار Cole-Cole

نمودار Cole-Cole که از رسم  $\eta''$  (گرانروی اتلاف) در مقابل  $\eta'$  (گرانروی ذخیره) نمونه حاصل می‌شود یک روش مناسب برای نشان دادن قابلیت اختلاط و همگن بودن سامانه‌های پلیمری است.



شکل ۱۰ - منحنی گرانروی برای نمونه‌های پرتودهی شده در دمای ۱۹۰ درجه سلسیوس



شکل ۹ - منحنی گرانروی برای آلیاژهای پلی اتیلن کم چگالی خطی/پلی هگزن قبل از پرتودهی در دمای ۱۹۰ درجه سلسیوس

گره‌خوردگی‌ها افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه گرانروی به دلیل کاهش تحرک مولکولی افزایش می‌یابد [۲۹].

### نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج ریخت‌شناسی و رئولوژی آمیخته‌ها با ترکیب درصد‌های مختلف قبل و بعد از پرتودهی مشخص گردید که نمونه حاوی ۶ درصد پلی (۱-هگزن)، نمونه بهینه بوده و دارای ریخت‌شناسی قطره - بستر و همگن می‌باشد. با افزودن مقادیر مختلف از پلی (۱-هگزن) به بستر پلی اتیلن کم چگالی خطی و پرتودهی آن در شرایط محیطی با شدت ۱۲ KGy، زنجیره‌های پلیمر بستر شاخه‌دار شده و خواص پلیمری را از خود نشان می‌دهند که دارای شاخه‌های جانبی بلند می‌باشد. توسط آزمون رئولوژی برشی و بررسی نمودارهای مربوطه ساختار شاخه‌دار آمیخته‌ها بعد از پرتودهی اثبات شد هم چنین نمونه‌های با ترکیب در صد وزنی بالاتر از ۶ درصد پلی (۱-هگزن) از خود به علت بالاتر بودن زمان آسایش فاز پراکنده جدایش فازی نشان دادند و آمیخته‌ها تا ۶ در صد وزنی امتزاج پذیری خوبی از خود نشان دادند؛ با بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها توسط آزمون SEM برای تمامی نمونه‌ها قبل و بعد از پرتودهی ساختار دوفازی با ریخت‌شناسی قطره - بستر مشاهده گردید که با بالاتر رفتن درصد وزنی پلی (۱-هگزن) قطر ذرات پراکنده نیز افزایش پیدا کرد و تا ۶ در صد وزنی از پلی (۱-هگزن) آمیخته‌ای همگن مشاهده گردید. در نمونه‌های پرتودهی شده تعداد حفره‌های سیاه که نشان دهنده استخراج پلی (۱-هگزن) می‌باشد کاهش پیدا کرد که نشان دهنده شاخه دار شدن پلی اتیلن و نشستن پلی (۱-هگزن) بر ساختار آن در اثر پرتودهی می‌باشد. جدایش فازی برای ترکیب در صد‌های بالاتر از ۶ در صد وزنی پلی (۱-هگزن) مشاهده شد. نتایج نسبت نرخ جریان مذاب برای نمونه‌های پرتودهی شده

در ترکیب در صد‌های بالاتر ارجاع داد [۱۵]. همان طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود شکل نمودار برای نمونه‌های پرتودهی شده از حالت نیم‌دایره‌ای تغییر شکل داده است و به سمت بالا برگشته که این تغییر وضعیت منحنی‌های Cole-Cole از حالت نیم دایره مدرکی بر حضور شاخه‌های بلند در ساختار اصلی پلیمر می‌باشد [۲۸].

### نمودار گرانروی مختلط

خواص ویسکوالاستیک خطی مواد در سرعت‌های برشی کم به ساختار مولکولی حساس می‌باشد. حضور مقادیر کم از شاخه بلند جانبی گرانروی برشی صفر و درجه رقیق شوندهی برشی را در مقایسه با پلیمرهای خطی با همان وزن مولکولی تغییر می‌دهد و تفاوت اساسی بین تحرک پلیمرهای خطی و پلیمرهای با شاخه جانبی بلند مشاهده می‌شود [۱۲ و ۲۹]. در شکل ۹ منحنی گرانروی نمونه‌های قبل از پرتودهی در دمای ۱۹۰ درجه سلسیوس رسم شده است. همان طور که از شکل بر می‌آید در تمامی نمونه‌ها یک ناحیه مسطح نیوتنی مشهود است که با افزایش سهم پلی (۱-هگزن)، گرانروی در فرکانس‌های پایین افزایش پیدا می‌کند و این افزایش گرانروی در فرکانس‌های پایین نشان دهنده جدایش فازی و زمان آسودگی زیاد جزء پراکنده است.

همان طور که در شکل ۱۰ مشخص است ناحیه مسطح نیوتنی برای نمونه‌های پرتودهی شده ناپدید شده است و شروع رقیق شوندهی برشی به فرکانس‌های پایین تر انتقال پیدا کرده است. با افزایش در صد پلی (۱-هگزن)، گرانروی مختلط نمونه‌های پرتودهی شده افزایش پیدا کرده است و با توجه به این که ژل در نمونه‌ها مشاهده نشده است این رفتار می‌تواند نشان دهنده حضور شاخه بلند جانبی در ساختار باشد [۲۸]. زمانی که شاخه‌های جانبی بلند در زنجیره اصلی پلیمر حضور داشته باشد

نیز نشان دهنده حضور شاخه‌های بلند در ساختار زنجیره پلیمری بود؛ در آزمون FTIR با مشاهده افزایش تعداد  $\text{CH}_3$  در ۱۰۰۰ کربن از شاخه اصلی نیز بوجود آمدن شاخه‌های اضافی اثبات گردید.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۹/۲۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۴/۰۴

## منابع

- [1] Zarei S., Nejabat G.-R., Mortazavi S.M.M., Khajehpour- Tadavani S., [Thermal and Tensile Behavior of LLDPE Films Containing Limited Amounts of an Oxo-biodegradable Additive and/or Amorphous Poly\(1-hexene\) Before and After UV Irradiation](#), *Polyolefins J.*, **7(2)**: 111-119 (2020).
- [۲] زاهدی ر، افشار طارمی ف، نکومش حقیقی م، جم جاه ر، مروری بر نسل‌های گوناگون کاتالیست‌های زیگلر - ناتا و اجزای تشکیل دهنده آنها برای پلیمریزاسیون پروپیلن، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **(۴) ۳۶: ۱** تا ۵۷ (۱۳۹۶).
- [3] Vlachopoulos J., Polychronopoulos N., [Basic Concepts in Polymer Melt Rheology and their Importance in Processing, in: [Applied Polymer Rheology: Polymeric Fluids with Industrial Applications](#)], 1<sup>st</sup> Edition, Chapter 1, John Wiley & Sons, Editors: Kontopoulou M., (2012).
- [4] Mei UF., Guo B.H., Xu J., [Detection of Long-Chain Branches in Polyethylene via Rheological Measurements](#), *Chin. Chem. Lett.* **27(4)**: 588-592 (2016).
- [5] Al-Attar F., [Thermal, Mechanical and Rheological Properties of Low Density/Linear Low Density Polyethylene Blend for Pcking Application](#), *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* **6(1)**: 32-38 (2018).
- [6] Ahmadjo S., [Preparation of Ultra-High Molecular Weight Amorphous Poly\(1-hexene\) by a Ziegler-Natta Catalyst](#), *Polym. Adv. Technol.* **27(11)**: 1523-1529 (2016).
- [7] Entezam M., Abbasi M., Ahamdi M., [Theoretical Correlation of Linear and Non-Linear Rheological Symptoms of Long Chain Branching in Polyethylenes Irradiated by Electron Beam at Relatively Low Doses](#), *Rheol. Acta*, **56**: 729-742 (2017).
- [8] Mousavi S.N., Entezam M., Müller M.T., Tavakol M., Khonakdar, H. A., [Molecular and Thermo-Mechanical Assessment of Long-Chain Branched Polypropylene: Effect of Irradiation Dose, Multifunctional Monomer Content and Molecular Weight](#), *Rad. Phys. Chem.* **212**: 111186 (2023).
- [9] Auhl D., Stadler F.J., Münstedt H., [Comparison of Molecular Structure and Rheological Properties of Electron-Beam and Gamma-Irradiated Polypropylene](#), *Macromolecules*, **45(4)**: 2057-2065 (2012).
- [10] Hassan, F., Entezam M., [Irradiation Processing of Immiscible PP/EOC Blend: Morphology Control and Processability Modification](#). *J. Appl. Polym. Sci.*, **138(11)**: 50035 (2021).
- [11] Ardakani F., Jahani Y., Morshedjan J., [Dynamic Viscoelastic Behavior of Polypropylene/Polybutene-1 Blends and Its Correlation with Morphology](#), *J. Appl. Polym. Sci.* **125(1)**: 640-648 (2012).
- [12] Liu J., Wei Y., Zhou C., [Polymer Chain Topological Map as Determined by Linear Viscoelasticity](#), *J. Rheol.* **55(3)**: 45-570 (2011).
- [13] Foroozan A., Behboodi T., Jahani Y., [The Influence of Branching Efficiency on the Rheology and Morphology of Melt State Long Chain Branched Polypropylene/Polybutene-1 Blends](#), *Polyolefine.* **6(1)**: 1-11 (2019).

- [14] Ardakani F., Jahani Y., Morshedian J., [The Impact of Viscoelastic Behavior and Viscosity Ratio on the Phase Behavior and Morphology of Polypropylene/Polybutene-1 Blends](#), *J. Vinyl. Add. Tech.* **21(2)**: 94-101 (2015).
- [15] Salamat K., Ahmadi M., Mortazavi S.M.M., Sepahi A., Rashedi R., [Rheological and Morphological Study of Linear Low Density Polyethylene/poly 1- Hexen Blends](#), 12<sup>th</sup> International Semainar on Polymer Science and Technology. Islamic Azad University. 2-5 November (2016).
- [16] Khajehpour-Tadavani S., Nejabat G.-R., Mortazavi S.M.M., [Changes in Crystallinity of HDPE Films Containing Different Amounts of an Oxo-Biodegradable Additive Due to UVC Exposure](#), *Polyolefins J.*, **7(1)**: 25-32, (2020).
- [17] Gooch J.W., [\[Encyclopedic Dictionary of Polymers\]](#), Springer, U.S.A. 567 (2007).
- [18] Utracki L.A., [\[Polymer Blends Handbook\]](#), Springer, Germany (2003).
- [19] Kamleitner F., Duscher B., Koch T., Knaus S., Schmid K., Archodoulaki V.M., [Influence of Molar Mass on Long Chain Branching of Polypropylene](#), *Polymers*, **9(9)**: 442 (2017).
- [20] Ahmad A., Dahlan H.M., Abdullah A., [Electron Beam Cross-linking of Carbon Black Filled NR/LLDPE Blends](#). *Iran. Polym. J.*, **12(5)**: 381-387 (2003).
- [21] ASTM D2238, Standard test Methods for Absorbance of Polyethylene due to Methyl Group at (1378).
- [22] Qu B., Ranby B., [Radiation Crosslinking of Polyethylene With Electron Beam at Different Temperatures](#), *Polym. Eng. Sci.* **35(14)**: 1161-1166 (1995).
- [23] Kacarevic-Popocic Z., Kostoski D., Novakovic L., Miljevic N., Secerov B., [Influence of the Irradiation Conditions on the Effect of Radiation on Polyethylene](#), *J. Serb. Chem. Soc.* **69**: 1029-1041 (2004).
- [24] Ashfaq A., Clochard MC., Coqueret X., Dispenza C., Driscoll MS., Ulański P., Al-Sheikhly M., [Polymerization Reactions and Modifications of Polymers by Ionizing Radiation](#). *Polymers*. **12(12)**: 2877 (2020)
- [25] Zulli F., Andreozzi L., Passaglia E., Augier S., Giordano M., [Rheology of Long-Chain Branched Polypropylene Copolymers](#). *J. Appl. Polym. Sci.* **127(2)**:1423-1432 (2013).
- [26] Kim S U., Kim M C., Song H Y., Hyun K., Hong S C., [Preparation and Characteristics of Polypropylene with Long Chain Branches Utilizing the C–H Insertion Capability of Azidoformate](#). *Polym. Test.* **116**: 107792 (2022).
- [27] Trinkle S., Friedrich Ch., Walter Ph., [Van Gorp Palmen Plot II- Classification of Long Chain Branched Polymers by Their Topology](#). *Rheo. Acta.* **41**: 103-113 (2002).
- [28] Ardakani F., Jahani Y., Morshedian J., [Effect of Electron Beam Irradiation Dose on the Rheology, Morphology, and Thermal Properties of Branched Polypropylene/polybutene-1 Blend](#), *Polym. Eng. Sci.* **54(8)**: 1747-1755 (2014).
- [29] Dartora P.C., Santana R. M. C., Moreira A.C.F., [The Influence of Long Chain Branches of LLDPE on Processability and Physical Properties](#), *Polímeros*, **25(6)**: 531-539 (2015).