

Polymerization
Quarterly, 2024
Volume 14, Number 1
Pages 55-69
ISSN: 2252-0449

Effect of Microstructure on Rheological Behavior of Linear- and Branched-Polyethylene

Mohammadreza Jozaghkar¹, Hasan Arabi^{2*}, Mahnaz Hasanpour³, and Fatemeh Heydari⁴

1. Faculty of Polymer Processing and 2. Faculty of Polymerization;

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

3. Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS),
P.O. Box 45137-66731, Zanzan, Iran

4. Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of
Technology, P.O. Box 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 12 June 2023, Accepted: 16 October 2023

Abstract

In recent decades, the microstructure of polymers and their molecular structure engineering are of great interest due to their tremendous effects on the final properties of polymers. With the increasing demand of polymers, introducing new types of them by changing the microstructure and as a result improving the properties has become particularly important. Polyethylene is a commercial and widely used resin in the industry, which has a diverse molecular structure and consequently, various viscoelastic, mechanical, thermal, and processing properties. Investigating the effect of microstructure on the viscoelastic response of polyethylenes can provide a very good prediction of the processing behavior and related issues; which makes it possible for engineers to achieve the desired goal by spending less time and energy. In general, the presence of long chain branches in the structure of polyethylene improves the melt strength and elasticity. So far, various methods have been presented to control the molecular architecture of different polyethylenes, the most important of which are polymerization and the use of specific catalysts, high-energy radiation, and reactive melt modification. In this article, the microstructure effect of linear- and branched-polyethylenes on the rheological properties and the research performed in this field are reviewed.

Key Words

microstructure,
polyethylene,
non-linear rheological behavior,
long chain branching,
processability

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: h.arabi@ippi.ac.ir

اثر ریزساختار بر خواص رئولوژیکی پلی اتیلن های خطی و شاخه دار

بسپارش
فصلنامه علمی
سال چهاردهم، شماره ۱،
صفحه ۶۹-۵۵، ۱۴۰۳
ISSN: 2252-0449

محمدرضا جوزق کار^۱، حسن عربی^{۲*}، مهناز حسن پور^۳، فاطمه حیدری^۴
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵؛
۱- پژوهشکده فرایند و ۲- پژوهشکده پلیمرشدن؛

۳- زنجان، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، پژوهشکده شیمی، صندوق پستی ۶۶۷۳۱-۴۵۱۳۷
۴- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، صندوق پستی ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

دریافت: ۱۴۰۲/۳/۲۲، پذیرش: ۱۴۰۲/۷/۲۴

در دهه های اخیر، ریزساختارهای پلیمرها و مهندسی ساختار مولکولی آنها به دلیل آثار شگرف آنها بر خواص نهایی پلیمرها بسیار مورد توجه هستند. با افزایش تقاضای مصرف پلیمرها، معرفی انواع جدید آنها با استفاده از تغییر ریزساختار و در نتیجه بهبود خواص، اهمیت ویژه ای یافته است. پلی اتیلن رزین تجاری و پرمصرفی در صنعت است که ساختار مولکولی متنوع و خواص گران روکشسانی، مکانیکی، گرمایی و فرایندی مختلف دارد. بررسی اثر ریزساختار بر پاسخ گران روکشسانی پلی اتیلن ها می تواند پیش بینی بسیار خوبی از رفتار فراوری و مسائل مرتبط با آن را ارائه دهد. این مسئله، دستیابی به هدف مدنظر را برای مهندسان با صرف زمان و انرژی کمتر امکان پذیر می سازد. به طور کلی، وجود شاخه های بلند در ساختار پلی اتیلن باعث بهبود استحکام و کشسانی مذاب می شود. تاکنون روش های متنوعی برای کنترل معماری مولکولی پلی اتیلن های مختلف ارائه شده است که از مهم ترین آنها می توان به پلیمرشدن و استفاده از کاتالیزگرهای فضاویژه، تابش پرانرژی و اصلاح مذاب واکنشی اشاره کرد. در این مقاله، اثر ریزساختار پلی اتیلن های شاخه دار و خطی بر خواص رئولوژیکی و پژوهش های انجام گرفته در این زمینه مرور شده است.

چکیده



محمدرضا جوزق کار



حسن عربی



مهناز حسن پور



فاطمه حیدری

واژگان کلیدی

ریزساختار،
پلی اتیلن،
رفتار رئولوژیکی غیرخطی،
شاخه دارشدن بلند،
فرایندپذیری

مقدمه

بررسی رئولوژی پلیمرها از اهمیت درخور توجهی برخوردار است، چرا که با دانستن پاسخ گرانروکشسانی آن‌ها می‌توان از بروز مشکلات در حین فرایند جلوگیری کرد یا با طراحی برخی ساختارها موجب بهبود فرایندپذیری آن‌ها شد. به عبارت دیگر، پایه و اساس فرایندپذیری پلیمرها، علم رئولوژی است. در سال‌های اخیر، این مسئله به‌ویژه برای پلی‌اتیلن‌ها به‌طور گسترده مورد توجه قرار گرفته است [۱-۳]. مطالعه سامانمند رفتار چنین پلیمرهایی، منوط به بررسی رئولوژی آن‌هاست که ارتباط مستقیمی با ریزساختار ماده دارد. پلی‌اتیلن‌ها با توجه به خواص منحصر به فرد آن‌ها، به‌عنوان یکی از مهم‌ترین و کاربردی‌ترین پلیمرهای سنتزی شناخته شده‌اند که بیش از نیمی از بازار پلاستیک‌ها را در اختیار دارند. در حالت کلی، پلی‌اتیلن مقاومت خوبی در برابر اسیدها، بازها و نمک‌ها (به‌استثنای مواد اکسندة قوی) نشان می‌دهد که علت نگهداری پاک‌کننده‌ها در ظروف پلی‌اتیلنی در مصارف خانگی نیز همین مسئله است.

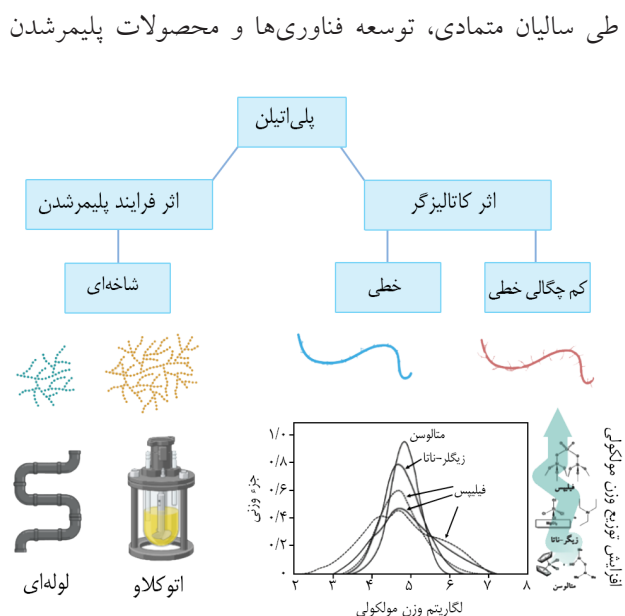
از سوی دیگر، خواص الکتریکی خوب آن موجب استفاده از این پلیمر به‌عنوان عایق الکتریکی در صنایع کابل‌های الکتریکی شده است. همچنین انعطاف‌پذیری زیاد پلی‌اتیلن بدون افزودن نرم‌کننده موجب کاربرد گسترده آن در ساخت بطری‌ها، فیلم‌ها و ورق‌ها شده است. برخورداری از خواص فیزیکی-مکانیکی و رئولوژی بی‌نظیر موجب رشد چشمگیر مصرف آن در صنایع گوناگون شده است. از این رو، بهینه‌سازی، طراحی کاربردی و بهبود کارایی پلی‌اتیلن، مطالعه و بررسی خواص گرانروکشسانی این پلیمر را ایجاب می‌کند. در این مقاله، اثر ریزساختار بر خواص رئولوژیکی پلی‌اتیلن مرور می‌شود. بررسی ارتباط ریزساختار با رئولوژی، موجب پدیدآمدن مفهومی با عنوان رئولوژی تحلیلی شده است که به بررسی اطلاعات ریزساختار حاصل از اندازه‌گیری‌های گرانروکشسانی می‌پردازد. نکته مهم این است که با داشتن ریزساختار پلی‌اتیلن مدنظر و دانستن خواص رئولوژی آن، می‌توان رفتار فراوری آن را پیش‌بینی و برای بهبود فرایندپذیری این پلیمر در کاربردهای مختلف تلاش کرد [۴،۵].

تاریخچه تولید و تجاری‌سازی پلی‌اتیلن

در سال ۱۹۳۳ با وجود مشکلات مختلف تولید، شرکت صنایع شیمیایی ICI در انگلستان اولین پلی‌اتیلن تجاری تحت فشار و دمای زیاد را ساخت که پلی‌اتیلن کم‌چگالی (LDPE) نام گرفت. در سال ۱۹۵۳ با کشف کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا، انقلابی در زمینه

تولید پلی‌اتیلن‌ها پدید آمد. در سال ۱۹۵۷، ساخت و تجاری‌سازی نسل دوم این پلیمر به تولید پلی‌اتیلن پرچگالی (HDPE) با ساختار خطی منجر شد. HDPE به‌دلیل خواص مکانیکی بهبودیافته و قابلیت تولید در فشار کمتر بسیار مورد توجه قرار گرفت. هم‌زمان با کشف کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا، فرایند فیلیپس (Philips) نیز معرفی شد که استفاده از کاتالیزگرهای فلزی در این فرایند به تولید HDPE منجر شد. از آنجا که مواضع فعال در کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا و اکسید فلزی دارای فعالیت‌های یکسان نیستند، پلی‌اتیلن پرچگالی و کم‌چگالی خطی (LLDPE) تولیدی با این کاتالیزگرها، توزیع وزن مولکولی نسبتاً پهنی دارند (شکل ۱).

در اواسط دهه ۱۹۸۰ با کشف کاتالیزگرهای متالوسن دارای مواضع فعال یکنواخت، تحول دیگری در تولید نسل سوم LLDPE حاصل شد. با استفاده از این کاتالیزگرها، پلیمرهایی با طول زنجیر بسیار یکنواخت و وزن مولکولی دلخواه تولید و عرضه محصولاتی دقیقاً منطبق بر نیازهای مشتری به بازار امکان‌پذیر شد. به‌طور کلی، براساس نوع کاتالیزگر و شرایط پلیمرشدن، می‌توان انواع پلی‌اتیلن را به دو گروه کلی تقسیم کرد: گروه اول، پلی‌اتیلن‌های خطی شامل LLDPE، HDPE و پلی‌اتیلن با چگالی متوسط (MDPE) در مجاورت کاتالیزگرهای آلی فلزی (انواع کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا، فیلیپس و متالوسن) که در فشار کم (۵ bar تا ۲۵ bar) تولید می‌شوند. گروه دوم، پلی‌اتیلن شاخه‌دار یا LDPE که با آغازگر رادیکالی و در فشار زیاد بیش از ۱۲۰۰ bar، تهیه می‌شود [۶-۸]. باید گفت در تولید LDPE، نوع فرایند پلیمرشدن اثر چشمگیری بر ریزساختار پلیمر نهایی دارد (شکل ۱).



مرتبط با کاتالیزگرها روزافزون بوده و هنوز هم در حال پیشرفت است. به دلیل هزینه ببری و نبود شرایط تولید کاتالیزگرها با توجه به شرایط جغرافیایی هر منطقه، برای اصلاح ساختار این نوع پلیمرها و معرفی انواع پلی اتیلن های خطی و شاخه دار از روش های جایگزین و مقرون به صرفه تری مانند پیوندزنی در حالت مذاب با استفاده از عوامل ایجادکننده رادیکال آزاد در بود یا نبود کومونومر، پرتودهی پلیمر با تابش پرنرژی گاما یا پرتوهای الکترونی در حالت جامد استفاده شده است که در ادامه به طور مفصل به آن ها پرداخته می شود.

اثر ریزساختار بر رفتار رئولوژیکی انواع پلی اتیلن ها

رئولوژی علمی است که به بررسی تغییر شکل مواد در اثر تنش اعمالی می پردازد. مطالعات رئولوژیکی به دلایل مختلف از جمله تعیین رابطه ساختار پلیمرها و خواص فرایندی در زمینه مواد پلیمری انجام می شود. اندازه گیری خواص گرانروکشسانی خطی پلیمرها در علوم پلیمری و مهندسی پلاستیک از اهمیت خاصی برخوردار است. سه نوع جریان متداول در اندازه گیری های رئولوژیکی ترکیبات پلیمری عبارت از برش حالت پایدار، برش دینامیکی و ازدیاد طول است. این مدل ها از نظر سرعت برش و یکنواختی تنش و کرنش متفاوت اند. رفتار رئولوژیکی پلیمرها به طور خاص، با بررسی ساختار و آرایش فضایی درشت مولکول ها مطالعه می شود که اطلاعاتی درباره برهم کنش های مختلف درون و بین مولکولی ارائه می دهد. تفاوت در خواص رئولوژیکی پلی اتیلن ها به دلیل تفاوت در ریزساختار مولکولی آن ها است که به وسیله وزن مولکولی و توزیع آن و مقدار و توزیع شاخه ها تعیین می شود [۹، ۱۰]. ریزساختار پلیمر نیمه بلوری پلی اتیلن به عوامل متعددی وابسته است که از مهم ترین آن ها می توان به وزن مولکولی، شاخه دار بودن یا نبودن زنجیر، مقدار و چگونگی توزیع کومونومرها روی زنجیر اصلی اشاره کرد. ریزساختار با تغییر کاتالیزگر، روش پلیمر شدن و شرایط عملیاتی قابل کنترل و پیش بینی است که به بهینه سازی خواص پلیمر منجر می شود. به عنوان مثال، پلیمرهای پرشاخه، رفتار متفاوتی با پلیمرهای شانه ای دارند. دلیل این تفاوت کوتاهی فاصله میان نقاط شاخه ها در این پلیمرها نسبت به ساختارهای شانه ای با طول شاخه های بلند است. افزون بر این، در ساختارهای پرشاخه، بسیاری از شاخه ها از دو طرف به سایر قسمت های زنجیر متصل اند. در حالی که در پلیمرهای شانه ای، شاخه ها از یک طرف آزاد هستند. به عبارت دیگر، درجه، طول و ساختار شاخه بر رفتار رئولوژیکی به صورت های متفاوت اثر گذار است. از سوی دیگر همان طور که اشاره شد، نوع و توزیع شاخه در زنجیرهای اصلی پلی اتیلن اثر بسزایی

بر رفتار رئولوژیکی این پلیمر دارد. برای مثال، وابستگی گرانروی به سرعت برش برای پلیمر شاخه دار بسیار متفاوت از پلیمر خطی است و بسته به ساختار شاخه (نامنظم، ستاره ای، شانه ای و غیره) تغییر می کند [۱۱]. گرانروی برشی و کششی پلیمرهای دارای شاخه های بلند، در سرعت های برش و کشش مختلف با پلیمرهای خطی متفاوت است. برای مثال در سرعت برش کم، زنجیرهای شاخه دار می توانند گرانروی بیش از صد برابر پلیمر خطی با همان وزن مولکولی را نشان دهند. در حالی که در سرعت برش زیاد ممکن است به علت افزایش رفتار روان شوندگی برشی، حتی گرانروی کمتر از حالت خطی داشته باشد. پلی اتیلن با شاخه های بلند دارای توزیع ناهمگونی از وزن مولکولی، تعداد نقاط شاخه و طول آن است. پیچیدگی بیشتر در تنوع گسترده ساختار شاخه هاست و نمی توان درباره اثر آن ها رفتار عمومی بیان کرد. در شاخه جانبی بلند، ساختار ممکن است بسیار پیچیده باشد و البته اخذ نتیجه قطعی از داده های رئولوژیکی پلیمر شاخه دار امکان پذیر نیست، مگر اینکه درباره نوع ساختار شاخه اطلاعاتی موجود باشد. در ادامه به بررسی هر یک از این عوامل پرداخته می شود [۱۲، ۱۳].

وزن مولکولی

وزن مولکولی به عنوان یکی از مهم ترین ویژگی پلیمرها، اثر درخور توجهی بر فرایندپذیری و خواص رئولوژیکی آن ها دارد. به طور کلی می توان گفت، با افزایش وزن مولکولی به علت گره خوردگی بیشتر زنجیرها و درگیری های بین زنجیری، افزایش گرانروی و کشسانی مذاب و کاهش فرایندپذیری مشاهده می شود. با افزایش درجه پلیمر شدن، گرانروی مذاب نیز افزایش می یابد. این مسئله به واسطه کاهش تعداد زنجیرهای کوچک است که نقش نرم کننده را در پلیمر ایفا می کنند. با افزایش وزن مولکولی، با توجه به بلندتر شدن زنجیر و افزایش گره خوردگی های بین زنجیرها و همچنین کاهش تعداد زنجیرهای کوچک که خود نقش نرم کننده را در نمونه ایفا می کنند، خواص فیزیکی و مکانیکی افزایش می یابند. به طور کلی هر چه وزن مولکولی زیاد شود، مقاومت شیمیایی، گرمایی و خواص مکانیکی پلیمر از قبیل استحکام کششی و ضربه ای، افزایش طول تا پارگی، چقرمگی، مقاومت در برابر خزش، مقاومت به ترک خوردگی تنش محیطی و مقاومت در برابر فرسایش افزایش می یابد [۱۴، ۱۵].

توزیع وزن مولکولی

در کنار وزن مولکولی، توزیع آن نیز اثر شگرفی بر فرایندپذیری پلیمر می گذارد. به طور کلی با باریک تر شدن توزیع وزن مولکولی،

تعداد زنجیرهای با طول و وزن مولکولی یکسان بیشتر می‌شود. این مسئله موجب ایجاد ساختار بلوری و منظم‌تری در پلیمر شده و در نتیجه باعث کاهش فرایندپذیری آن می‌شود. از این رو، برای بهبود فرایندپذیری پلیمرها با حفظ خواص فیزیکی-مکانیکی مطلوب می‌توان از طریق شرایط پلیمرشدن و عوامل مؤثر بر آن به پهن‌شدگی توزیع وزن مولکولی کمک کرد. هر قدر توزیع وزن مولکولی باریک‌تر باشد، مقاومت به ضربه، مقاومت شیمیایی و خواص نوری بهتر است. اما، چقرمگی در دمای کم و استحکام مذاب کاهش پیدا می‌کند. خواص مکانیکی پلیمر در حالت جامد مانند سفتی، چقرمگی، استحکام ضربه‌ای و مقاومت در برابر ترک‌خوردگی تنشی نیز با افزایش توزیع وزن مولکولی کاهش می‌یابد [۱۶].

شاخه‌داربودن و توزیع شاخه‌ها

هر دو ساختار شاخه‌دارشدن بلندزنجیر (LCB) و شاخه‌دارشدن کوتاه‌زنجیر (SCB) بر ویژگی‌های پلیمر اثرگذارند، اما نحوه اثرگذاری آن‌ها نسبتاً مستقل از یکدیگر است. بنابراین، طول و توزیع SCB می‌تواند برای کنترل خواصی از جمله سیستیک بلورش، شکل‌شناسی، سازگاری آمیخته‌ها، خواص مکانیکی فیلم‌های دمشی و قالب‌گیری شده مانند استحکام پارگی و ضربه‌ای و مقاومت به ترک‌خوردگی تنظیم شود. در نهایت، وقتی که طول شاخه جانبی افزایش پیدا کند، خواص مکانیکی و مقاومت به ترک‌خوردگی اصلاح می‌شود که احتمالاً به دلیل اثرگذاری SCB روی شکل‌شناسی و غلظت مولکول‌های گره‌خورده است. LCB اثر چشمگیری بر خواص رئولوژیکی مذاب دارد. اگر تعداد شاخه‌های بلند کم و طول آن‌ها زیاد باشد، همانند زنجیرهای خطی قابلیت بلورش دارند که بر خواص حالت جامد، همانند LCB-HDPE سنتز شده به کمک کاتالیزگر متالوسن، اثر کمی دارد. ساختار پرشاخه LDPE با شاخه‌های بلند و کوتاه به بلورش کم و خواص حالت جامد بسیار متفاوتی با HDPE منجر می‌شود [۱۷].

پلی‌اتیلن‌های تولیدی با کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا دارای توزیع شاخه‌های کوتاه به شکل ناهمگن و چندقله‌ای هستند که فرایند بلورینگی را پیچیده می‌کند و بلورهایی با توزیع ضخامت ناهمگن به وجود می‌آورد. در حالی که در پلی‌اتیلن‌های متالوسنی، توزیع شاخه‌ها یکنواخت‌تر و بسیار باریک است. بنابراین، ضخامت بلورها از توزیع باریک‌تری برخوردار است. پلی‌اتیلن‌های متالوسنی نسبت به پلی‌اتیلن تهیه‌شده با زیگلر-ناتا با مقدار شاخه‌های کوتاه برابر، دمای ذوب به مراتب کمتری دارند. زیرا این پلی‌اتیلن‌ها برخلاف

نوع تولیدی با کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا، توالی‌های متیلنی طولانی و در نتیجه بلورهای با دماهای ذوب زیاد ندارند. این مسئله می‌تواند در فرایندپذیری این نوع پلیمرها یا آمیخته‌های آن‌ها نقش مهمی را ایفا کند و در وزن مولکولی یکسان از پلی‌اتیلن، موجب کاهش بلورینگی می‌شود. شاخه‌دارشدن زنجیرها در تشکیل مولکول‌های رابط، بسیار مؤثر است و خواص رئولوژیکی را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد.

شاخه‌های کوتاه یا بلند، کومونومرهایی هستند که در حین فرایند پلیمرشدن به پلی‌اتیلن خالص افزوده می‌شوند. اندازه و مقدار این شاخه‌ها با توجه به کاربرد آن‌ها می‌تواند متفاوت باشد. اگرچه کومونومرها اثر چشمگیری بر رئولوژی و رابطه توزیع وزن مولی با گران‌روکشسانی دارند. تغییرات چشمگیر مانند ظهور گران‌شوندگی در اثر کرنش، تنها در صورت وجود زنجیرهای جانبی بلند مشاهده می‌شوند که اکثراً با استفاده از کاتالیزگرهای تک‌موضعی با هدف بهبود فرایندپذیری مواد تولید می‌شوند. افزایش درصد این شاخه‌ها باعث کندشدن سرعت حرکت زنجیرها و تا حدی جلوگیری از خم‌شدن زنجیر شده که به کاهش بلورینگی و افزایش مولکول‌های رابط درون ساختار پلی‌اتیلن منجر می‌شود. از سوی دیگر، افزایش طول زنجیر کربنی کومونومرها و توزیع غیریکنواخت آن‌ها روی زنجیرهای اصلی نیز موجب کاهش و تفاوت در ساختار بلور می‌شود [۱۸].

خواص رئولوژیکی پلی‌اتیلن‌های شاخه‌دار

نوع و مقدار شاخه‌های جانبی پلی‌اتیلن اثر متفاوتی بر رفتار گران‌روی خطی آن دارد. بنابراین، نمی‌توان نتیجه‌ای کلی برای تمام ساختارهای شاخه‌دار پلی‌اتیلن بیان کرد. از این رو، شناخت نوع و اندازه شاخه‌های پلی‌اتیلن متأثر از روش تولید و شرایط عملیاتی آن، مسئله ضروری است.

LDPE منحصراً با پلیمرشدن رادیکال آزاد در واکنشگاه لوله‌ای و اتوکلاو در فشار زیاد تولید می‌شود. افزایش فشار و دما در این واکنشگاه‌ها، حرکت تصادفی زنجیرهای در حال رشد را افزایش می‌دهد که موجب افزایش احتمال واکنش‌های انتقال زنجیرهای درون مولکولی می‌شود. در پی آن، ساختار شاخه‌های کوتاه‌زنجیر و بلندزنجیر به وجود می‌آید، به گونه‌ای که خواص رئولوژی را دست‌خوش تغییر می‌کند. بنابراین، خواص مولکول پلیمر نهایی همچنین عملکرد آن، وابستگی درخور توجهی به شرایط عملیاتی تولید آن دارد. پلی‌اتیلن تولیدی در فرایند اتوکلاو دارای توزیع وزن مولکولی پهن‌تر و شاخه‌های بلندزنجیر بیشتری در مقایسه با

محصول تولید شده در واکنشگاه لوله ای است. شاخه های بلند زنجیر اثر بسیار زیادی بر توزیع وزن مولکولی دارند. این مسئله موجب تغییر ویژگی های محصول تولیدی و شرایط فرایند پذیری آن می شود. واکنشگاه های لوله ای، لوله هایی با دیواره ضخیم هستند که سرتاسر آن را ژاکت گرمایی خنک کن احاطه کرده است. استفاده از ژاکت گرمایی باعث می شود، گرما راحت تر و با بازده بیشتری نسبت به واکنشگاه اتوکلاو دفع شود. در نتیجه، میزان تبدیل در این واکنشگاه ها نسبت به نوع اتوکلاو بیشتر است. فشار در واکنشگاه های لوله ای متغیر است و با شیر چرخه ای کنترل شده که به طور متناوب باز می شود. در حالی که، فشار در سرتاسر واکنشگاه های اتوکلاو ثابت است. متغیر بودن فشار باعث به وجود آمدن نوسانات فشار در واکنشگاه می شود. این نوسانات فشار، مانع از چسبیدن پلیمر به دیواره واکنشگاه شده و همچنین فرایند انتقال گرما به وسیله ژاکت گرمایی را بهینه می کند [۱۹].

در فناوری اتوکلاو، LDPE با میزان شاخه های بلند زیاد، همراه با سهم بیشتر مولکول ها با وزن مولکولی زیاد تولید شده که به ایجاد ساختار درخت مانند منجر می شود. در عوض، LDPE تولیدی در فرایند لوله ای، دارای سهم بیشتری از ساختار مولکولی شانه مانند است. توزیع وزن مولکولی LDPE تولیدی در اتوکلاو پهن تر از پلی اتیلن تولیدی در واکنشگاه لوله ای بوده که از نقطه نظر فرایند پذیری درخور توجه است. وجود شاخه های بلند و توزیع پهن تر وزن مولکولی، به دلیل تفاوت زیاد زمان اقامت اتیلن و پلی اتیلن در واکنشگاه اتوکلاو بوده که حاصل اختلاط برگشتی موجود در این فناوری است. سرمایش در واکنشگاه لوله ای، برخلاف واکنشگاه اتوکلاو، با چرخش آب خنک انجام می شود، در حالی که بخش عمده آن در اتوکلاو با ورود مونومر سرد انجام می گیرد و همزنی برای اختلاط وجود ندارد. مخلوط واکنش از لوله واکنشگاه عبور کرده و زمان اقامت برای هر زنجیر پلیمری در این حالت یکسان است. بنابراین، پلی اتیلن تولیدی توزیع وزن مولکولی باریک تر و تعداد شاخه های بلند کمتری دارد.

در واکنشگاه های اتوکلاو، رادیکال آزاد تشکیل شده از شانس بیشتری برای برخورد با سایر مولکول ها و انجام واکنش های آغاز یا پایان برخوردار است. اما در واکنشگاه های لوله ای به دلیل عدم وجود همزن، فقط در نقاط انتهایی لوله واکنشگاه و زانو ها شانس برخورد مولکول ها و رادیکال ها بیشتر است. در این حالت، اگر واکنش ایجاد شاخه های جانبی بلند آغاز شود، زمان بیشتری برای ادامه رشد دارد تا به پایان برسد. همچنین، دیواره واکنشگاه اتوکلاو ضخامت زیادی دارد، بدین دلیل انتقال گرما از دیواره آن محدود

است. برای رفع مشکل انتقال گرما و کنترل دمای واکنشگاه، اتیلن واکنش نکرده در دمای کم برای حذف گرمای تولیدی به واکنشگاه تزریق می شود [۲۰].

در مقام مقایسه، در شاخص جریان مذاب یکسان، LDPE تولیدی در واکنشگاه اتوکلاو متوسط وزن مولکولی M_z و توزیع وزن مولکولی بیشتری دارند که نشانگر وجود زنجیرهای بسیار بلند در ترکیب آن ها نسبت به انواع تولیدی در واکنشگاه لوله ای است. همچنین به طور کلی می توان بیان کرد، به دلیل تفاوت ریزساختار بیان شده، انواع تولیدی با واکنشگاه اتوکلاو استحکام کششی کمتری دارند. در مواردی که نیاز به خواص نوری بالا باشد، به ویژه برای تولید فیلم، LDPE باید مقدار کمی شاخه های بلند داشته باشد. استحکام ضربه ای در حالتی که شاخص جریان مذاب بیشتر باشد، به مراتب بهتر است. اما در شاخص جریان مذاب برابر، نمونه با شاخه های بلند بیشتر و توزیع وزن مولکولی در حد امکان باریک تر، استحکام ضربه ای بیشتری نشان می دهد.

با در نظر گرفتن این نکات، برای بررسی خواص جریان پلی اتیلن، دانستن ارتباط ساختار مولکولی با پیدایش گران شونده گی کرنشی اهمیت بسزایی دارد. مطالعات بسیاری نشان داده است، گران شونده گی کرنشی LDPE در سرعت های کششی زیاد، به دلیل وجود تعداد زیاد شاخه های بلند زنجیر رخ می دهد. از این رو، پلیمر را می توان به راحتی در فرایندهای دمش فیلم در سرعت های کششی زیاد استفاده کرد. در فرایند قالب گیری دمشی نیز نیازمند گران روی کششی زیاد در سرعت های تغییر شکل کم است. آزمون های مرتبط با جریان کششی، ابزار حساسی برای تعیین شاخه های بلند هستند. ظهور پدیده گران شونده گی کرنشی، در صورت نادیده گرفتن سایر دلایل مانند وجود جزء با وزن مولکولی زیاد یا توزیع وزن مولکولی خیلی پهن، مرتبط با وجود شاخه های بلند است. پدیده گران شونده گی کرنشی بدین معناست که در سرعت کششی ثابت، گران روی کششی از منحنی خطی آغازین گران روی کشسانی بالاتر می رود. آزمون های انجام گرفته روی LDPE، LLDPE و HDPE نشان می دهد، رفتار آن ها در حالت برشی در نواحی زیادی از سرعت برش یکسان است، ولی خواص کششی متفاوت نشان می دهند. LDPE بیشترین گران شونده گی کرنشی در گران روی کششی و بیشترین استحکام مذاب را نشان می دهد، در صورتی که LLDPE کمترین گران شونده گی و استحکام مذاب حتی کمتر از HDPE را نشان می دهد. این مسئله به دلیل اثر بیشتر توزیع وزن مولکولی پهن نسبت به شاخه های کوتاه زنجیر بر گران شونده گی کرنشی و

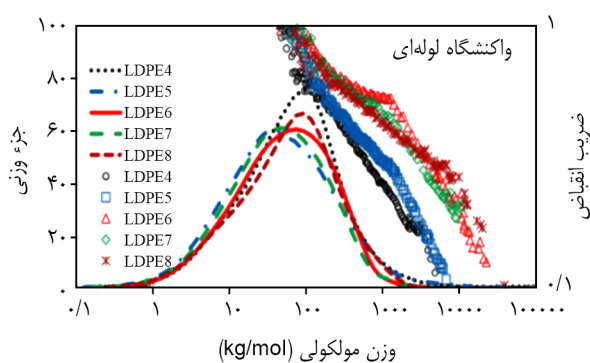
استحکام مذاب است [۱۹،۲۰].

به منظور پیش بینی نظری رفتار رئولوژی مذاب های پلیمرهای خطی و پرشاخه، تابع تنش مولکولی (MSF) غالباً استفاده می شود. از مهم ترین پارامترهای استخراجی از معادله MSF (معادله ۱) می توان به β نسبت وزن مولی پلیمر شاخه دار به وزن مولکولی زنجیر اصلی، f_{max} بیشینه تنش در بخش زنجیر و τ_a زمان آسایش کشش شاخه اشاره کرد. β به توپولوژی مولکولی حساس بوده و معیاری از میزان شاخه ایجاد شده در پلیمر است. به طور کلی، مقدار β برای LDPE با میزان کم شاخه بلند زنجیر (ترکیبی از ساختارهای خطی و شاخه دار) در محدوده ۱/۶ و برای LDPE با ترکیبی از ساختارهای شانه ای و درختی در محدوده ۴/۲ است. پژوهش ها نشان داده است، میزان f_{max} برای واکنشگاه پیوسته CSTR با میزان بیشتر ساختار درختی نسبت به واکنشگاه لوله ای، با افزایش سرعت کشش کاهش می یابد. این در حالی است که f_{max} برای پلی اتیلن سنتز شده در واکنشگاه لوله ای عموماً ثابت است. زمان آسایش شاخه ها با افزایش ساختار درختی افزایش می یابد و برای پلیمر با ساختار شانه ای مقدار ناچیزی است [۲۱].

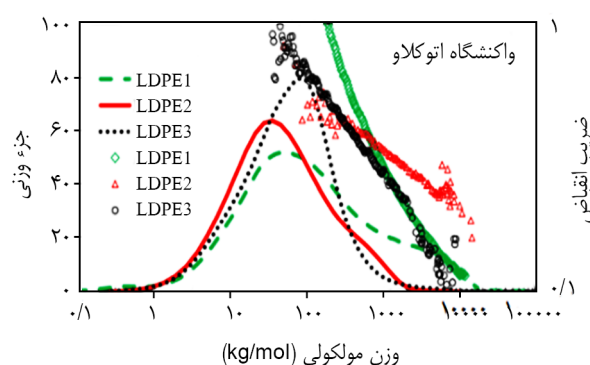
$$\frac{df^2}{dt} = \dot{\epsilon} \frac{\beta f^2}{1 + \frac{\beta-1}{f^4}} \left(S_{11} - S_{33} - \frac{(f^2 - 1)}{(f_{max}^2 - 1)} \sqrt{S_{11} + \frac{1}{2} S_{33}} \right) \quad (1)$$

نتایج بررسی های تجربی و نظری عباسی و همکاران [۲۲] تأیید کرد، LDPE سنتزی در واکنشگاه اتوکلاو توزیع وزن مولکولی پهن تری (شکل ۲الف) نسبت به LDPE سنتزی در واکنشگاه لوله ای (شکل ۲ب) دارد. با وجود این، همان طور که در شکل ۲الف دیده می شود، در واکنشگاه اتوکلاو، منطقه بندی واکنشگاه بر ویژگی های پلیمر اثرگذار است.

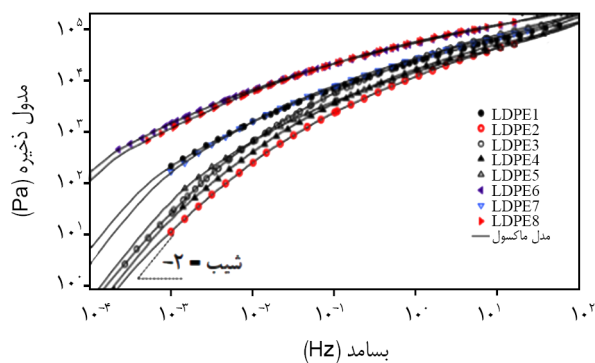
بر اساس شکل ۲، LDPE1 و LDPE2 دارای پیک های ثانویه در وزن های مولکولی بیشتر هستند، در حالی که LDPE3 دارای توزیع وزن مولکولی نرمال و پهن است. این تفاوت را می توان به منطقه بندی واکنشگاه برای سنتز LDPE1 و LDPE2 نسبت به LDPE3 در روش سنتز اتوکلاو نسبت داد. این در حالی است که بر اساس شکل ۲ب، تمام LDPE4-8 دارای توزیع وزن مولکولی نرمال هستند. کاهش ضریب انقباض-شاخه دار شدن، که نسبت مربع شعاع ژیراسیون پلیمر شاخه دار نسبت به خطی است، به کمتر از ۱،



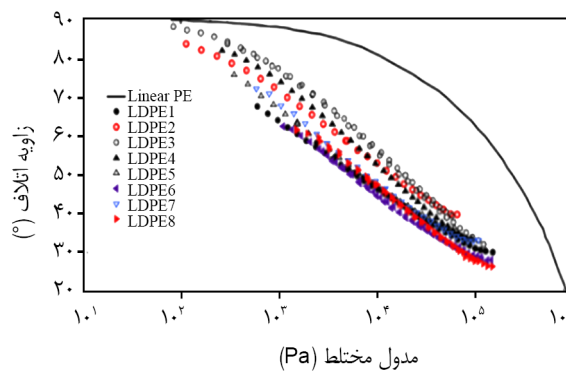
(ب)



(الف)



(ت)



(پ)

شکل ۲- توزیع وزن مولکولی و ضریب انقباض برای LDPE های سنتزی در (الف) واکنشگاه اتوکلاو و (ب) واکنشگاه لوله ای، (پ) منحنی van Gurp-Palmen و (ت) مدول ذخیره بر حسب بسامد برای LDPE های سنتزی در هر دو واکنشگاه [۲۲].

در دو واکنشگاه لوله‌ای و اتوکلاو مقایسه شده است. مقدار β برابر با ۲ در LDPE سنتز شده در واکنشگاه لوله‌ای به خوبی نشان دهنده ساختار شاخه‌دار شانه‌مانند است. در حالی که ساختار درخت‌سان سنتزی در واکنشگاه اتوکلاو با $\beta > 2$ تصدیق می‌شود. زمان آسایش شاخه کمتر از ۰/۰۱ s در تطابق با گزارش‌های پیشین مبنی بر وجود ساختار شانه‌مانند با میزان کم ساختار درخت‌سان است. تفاوت چشمگیر در میزان f_{max} نشانگر وجود شاخه‌های طول‌تر در پلی اتیلن سنتزی در واکنشگاه اتوکلاو است. از نقطه نظر صنعتی، وجود شاخه‌های بلند و توزیع وزن مولکولی نسبتاً پهن به افزایش استحکام مذاب و فرایندپذیری بهتر آن، به‌ویژه در فرایندهای کششی یادشده در بخش مقدمه، منجر می‌شود. یادآور می‌شود، ارائه چنین ساختاری برای تهیه پلی اتیلن‌های شبکه‌ای (XLPEs) در صنایع مختلف، به‌ویژه صنعت کابل اهمیت بسزایی دارد. بنابراین، در کنار پارامترهای معمول در تهیه LDPE مانند شاخص جریان مذاب یا خواص مکانیکی، توجه به نوع فرایند پلیمر شدن آن می‌تواند به بهبود شرایط فرایند و صرفه‌جویی در انرژی کمک شایانی کند [۲۱].

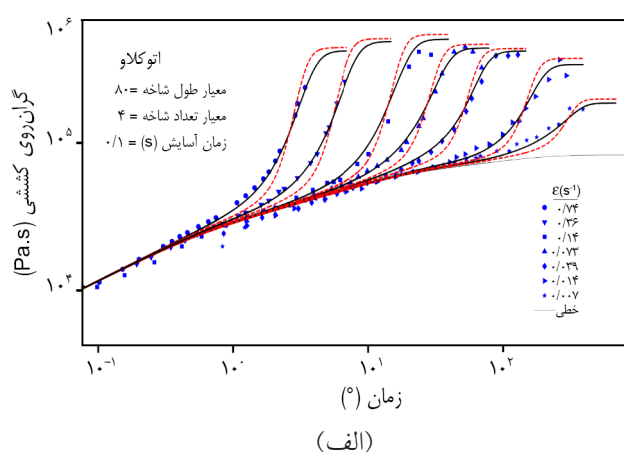
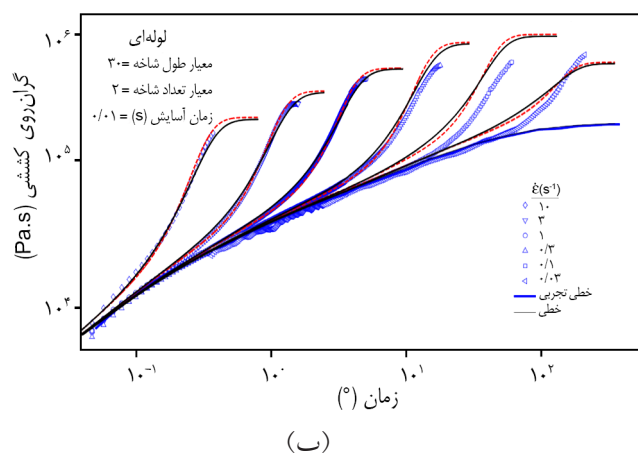
خواص رئولوژیکی پلی اتیلن‌های خطی

HDPE و LLDPE در مقایسه با LDPE ترکیب عالی از خواص ضربه‌پذیری، سفتی، مقاومت به ترک‌خوردگی در اثر تنش و خواص الکتریکی را دارند. این ویژگی‌های بارز سبب شده است تا این پلی اتیلن‌ها در مقیاس بزرگ تجاری در صنعت فیلم و بسته‌بندی جایگزین LDPE شوند. بهبود خواص فیزیکی و نوری آن‌ها سبب شده است، فیلم‌هایی با ضخامت یکسان، اما با استحکام بهتر تولید شوند. اما ضعف‌هایی در فرایندپذیری دارند که باعث می‌شود تا نتوان این پلی اتیلن‌ها را به‌طور موفقیت‌آمیز با همان تجهیزات

بیانگر وجود شاخه‌های بلند زنجیر در این پلی اتیلن‌ها با شعاع ژیراسیون کمتر نسبت به پلی اتیلن خطی در وزن مولکولی یکسان است. با وجود این، شعاع ژیراسیون زیاد LDPE1 ممکن است به دلیل وزن مولکولی زیاد آن باشد که دیرتر از ستون سوانگاری ژل‌تراوایی (GPC) خارج شده است (شبیه به مولکول‌های کوچک‌تر). شکل ۲، منحنی van Gurp-Palmen را برای LDPE سنتز شده در دو واکنشگاه اتوکلاو و لوله‌ای نشان می‌دهد. این منحنی که زاویه فازی را نسبت به مدول پیچیده نشان می‌دهد، روشی برای مطالعه ساختار پلیمرهاست.

مطالعات نشان می‌دهد، LDPE با ساختار شاخه‌دار درخت‌سان رفتار ساده ترمورئولوژیکی را نشان می‌دهد. در نتیجه منحنی آن در نمودار van Gurp-Palmen در دماهای مختلف هم‌پوشانی دارد که تأییدی بر وجود شاخه‌های بلند در ساختار این پلیمر است. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، LDPE1 بیشترین انحراف از LDPE شاهد را دارد. برای این نمونه‌ها، انحراف بیانگر تفاوت در شاخص توزیع وزن مولکولی و میزان ساختار پرشاخه درخت‌سان است. LDPE1 و LDPE2 هر دو دارای پیک‌های ثانویه در وزن‌های مولکولی بیشتر هستند که نشانگر میزان بیشتر ساختار درخت‌سان نسبت به بخش‌های با وزن مولکولی کمتر با ساختار شاخه‌مانند یا خطی است. به‌طور کلی شکل ۲ نشان می‌دهد، افزایش توزیع وزن مولکولی در پلی اتیلن‌های سنتزی در واکنشگاه لوله‌ای، انحراف از پلی اتیلن شاهد را کاهش می‌دهد. با وجود این، اثر شاخه‌های بلند زنجیر بر رفتار رئولوژی خطی کاملاً قابل تشخیص نیست که تأییدی بر نداشتن قابلیت رئولوژی ناحیه خطی برای تحلیل این بخش از ریزساختار پلیمر است.

در شکل ۳ الف و ب، اطلاعات گرانروی کششی LDPE سنتزی



شکل ۳- داده‌های تجربی و نظری گرانروی کششی LDPE سنتزی در واکنشگاه: (الف) اتوکلاو و (ب) لوله‌ای [۲۱].

فراوری LDPE، فراوری و از آن فیلم تهیه کرد. این مسئله از ساختار مولکولی آن ناشی می‌شود. درواقع، ساختار خطی و توزیع وزن مولکولی باریک این پلیمرها باعث شده است، فرایندپذیری آن‌ها دشوارتر از LDPE باشد. مقادیر بسیار کم شاخه‌های بلند بر فرایندپذیری، استحکام مذاب و تشکیل حباب (در فرایند دمش فیلم) بسیار اثرگذار است. همین موضوع، دلیل اختلاف رفتار رئولوژیکی پلیمرهای خطی با شاخه منظم و کوتاه با LDPE دارای ساختار شاخه‌دار تصادفی است.

به‌طور کلی، استحکام مذاب پلیمرهای خطی به‌سرعت پس از دمای ذوب کاهش می‌یابد. این در حالی است که استفاده از پلیمرها در کاربردهایی مانند گرمایش‌دهی و قالب‌گیری دمشی نیازمند استحکام مذاب زیاد است. این مسئله با ایجاد شاخه‌های جانبی در پلیمر خطی قابل‌رفع است [۲۳]. انبساط‌پذیری مذاب پلیمری، به‌ویژه در فرایندهایی مانند دمش فیلم و اسفنج‌سازی بسیار مهم بوده که جریان‌های کششی در آن‌ها غالب است. این عامل که در فرایند ریسندگی به‌صورت جریان کششی تک‌جهتی و در دمش فیلم و قالب‌گیری دمشی به‌صورت تغییرشکل مساوی در دو جهت است، با منحنی انبساط ارزیابی می‌شود. این منحنی نیروی لازم برای کشیده‌شدن یک رشته اکستروژده را برحسب افزایش سرعت اعمال نیرو نشان می‌دهد. بیشترین نیرو در نقطه شکست رشته مذاب، استحکام مذاب و بیشترین تغییر طول تا شکست، قابلیت کشیدگی را نشان می‌دهد. این پارامترها با آزمون Reutenase اندازه‌گیری می‌شوند. با افزایش میزان شاخه‌های بلندزنجیر، به‌دلیل افزایش میزان گره‌خوردگی‌ها، استحکام مذاب افزایش و قابلیت کشیدگی کاهش می‌یابد [۲۴، ۲۵].

کنترل خواص رئولوژیکی پلی‌اتیلن با ایجاد تغییر در ریز ساختار

همان‌طور که اشاره شد، HDPE و LLDPE برای کاربردهای نیازمند سختی و استحکام کششی زیاد، مناسب نیستند. در سال‌های اخیر، روش‌های مختلفی برای ایجاد شاخه بلند در پلیمر خطی، به‌منظور حفظ خواص مکانیکی و بهبود فرایندپذیری آن، ارائه شده است. بهبود استحکام مذاب و گرانروی ذاتی با روش‌های مختلف مانند افزایش وزن مولکولی متوسط، پهن‌شدن توزیع وزن مولکولی و ایجاد شاخه‌های بلند در زنجیر اصلی انجام می‌گیرد. از روش ایجاد شاخه، برای رفع کاهش گرانروی ذاتی در HDPE و LLDPE استفاده شده است (جدول ۱). خواص پلیمرهای شاخه‌دار اغلب تحت تأثیر زنجیر اصلی پلیمر، گروه‌های انتهایی زنجیر، درجه شاخه‌دارشدن، طول زنجیر بین نقاط شاخه‌دار و توزیع وزن مولکولی

است. شاخه در ساختارهای مولکولی، رفتار غیرمعمول در بلورش، خواص رئولوژیکی و فراوری پلیمر را نشان می‌دهد. همان‌طور که اشاره شد، شاخه‌های بلند در زنجیر پلیمر برخلاف شاخه‌های کوتاه، به‌دلیل درگیری با سایر شاخه‌های مذاب یا محلول و ایجاد گره‌خوردگی به‌شدت خواص جریان را تحت تأثیر قرار می‌دهند.

به‌طور کلی از سه روش به‌منظور ایجاد شاخه در زنجیرهای پلی‌اتیلن خطی استفاده می‌شود. اگرچه استفاده از کاتالیزگر فضائیزه مناسب برای سنتز پلیمر با شاخه‌های بلند، روش بسیار مؤثری بوده، اما این روش اغلب در مقیاس‌های آزمایشگاهی انجام‌پذیر است. چراکه در مقیاس صنعتی، برای دستیابی به هر میزان شاخه جانبی متناسب با کاربردهای مختلف نیاز به ایجاد واحدهای جداگانه و پرهزینه پتروشیمیایی است. از سوی دیگر، ایجاد شاخه جانبی با استفاده از تابش پرتوهای پرانرژی مانند پرتوهای الکترونی یا پرتو گاما به پلیمر در حالت جامد، فن مؤثری برای اصلاح معماری مولکولی و در نتیجه فرایندپذیری و خواص ترمومکانیکی پلی‌اتیلن‌هاست. دُز و جو تابش، عملیات گرمایی ماده اولیه پیش از تابش و نوع پلیمر از مهم‌ترین پارامترهای اثرگذار بر عملکرد پرتوهای پرانرژی است. در کنار سهولت انجام کار، باید به عدم فراگیری این روش به‌دلیل نیاز به تجهیزات پیشرفته و گران‌قیمت اشاره کرد.

یکی از کاربردی‌ترین روش‌های اصلاح پلیمر، ایجاد شاخه جانبی در حالت مذاب با استفاده از عوامل ایجادکننده رادیکال آزاد در بود یا نبود کومونومر است. روش ایجاد شاخه جانبی در حالت مذاب، شامل استفاده از روش اختلاط مذاب (مانند اختلاط در مخلوط‌کن داخلی یا اکسترودر) به همراه عامل ایجادکننده رادیکال مانند ترکیبات پراکسید یا آزو در بود یا نبود مونومر چندعاملی است. این روش، در مقایسه با استفاده از پرتوهای پرانرژی راحت‌تر، مقرون به‌صرفه‌تر بوده و از بازده بیشتری برخوردار است.

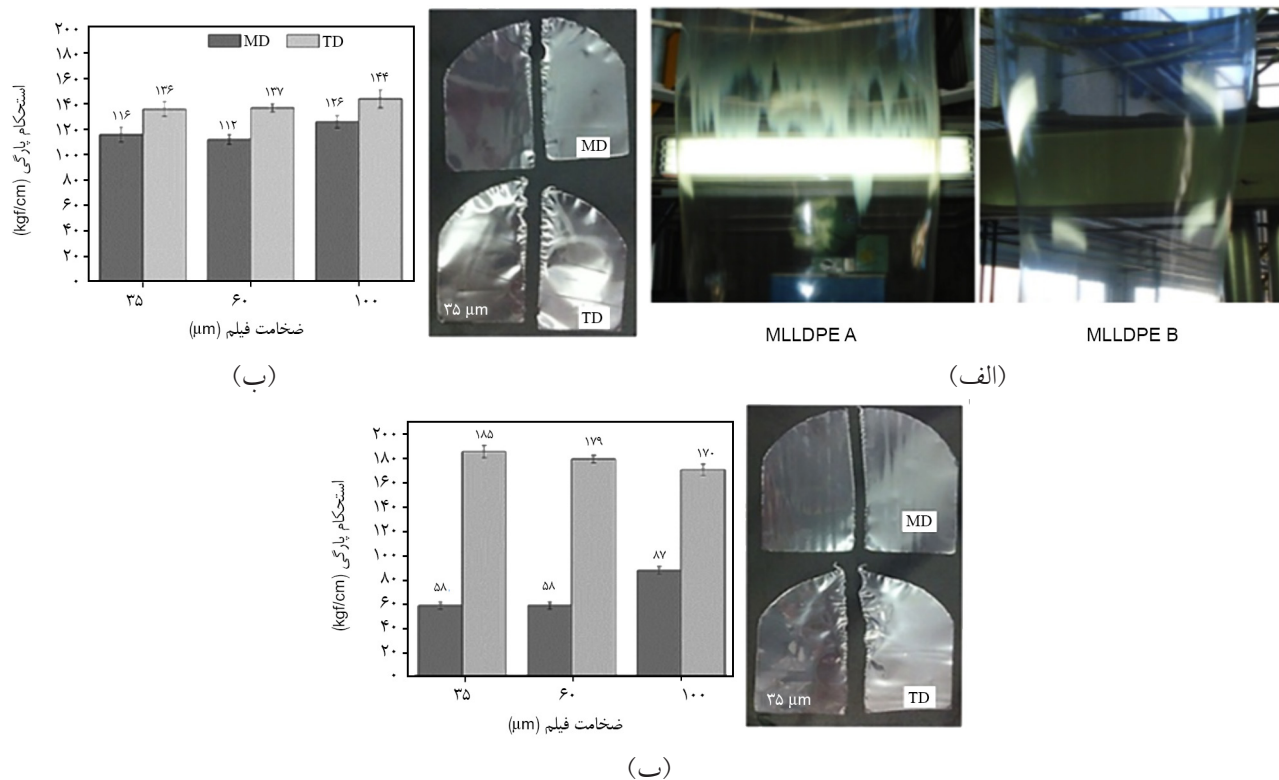
پژوهشگران عوامل گوناگونی را برای افزایش بازدهی پیوندزنی و ایجاد شاخه یا کاهش واکنش‌های ناخواسته (تخریب زنجیر، هوموپلیمرشدن) در حین فرایند اختلاط مذاب بررسی کرده‌اند. دمای فرایند اختلاط مذاب، نوع و غلظت پراکسید، مدت زمان واکنش، وجود کومونومر و نوع و غلظت آن، حلال‌ها، عوامل انتقال و تأخیردهنده‌ها از عوامل مؤثر هستند.

مطالعات انجام‌شده نشان می‌دهد، میزان کم شاخه‌های بلند، اثر چشمگیری بر استحکام مذاب و استحکام مکانیکی لازم برای فرایندهای دمشی LLDPE دارد. Dartora و همکاران [۲۴] نشان دادند، وجود شاخه‌های بلند در ساختار LLDPE موجب افزایش گرانروی مختلط و نیز بهبود رفتار روان‌شوندگی برشی برحسب

جدول ۱- بررسی مطالعات انجام شده درباره ایجاد شاخه‌های بلند در HDPE و LLDPE.

روش	نوع پلی اتیلن	نوع کاتالیزگر	نوع تابش	توضیحات	مرجع
پایم شدن	HDPE	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MMAO}$	-	افزایش شاخه‌های بلند در زنجیر موجب افزایش مقادیر مدول اتلاف و ذخیره در سرعت‌های برش کم شد.	۹
	HDPE	$\text{CGCTi}/\text{TPFPB}/\text{MMAO}$	-	پلی اتیلن‌های شاخه‌دار بلند سنتز شده با این کاتالیزگر ترکیبی، در مقایسه با پلی اتیلن‌های خطی، گران‌روی بیشتر در سرعت‌های برش کم و گران‌روی کمتر در سرعت‌های برش زیاد نشان دادند.	۱۰
	LLDPE	متالوسن تک موضعی	-	وجود شاخه‌های بلند به کاهش سینتیک بلور و کدیری، افزایش براقیت و بهبود فرایند پذیری دمشی شد.	۲۴
	HDPE	کروم اکسید فیلپس	-	پایم شدن با وجود کاتالیزگر کروم اکسید می‌تواند میزان درخور توجهی شاخه بلند در پلی اتیلن تولیدی با فرایند دوغابی ایجاد کند. شاخه‌های بلند اثر بسیاری بر فرایند قالب‌گیری تجاری انواع مختلف HDPE دارد.	۲۵
	LLDPE	$(\eta^5\text{-C}_3\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{TiCl}_3/\text{MMAO}$ $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\text{BuN})]\text{TiCl}_2/\text{MMAO}$	-	با تغییر نسبت غلظت کاتالیزگرهای استفاده شده میزان شاخه بلند تغییر کرد.	۲۶
تابش	HDPE	-	پرتو الکترونی با دُز ۱۲ و ۲۴ kGy	HDPE نوع زیگلر-ناتان نسبت به انواع فیلپس، بیشتر تحت تأثیر پرتو دهی قرار می‌گیرد.	۱
	LLDPE	-	پرتو الکترونی	پرتو دهی در دُز کنترل شده، موجب تغییر ساختار شاخه‌ها و ایجاد شاخه بلند می‌شود که می‌تواند به فرایندهای مختلف پلاستیک مانند اکستروژن کردن، تابش در دُزهای نسبتاً کم می‌تواند فرایند پذیری LLDPE ها را به عنوان مواد اولیه بهبود بخشد. در حالی که فاز بلوری و خواص مربوط را تقریباً بدون تغییر نگه می‌دارد.	۱۸
	LLDPE	-	پرتو الکترونی	مقدار کم شاخه‌های بلند ایجاد شده با تابش به تغییر رفتار گران‌روی کشسانی LLDPE منجر شد.	۲۷
	HDPE	-	پرتو الکترونی و تابش گاما	تابش در دُز کم و شرایط محیطی موجب واکنش‌های مختلف در زنجیرهای پلیمر از جمله شاخه‌های بلند زنجیر شد.	۲۸
	HDPE	-	نور اکسایشی	تغییرات ساختاری ناشی از تخریب نور اکسایشی باعث ایجاد رقابت بین واکنش شبکه‌ای شدن و شاخه‌دار شدن می‌شود.	۱۳
	LLDPE	-	پرتو الکترونی	سرعت ماردون اثر کمی بر میزان شاخه‌های بلند و رفتار رئولوژیکی پلی اتیلن دارد.	۲۳
	HDPE	-	پرتو الکترونی	افزایش دمای اکستروژن کردن، برش و میزان گروه‌های وینیل انتهایی موجب افزایش سازوکار تخریب گرمایی پلی اتیلن و در نتیجه افزایش شاخه‌های بلند در زنجیر می‌شود. HDPE فیلپس نسبت به زیگلر-ناتا، به دلیل تفاوت در میزان گروه وینیل انتهایی زنجیر، شاخه‌های بلند بیشتری ایجاد می‌کند.	۱۹
اختلاف مذاب	LLDPE	-	-	هرچه تعداد چرخه اکستروژن بیشتر باشد، میزان تخریب و در نهایت شاخه‌های بلند بیشتر می‌شود. هر چه مقدار ضد اکسنده در LLDPE کمتر باشد، دچار تخریب بیشتری شده و در نتیجه میزان شاخه‌های بلند در زنجیر، بیشتر می‌شود.	۱۲
	HDPE	-	-	افزودن نانوذرات تا پیش از تشکیل خوشه باعث افزایش شاخه‌های بلند شد.	۳۰
	LLDPE	-	-	هرچه غلظت پراکسید بیشتر باشد، میزان شاخه‌های بلند در زنجیر بیشتر می‌شود. رقیق کردن پراکسید با پودر PP اثر بخشی آن را افزایش می‌دهد.	۱۴
	HDPE	-	-	امکان تشکیل شاخه‌های بلند بیشتر در جو هوانسب به جو نیتروژن مشاهده شد.	۱۷
	HDPE	-	-	پایم شدن با وجود کاتالیزگر کروم اکسید می‌تواند میزان درخور توجهی شاخه بلند در پلی اتیلن تولیدی با فرایند دوغابی ایجاد کند. شاخه‌های بلند اثر بسیاری بر فرایند قالب‌گیری تجاری انواع مختلف HDPE دارد.	۲۵

۱) بیس (سیکلوپنتادیانیل) زیرکونیم، ۲) متیل آلومینوکسان اصلاح شده، ۳) تری (پنتافلوئورو فنیل) بور، ۴) سامانه کاتالیزگر مقید تیتانیوم شرکت Dow Chemicals

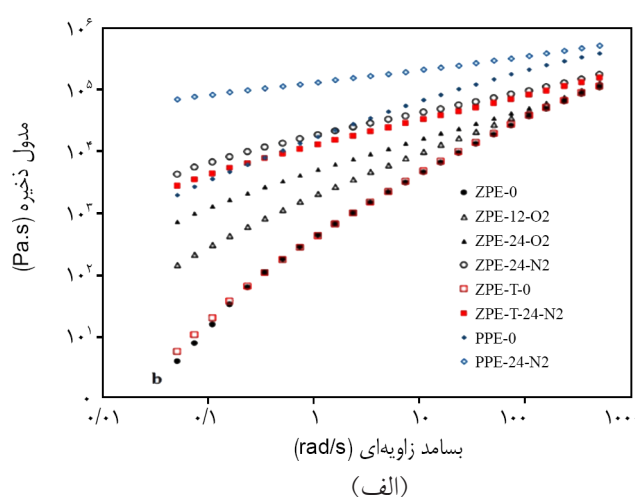
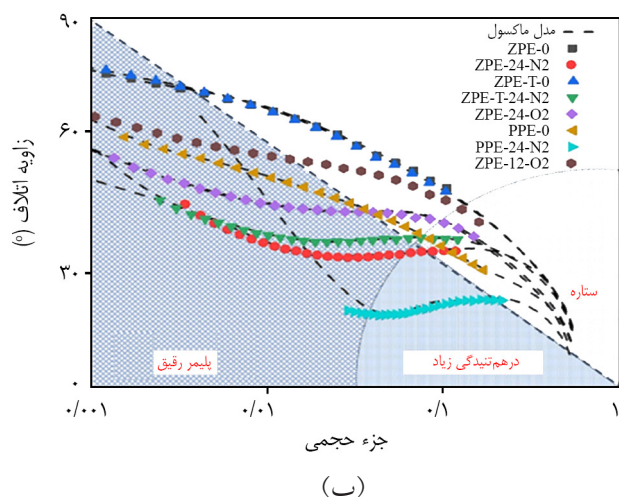


شکل ۴- (الف) تصویر تشکیل حباب LLDPE های سنتزی با کاتالیزگر متالوسن با ساختار شاخه دار متفاوت و استحکام پارگی Elmendorf همراه با تصویر نحوه پارگی، (ب) فیلم LLDPE A و (پ) فیلم های برپایه mLLDPE B [۲۴].

باعث ایجاد جهت گیری بیشتر در فیلم دمشی و در نتیجه عدم تعادل در مقاومت پارگی می شود (شکل ۴ ب و پ).

تغییرات خواص رئولوژیکی پلیمرها تحت تابش، به شرایط تابش مانند دُز و جو تابش و نیز نوع پلیمر وابسته است. پژوهشگران بر این باورند، وجود گروه های وینیل انتهای غیراشباع در ساختار پلی اتیلن اثر شگرفی بر ایجاد شاخه های بلند با تابش دهی می گذارد. براساس پژوهش Cheng و همکاران [۲۸]، تابش دهی با پرتوهای گاما و الکترونی در دُزهای کمتر از ۲۵ kGy در دمای محیط و جو هوا می تواند باعث بهبود فرایندپذیری و کارایی پلیمر اصلاح شده به دلیل وجود شاخه های بلند شود. با وجود این، سایر پژوهش ها به لزوم انجام فرایند در جو خنثی اشاره دارد. مرادخانی و همکاران [۱] نشان دادند، میزان بیشتر شاخه های جانبی بلند در دُز تابش بیشتر با تغییر جو از اکسیژن به نیتروژن رخ می دهد. چرا که افزایش دُز تابش باعث ایجاد تعداد بیشتری از مراکز فعال در زنجیرهای پلی اتیلن می شود و جو نیتروژن از نافع سازی ماکرورادیکال ها به وسیله اکسیژن جلوگیری می کند. همچنین پلی اتیلن با وزن مولکولی کمتر، به سبب امکان نفوذ بیشتر پرتو تابیده در آن تحت تأثیر بیشتری قرار می گیرد (شکل ۵ الف). همان گونه که از منحنی van Gurp-Palmen برای HDPE اصلاح شده با فرایند تابش دهی

بسامد می شود. همچنین، آن ها فرایندپذیری بهتر LLDPE سنتزی با شاخه های بلند را مشاهده کردند. آن ها گزارش کردند، در تهیه فیلم، پایداری حباب، سرعت تولید و ذخیره انرژی بیشتر با افزودن مقدار شاخه های بلند در ساختار پلی اتیلن خطی حاصل می شود. وجود شاخه های بلند در پلی اتیلن سبک خطی بر خواص نوری فیلم های تولیدی از آن اثرگذار است. ذکر این نکته ضروری است که به دلیل سینتیک بلورینگی سریع LLDPE، نوارهایی روی فیلم های تولیدی از آن ایجاد می شود. درواقع، سرمایش فیلم با دمش هوای سرد به درون و بیرون حباب ایجاد می شود. هوای بیرون حباب از روزنه ها دمیده می شود و گاهی دما به طور کامل یکنواخت نمی شود. وجود شاخه های بلند به کاهش سینتیک بلورینگی و آشفته گی دمایی منجر می شود. بنابراین به دلیل نبود نوارها، میزان کدری کمتری برای این نوع پلی اتیلن ها مشاهده می شود. افزون بر این، وجود شاخه های بلند و در نتیجه افزایش زمان آسایش زنجیرهای پلیمری موجب ایجاد بلورینگی در اثر کرنش و کشش و تشکیل ساختار بلوری جهت یافته، نازک و کوچک می شود. بنابراین، فیلم کدری کمتر و براقیت بیشتری را نشان می دهد (شکل ۵ الف). این نکته حائز اهمیت است که برای حصول خواص بهینه فرایندی، نوری و مکانیکی، میزان بهینه ای از شاخه های بلند لازم است. نتایج نشان داد، وجود شاخه های بلند



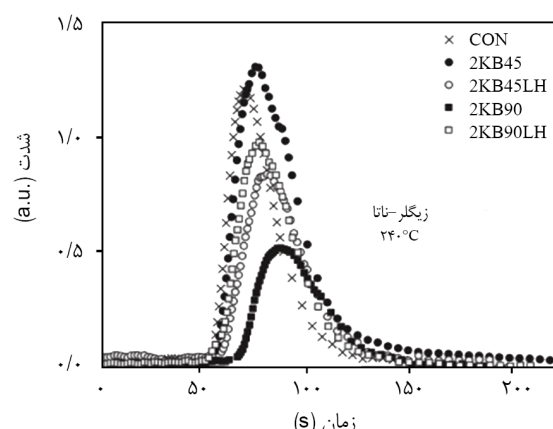
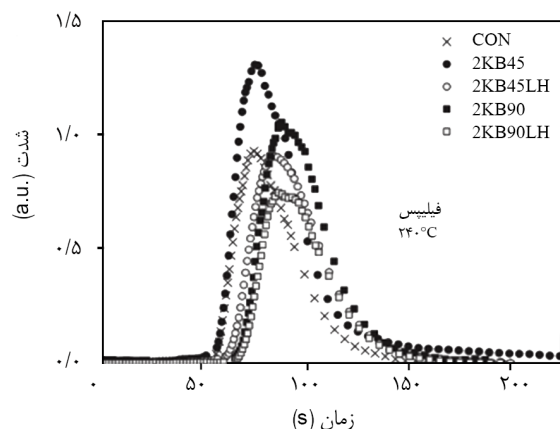
شکل ۵- (الف) مدول ذخیره بر حسب بسامد و (ب) نمودار van Gorp-Palmen برای HDPE های شاهد و اصلاح شده با فرایند تابش دهی [۱].

است. از آغازگرهای مختلف می توان در اصلاح واکنش مذاب بهره جست. یکی از مرسوم ترین آغازگرهای گرمایی در صنعت، آغازگرهای پراکسیدی هستند. در اصلاح پراکسیدی پلی اتیلن برای دستیابی به میزان دلخواه شاخه دار شدن یا شبکه ای شدن و تغییر رفتار رئولوژیکی، باید به توزیع یکنواخت آغازگر در ماتریس پلیمری و درصد بهینه آن توجه کرد. واکنش پیوندزنی در زیر نقطه ژل شدن، باعث تولید پلی اتیلن اصلاح شده شاخه دار بلند زنجیر می شود که افزایش مدول مختلط با پیشرفت واکنش را به همراه دارد.

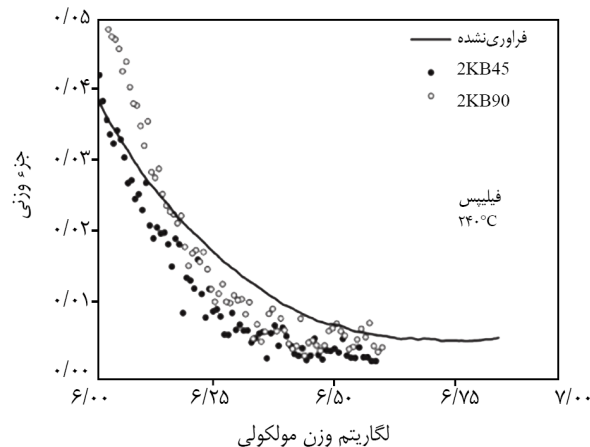
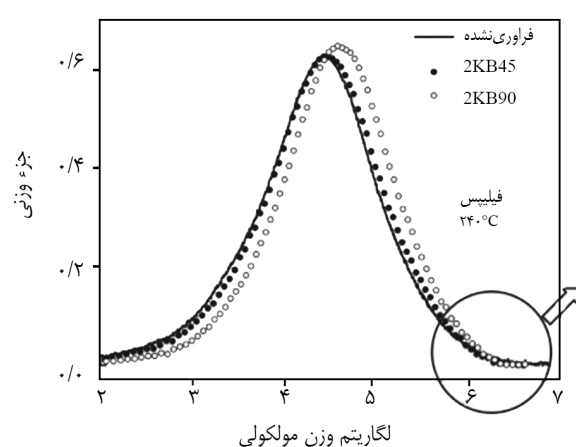
آغازگرهای پراکسیدی در ایجاد شاخه بلند زنجیر در پلی اتیلن ها بسیار اثر گذارند و در غلظت های کم به مقدار درخور ملاحظه ای توزیع وزن مولکولی را تغییر می دهند. با افزایش میزان شاخه ها و تشکیل پلیمرهای ستاره ای، گرانروی مذاب از پلیمر خطی با وزن مولکولی یکسان کمتر می شود. همچنین در پلیمرهای ستاره ای، ناحیه انتقال از نیوتنی به قانون توانی با افزایش وزن مولکولی پهن تر می شود. افزایش گرانروی در برش صفر با وزن مولکولی ناشی از آن است که نقاط ایجاد شاخه از حرکت مارگونه جلوگیری می کنند. همچنین، سازوکار آسودگی عمدتاً از طریق افتخیز مسیر اولیه انجام می شود و این آسودگی با افزایش طول شاخه به طور نمایی کاهش می یابد. استفاده از مونومرهای چند عاملی در فرایند اختلاط واکنشی مذاب یکی از سازوکارهای مهم برای بهبود بازدهی واکنش پیوندزنی است. این مونومرها می توانند به صورت تک عاملی (تی اوره، مشتقات مونوآکریلات و کربوکسیلیک اسیدهای غیر اشباع)، دو عاملی (دی آکریلات ها، مشتقات دی متا کریلات ها)، سه عاملی (تری متیلول پروپان

مشخص است، منحنی های HDPE اصلاح نشده که با کدهای ZPE-0، ZPE-T0 و PPE-0 نام گذاری شده اند، از مقدار مدول زیاد به سمت پایین حرکت می کنند. با وجود این، منحنی های نمونه های اصلاح شده دارای انحنا ی ظاهری هستند که بر آسایش به مراتب بیشتر در اثر ساختار پیچیده تر دلالت دارد. این مسئله خود دلیلی بر وجود شاخه های بلند زنجیر در نمونه های اصلاح شده است. این انحنا با میزان دُز تابش و تغییر جو به نیتروژن رابطه مستقیم دارد (شکل ۵ ب).

در سال های اخیر، تمایل به استفاده از واکنش های رادیکالی برای اصلاح پس پلیمر شدن پلی اتیلن ها افزایش یافته است. فرایند اختلاط واکنش مذاب دارای مزایایی از جمله سهولت، هزینه کم و کنترل عالی فرایند است که در آن واکنش های شیمیایی پیچیده ای در خلال فرایند از قبیل شبکه ای شدن، شاخه دار شدن و تخریب زنجیر پلیمر رخ می دهد. این مسئله از نقطه نظر صنعتی به دلایل گوناگون از جمله ایجاد استحکام مذاب برای رفتار فراوری تا دستیابی به کشسانی لاستیک مانند برای بهبود نرم شوندگی مورد توجه قرار گرفته است. فرایند اصلاح مذاب می تواند در مخلوط کن های مکانیکی و اکسترودرها بدون حلال انجام شود. با وجود این، برای دستیابی به مقادیر کم گرانروی لازم برای اصلاح شیمیایی یکنواخت از دمای زیاد (بسیار بیش از دمای ذوب پلی اتیلن) و یک آغازگر تولید کننده رادیکال آزاد برای فعال سازی واکنش پیوندزنی بهره گرفته می شود. با توجه به دمای زیاد فرایند و وجود رادیکال های آزاد بسیار فعال، زنجیر پلی اتیلن می تواند دچار واکنش های جانبی اثر گذاری بر متوسط وزن مولکولی شود و ساختار متفاوتی را رقم بزند. بنابراین، افزون بر کنترل عامل دار سازی، کنترل معماری نهایی نیز حائز اهمیت



(الف)



(ب)

شکل ۶- نمودارهای توزیع وزن مولکولی HDPE: (الف) سنتزی با کاتالیزگرهای فیلیپس و زیگلر-ناتا در دمای 240°C در برابر زمان اقامت (RTD) و (ب) پیش و پس از فرایند اکستروود کردن همراه با بزرگ‌نمایی بخش انتهایی منحنی GPC [۲۹].

کاهش توزیع وزن مولکولی می‌شود. به عبارتی، در مقادیر زیاد وزن مولکولی، منحنی‌های توزیع وزن مولکولی نمونه‌های اکستروود شده طی چند مرحله، نسبت به نمونه‌های شاهد، باریک‌تر هستند [۲۹].

نتیجه‌گیری

در سال‌های اخیر با گسترش تقاضای استفاده از پلیمرها، تمرکز بر بهبود خواص پلیمرهای مرسوم و جایگزینی آن‌ها با پلیمرهای گران‌قیمت افزایش یافته است. سهم بزرگی از مطالعات به مهندسی ریزساختار مولکولی برای بهبود خواص رئولوژیکی و فرایندپذیری پلیمرهای متداول اختصاص یافته است. تاکنون پژوهش‌های گسترده‌ای برای کنترل ریزساختار پلی‌اتیلن‌ها به‌عنوان یکی از پرمصرف‌ترین پلاستیک‌های رایج انجام گرفته است که از کنترل

تری متاکریلات، پنتا‌تری‌ترول تری‌آکریلات) یا چهارعاملی (پنتا‌تری‌ترول تترامتاکریلات، تترامتیلول متان تترآکریلات) باشند. افزون بر عوامل یادشده، روش‌های مختلف پلیمرشدن پلی‌اتیلن‌ها، می‌تواند بر بازدهی پیوندزنی آن در حالت مذاب اثرگذار باشد. روش‌های پلیمرشدن مختلف، باعث ایجاد نوع و غلظت متفاوت گروه‌های غیراشباع وینیل، ترانس-وینیل و وینیلیدن می‌شود. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، HDPE سنتز شده با کاتالیزگر فیلیپس، به دلیل غلظت بیشتر گروه‌های وینیل انتهایی نسبت به نوع سنتزی با کاتالیزگر زیگلر-ناتا، پس از فرایند اکستروود کردن دچار کاهش میزان گروه وینیل بیشتر و در نتیجه افزایش بیشتر شاخه‌های بلند می‌شود. از سویی، سازوکار تخریب ترمومکانیکی با شکستن زنجیرهای بلند و ایجاد ماکرورادیکال با شکستن پیوندهای غیراشباع وینیل در زنجیرهای کوچک، باعث ایجاد شاخه و افزایش وزن مولکولی آن‌ها می‌شود. کاهش مقدار هر دو زنجیر بلند و کوتاه موجب

ریزساختار بر بهبود خواص رئولوژیکی و فرایندی پلی اتیلن های شاخه دار و خطی را نشان می دهد. گرچه همچنان پژوهش در این زمینه ادامه دارد، ولی به عنوان نتیجه گیری کلی می توان بیان کرد که انتخاب نوع پلیمر با توجه به روش سنتز و ریزساختار آن، می تواند برای جلوگیری از مشکلات و هزینه های فرایندی به مهندسان صنعتی کمک شایانی کند.

مراجع

- Moradkhani E., Entezam M., Ahmadi M., Khonakdar H.A., Ruckdäschel H., and Altstaedt V., Irradiation Processing to Modify HDPE Molecular Architecture: Correlation with Irradiation Conditions and Polymer Grade, *Mater. Today Commun.*, **31**, 2021, 2022.
- Jozaghkar M.R., Jahani Y., Arabi H., and Ziaee F., Preparation and Assessment of Phase Morphology, Rheological Properties, and Thermal Behavior of Low-Density Polyethylene/Polyhexene-1 Blends, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **57**, 757–765, 2018.
- Mortazavi S., Ghasemi I., and Oromiehie A., Morphological and Rheological Properties of Low-Density Polyethylene/Thermoplastic Starch Blend: Investigation of the Role of High Elastic Network, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **20**, 250–259, 2014.
- Afzali M., Morshedien J., Moballegh L., and Ahmadi S., Comparing Effects of Two Tri-Block Copolymers on Morphology, Thermal, Mechanical and Rheological Properties of Polystyrene/Low Density Polyethylene Blends, *Mater. Res. Express*, **5**, 085305, 2018.
- Jozaghkar M.R., Jahani Y., Arabi H., and Ziaee F., Effect of Polyethylene Molecular Architecture on the Dynamic Viscoelastic Behavior of Polyethylene/Polyhexene-1 Blends and Its Correlation with Morphology, *Polym. Technol. Mater.*, **58**, 560–572, 2019.
- Jozaghkar M.R., Jalilian S.M., and Ziaee F., Synthesis and Assessment of the Effect of Monomer Feed Ratio and Lewis Acids on Copolymerization of Butyl Methacrylate/1-Octene, *Polyolefin J.*, **9**, 85–91, 2022.
- Zarand S.M.G., Shahsavari S., and Jozaghkar M.R., A Kinetic Monte Carlo Simulation of Individual Site Type of Ethylene and α -Olefins Polymerization, *J. Korean Chem. Soc.*, **62**, 191–202, 2018.
- Entezam M., Abbasi M., and Ahmadi 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.
- Kolodka E., Wang W.J., Zhu S., and Hamielec A., Rheological and Thermomechanical Properties of Long-Chain-Branched Polyethylene Prepared by Slurry Polymerization with Metallocene Catalysts, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 307–316, 2004.
- Yan D., Wang W., and Zhu S., Effect of Long Chain Branching on Rheological Properties of Metallocene Polyethylene, *Polymer*, **40**, 1737–1744, 1999.
- Lamawar K. and Maazouz A., Rheology and Processing of Polymers, *Polymers (Basel)*, **14**, 1–7, 2022.
- Dordinejad A.K., Sharif F., Ebrahimi M., and Rashedi R., Rheological and Thermorheological Assessment of Polyethylene in Multiple Extrusion Process, *Thermochim. Acta*, **668**, 19–27, 2018.
- Wagner M.H., Zheng W., Wang P., Talamante S.R., and Narimissa E., Shear and Elongational Rheology of Photo-oxidative Degraded HDPE and LLDPE, *AIP Conf. Proc.*, 1843, 2017.
- Kim Y.C. and Yang K.S., Effect of Peroxide Modification on Melt Fracture of Linear Low Density Polyethylene During Extrusion, *Polym. J.*, **31**, 579–584, 1999.
- Ronca S., Polyethylene, In Brydson's Plastics Materials, Gilbert M., 8th ed., Butterworth-Heinemann, USA, 247–278, 2017.
- Stadler F.J., Kaschta J., Münstedt H., and Becker F., Influence of Molar Mass Distribution and Long-Chain Branching on Strain Hardening of Low Density Polyethylene, **48**, 479–490, 2009.
- Cuadri A.A. and Martín-Alfonso J.E., The Effect of Thermal and Thermo-oxidative Degradation Conditions on Rheological, Chemical and Thermal Properties of HDPE, *Polym. Degrad. Stab.*, **141**, 11–18, 2017.
- Cheng S., Phillips E., and Parks L., Improving Processability of Polyethylenes by Radiation-Induced Long Chain Branching, *Radiat. Phys. Chem.*, **78**, 563–566, 2009.
- Kuhn R. and Krömer H., Structures and Properties of Different Low Density Polyethylenes, *Colloid Polym. Sci.*, **260**, 1083–

- 1092, 1982.
20. Dietrich M.L., Sarmoria C., Brandolin A., and Asteasuain M., Modeling Low-Density Polyethylene (LDPE) Production in Tubular Reactors: Connecting Polymerization Conditions with Polymer Microstructure and Rheological Behavior, *Macromol. React. Eng.*, **16**, 1–63, 2022.
 21. Abbasi M., Golshan Ebrahimi N., and Wilhelm M., Investigation of the Rheological Behavior of Industrial Tubular and Autoclave LDPEs under SAOS, LAOS, Transient Shear, and Elongational Flows Compared with Predictions from the MSF Theory, *J. Rheol.*, **57**, 1693–1714, 2013.
 22. Abbasi M., Golshan Ebrahimi N., Nadali M., and Esfahani M.K., Elongational Viscosity of LDPE with Various Structures: Employing A New Evolution Equation in MSF Theory, *Rheol. Acta*, **51**, 163–177, 2012.
 23. Sardashti P., Tzoganakis C., Polak M.A., and Penlidis A., Radiation Induced Long Chain Branching in High-Density Polyethylene through a Reactive Extrusion Process, *Macromol. React. Eng.*, **8**, 100–111, 2014.
 24. Dartora P.C., Santana R.M.C., and Moreira A.C.F., The Influence of Long Chain Branches of LLDPE on Processability and Physical Properties, *Polimeros*, **25**, 531–539, 2015.
 25. McDaniel M.P., Rohlfing D.C., and Benham E.A., Long Chain Branching in Polyethylene from the Phillips Chromium Catalyst, *Polym. React. Eng.*, **11**, 101–132, 2003.
 26. Ye Z., Alobaidi F., Zhu S., and Subramanian R., Long-Chain Branching and Rheological Properties of Ethylene-1-Hexene Copolymers Synthesized from Ethylene Stock by Concurrent Tandem Catalysis, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 2096–2105, 2005.
 27. Dickie B.D. and Koopmans R.J., Long-Chain Branching Determination in Irradiated Linear Low Density Polyethylene, *J. Polym. Sci. Part C, Polym. Lett.*, **28**, 193–198, 1990.
 28. Cheng S., Dehay F., Bailly C., Biebuyck J.J., Legras R., and Parks L., Studies on Polyethylene Pellets Modified by Low Dose Radiation Prior to Part Formation, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. Mater. Atoms*, **236**, 130–136, 2005.
 29. Pinheiro L.A., Chinelatto M.A., and Canevarolo S.V., The Role of Chain Scission and Chain Branching in High Density Polyethylene During Thermo-mechanical Degradation, *Polym. Degrad. Stab.*, **86**, 445–453, 2004.
 30. Xie L., Liang X., Huang H., Yang L., Zhang F., Li X., and Luo Z., Preparation and Properties of Long Chain branched High-Density Polyethylene Based on Nano-SiO₂ Grafted Glycidyl Methacrylate, *RSC Adv.*, **9**, 1123–1133, 2019.