



تخمین توزیع وزن مولکولی پلی پروپیلن تک نظم با استفاده از داده‌های ویسکوالاستیسیته خطی

نادر طاهری قزوینی

دانشگاه تهران، پردیس علوم، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۱۴۱۵۵/۶۴۵۵

دریافت: ۸۶/۵/۲۸، پذیرش: ۸۶/۱۱/۲۷

چکیده

در این پژوهش، توزیع وزن مولکولی چهار نمونه پلی پروپیلن تک نظم تجاری با استفاده از اطلاعات رئولوژیکی تخمین زده شد. مدول‌های دینامیکی $G'(\omega)$ و $G''(\omega)$ حاصل از اندازه‌گیری‌های رئولوژیکی در ناحیه ویسکوالاستیک خطی در محاسبه طیف زمان آسایش نمونه‌ها به کار گرفته شد و از آن‌جا مدول آسایش برشی مورد استفاده قرار گرفت. در نهایت نیز، توزیع وزن مولکولی با استفاده از داده‌های مدول آسایش و تابع کرنل تیم در قانون اختلاط عمومی محاسبه و با نتایج تجربی حاصل از اندازه‌گیری‌های رنگ‌نگاری ژل تراوایی مقایسه شد. نتایج حاصل نشان داد که طیف نرمال شده زمان آسایش معیار مناسبی برای مقایسه کیفی توزیع وزن مولکولی نمونه‌هاست. به علاوه، با استفاده از تابع کرنل تیم امکان محاسبه نسبتاً دقیق متوسط‌های وزن مولکولی نمونه‌های پلی پروپیلن تک نظم امکان پذیر است، اما انطباق دقیق منحنی‌های توزیع وزن مولکولی محاسباتی بر نتایج تجربی مستلزم تغییر پارامترهای پیش فرض مدل به ویژه پارامتر اختلاط β از ۳/۸۴ به حدود یک و همچنین کسر کردن سهم آسایش رز از طیف زمان آسایش است.

واژه‌های کلیدی

توزیع وزن مولکولی، ویسکوالاستیسیته خطی، پلی پروپیلن تک نظم، طیف زمان آسایش

پیام‌نگار:

ntaheri@khayam.ut.ac.ir

Evaluation of Molecular Weight Distribution of Isotactic Polypropylene from Linear Viscoelasticity Data

N. Taheri Qazvini

School of Chemistry, College of Science, University of Tehran,

P.O. Box: 14155/6455, Tehran, Iran

Received 19 August 2007; accepted 16 February 2008

Abstract

The molecular weight distribution of 4 commercial isotactic polypropylene (iPP) samples was estimated using rheological data. The dynamic moduli data, obtained from rheological measurements in linear viscoelastic region was used for calculation of relaxation time spectrum, $h(\tau)$ and then shear relaxation modulus, $G(t)$. Finally, applying Thimm Kernel function and relaxation modulus data in generalized mixing rule, the molecular weight distribution was calculated and compared to the experimental results obtained by gel permeation chromatography (GPC). The results showed that normalized relaxation time spectrum is a good measure for qualitative comparison of molecular weight distributions of various samples. Furthermore, using Thimm Kernel function, it is possible to calculate the molecular weight averages of iPP samples with good accuracy. However, good agreement between the molecular weight distributions determined by GPC and by rheological data evaluation can be achieved only by changing the β mixing parameter value from 3.84 to about 1 and subtraction of Rouse part of relaxation time spectrum.

Key Words

molecular weight distribution, linear viscoelasticity, isotactic polypropylene, relaxation time spectrum, Thimm Kernel function

E-mail: ntaheri@khayam.ut.ac.ir

مقدمه

توزیع وزن مولکولی و مقادیر متوسط آن از مهم‌ترین ویژگی‌های اثرگذار بر تمام خواص کاربردی پلیمرهاست. هر چند تاکنون روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری انواع متوسط و همچنین توزیع وزن مولکولی پلیمرها ارائه شده است، اما طی سالیان اخیر پژوهش‌های فراوانی برای برقراری ارتباط میان خواص رئولوژیکی و ویژگی‌های ساختاری با هدف محاسبه توزیع وزن مولکولی از داده‌های ویسکوالاستیک مذاب انجام شده است [۱-۴].

پرسی که این‌جا مطرح می‌شود، اهمیت استفاده از روش‌های مبتنی بر اندازه‌گیری‌های رئولوژیکی برای محاسبه توزیع وزن مولکولی پلیمرهای انعطاف‌پذیر با وجود روش‌های متداول و جا افتاده‌ای نظیر رنگ‌نگاری (کروماتوگرافی) ژل تراوایی، پراش نور، اندازه‌گیری گرانروی ذاتی و نظایر آن است. پاسخ آن که اولاً، تقریباً تمام روش‌های متداول اندازه‌گیری وزن مولکولی بر فرض انحلال سریع و آسان پلیمر در حلال و در دمای محیط پایه‌گذاری شده‌اند. اما، بسیاری از پلیمرهای تجاری مهم نظیر پلی اتیلن و پلی پروپیلن در حلال‌های متداول و در دمای محیط انحلال‌پذیر نیستند. در حالی که در روش‌های رئولوژیکی به مرحله زمان بر انحلال نیازی نیست و به علاوه اندازه‌گیری داده‌های رئولوژیکی معمولاً از نظر عملیاتی بسیار ساده است. ثانیاً، حتی اگر روش‌های متداول تعیین توزیع وزن مولکولی با اعمال تغییراتی نظیر تغییر حلال و افزایش دما برای پلیمرهای یاد شده قابل استفاده شود، حساسیت و قابلیت تفکیک آنها برای تشخیص دنباله با وزن مولکولی زیاد که نقش عمده‌ای در تعیین شرایط فرایند این پلیمرها دارند، نسبتاً ضعیف است. در مقابل، روش‌های رئولوژیکی به علت وابستگی شدید توابع ویسکوالاستیک خطی ماده به وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی پلیمر ذاتاً نسبت به وجود این دنباله بسیار حساس هستند. به عنوان مثال، گرانروی سرعت برش صفر با توان $3/4$ متوسط وزنی وزن مولکولی متناسب است. بنابراین، تغییرات اندک وزن مولکولی منجر به ایجاد تغییرات بزرگی در گرانروی سرعت برش صفر و در نتیجه حساسیت روش اندازه‌گیری می‌شود. اما، باید به این نکته نیز توجه داشت که روش‌های رئولوژیکی لزوماً روش‌های تحلیلی ثانویه هستند و قاعدتاً باید با استفاده از روش تحلیلی اولیه کالیبره شوند.

نظری

خواص ویسکوالاستیک پلیمر به کمک طیف زمان آسایش، $h(\tau)$ ، آن بیان می‌شود. بر مبنای تجزیه به مدهای ماکسول ارتباط بین مدول

آسایش برشی $G(\tau)$ و طیف زمان آسایش در سیال ویسکوالاستیک به شکل معادله (۱) به دست آمده است [۵]:

$$G(t) = \int_0^{\infty} \frac{h(\tau)}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau \quad (1)$$

طیف زمان آسایش نیز با اجزای مدول برشی مختلط یعنی مدول ذخیره، $G'(\omega)$ و مدول اتلاف $G''(\omega)$ مرتبط است:

$$G'(\omega) = \int_0^{\infty} h(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \frac{d\tau}{\tau} \quad (2)$$

$$G''(\omega) = \int_0^{\infty} h(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \frac{d\tau}{\tau} \quad (3)$$

که در آنها t ، τ و ω به ترتیب بیانگر زمان، زمان آسایش و بسامد آزمون هستند. مدول برشی تعادلی، G_e ، نیز معمولاً در سیالات ویسکوالاستیک برابر صفر در نظر گرفته می‌شود.

از طرف دیگر، پلیمرها با توزیع وزن مولکولی $w(m)$ (molecular weight distribution, MWD) شناخته می‌شوند. ارتباط بین MWD پلیمر و تابع نظیر مدول آسایش برشی معمولاً از راه روابطی برقرار می‌شود، که به نام قانون اختلاط شناخته می‌شوند. بر مبنای مطالعات نظری دو قانون اختلاط ارائه شده است. اولین آن قانون اختلاط خطی بر مبنای مدل حرکات مارگونه است که توسط دوی و ادواردز [۶] ارائه شده و دیگری قانون اختلاط درجه دوم که بر مبنای مفهوم حرکات مارگونه دوگانه توسط دکلوآزو [۷] یا مفهوم گره خوردگی توسط تسن اوغلو [۸] بیان شده است. به علاوه برخی از قوانین اختلاط نیز بر مبنای معیارهای پدیده شناسانه در مقالات آورده شده‌اند. با این وجود، با استفاده از قانون اختلاط عمومی می‌توان هر دو قانون اختلاط خطی و درجه دوم را به کمک یک معادله بیان کرد [۹]:

$$\frac{G(t)}{G_0^N} = \left(\int_{m_e}^{\infty} F^{\frac{1}{\beta}}(t, m) \frac{w(m)}{m} dm \right)^{\beta} \quad (4)$$

که در آن G_0^N مدول مسطح، m_e وزن مولکولی گره خوردگی و $F(t, m)$ کرنل (Kernel) انتگرال یا تابع کرنل است که فرایند آسایش زنجیرهای پلیمر با وزن مولکولی نرمال شده $m = M/M_0$ را بیان می‌دارد. M و M_0 نیز به ترتیب وزن مولکولی مونومر و پلیمر هستند. تاکنون توابع کرنل متعددی توسط پژوهشگران مختلف در مقالات

که در آن

$$\tau = km^a \quad (6)$$

حد پایین انتگرال در مخرج معادله $(\bar{m}(t), \delta)$ ، نشان دهنده وزن مولکولی است که بزرگ‌تر از این مقدار، اثر گره خوردگی‌ها قابل لمس می‌شوند و چون به نسبت زمان آزمون و زمان آسایش بستگی دارد، به شکل تابعی از زمان در نظر گرفته می‌شود. در معادله (6) نیز k کمیتی ثابت و $a \approx 3/4$ است که معمولاً مقدار دقیق آنها به روش تجربی محاسبه می‌شود.

مهم‌ترین ویژگی تابع کرنل تیم در نظر گرفتن برهم‌کنش زنجیرها بر سرعت آسایش آنهاست. به عبارت ساده‌تر، این تابع کرنل از نظر فیزیکی به آن معناست که آسایش هر زنجیر مجزا در پلیمر به طور صریح به توزیع وزن مولکولی پلیمرهای اطراف آن بستگی دارد. هرچند کارایی این مدل در تخمین توزیع وزن مولکولی چند پلیمر به اثبات رسیده است [18, 3]، اما هنوز گزارشی مبنی بر استفاده از آن برای محاسبه توزیع وزن مولکولی پلی اولفین‌های تجاری منتشر نشده است. هدف مقاله حاضر، بررسی کارایی مدل تیم و همکاران برای تخمین انواع وزن مولکولی متوسط و توزیع وزن مولکولی چند نمونه پلی پروپیلن تک‌نظم تجاری، بر مبنای مقایسه با نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های رنگ‌نگاری ژل تراوایی است.

تجربی

مواد

مواد مورد مطالعه در این پژوهش شامل چهار نمونه پلی پروپیلن تک‌نظم (3) نمونه هموپلیمر و یک نمونه کوپلیمر) بود. تا حد امکان سعی بر آن بوده است تا نمونه‌های انتخابی از ویژگی‌ها و ساختارهای متنوع تری برخوردار باشند تا نتایج بررسی‌ها عمومیت بیشتری داشته باشد. مشخصات کامل نمونه‌های مورد استفاده در جدول 1 آورده شده است. از هر نمونه با روش قالب‌گیری تزریقی ورقه‌های با ضخامت تقریبی 2 mm تهیه شد. سپس قرص‌هایی به قطر 2/5 cm از ورقه‌ها بریده شدند تا در آزمون‌های رئولوژیکی مورد استفاده قرار گیرند.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، دستگاه رنگ‌نگار ژل تراوای Waters Alliance مدل GPC/V2000 و رئومتر MCR300 ساخت شرکت Physica آلمان به کار گرفته شد.

پیشنهاد شده است که تابع پله‌ای تامینلو [10]، نمایی ساده [8]، تابع دوی [6]، تابع تجربی BSW [11] و تابع کرنل نظری دکلوآزو [12] از آن جمله‌اند. این توابع به طور کلی به پارامترهایی نظیر زمان آسایش ناحیه پایانه τ_0 یا گرانروی سرعت برش صفر وابسته‌اند که باید از نتایج تجربی مناسب تخمین زده شوند.

β نیز پارامتر اختلاط نام دارد و در قانون اختلاط خطی برابر یک ($\beta=1$) و در قانون اختلاط درجه دوم برابر دو ($\beta=2$) در نظر گرفته می‌شود، اما مقدار آن در قانون اختلاط عمومی ارائه شده توسط اندرسون و مید [9] معمولاً بین 1 و 2 به دست می‌آید. مقدار تجربی β از راه اندازه‌گیری دقیق توزیع وزن مولکولی نمونه‌های استاندارد و سپس برازش معادله (4) بر آن معین می‌شود. پاسخ به این مسئله که آیا β مقداری عمومی و ثابت دارد یا پارامتری وابسته به ماده است، به پژوهش‌های بیشتری احتیاج دارد [2].

قبل از این که بتوان توزیع وزن مولکولی پلیمر را با استفاده از معادله (4) و از داده‌های مدول آسایش آن محاسبه کرد، باید هم تابع کرنل و هم مقدار β معلوم باشند. اندازه‌گیری مدول آسایش با استفاده از آزمون برش پله‌ای (step shear) امکان‌پذیر است. اما، معمولاً به دلیل محدودیت‌های فنی در زمان‌های کوتاه و بلند (بسامدهای زیاد و کم)، مقادیر $G(t)$ با استفاده از محاسبه طیف زمان آسایش حاصل از اندازه‌گیری‌های مدول‌های دینامیکی $G'(\omega)$ و $G''(\omega)$ به دست می‌آید (معادله‌های (1) تا (3)). سپس، برای تعیین MWD باید $w(m)$ در معادله (4) محاسبه شود که دقیقاً معادل معکوس معادله انتگرال فرد هولم نوع اول است. مهم‌ترین محدودیت استفاده از این روش به ماهیت بد رفتار (Ill-posed) مسئله باز می‌گردد که طی آن ممکن است، برای مجموعه‌ای از داده‌های ویسکوالاستیک معین، چند تابع توزیع وزن مولکولی متفاوت حاصل شود. تاکنون، سه روش متفاوت برای معکوس کردن معادله انتگرالی (4) و استخراج MWD از آن ارائه شده است، که به ترتیب رهیافت غیر پارامتری با استفاده از روش تنظیم [13, 14]، نوع یک پارامتری که در آن MWD به شکل تابع پارامتری در نظر گرفته شده و سپس پارامترها از راه برازش این مدل به کمک داده‌های تجربی به دست می‌آید [15] و در نهایت محاسبه ممان‌های MWD به کمک روشی موسوم به روش کومولانت که توسط اندرسون و همکاران [16] فرمول‌بندی شده است.

از طرف دیگر، به تازگی تیم (Thimm) و همکاران [17] تابع کرنل جدیدی را ارائه کرده‌اند که خود به توزیع وزن مولکولی وابسته است:

$$F(t, m) = \left[\frac{\int_{\bar{m}(t)}^{\infty} \frac{w(m')}{m'} dm'}{\int_{\infty}^{\infty} \frac{w(m')}{m'} dm'} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]^2 \quad (5)$$

جدول ۱- ویژگی های مولکولی نمونه های پلی پروپیلن تک نظم.

نمونه	شرکت تولید کننده	M_z/M_w	M_z/M_n	MWD	M_z	M_w	M_n
PP1	هیوندای	۲/۰۰	۴/۷۳	۲/۳۶	۳۷۵۷۶۴	۱۸۷۲۷۵	۷۹۳۵۱
PP2	ساییک	۲/۶۳	۹/۸۸	۳/۷۵	۴۹۶۰۲۴	۱۸۸۳۶۶	۵۰۲۰۳
PP3	پتروشیمی بندر امام	۳/۳۸	۱۳/۹۸	۴/۱۴	۷۶۲۴۱۹	۲۲۵۵۵۲	۵۴۵۳۲
PP4	پتروشیمی اراک	۴/۹۲	۲۲/۵۳	۴/۵۸	۱۲۶۲۸۸۳	۲۵۶۶۲۰	۵۶۰۳۲

روش ها

آزمون رنگ نگاری ژل تراوایی

وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی نمونه ها به وسیله دستگاه رنگ نگار ژل تراوا اندازه گیری شد. نمونه های محلول رقیق صاف شده با حجمی حدود $320 \mu\text{L}$ به دستگاه تزریق شدند. از دو ستون استیروژل HT6E و یک ستون استیروژل HT2 استفاده و سرعت عبور حلال 1 mL/min تنظیم شد. آزمون ها در دمای 145°C و با استفاده از حلال ۱، ۲، ۴ تری کلروبنزن انجام شد. غلظت محلول مورد استفاده نیز در حدود 2 g/L بود.

اندازه گیری رئولوژیکی

خواص ویسکوالاستیک خطی نمونه ها شامل مدول های اتلاف و ذخیره با استفاده از یک رئومتر کرنش - کنترل در حالت دینامیک و ترکیب بندی صفحات موازی در چهار دمای ثابت در محدوده 180 تا 230°C و زیر جو نیتروژن خشک اندازه گیری شد. فاصله بین صفحات 1 mm در نظر گرفته شده و از قرص هایی با قطر 25 mm و ضخامت تقریبی 2 mm به عنوان آزمون استفاده شد. قبل از آغاز آزمون های مربوط به هر نمونه، محدوده ناحیه ویسکوالاستیک خطی آن با استفاده از آزمون رویش بسامد معین شد.

دامنه کرنش اعمال شده در تمام آزمون ها کمتر از 15 درصد و محدوده بسامد زاویه ای بین 0.1 تا 500 rad/s بود. دسترسی به بسامدهای کمتر از 0.1 در مورد برخی از نمونه ها به دلیل وقوع تغییرات ساختاری در آنها امکان پذیر نبود. نمودارهای جامع مربوط به هر نمونه با استفاده از اصل انطباق زمان - دما و با به کارگیری نرم افزار US200 در دمای 200°C معین شد.

نتایج و بحث

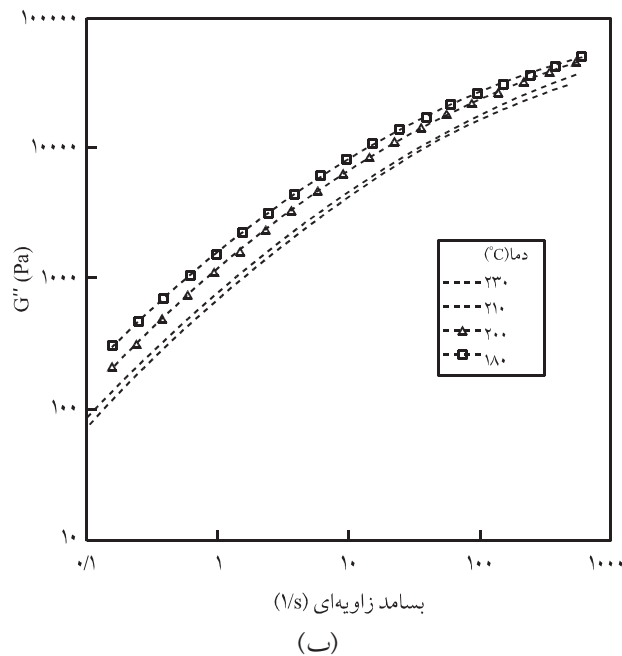
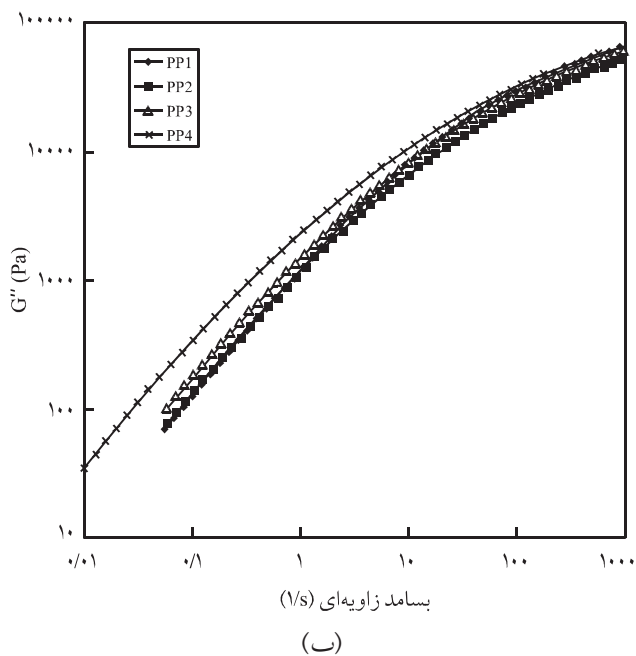
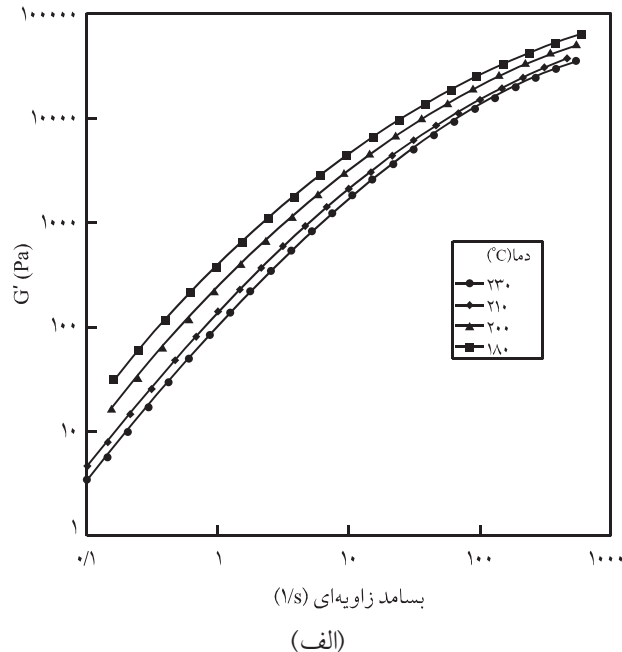
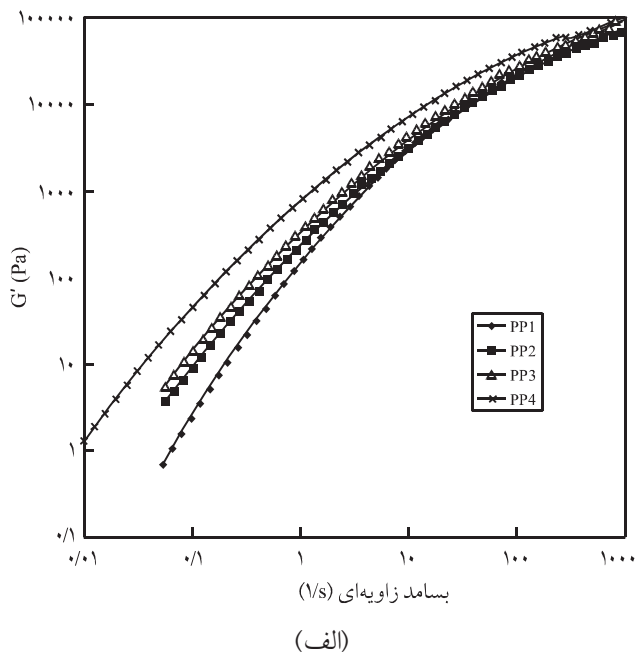
شکل ۱ نمودارهای مدول های ذخیره (نماینده رفتار کشسان) و اتلاف

(معیاری از رفتار گرانیو) نمونه PP2 را در چهار دمای مختلف نشان می دهد. با اعمال اصل انطباق زمان - دما، منحنی های جامع در 200°C به دست آمدند که نتایج آن در شکل ۲ برای تمام نمونه ها نشان داده شده است. برای این منظور ابتدا ضریب انتقال مربوط به هر دمای آزمون با استفاده از معادله WLF، محاسبه و سپس نتایج به دست آمده در هر دما به دمای مرجع 200°C انتقال داده شد. ضرایب انتقال لازم برای تهیه منحنی های جامع و همچنین انرژی فعال سازی جریان مذاب حاصل از برازش معادله آرنیوس بر اطلاعات تجربی در جدول ۲ آورده شده است. با استفاده از این نتایج می توان از ورود به ناحیه پایانه در نمودار رفتار ویسکوالاستیک اطمینان حاصل کرد. همان طور که ملاحظه می شود، شیب نمودار $\log G'(\omega)$ در برابر لگاریتم بسامد در ناحیه بسامدهای کم تقریباً برابر ۲ و شیب نمودار $\log G''(\omega)$ تقریباً برابر ۱ است که نشان دهنده وارد شدن به ناحیه پایانه و به معنای باز شدن کامل گره خوردگی های زنجیری است.

طیف زمان آسایش هر نمونه با استفاده از نتایج منحنی های جامع و به کمک معادله های (۱) تا (۳) قابل محاسبه است. هر نقطه واقع بر طیف زمان آسایش در واقع نشان دهنده فراوانی (تعداد) مولکول ها یا زنجیرهای موجود در ماده است که زمان آسایشی معادل با زمان مربوط به آن نقطه را دارند. از آن جا که زمان آسایش هر زنجیر پلیمر با طول آن ارتباط مستقیم (با توان ۳) دارد، بنابراین به نظر می رسد بین توزیع اندازه زنجیرها (توزیع وزن مولکولی) و طیف زمان آسایش پلیمرها ارتباط نزدیکی برقرار باشد. به عبارت دیگر، بر خلاف سایر توابع رئولوژیکی نظیر $G(t)$ ، $G^*(\omega)$ و

جدول ۲- ضرایب انتقال WLF و انرژی فعال سازی مذاب نمونه ها.

نمونه	E (kJ/mol)	a_{230}	a_{210}	a_{200}	a_{180}
PP1	۳۸۶	۰/۵۴۲	۰/۷۶۳	۱	۷/۴۹
PP2	۳۹۲	۰/۵۶۶	۰/۷۸۵	۱	۷/۶
PP3	۴۰/۵	۰/۵۷۰	۰/۷۷۷	۱	۷/۶۴
PP4	۴۷۵	۰/۵۳۴	۰/۷۶۶	۱	۷/۶



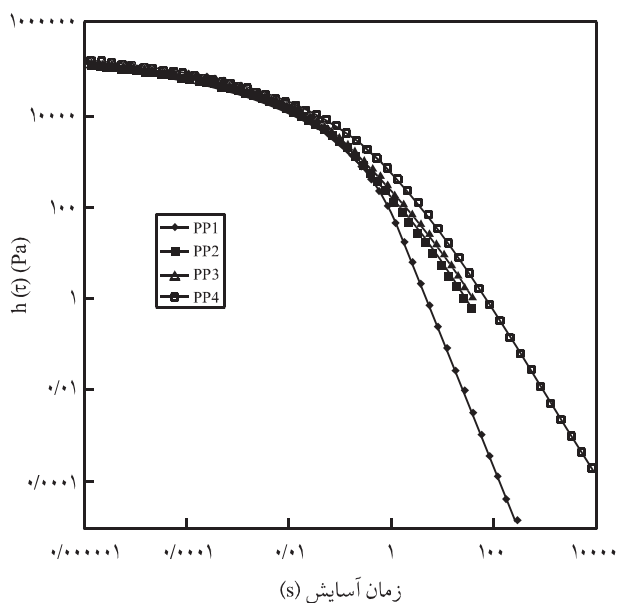
شکل ۲ - منحنی‌های جامع مدول‌های دینامیکی نمونه‌ها در 200°C : (الف) ذخیره و (ب) اتلاف.

شکل ۱- نمودار مدول‌های دینامیکی نمونه PP2 در چهار دمای مختلف: (الف) ذخیره و (ب) اتلاف.

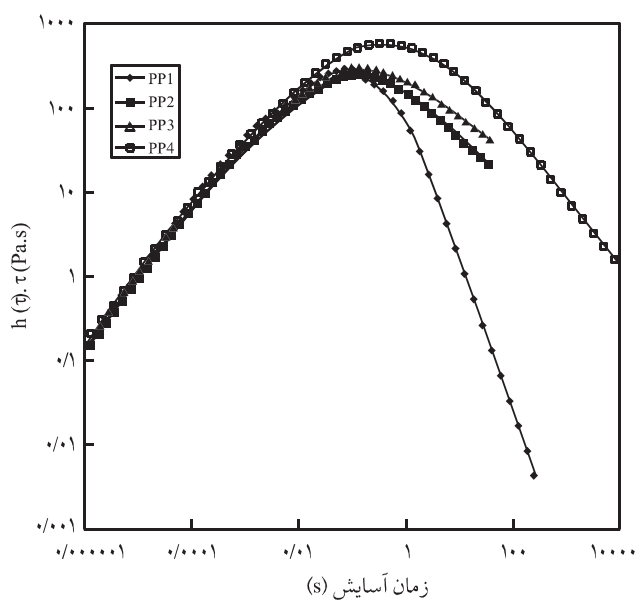
استفاده از داده‌های مدول‌های دینامیکی اتلاف و ذخیره ارائه شده است، اما به کارگیری این روش‌ها برای پلی‌اولفین‌ها به ویژه پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن به دو دلیل با محدودیت مواجه است. اولاً به دلیل محدودیت‌های عملیاتی امکان اندازه‌گیری خواص رئولوژیکی این مواد در محدوده وسیعی از بسامد امکان‌پذیر نیست و معمولاً گستردگی

$\eta^*(\omega)$ که مقدار آنها به شرایط اندازه‌گیری بستگی دارد، طیف زمان آسایش همانند تابع توزیع وزن مولکولی تنها تابع ویژگی‌های مولکولی ماده است. بدین ترتیب با دانستن طیف زمان آسایش نمونه‌ها می‌توان در مورد توزیع وزن مولکولی آنها اظهار نظر کرد.

هر چند روش‌های مختلفی برای محاسبه طیف زمان آسایش با



زمان آسایش (s)
(الف)



زمان آسایش (s)
(ب)

شکل ۳ - طیف‌های: (الف) زمان آسایش و (ب) زمان آسایش توزین شده با زمان.

پارامتر اختلاط β برابر $3/84$ و پارامترهای ماده برای نمونه‌های پلی پروپیلن تک‌نظم هموپلیمر برابر $k = 8 \times 10^{-21}$ و $a = 3/49$ و برای نمونه کوپلیمر PP4 برابر $k = 8 \times 10^{-21}$ و $a = 3/54$ در نظر گرفته شد. همان‌طور که پیش‌تر ذکر شد، پارامتر اختلاط β در واقع تعیین‌کننده نوع برهم‌کنش زنجیرها بر یک‌دیگر است. به عنوان مثال، در مدل حرکات

توزیع زمان‌های آسایش ماده بیشتر از محدوده زمانی آزمون است. همچنین، بزرگ کردن محدوده بسامد با استفاده از اصل تطابق زمان-دما نیز در این مواد به دلیل کوچک بودن انرژی فعال‌سازی مذاب آنها تقریباً امکان‌پذیر نیست (جدول ۲)، به طوری که دامنه طیف منحنی جامع تقریباً مساوی دامنه منحنی‌های اولیه یا حداکثر یک دهه از آنها بزرگ‌تر است. یکی از راه‌های رفع این محدودیت استفاده از پارامترهای حدی ماده نظیر مدول مسطح و برون‌یابی داده‌ها بر مبنای آن است. استفاده از این روش در مورد پلی‌اولفین‌ها تا حد زیادی به مقدار پارامتر به کار رفته بستگی دارد. زیرا، در مراجع مختلف مقادیر کاملاً متفاوتی برای مدول مسطح پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن گزارش شده است. با این وجود در سال‌های اخیر مقادیر قابل قبول‌تری برای این پارامترها اندازه‌گیری و گزارش شده است که در این پژوهش برای محاسبه طیف زمان آسایش لحاظ شده است.

شکل ۳-الف طیف زمان آسایش، $h(\tau)$ را برای نمونه‌های مورد بررسی نشان می‌دهد. به منظور برجسته‌سازی و نشان دادن دقیق‌تر طیف در محدوده زمان‌های طولانی (τ های بزرگ)، طیف زمان آسایش معمولاً به شکل نمودار $\tau \cdot h(\tau)$ در برابر زمان آسایش نشان داده می‌شود (شکل ۳-ب). بدین ترتیب اثر اجزا با وزن مولکولی زیاد که در رفتار رئولوژیکی پلیمر نقش اساسی ایفا می‌کنند، به خوبی در نظر گرفته می‌شود. همچنین، بیشینه منحنی $\tau \cdot h(\tau)$ نیز نشان‌دهنده زمان آسایش مشخصه نمونه پلیمری است. بدین ترتیب می‌توان زمان‌های آسایش مشخصه نمونه‌ها (τ_m) را نیز با یک‌دیگر مقایسه کرد.

در شکل‌های ۴-الف و ب نمودارهای نرمال شده طیف زمان آسایش نمونه‌ها با نمودار توزیع وزن مولکولی آنها مقایسه شده است. به منظور مقایسه مستقیم این دو نمودار، محور عمودی نمودار زمان آسایش با مقدار گرانیوی در سرعت برش صفر پلیمر نرمال شده و محور افقی نمودار نیز بر حسب نسبت τ/τ_m ارائه شده است. شباهت نسبی دو نمودار حاکی از آن است که با اندازه‌گیری‌های ویسکوالاستیک خطی و سپس محاسبه طیف زمان آسایش می‌توان تخمین نسبتاً دقیقی از توزیع وزن مولکولی نمونه‌ها به دست آورد. به این ترتیب بر خلاف پارامترهایی نظیر شاخص جریان مذاب (MFI)، طیف زمان آسایش پلیمر حاوی اطلاعاتی است که بر مبنای آنها می‌توان نحوه رفتار نمونه‌ها را در فرایندهای شکل‌دهی بعدی پیش‌بینی کرد.

از طرف دیگر، هدف اصلی این پژوهش یعنی محاسبه توزیع وزن مولکولی نمونه‌ها بر مبنای قانون اختلاط عمومی و با استفاده از تابع کرنل تیم و همکاران (معادله ۵) انجام شد. در شکل‌های ۵-الف تا د، نمودارهای تابع توزیع وزن مولکولی محاسباتی با نمودارهای تجربی توزیع وزن مولکولی حاصل از GPC مقایسه شده است. در این محاسبات، مقدار

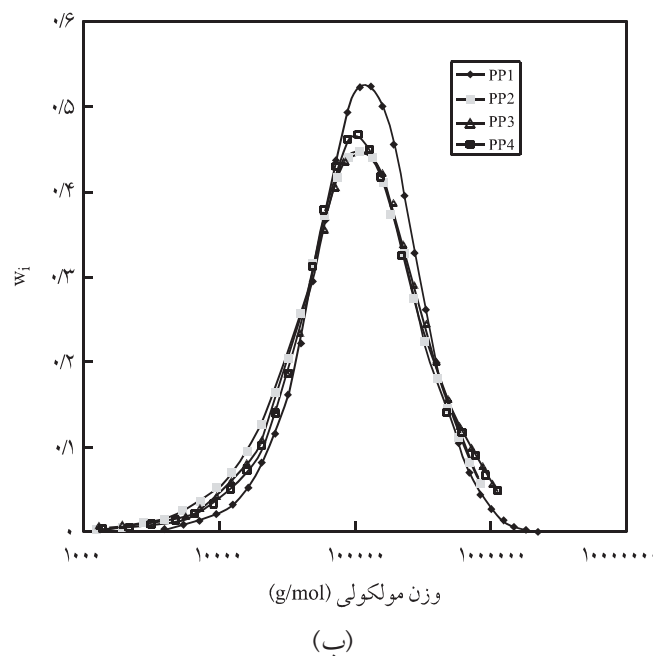
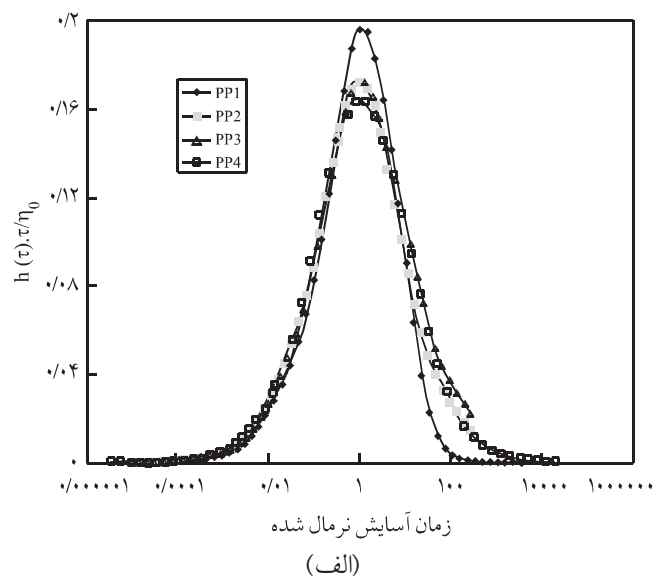
با مقادیر β بزرگتر از ۲ منطبق شده است که آن را به آثار پیچیده تری از آن چه که در مدل حرکات مارگونه دوگانه فرض شده است، نسبت داده‌اند. به عنوان مثال، پژوهش‌های گروه ارائه دهنده تابع کرنل تیم نشان داده است که مقدار $\beta = 3/84 \pm 0/1$ شبیه‌ترین نتایج را به نتایج حاصل از GPC به ویژه برای نمونه‌های پلی استیرنی نشان می‌دهد [۱۹].

هر چند تطابق چندان خوبی بین منحنی‌های توزیع محاسباتی و تجربی به ویژه از لحاظ ارتفاع پیک‌ها وجود ندارد، اما مقدار تطابق از نظر متوسط‌های وزن مولکولی (جدول ۳) به ویژه متوسط وزنی نسبتاً مناسب است. زیرا در مراجع، تفاوت تا ۲۰ درصد به عنوان معیار تطابق خوب در نظر گرفته شده است [۱۵]. با این معیار، مقادیر وزن مولکولی متوسط عددی نیز در مورد برخی نمونه‌ها تطابق مناسبی دارد. اما برخلاف انتظار، این روش محاسباتی در پیش‌بینی دقیق دنباله وزن مولکولی زیاد که معیار آن M_z است، در مورد ۲ نمونه چندان موفق عمل نکرده که ضعف عمده‌ای به حساب می‌آید. زیرا همان‌طور که در بخش مقدمه ذکر شد، مزیت عمده روش رئولوژیکی امکان محاسبه دقیق دنباله با وزن مولکولی زیاد است.

هرچند تاکنون مقاله یا گزارشی مبنی بر محاسبه توزیع وزن مولکولی پلی پروپیلن با استفاده از تابع کرنل تیم ارائه نشده است، اما به هر حال کارایی این تابع کرنل در محاسبه دقیق تابع توزیع وزن مولکولی پلی استیرن تک‌توزیعی و سامانه‌های چند قله‌ای آن در مقالات متعدد ثابت شده است [۳، ۱۸]. همچنین، در برخی مراجع با استفاده از قانون اختلاط گرانی دینامیک [۲۰]، رهیافت شبکه‌های عصبی [۲۱] و تابع کرنل تامینلو [۱۵] تخمین‌های نسبتاً دقیقی از تابع توزیع وزن مولکولی پلی پروپیلن تک‌نظم به آمده است. به علاوه محاسبه توابع رئولوژیکی مانند مدول‌های ذخیره و اتلاف از روی تابع توزیع وزن مولکولی (معکوس هدف این پروژه) با استفاده از توابع کرنل BSW و دکلوآزو نیز مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۲۲].

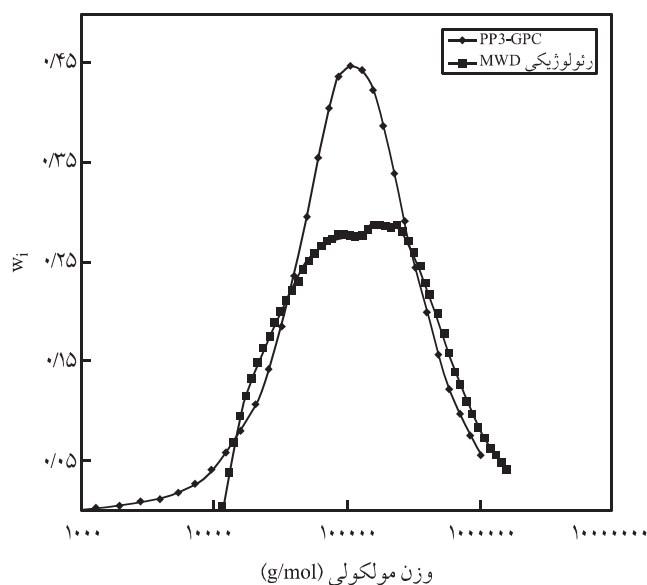
در ادامه به منظور انطباق بهتر منحنی‌های محاسباتی بر نتایج تجربی و همچنین درک بهتر تعابیر فیزیکی و ریاضی مدل مورد استفاده، پارامترهای مربوط به ماده یعنی k و a و همچنین پارامتر اختلاط β به شکل نامعین در نظر گرفته شده تا پس از برازش مدل بر نتایج تجربی مقدار آنها به دست آید.

در شکل‌های ۶-الف تا د، بهترین منحنی‌های محاسباتی برازش شده بر اطلاعات تجربی GPC نمونه‌ها نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، انطباق‌ها بسیار بهتر از حالتی است که در آن مقادیر پارامترها به شکل پیش فرض مورد استفاده قرار می‌گرفت (شکل ۵). اما، در هر حالت ذکر چند نکته ضروری به نظر می‌رسد. اولاً؛ انطباق

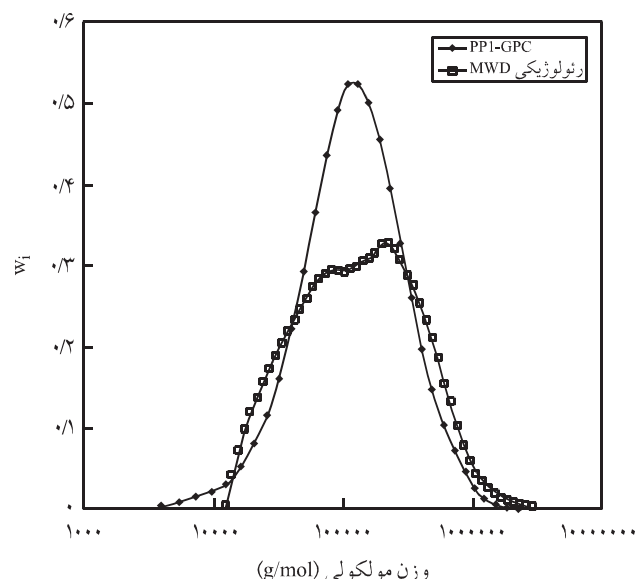


شکل ۴ - مقایسه نمودارهای نرمال شده: (الف) طیف زمان آسایش نمونه‌ها و (ب) نمودار توزیع وزن مولکولی آنها.

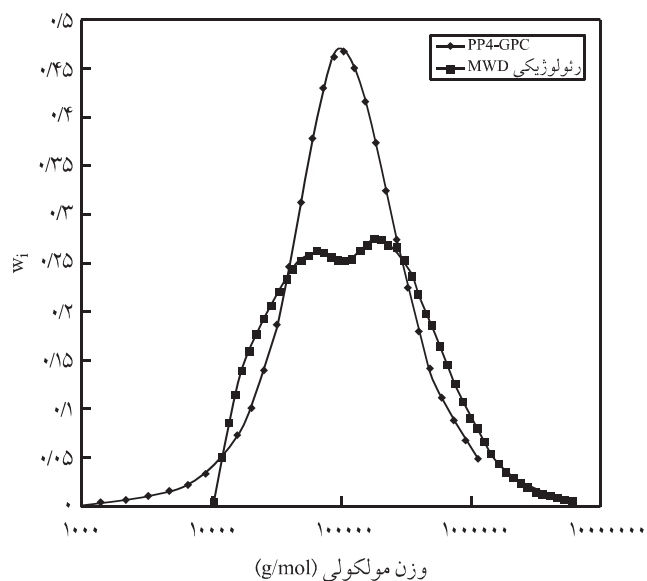
مارگونه ساده مقدار این پارامتر برابر ۱ در نظر گرفته می‌شود که نشان دهنده عدم تأثیر هر زنجیر بر دینامیک زنجیرهایی است که با آن گره خورده‌اند. اما در مدل حرکات مارگونه دوگانه دکلوآزو پارامتر β برابر ۲ فرض می‌شود. زیرا بر مبنای این مدل زنجیرهای کوتاه و بلند هر یک بر نحوه حرکت و دینامیک زنجیرهای بلندتر و کوتاه‌تری که با آنها گره خورده‌اند اثر می‌گذارند. اما، در عمل نتایج تجربی بسیاری از پژوهشگران



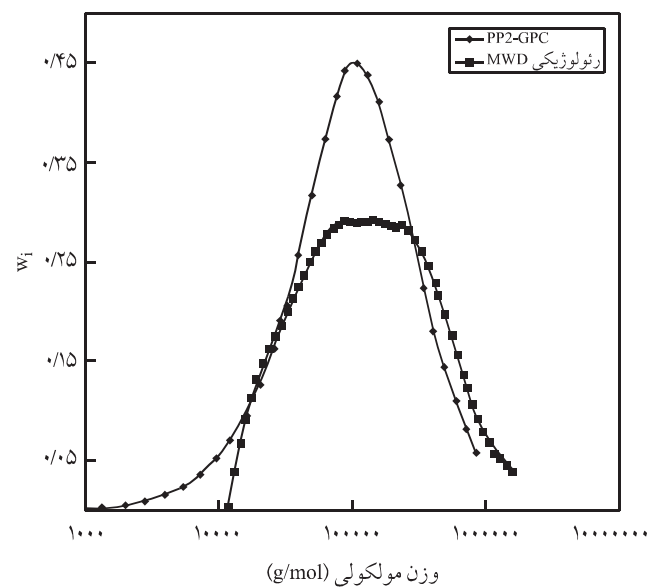
(ج)



(الف)



(د)



(ب)

شکل ۵ - مقایسه نمودارهای تابع توزیع وزن مولکولی محاسباتی با نمودارهای تجربی توزیع وزن مولکولی حاصل از GPC برای نمونه‌های مختلف: (الف) PP1، (ب) PP2، (ج) PP3 و (د) PP4.

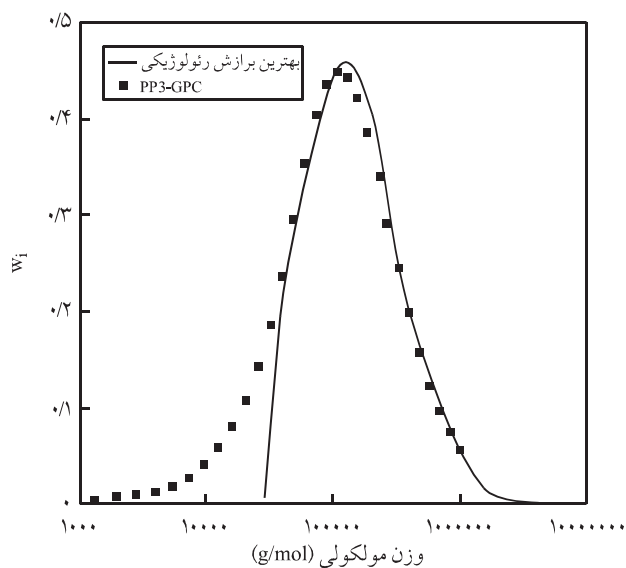
مبنای نظریه‌های حاکم در ناحیه گره خوردگی زنجیرهاست، لازم است تا سهم دینامیک مربوط به ناحیه رز از مقدار کلی کاسته شده و محاسبات تنها بر مبنای دینامیک ناحیه گره خورده انجام شود. بدین منظور تیم و همکاران طیف زمان آسایش را به شکل مجموع دو طیف مربوط به ناحیه بدون گره خوردگی ($h_{Rouse}(\tau)$) و ناحیه گره خورده ($h_{ent}(\tau)$) در نظر گرفته و با کسر کردن $h_{Rouse}(\tau) = k\tau^{-1/2}$ مقدار ثابت k (است) از طیف کلی، طیف ناحیه گره خورده را محاسبه و در تخمین

منحنی‌ها در ناحیه وزن مولکولی کم چندان مناسب نیست، به طوری که منحنی محاسباتی بسیار تیزتر از منحنی تجربی است. علت این مسئله بیشتر به الگوریتم محاسباتی که در مدل در نظر گرفته شده، باز می‌گردد. در ناحیه وزن‌های مولکولی کم یعنی جایی که زنجیرها به دلیل کوتاهی امکان گره خوردن در یک دیگر را ندارند، رفتار دینامیکی از الگوی رز (Rouse) [5] تبعیت می‌کند. اما چون تمام مدل‌ها و نظریه‌هایی که توزیع وزن مولکولی را به ویژگی‌های رئولوژیکی پلیمرها ارتباط می‌دهند، بر

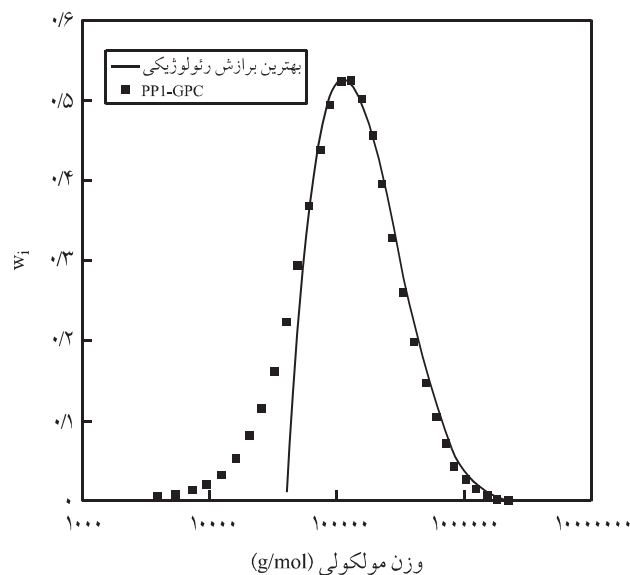
توزیع وزن مولکولی به کار گرفتند [۱۸]. در این جا نیز از همین روش استفاده شد، اما به دلیل پیچیدگی های بسیار زیاد مسئله، هنوز انطباق به طور کامل حاصل نشده است. یکی از جنبه های این پیچیدگی آن است که حتی در ناحیه گره خوردگی نیز هنگام اعمال بسامدهای زیاد که معادل با زمان بسیار کوتاه برای واکنش زنجیرهاست، رفتار دینامیکی از الگوی رز پیروی می کند. عدم امکان در نظر گرفتن سهم چنین رفتارهایی باعث به وجود آمدن خطا در ناحیه با وزن مولکولی کم می شود. اخیراً برخی پژوهشگران با اصلاح مدل های موجود و در نظر

جدول ۳- مقادیر محاسباتی مشخصه های مولکولی نمونه ها (مقادیر داخل پرانتز درصد اختلاف با مقادیر تجربی را نشان می دهد).

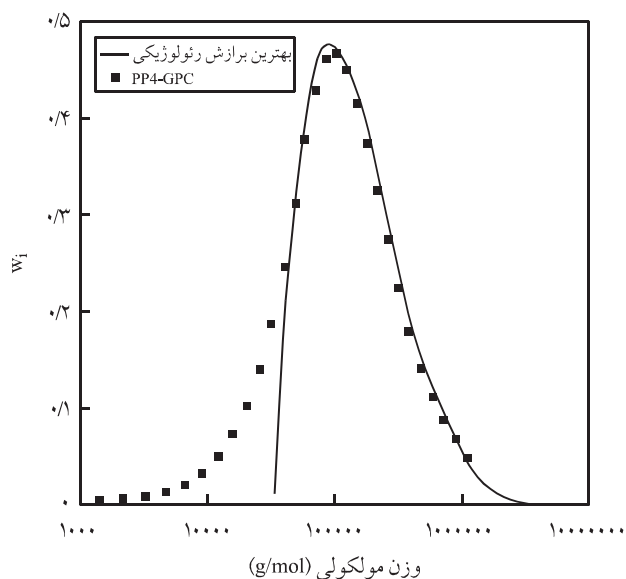
نمونه	G_N^0 (Pa)	PDI	M_z	M_w	M_n
PP1	۴۱۷۳۰۰	۲/۹۲۲	۵۳۳۴۰۰(۳۰)	۲۲۱۲۰۰(۱۵)	۷۵۶۹۰(۴/۵)
PP2	۳۴۷۳۰۰	۳/۱۴۱	۵۴۴۱۰۰(۹)	۲۲۶۶۰۰(۱۷)	۷۲۱۴۰(۳۰)
PP3	۳۸۹۰۰۰	۳/۲۶۳	۵۶۵۰۰۰(۳۵)	۲۳۳۸۰۰(۴)	۷۱۶۷۰(۲۴)
PP4	۴۱۴۰۰۰	۴/۳۸	۱۷۵۸×۱۰ ^۶ (۱۰)	۲۹۲۱۱۰(۱۲)	۶۶۶۸۰(۱۶)



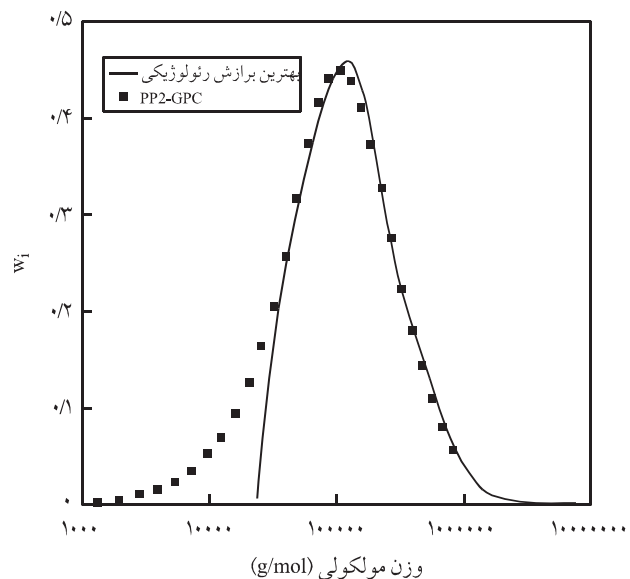
(ج)



(الف)



(د)



(ب)

شکل ۶- بهترین منحنی های محاسباتی برازش شده بر نتایج تجربی GPC برای نمونه های مختلف: (الف) PP1، (ب) PP2، (ج) PP3 و (د) PP4.

نتیجه‌گیری

توزیع وزن مولکولی چهار نمونه تجاری پلی پروپیلن تک‌نظم با استفاده از داده‌های مدول‌های دینامیکی حاصل از اندازه‌گیری‌های رئولوژیکی در محدوده ویسکوالاستیک خطی تخمین زده شد. نتایج نشان داد که طیف زمان آسایش که محورهای آن با استفاده از مقادیر زمان آسایش مشخصه و گرانشی در سرعت برش صفر، نرمال شده است را می‌توان به عنوان معیار کیفی توزیع وزن مولکولی به کار گرفت. به علاوه محاسبه توزیع وزن مولکولی با استفاده از قانون اختلاط عمومی و تابع کرنل تیم و همکاران حاکی از انطباق نسبتاً مطلوب منحنی‌های توزیع محاسباتی با نتایج تجربی است. در این میان، مقدار پارامتر اختلاط β و همچنین در نظر گرفتن سهم دینامیک رز در رفتار دینامیکی مذاب نقش عمده‌ای در دست‌یابی به انطباق بهینه دارد.

گرفتن فرضیه‌هایی جدید، به الگوریتم‌های دیگری برای انطباق مناسب ناحیه با وزن مولکولی کم دست‌یافته‌اند که از جمله آنها می‌توان به کار اخیر ون رویمبکه و همکاران [۲۳] اشاره کرد.

ثانیاً، مقادیر بهینه پارامترهای حاصل از انطباق منحنی‌های محاسباتی بر داده‌های تجربی معادل $\beta = 7.02 \times 10^{-21}$ و $k = 8 \times 10^{-21}$ و $a = 3.02 \times 10^{-1}$ به دست می‌آید. مقدار پارامتر β نزدیک ۱۱ از نظر فیزیکی به معنای حاکمیت مدل حرکات مارگونه ساده زنجیرها و عدم برهم‌کنش آنها بر دینامیک یک‌دیگر است. اما، اثبات آن در مورد نمونه‌های پلی پروپیلن مطالعه شده به بررسی‌های بیشتر و کامل‌تر احتیاج دارد. همچنین، مقادیر پارامتر a (توان وزن مولکولی در معادله ارتباط‌دهنده زمان آسایش با وزن مولکولی) نیز برای برخی نمونه‌ها کمتر از مقادیر تجربی به دست می‌آید که در مقالات دیگر آورده شده است. این موضوع نیز ممکن است به تجاری بودن نمونه‌ها و توزیع نسبتاً پهن وزن مولکولی آنها مرتبط باشد. اما، توضیح کامل‌تر آن منوط به مطالعه و بررسی‌های بیشتر است که در حال انجام است.

مراجع

1. Yau W.W., A Rheology Theory and Method on Polydispersity and Polymer Long-chain Branching, *Polymer*, **48**, 2362-2370, 2007.
2. Guzman J.D., Schieber J.D. and Pollard R., A Regularization-free Method for the Calculation of Molecular Weight Distributions from Dynamic Moduli Data, *Rheol. Acta*, **44**, 342-351, 2005.
3. Cocchini F. and Nobile M.R., Constrained Inversion of Rheological Data to Molecular Weight Distribution for Polymer Melts, *Rheol. Acta*, **42**, 232-242, 2003.
4. Tuminello W.H., Determining Molecular Weight Distribution from the Rheological Properties of Polymer Melts, *Rheol. Bull.*, **69**, 1-17, 2000.
5. Ferry J.D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed., Wiley, New York, 1980.
6. Doi M. and Edwards S.F., *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon, Oxford, 1986.
7. Des Cloizeaux J., Double Reptation vs Simple Reptation in Polymer Melts, *Europhys. Lett.*, **5**, 437-442, 1988.
8. Tsenoglou C., Molecular Weight Polydispersity Effects on the Viscoelasticity of Entangled Linear Polymers, *Macromolecules*, **24**, 1762-1767, 1991.
9. Anderssen R.S. and Mead D.W., Theoretical Derivation of Molecular Weight Scaling for Rheological Parameters, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **76**, 299-306, 1998.
10. Tuminello W.H., Molecular Weight and Molecular Weight Distribution from Dynamic Measurements of Polymer Melts, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1339-1347, 1986.
11. Baumgaertel M., Schausberger A. and Winter H.H., Relaxation of Polymers with Linear Flexible Chains of Uniform Length, *Rheol. Acta*, **28**, 400-408, 1990.
12. Des Cloizeaux J., Relaxation and Viscosity Anomaly of Melts Made of Long Entangled Polymers, Time Dependent Reptation, *Macromolecules*, **23**, 4678-4687, 1990.
13. Wasserman S.H. and Graessley W.W., Effects of Polydispersity on Linear Viscoelasticity in Entangled Polymer Melts, *J. Rheol.*, **36**, 543-572, 1992.
14. Wasserman S.H., Calculating the Molecular Weight Distribution from Linear Viscoelastic Response of Polymer Melts, *J. Rheol.*, **39**, 601-626, 1995.
15. Nobile M.R. and Cocchini F., Evaluation of Molecular Weight Distribution from Dynamic Moduli, *Rheol. Acta*, **40**, 111-119, 2001.
16. Anderssen R.S., Mead D.W. and Driscoll J.J., On the Recovery of Molecular Weight Functionals from the Double Reptation Model, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **68**, 291-301, 1997.

17. Thimm W., Friedrich C. and Roth T., Molecular Weight Distribution Dependent Kernels in Generalized Mixing Rules, *J. Rheol.*, **44**, 1353-1361, 2000.
18. Thimm W., Friedrich C. and Marth M., On the Rouse Spectrum and the Determination of the Molecular Weight Distribution from Rheological Data, *J. Rheol.*, **44**, 429-438, 2000.
19. 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.
20. Leonardi F., Allal A. and Marin G., Determination of the Molecular Weight Distribution of Linear Polymers by Inversion of a Blending Law on Complex Viscosities, *Rheol. Acta*, **37**, 199-213, 1998.
21. Guidici R., Scuracchio C. and Bretas R.E.S., An Alternative Neural Network Approach to Calculate the Molecular Weight Distribution from Dynamic Rheological Properties of i-PP Resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1416-1423, 2000.
22. Van Ruymbeke E., Keunings R., Stephenne V., Hagens A. and Bailly C., Evaluation of Reptation Models for Predicting the Linear Viscoelastic Properties of Entangled Linear Polymers, *Macromolecules*, **35**, 2689-2699, 2002.
23. Van Ruymbeke E., Keunings R. and Bailly C., Determination of the Molecular Weight Distribution of Entangled Linear Polymers from Linear Viscoelasticity Data, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **105**, 153-175, 2002.