

## تعیین مشخصات پلی اتیلن با چگالی پایین تجاری با روش‌های دستگاهی پیشرفته

فاطمه محمدی<sup>۱</sup>، نوید رمضانیان<sup>۲\*</sup>، غلامحسین ظهوری<sup>۳</sup>، مهسا کیمیاقلم<sup>۴</sup>.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی پلیمر، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم.

۲- استادیار شیمی پلیمر، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم.

۳- استاد شیمی پلیمر، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم.

۴- دکترای شیمی آلی، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم.

## خلاصه

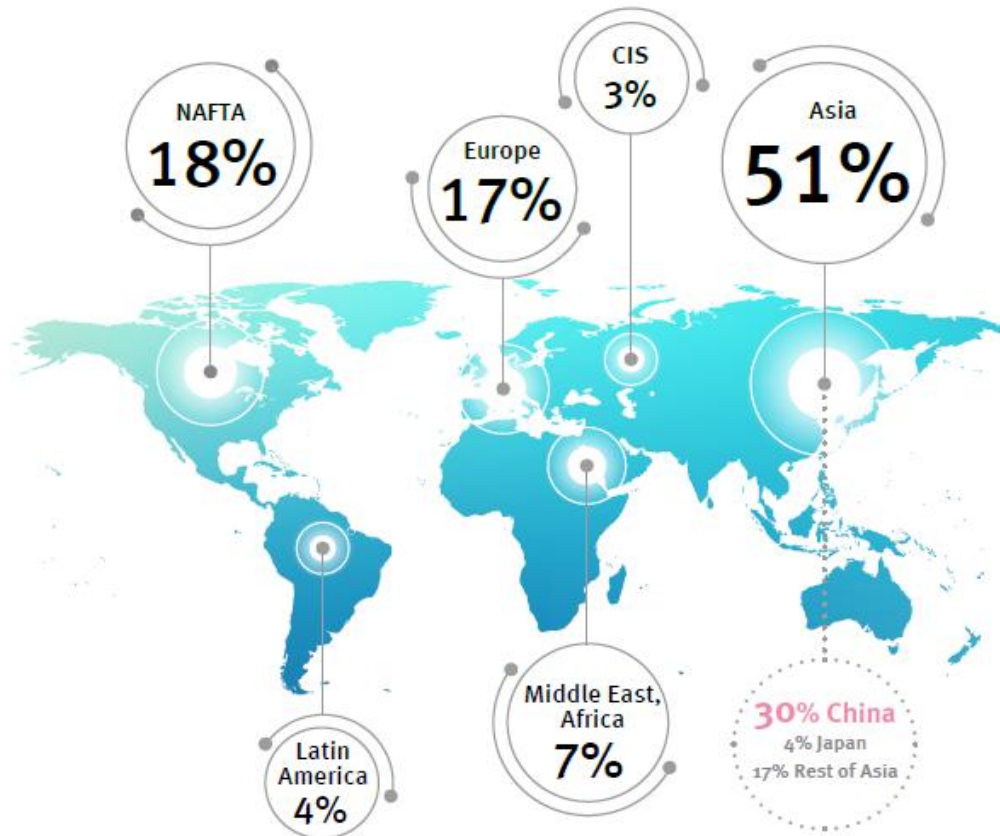
پلی‌اولفین‌ها کاربرد فراوانی در بخش‌های گوناگون از بسته‌بندی تا اسباب‌بازی دارند. برای شناسایی یک پلی‌اولفین می‌توان از روش‌های دستگاهی گوناگونی مانند FTIR، طیف‌سنجی جرمی، XRD، DSC و غیره بهره برد. هر کدام از این روش‌ها ویژگی‌های خاص خود را دارند و هر یک برای تعیین بخشی از خواص پلیمر مورد استفاده قرار می‌گیرند. گاهی نتیجه‌ی به دست آمده از یکی از روش‌ها توسط دیگری نیز تأیید می‌شود و لذا، اعتبار بیشتری به کار می‌بخشد. در این پروژه، مشخصات گوناگون پلی‌اتیلن تجاری m-2420H با استفاده از روش‌های FTIR، طیف‌سنجی رامان، XRD، SEM و DSC تعیین شده است. نتایج رامان و FTIR نشان دادند که نمونه دارای ساختار LDPE می‌باشد. میزان غیراشباعیت و کریستالینیتی نمونه (FTIR) به ترتیب برابر با ۰/۲ و ۱/۵۳ است. پیک‌های موجود در  $887\text{ cm}^{-1}$  و  $895\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده‌ی حضور شاخه‌های هگزیل و بوتیل در نمونه می‌باشند. قوی‌تر بودن پیک  $887\text{ cm}^{-1}$  نسبت به پیک  $895\text{ cm}^{-1}$  تعداد بیشتر شاخه‌های هگزیل در مقایسه با شاخه‌های بوتیل را نشان می‌دهد. مقادیر ۲۲٪ و ۳۶٪ به ترتیب با درصد کریستالینیتی به دست آمده از روش‌های DSC و XRD مرتبط هستند. تحقیقات نشان می‌دهند که تفاوت در کریستالینیتی از اختلاف در دستگاه‌های اندازه‌گیری ناشی می‌شود و کریستالینیتی به دست آمده از روش DSC از اعتبار بیشتری برخوردار است. مورفولوژی نمونه نیز با SEM تعیین شده است و بیان می‌کند که نمونه دارای سطوحی صاف و یک‌دست می‌باشد.

کلمات کلیدی: پلی‌اتیلن، LDPE، FTIR، XRD، DSC، SEM، رامان، کریستالینیتی، غیراشباعیت.

## ۱. مقدمه

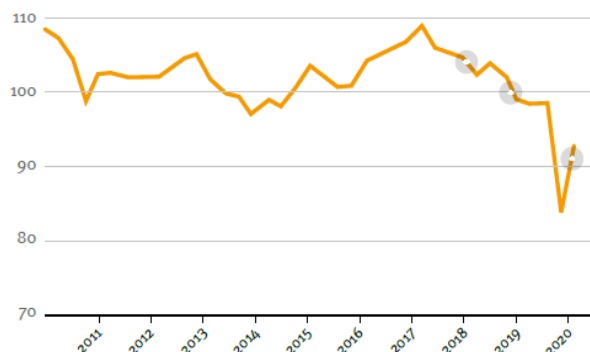
از مهمترین پلی‌اولفین‌ها می‌توان به پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن (پرکاربردترین پلی(α-اولفین)) با تولید ۷۸/۷ میلیون تن در سال ۲۰۰۰ اشاره کرد [۱]. پلی(α-اولفین)های با وزن مولکولی کم می‌توانند به عنوان ماده پایه برای فرمولاسیون روغن

روان کننده استفاده شوند، در حالی که محصولات با وزن مولکولی بالا می‌توانند به عنوان مواد ضدانعقاد و عوامل کاهنده‌ی اصطکاک مورد استفاده قرار گیرند [۲]. در سال ۲۰۱۸، میزان پلاستیک تولیدشده در جهان معادل با ۳۶۰ میلیون تن بود که کشور چین، در این میزان تولید حدود ۳۰٪ سهم داشته است (شکل ۱) [۳].



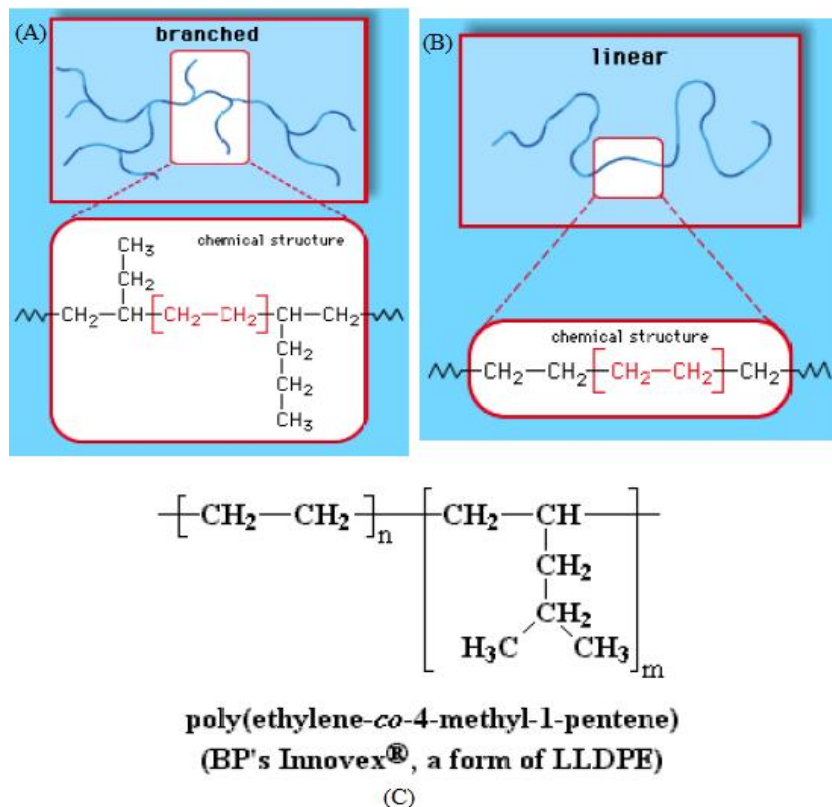
شکل ۱- سهم قاره‌های گوناگون در تولید پلاستیک در سال ۲۰۱۸ [۳]

میزان پلی‌اتیلن تولیدشده فقط در اروپا در سال‌های ۲۰۱۸ و ۲۰۱۹ تقریباً با هم برابر و معادل با ۱۵ میلیون تن بود که بیشترین مصرف آن در بخش بسته‌بندی بوده است [۳]. قبل از شروع پاندمی کرونا پیش‌بینی می‌شد که تولید پلی‌اولفین با رشد سالانه‌ی ۶/۳۸٪، در سال ۲۰۲۵ به حدود ۲۶۳ میلیون تن برسد [۴]، اما در حال حاضر رشد سالانه روندی نزولی را طی می‌کند. براساس شکل ۲، پاندمی کرونا منجر به ۸/۵٪ کاهش در تولید جهانی پلاستیک شد و پیش‌بینی می‌شود که میزان تولید سالانه‌ی پلاستیک تا سال ۲۰۲۲ نیز به مقدار قبل از شیوع ویروس نخواهد رسید [۵].



شکل ۲- مقدار تولید پلاستیک در جهان در فاصله‌ی سال‌های ۲۰۱۰-۲۰۲۰ [۵]

توانایی پردازش و خواص محصول نهایی پلی اتیلن به میزان شاخه دار شدن آن وابسته است. میکروساختار LLDPE، HDPE و LDPE در شکل ۳ مشاهده می گردد [۶].



شکل ۳- برخی از انواع پلی اتیلن، (A) LDPE (B) HDPE (C) LLDPE [۶]

برای شناسایی پلیمرها می توان از روش های دستگاهی گوناگونی شامل طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه\* (FTIR)، گرماسنجی روبشی تفاضلی† (DSC)، پراش اشعه ی ایکس ‡ (XRD)، طیفسنجی جرمی §، رزونانس مغناطیسی هسته ای \*\* (NMR)، طیفسنجی رامان ††، پیرولیز ‡‡، آنالیز گرماوزنی §§ (TGA)، میکروسکوپ الکترونی روبشی \*\*\* (SEM) و ... استفاده کرد. روش FTIR یک روش سریع، دقیق، نسبتاً حساس، غیر مخرب و تطبیق پذیر است که در آن تابش IR بر ارتعاشات یک مولکول در نمونه تأثیر می گذارد و منجر به جذب یا عبور مقدار خاصی از انرژی می گردد و در نهایت طیفی را ایجاد می کند که به عنوان اثر انگشت ماده ی مورد مطالعه در نظر گرفته می شود [۷، ۸]. می توان از این تکنیک برای بررسی سازگاری پلیمرهای گوناگون با یکدیگر جهت ساخت آمیخته های پلیمری با خواص مناسب استفاده کرد [۹]. این روش کاربرد فراوانی در شناسایی مواد پلیمری دارد. طیفسنجی رامان، اغلب به عنوان مکمل روش FTIR عمل می کند که یک روش اندازه گیری سریع و غیرمخرب است و در آن نیازی به نفوذ تابش در نمونه نیست. ایجاد تابش فلئورسانس مشکل اساسی در هنگام ثبت طیف رامان پلیمرها می باشد. این مشکل تقریباً با استفاده از دستگاه های

\* Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

† Differential scanning calorimeter (DSC)

‡ X-rays diffraction (XRD)

§ Mass spectroscopy

\*\* Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR)

†† Raman spectroscopy

‡‡ Pyrolysis

§§ Thermogravimetry analysis (TGA)

\*\*\* Scanning electron microscope (SEM)

رامان تبدیل فوریه که تهییج را در محدوده‌ی مادون قرمز نزدیک ( $4000-11000\text{ cm}^{-1}$ ) انجام می‌دهند، حل می‌شود [۱۰]. از این تکنیک برای تعیین غلظت عنصر دارویی فعال در خط کاری و حالت جامد پلیمر-دارو در طول یک فرآیند اکستروژن مذاب داغ دارویی استفاده شده است [۱۱]. روش DSC برای شناسایی مواد پلیمری براساس خواص آن‌ها شبیه ظرفیت حرارتی\*، دمای انتقال شیشه‌ای†، زمان و دمای کریستالیزاسیون، دمای کوری‡، خلوص نمونه، پایداری حرارتی و نقطه‌ی ذوب مورد استفاده قرار می‌گیرد. در اغلب موارد، برای تأیید نتایج این روش از آنالیز گرمائزنی استفاده می‌گردد [۱۲]. تان§ و ترکلتون\*\* [۱۳]، برای تأیید این موضوع که اصلاح سطح زمینه‌ی پلیمر سبب تغییر پایداری حرارتی آن می‌شود، از روش DSC برای مطالعه‌ی تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای نانولوله‌های پلی‌متیل‌متاکریلات که با قالب‌هایی از جنس آلومینیوم اکسید آنودایز شده ساپورت شده است، استفاده کردند. اثرات محدودیت دمای انتقال شیشه‌ای به ترتیب استفاده از فیلم  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، لامپ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، فیلم  $\text{Al}_2\text{O}_3$  کندوپاش شده†† و فویل  $\text{Si/SiO}_x$  کاهش پیدا کردند.

آنالیز TGA براساس اندازه‌گیری تغییرات وزن به عنوان تابعی از دما و زمان انجام می‌گیرد و برای بررسی پایداری حرارتی (پایداری ماده در دمای ارائه شده)، پایداری اکسایشی (سرعت جذب اکسیژن در مواد) و نیز خواص ترکیبی نمونه (برای مثال پرکننده‌ها، رزین پلیمری، حلال‌ها) استفاده می‌گردد [۱۴]. از سوی دیگر، می‌توان جهت شناسایی سوخت‌های زیست‌توده‌ی قابل کاربرد در بویلرها و محفظه‌های احتراق نیز از این روش استفاده نمود [۱۵]. روش XRD برای بررسی ساختار مولکولی، کریستالینیتی و آنالیز بافت مواد پلیمری گوناگون مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۶]. جاورسکا‡‡ و همکارانش [۱۷]، از این روش برای بررسی ویژگی‌های کیتوزان استفاده کردند. از NMR برای شناسایی پلیمرها، مطالعه‌ی ارتباط بین ساختار و خواص پلیمر، تعیین وزن مولکولی استفاده می‌شود [۱۸، ۱۹].

سایر روش‌های شناسایی مشخصات خاص خود را دارند و عملاً از چند روش شناسایی در تلفیق با یکدیگر برای شناسایی دقیق و بررسی خواص گوناگون یک پلیمر استفاده می‌گردد. برای مثال، سی تی§§ و کستی\*\*\* [۲۰]، برای تعیین خواص فیزیکی و شیمیایی کیسه‌های HDPE و LDPE جمع‌آوری شده از تولیدکنندگان، از روش‌های FTIR (تعیین گروه‌های عاملی)، XRD (تعیین کریستالینیتی) و DSC (مشخصات حرارتی) استفاده کردند. در این مطالعه، از روش‌های XRD، DSC، رامان، FTIR و SEM برای بررسی خواص گوناگون نمونه‌ی پلی‌اتیلن m-2420H استفاده شد.

## ۲. بخش تجربی

نمونه‌ی پلی‌اتیلن m-2420H از میان نمونه‌های تجاری موجود، انتخاب شد. به منظور تعیین نوع پلی‌اتیلن، انواع شاخه‌های کوتاه و محتوای وینیل گروه‌های انتهایی از روش FTIR در محدوده‌ی  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  استفاده گردید. برای این منظور از دستگاه Shimadzu FTIR-4300، IFS48 ساخت Bruker آلمان استفاده شد. قدرت تفکیک دستگاه معادل با  $4\text{ cm}^{-1}$  است. نمونه‌ها برای آماده‌سازی در دمای  $23\pm 2^\circ\text{C}$  و رطوبت نسبی  $50\pm 5\%$  (۴۰h) ساعت قبل از هر اندازه‌گیری) قرار داده شدند. برای حداقل‌سازی تداخل باندهای جذبی گروه متیلن در  $1353\text{ cm}^{-1}$  (باند I) و  $1367\text{ cm}^{-1}$  (باند II) با باند تغییر شکل متیل در  $1377\text{ cm}^{-1}$  (باند III) می‌توان از ASTM D2238-92 سود برد [۲۱].

\* Heat capacity

† Glass transition temperature

‡ Curie temperature

§ Tan

\*\* Torkelson

†† Sputtered- $\text{Al}_2\text{O}_3$

‡‡ Jaworska

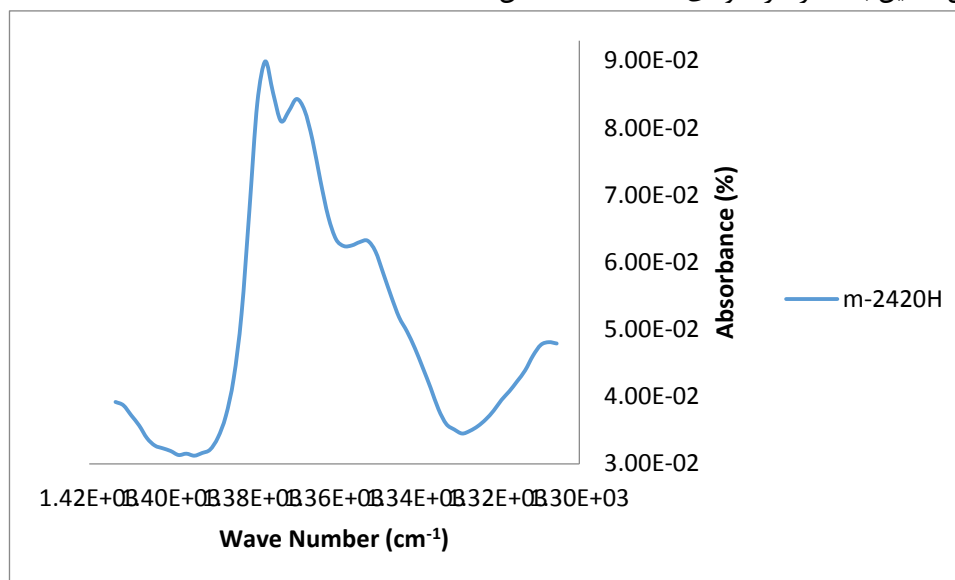
§§ CT

\*\*\* Kesti

طیف‌سنجی رامان با استفاده از دستگاه Ava-Raman-PRB-785 مجهز به آشکارساز دستگاه بار جفت شده\* (CCD) خنک شده با هوا ساخت کشور هلند در محدوده  $55-3000 \text{ cm}^{-1}$  انجام گرفت. طول موج لیزر  $514/5 \text{ nm}$  است که از یک لیزر دیودی مادون قرمز نزدیک بدون شکست<sup>†</sup> تولید می‌گردد. تمام طیف‌ها با قدرت تفکیک  $4 \text{ cm}^{-1}$  و زمان در معرض گذاری ۱ s با کمک قدرت لیزر  $400 \text{ mW}$  به دست آمدند. برای بررسی ویژگی‌های حرارتی نمونه‌ی m-2420H از آنالیز DSC استفاده شد. تعیین دمای ذوب و کریستالینیتی نمونه با استفاده از دستگاه DSC با مارک SANAF-SDOM ساخت ایران انجام گرفت. سرعت حرارت‌دهی و مقدار نمونه به ترتیب برابر با  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  و  $6 \text{ mg}$  بودند و حرارت‌دهی در محدوده  $25-400^\circ\text{C}$  صورت پذیرفت. برای تعیین ساختار کریستالی نمونه، دستگاه GNR-Explorer ساخت ایتالیا در محدوده  $2\theta=5-50^\circ$  مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه در ولتاژ  $40 \text{ kV}$  و شدت جریان  $30 \text{ mA}$  کار می‌کرد. مورفولوژی نمونه با استفاده از دستگاه SEM-VP1450 ساخت شرکت LEO آلمان تعیین گردید. ولتاژ اعمال شده و قدرت تفکیک دستگاه به ترتیب برابر با  $20 \text{ kV}$  و  $2 \text{ nm}$  می‌باشد.

### ۳. طیف‌سنجی FTIR

به منظور تعیین نوع پلی‌اتیلن می‌توان از باندهای جذبی گروه‌های متیل و متیلن ( $1390-1340 \text{ cm}^{-1}$ ) استفاده نمود. چنانچه، باند III از باند II ضعیف‌تر باشد، نمونه‌ی مورد نظر به عنوان LLDPE در نظر گرفته می‌شود. اما در نمونه-ی LDPE باند III نسبت به باند II قوی‌تر است. از سوی دیگر چنانچه باند III حذف شود، نمونه، HDPE خواهد بود [۲۳، ۲۲]. شکل ۴، این باندها را در نمونه‌ی m-2420H نشان داده است.



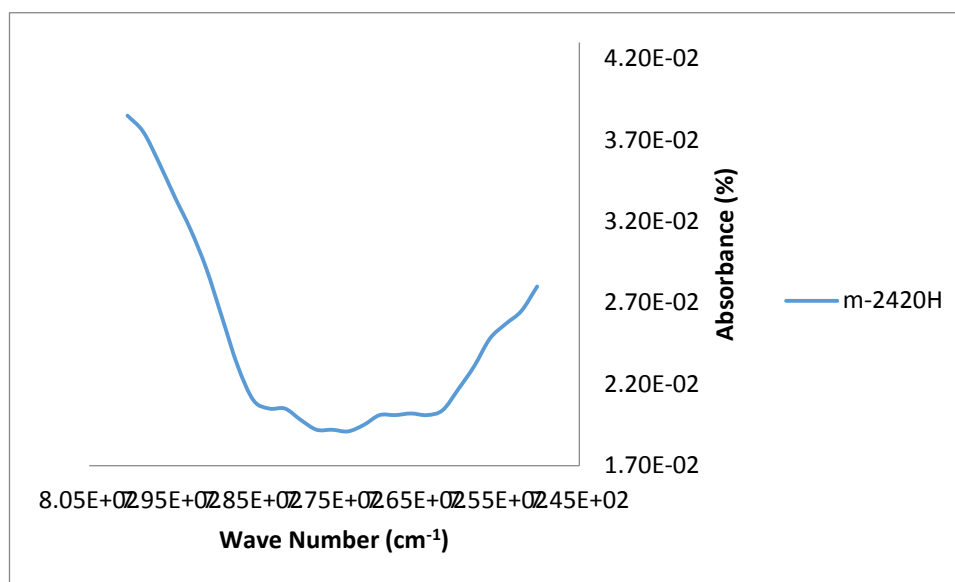
شکل ۴- شناسایی نوع پلی‌اتیلن با باندهای جذبی متیل و متیلن

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌گردد، نمونه‌ی m-2420H از الگوی LDPE تبعیت می‌نماید. از سوی دیگر، سطح زیر پیک متیل در  $1378 \text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده‌ی حضور شاخه‌های آلکیل (متیل، اتیل و بالاتر) در نمونه می‌باشد [۲۴] که برابر با ۵۰٪ در نمونه‌ی m-2420H به دست آمده است.

\* Charge coupled device (CCD)

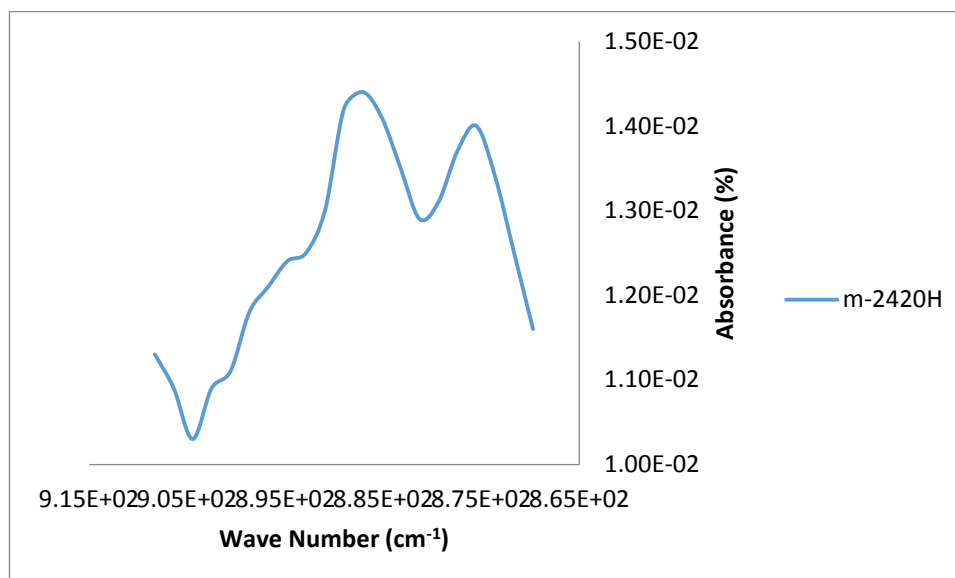
† Invictus near-infrared diode laser

براس شناسایی انواع شاخه‌های کوتاه در پلی‌اتیلن می‌توان از FTIR سود برد. حضور شاخه‌های بوتیل و هگزیل با موقعیت باند رقاصکی متیل در ناحیه  $885-895\text{ cm}^{-1}$  تعیین می‌گردد. از باند محدودی  $770\text{ cm}^{-1}$  برای تشخیص شاخه‌ی اتیل استفاده می‌گردد. البته لازم به ذکر است که این پیک می‌تواند در شاخه‌های بلندتر بوتیل و هگزیل نیز نمایان شود [۲۶، ۲۵]. شکل ۵ نشان‌دهنده‌ی حضور شاخه‌های اتیل و شکل ۶ نشان‌دهنده‌ی حضور شاخه‌های دیگر در نمونه‌ی مذکور می‌باشد.



شکل ۵- بررسی حضور شاخه‌ی اتیل

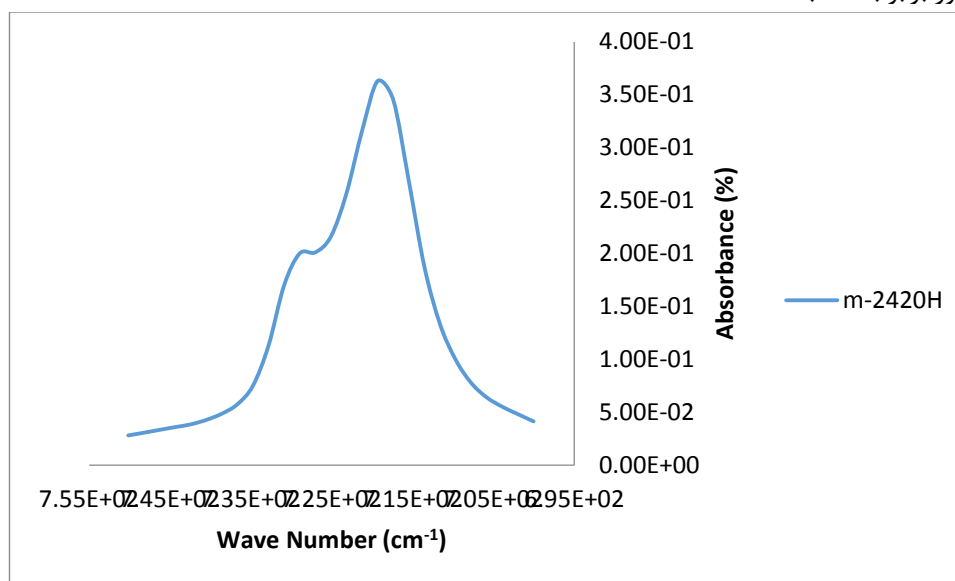
براساس شکل ۵، حضور شاخه‌ی اتیل در این نمونه بسیار کم است و پیکی پهن و کوچک در  $775\text{ cm}^{-1}$  برای آن ظاهر شده است.



شکل ۶- بررسی حضور شاخه‌های بوتیل و هگزیل

پیکی نسبتاً پهن و قوی در  $887\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است که نشان‌دهنده‌ی حضور شاخه‌های هگزیل در نمونه می‌باشد. از سوی دیگر، پیکی ضعیف در  $895\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌گردد که بر حضور شاخه‌های بوتیل دلالت می‌کند. با مقایسه‌ی این دو پیک می‌توان دریافت که تعداد شاخه‌های هگزیل به مراتب بالاتر از شاخه‌های بوتیل می‌باشد.

بسیاری از پیک‌های ناحیه  $1050-1175 \text{ cm}^{-1}$  طیف پلی‌اتیلن مربوط به فاز آمورف پلیمر هستند. از میان سه ارتعاش رقاصکی متیلن در نزدیکی  $725 \text{ cm}^{-1}$ ، جفت پیک‌های موجود در نواحی  $720 \text{ cm}^{-1}$  و  $730 \text{ cm}^{-1}$  به عنوان استاندارد برای تعیین مقدار کریستالینیتی نمونه به کار می‌روند که باریک‌تر از ارتعاش سوم (در نزدیکی  $720 \text{ cm}^{-1}$ ) که متعلق به ناحیه آمورف است، می‌باشند. ارتعاش مربوط به ناحیه آمورف پلیمر به میزان بالایی با ارتعاش کریستالی  $720 \text{ cm}^{-1}$  همپوشانی می‌کند. کریستالینیتی نسبی نمونه با استفاده از نسبت شدت نسبی پیک  $720 \text{ cm}^{-1}$  به پیک  $730 \text{ cm}^{-1}$  ( $I_{720}/I_{730}$ ) تعیین می‌گردد [۲۷، ۲۸]. برای این اساس، کریستالینیتی نسبی نمونه‌ی m-2420H برابر با  $1/53$  به دست آمد (شکل ۷). از طرف دیگر، با استفاده از رابطه‌ی موجود در منابع [۲۹] و [۳۰]، تعداد گروه‌های انتهایی وینیل در نمونه‌ی مذکور برابر با  $0/2$  به دست آمد.



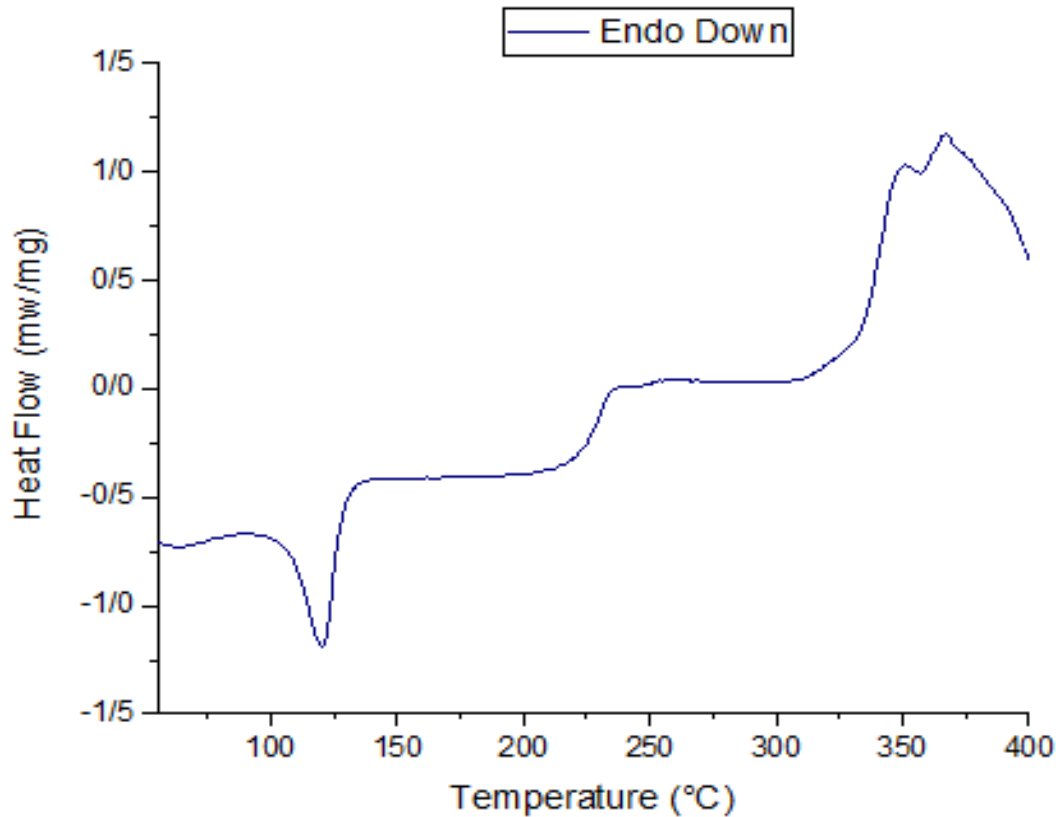
شکل ۷- بررسی کریستالینیتی نسبی

#### ۴. طیف‌سنجی DSC

به منظور تعیین دمای ذوب، درصد کریستالینیتی و دمای تخریب از آنالیز DSC استفاده شد. درصد کریستالینیتی نمونه‌ی پلی‌اتیلن از رابطه‌ی زیر حاصل می‌گردد [۳۱]:

$$\text{crystallinity}(\%) = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100}} \times 100 \quad (1)$$

که در آن  $\Delta H$  و  $\Delta H_{100}$  به ترتیب آنتالپی ذوب نمونه‌ی موردنظر و آنتالپی ذوب پلی‌اتیلن  $100\%$  بلوری می‌باشند. آنتالپی پلی‌اتیلن  $100\%$  بلوری برابر با  $293 \text{ J/g}$  یا  $69 \text{ cal/g}$  می‌باشد [۳۱]. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌گردد، پیک موجود در ناحیه  $120/7^\circ \text{C}$  مربوط به ذوب نمونه می‌باشد و درصد کریستالینیتی با استفاده از معادله‌ی (۳) برابر با  $22\%$  به دست آمد. براساس نمودار، تخریب گرمایی نمونه که فرآیندی گرمازا می‌باشد، در دمای حدود  $310^\circ \text{C}$  آغاز می‌شود و به صورت یک پیک شانه‌ای درمی‌آید که پیک اول در دمای  $350^\circ \text{C}$  و پیک دوم در دمای  $370^\circ \text{C}$  (حداکثر مقدار) ظاهر می‌گردد.



شکل ۸- نمودار DSC نمونه

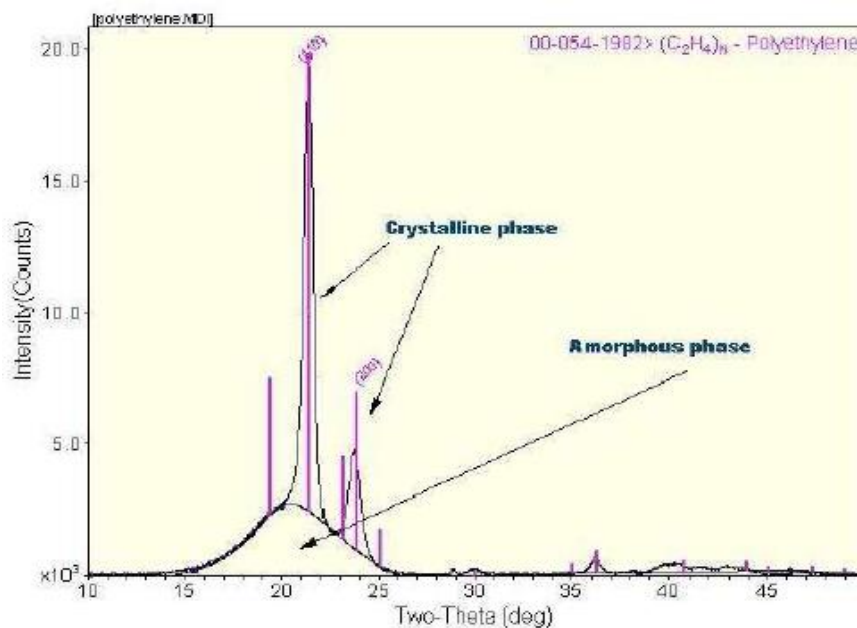
##### ۵. طیف‌سنجی XRD

الگوی کلی طیف XRD پلیمر دارای یک پیک پهن آمورف است و اگر پلیمر دارای بلورینگی باشد، این بخش به صورت پیک‌های تیز در بالای پیک آمورف ظاهر می‌شود (شکل ۹). برای محاسبه درصد کریستالینیتی پلیمر با استفاده از XRD می‌توان از رابطه‌ی زیر استفاده کرد [۳۲]:

$$\text{crystallinity}(\%) = \frac{A}{A_T} \times 100 \quad (4)$$

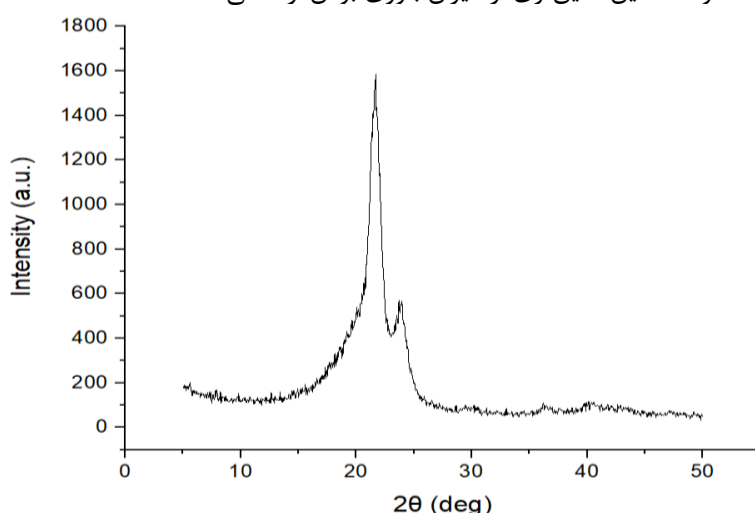
که در آن  $A$  و  $A_T$  به ترتیب نشان‌دهنده‌ی مساحت زیر پیک‌های کریستالی و مساحت کل زیر تمام پیک‌ها می‌باشد.





شکل ۹- طیف XRD پلی اتیلن [۳۲]

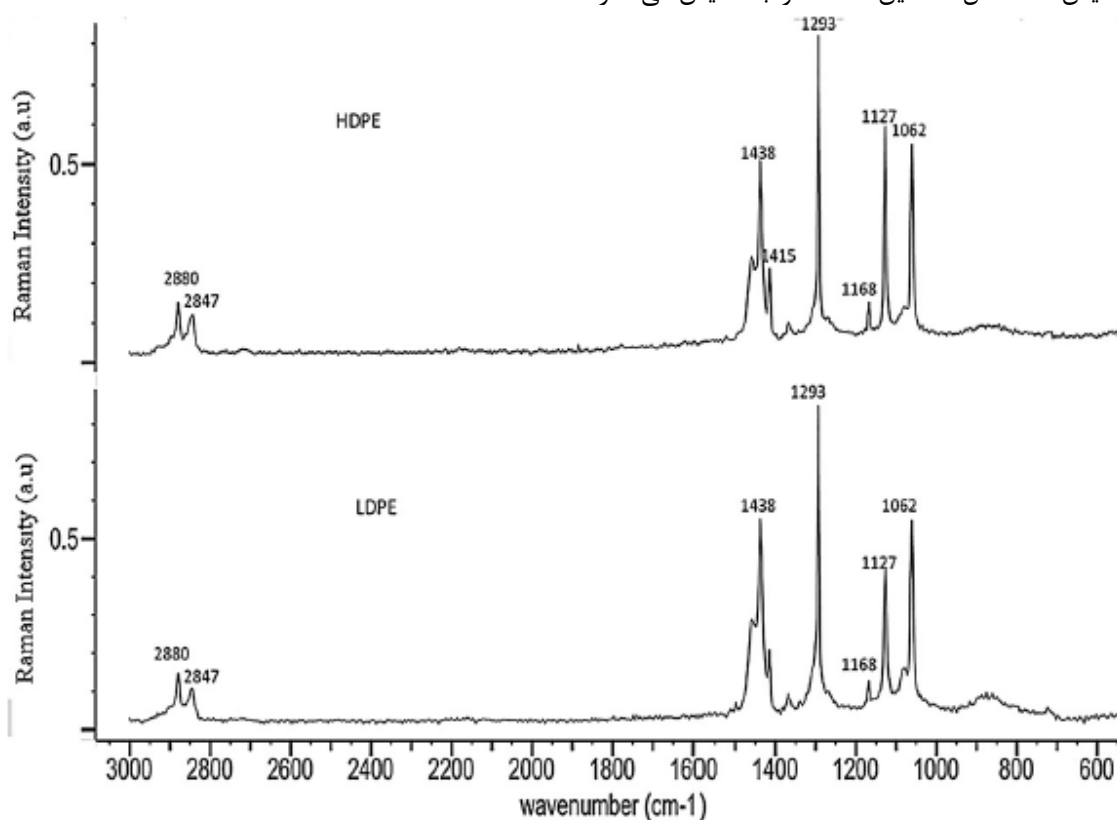
مقدار کریستالینیتی با توجه به نمودار XRD برابر با ۳۶٪ محاسبه گردید (شکل ۱۰). پلی اتیلن دارای دو پیک اصلی در نزدیکی ناحیه  $2\theta = 21/5^\circ$  و  $2\theta = 23/8^\circ$  و دو پیک دیگر در نزدیکی  $36/2^\circ$  و  $30/0^\circ = 2\theta$  می باشد که در بسیاری از نمونه ها ظاهر نمی شوند. بنابراین، دو پیک موجود در محدوده  $22-24^\circ$  به عنوان معیار پلی اتیلن بودن نمونه در نظر گرفته می شوند [۳۲-۳۴]. همان طور که در شکل ۱۰ مشاهده می گردد، این پیک ها در نواحی  $23/93^\circ$  و  $21/64^\circ$  ظاهر شده اند که بر پلی اتیلن بودن نمونه دلالت دارند. تفاوت در درصد کریستالینیتی به دست آمده از روش های DSC و XRD ناشی از تفاوت در روش های اندازه گیری می باشد. در روش XRD، میزان تبلور براساس اندازه گیری شدت بازتاب تابش اشعه X بر روی سطح نمونه توسط گیرنده محاسبه می شود. در DSC، گرمای مورد نیاز برای ذوب برحسب ذوب کامل بلورها محاسبه می گردد و در نتیجه، معمولاً تخمین دقیق تری از میزان بلوری بودن ارائه می دهد [۳۵].



شکل ۱۰- طیف XRD نمونه

## ۶. طیف‌سنجی رامان

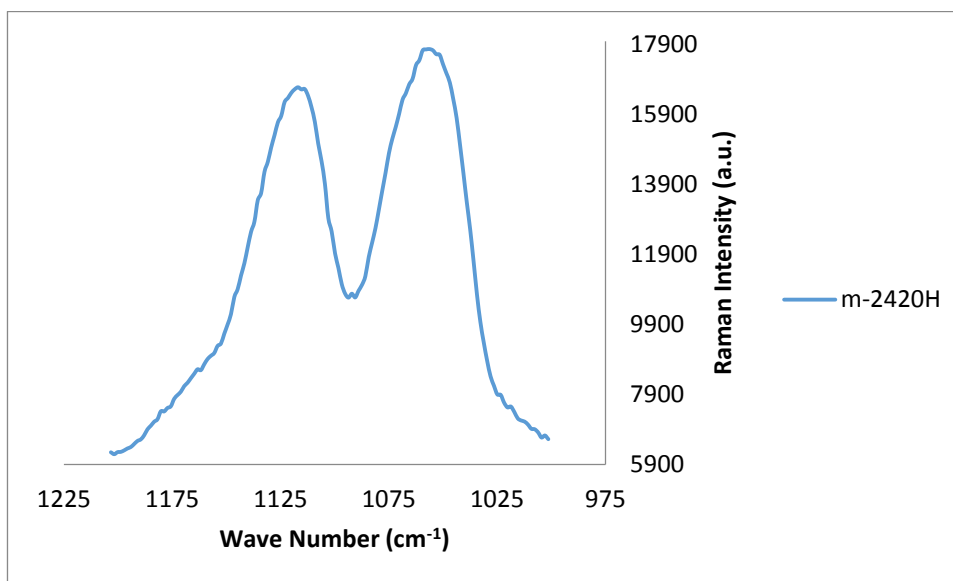
نسبت دادن باندهای رامان به فازهای مورفولوژیکی و حالت‌های ساختاری زنجیرهای پلی‌اتیلن کاملاً اثبات شده است. باند موجود در ناحیه  $1480-1400 \text{ cm}^{-1}$  با ارتعاشات خمشی متیلن مرتبط است. از سوی دیگر، نوارهای موجود در نواحی  $1080 \text{ cm}^{-1}$  و  $1303 \text{ cm}^{-1}$  به فاز آمورف نسبت داده می‌شوند. پیک‌های  $1063 \text{ cm}^{-1}$  و  $1123 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن C-C اختصاص می‌یابند که در توالی‌های کانفورماسیونی ترانس طولانی‌تر از ۱۰ پیوند تمام‌ترانس رخ می‌دهند [۳۶]. ساتو\* و همکارانش [۳۷] نشان دادند که می‌توان انواع LDPE و HDPE را با استفاده از بررسی نسبت پیک‌های  $1123 \text{ cm}^{-1}$  و  $1063 \text{ cm}^{-1}$ ، همراه با بررسی تیز بودن و شدت پیک‌های کریستالی از یکدیگر تشخیص داد. شکل ۱۱، این اختلاف را به نمایش می‌گذارد.



شکل ۱۱- مقایسه‌ی طیف رامان LDPE و HDPE [۳۸]

از آنجایی که کریستالینیتی HDPE از LDPE بالاتر است، بنابراین، پیک  $1123 \text{ cm}^{-1}$  در HDPE تیزتر و قوی‌تر از این پیک در LDPE می‌باشد. به علاوه، پیک  $1123 \text{ cm}^{-1}$  در HDPE قوی‌تر از پیک  $1063 \text{ cm}^{-1}$  می‌باشد، چراکه این پیک‌ها به ترتیب مربوط به کریستالینیتی و آمورف بودن ساختار هستند. از سوی دیگر، در LDPE پیک  $1063 \text{ cm}^{-1}$  قوی‌تر از پیک  $1123 \text{ cm}^{-1}$  می‌باشد، چراکه LDPE آمورف‌تر از HDPE است. همچنین، نوارهای موجود در ناحیه  $1414-1459 \text{ cm}^{-1}$  در HDPE بسیار تعریف‌شده‌تر از LDPE هستند، چراکه این باندها نشان‌دهنده‌ی ویژگی‌های کریستالی مواد هستند. معمولاً باند تبلور در  $1416 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود [۳۸]. شکل ۱۲، محدوده‌ی کریستالی و آمورف را در نمونه‌ی m-2420H نشان می‌دهد.

\* Sato

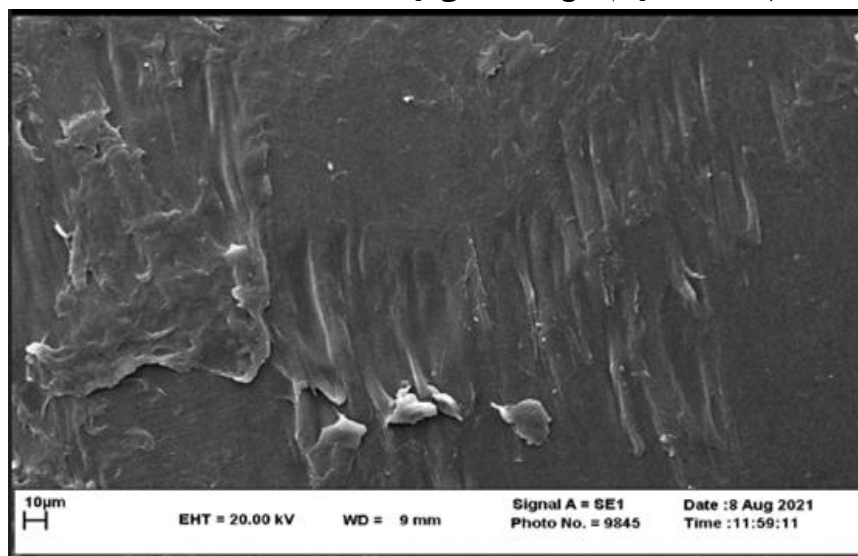


شکل ۱۲- بزرگ‌نمایی ناحیه‌ی کریستالی و آمورف در طیف رامان

همان‌طور که در شکل مشاهده می‌گردد، پیک  $1063\text{ cm}^{-1}$  قوی‌تر از پیک  $1123\text{ cm}^{-1}$  می‌باشد که بر LDPE بودن نمونه دلالت می‌کند که با نتیجه‌ی به دست آمده از طیف FTIR در توافق می‌باشد.

#### ۷. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصویر SEM نمونه در شکل ۱۳ نشان داده شده است. براساس شکل، نمونه دارای سطحی صاف و یک‌دست می‌باشد که در بخشی از آن لایه‌های چندگانه‌ی غیرهم‌سطح مشاهده می‌گردد [۳۹، ۴۰].



شکل ۱۳- مورفولوژی نمونه‌ی m-2420H

## ۸. نتیجه‌گیری

انواع متفاوتی از پلی اتیلن وجود دارد که هر کدام مشخصات و کاربردهای خاص خود را دارند. در این مطالعه، به شناسایی پلی اتیلن m-2420H منتخب از میان انواع نمونه‌های تجاری پرداخته شده است. نتایج به دست آمده از طیف FTIR و رامان بر LDPE بودن نمونه دلالت می‌کنند. پیک‌های موجود در  $887\text{ cm}^{-1}$  و  $895\text{ cm}^{-1}$  در طیف FTIR، به ترتیب نشان‌دهنده‌ی حضور شاخه‌های هگزیل و بوتیل در نمونه می‌باشند. از آنجایی که شدت پیک هگزیل به مراتب قوی‌تر از بوتیل می‌باشد، می‌توان دریافت که تعداد شاخه‌های هگزیل در نمونه بیشتر از شاخه‌های بوتیل است. براساس روش‌های FTIR، DSC و XRD، مقدار کریستالینیتی نمونه به ترتیب برابر با ۱/۵۳، ۲۲٪ و ۳۶٪ به دست آمد. تفاوت در کریستالینیتی ناشی از تفاوت در روش‌های اندازه‌گیری می‌باشد. میزان غیراشباعیت محاسبه شده از طیف FTIR نمونه برابر با ۰/۲ است. ذوب نمونه در دمای  $120/7^{\circ}\text{C}$  اتفاق می‌افتد و تخریب حرارتی آن تقریباً در دمای  $310^{\circ}\text{C}$  شروع می‌گردد که منجر به پیکی شانه‌ای در نواحی  $350^{\circ}\text{C}$  و  $370^{\circ}\text{C}$  می‌گردد. تصاویر SEM نیز وجود سطوح صاف و یک‌دست را در نمونه نشان داده‌اند.

## ۱۱. قدردانی

نویسندگان از دانشگاه فردوسی مشهد برای فراهم نمودن امکانات جهت انجام این تحقیق (کد: ۵۱۴۹۱) نهایت تشکر را دارند.

## ۱۲. مراجع

1. Kaminsky, W. and Laban, A. (2001), "Metallocene Catalysis", Applied Catalysis A: General, 222 (1-2), pp. 47-61.
2. Kim, I., Zhou, J. M. and Chung, H. (2000), "Polymerization Catalyzed by rac-Me<sub>2</sub>Si (1-C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>-2-CH<sub>3</sub>-4-t-Bu)<sub>2</sub>Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/Al(i-Bu)<sub>3</sub>/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]", Journal of Polymer Science Polymer Part A: Polymer Chemistry, 38 (9), pp. 1687-1697.
3. Plastic Europe (2019), "Plastics-the Facts",  
[http://plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL\\_web\\_version\\_Plastics\\_the\\_facts2019\\_14102019.pdf](http://plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf)
4. Business Wire, "Global Polyolefin Market Forecast 2017-2025: Increase in Demand from End Use Industries Like Construction & Automotive – Research and Markets",  
<http://www.businesswire.com/news/home/20170419005557/en/Global-Polyolefine-Market-Forecast-2017-2025-Increase-in-Demand-From-End-Use-Industries-Like-Construction-Automotive---Research-and-Markets>
5. Plastic Europe (2019), "Plastics-the Facts",  
[http://plasticseurope.org/application/files/5716/0752/4286/Af\\_Plastica\\_the\\_facts-WEB-2020-ING\\_FINAL.pdf](http://plasticseurope.org/application/files/5716/0752/4286/Af_Plastica_the_facts-WEB-2020-ING_FINAL.pdf)



6. Shamiri, A., Chakrabarti, M. H., Jahan, S., Hussain, M. A., Kaminsky, W., Aravind, P. V. and Yehye, W. A. (2014), "The influence of Ziegler-Natta and Metallocene Catalyst on Polyolefin Structure, Properties, and Processing Ability", *Materials*, 7 (7), pp. 5069-5108.
7. Nadianto, A. B., Oktiani, R. and Ragadhita, R. (2019), "How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of organic Materials", *Indonesian Journal of Science and Technology*, 4 (1), pp. 97-118.
8. Bell, J., Nel, P. and Stuart, B. (2019), "Non-Invasive Identification of Polymers in Cultural Heritage Collections: Evaluation, Optimization and Application of Portable FTIR (ATR and External Reflectance) Spectroscopy to Three-Dimensional Polymer Based Objects", *Heritage Science*, 7 (1), pp. 1-18.
9. Raiz, U. and Ashraf, S. M. (2014), "Characterization of Polymer Blends with FTIR Spectroscopy", *Characterization of Polymer Blends*, pp. 625-678.
10. Andreassen, E. (1999), "Infrared and Raman Spectroscopy of Polypropylene", In *Polypropylene*, Springer, Dordrecht, pp. 320-328.
11. Saerens, L., Dierickx, L., Lenain, B., Vervaet, C., Remon, J. P. and De Beer, T. (2011), "Raman Spectroscopy for the In-Line Polymer-Drug Quantification and Solid State Characterization During a Pharmaceutical Hot-Melt Extrusion Process", *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 77 (1), pp. 158-163.
12. Drzeżdżon, J., Jacewicz, D., Sielika, A. and Chmurzyński, L. (2019), "Characterization of Polymers Based on Differential Scanning Calorimetry based Techniques", *TrACTrends in Analytical Chemistry*, 110, pp. 51-56.
13. Tan, A. W. and Torkelson, J. M. (2016), "Poly (methyl methacrylate) Nanotubes in AAO Templates: Designing Nanotube Thickness and Characterizing the  $T_g$ -Confinement Effect by DSC", *Polymer*, 82, pp. 327-336.
14. Ng, H. M., Saidi, N. M., Omar, F. S., Ramesh, K., Ramesh, S. and Bashir, S. (2018), "Thermogravimetric Analysis of Polymers", *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, pp. 1-29.
15. Saldarriaga, J. F., Aguado, R., Pablos, A., Amutio, M., Olazar, M. and Bilbao, J. (2015), "Fast Characterization of Biomass Fuels by Thermogravimetric Analysis (TGA)", *Fuel*, 140, pp. 744-751.
16. Murthy, N. S. (2004), "Recent Development in Polymer Characterization Using X-ray Diffraction", *Parameters*, 18, p. 19.
17. Jaworska, M., Sakurai, K., Gaudon, P. and Guibal, E. (2003), "Influence Chitosan Characteristics on Polymer Properties I: Crystallographic Properties", 52 (2), pp. 198-205.
18. Saalwächter, K. (2019), "Application of NMR in Polymer Characterization-An Introduction", In *NMR Methods for Characterization of Synthetic and Natural Polymers*, Royal Society of Chemistry, pp. 1-22.
19. Mirau, P. A. (1993), "NMR Characterization of Polymers", In *Polymer Characterization*, Springer, Dordrecht, pp. 37-68.



20. CT, S. and Kesti, S. S. (2019), "Physical and Chemical Characterization of Low Density Polyethylene and High Density Polyethylene", *Journal of Advanced Scientific Research*, 10 (3), pp. 30-34.
21. ASTM D2238-92 (2004), "Standard Test Method for Absorbance of Polyethylene due to methyl groups at  $1378\text{ cm}^{-1}$ ", American Society for Testing and Materials, West Conshohoken.
22. Gulmine, J. V., Janissek, P. R., Heis, H. M. and Akcelrud, L. (2002), "Polyethylene Characterization by FTIR", *Polymer Testing*, 21 (5), pp. 557-563.
23. De Souza, C. G., De Souza, R. F. and Bernardo-Gusmao, K. (2007), "Effect of Alkylaluminum Cocatalyst on Ethylene Polymerization with Nickel- $\alpha$ -Diimine Complex", *Applied Catalyst A: General*, 325 (1), pp. 87-90.
24. Sworen, J. C., Smith, J. A., Wagener, K. B., Baugh, L. S. and Rucker, S. P. (2003), "Modeling Random Methyl Branching in Ethylene/Propylene Copolymers Using Metathesis Chemistry: Synthesis and Thermal Behavior", *Journal of the American Chemical Society*, 125 (8), pp. 2228-2240.
25. Biltz, J. P. and McFaddin, D. C. (1994), "The Characterization of Short Chain Branching in Polyethylene Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy", *Journal of Applied Polymer Science*, 51 (1), pp. 13-20.
26. Prasad, A. (1998), "A Quantitative Analysis of Low Density Polyethylene and Linear Low Density Polyethylene Blends by Differential Scanning Calorimetry and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Methods", *Polymer Engineering & Science*, 38 (10), pp. 1716-1728.
27. Aggarwal, S., Sajwan, M. and Singh, R. B. (2008), "Crystallinity of HDPE pipes by DSC, XRD and FTIR Spectroscopy-A Forensic Comparison", *The Indian Journal of Criminology & Criminalistics*, 29 (2), pp. 141-148.
28. Pagès, P. (2005), "Characterization of Polymer Materials Using FT-IR and DSC Techniques", Universidade da Coruña: Coruña, Spain.
29. Collins, W., Seelenbinder, J. and Higgins, F. (2012), "Determination of the Vinyl Content of Polyethylene Resins", Agilent Technology Inc., Santa Clara, California, USA.
30. Kazemi, M., Javadnia, A., Ramezani, N., Zohuri, G. H. and Mogheiseh, M. (2020), "Reactor Blend and Nanocomposite of Polyethylene Using a Binary Catalyst of Metallocene/Nickel", *Polymer Science: Series B*, 62 (6), pp. 612-620.
31. Damavandi, S., Samadieh, N., Ahmadjo, S., Etemadnia, Z. and Zohuri, G.H. (2015), "Novel Ni-based FI catalyst for ethylene polymerization", *European Polymer Journal*, 64, pp. 118-125.
32. Papajani, B., Quko, E., Malkaj, P. and Dilo, T. (2015), "The Study of Phase Compound and the Degree of Crystallinity of Recycled by X-ray Diffractometer and Optical Microscope", *International Journal of Science and Research*, 4 (2), pp. 2228-3239.
33. Alnaimi, S., Elouadi, B. and Kamal, I. (2015), "Structural, Thermal and Morphology Characteristics of Low Density Polyethylene Produced by QAPCO", In Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Symposium on Inorganic Phosphate Materials, Agadir, Morocco, pp. 13-1.



34. Mumtaz, T. (2014), “*Changes in the Properties of LD-PE During Biodegradation in Soil*”, LAP LAMBERT Academic Publishing.
35. Imane, B. M., Asma, A., Fouad, C. S. and Mohamed, S. (2015), “Weathering Effects on the Microstructure Morphology of Low Density Polyethylene”, *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 195, pp. 2228-2235.
36. Fischer, J., Wallner, G. M. and Pieber, A. (2008), “Spectroscopical Investigation of Ski Base Materials”, In *Macromolecule Symposia*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 265 (1), pp. 28-36.
37. Sato, H., Shymonima, M., Kamiya, T., Amari, T., Šašic, S., Ninomya, T., Siesler, H. W. and Ozaki, Y. (2002), “Raman Spectra of High Density, and Linear Low Density Polyethylene Pellets and Prediction of Their Physical Properties by Multivariate Data Analysis”, *Journal of Applied Polymer Science*, 86 (2), pp. 443-448.
38. Kerr, T. J., Duncan, K. L. and Myers, L. (2013), “Application of Vibrational Spectroscopy Techniques for Material Identification from Fire Debris”, *Vibrational Spectroscopy*, 68, pp. 225-235.
39. Yamark, H. B. (2016), “Thermal, Mechanical and Water Resistance Properties of LDPE/ Starch Bio-Based Polymer Blends for Food Packing Application”, *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 3 (3), pp. 637-656.
40. Ghaffar, A. M. A., Ali, H. E. and Maziad, N. A. (2019), “Modification of Low Density Polyethylene Films by Blending with Natural Polymers and Curing by Gamma Radiation”, *Polymer Science, Series B*, 61 (6), pp. 776-784.