

# بررسی اثر سازگارکننده و اکنش پذیر بر خواص گرمایی، گرمامکانیکی، شکل شناسی و رئولوژی آمیخته های پلی تری متیلن ترفتالات و متالوسن پلی اتیلن سبک خطی

## An Investigation of Reactive Compatibilizer Effect on Thermal, Thermomechanical, Rheological-morphology Properties of PTT/m-LLDPE Blends

سیدحسین جعفری<sup>۱</sup>، سیدجواد ضیاالحق<sup>۱</sup>، حسینعلی خنکدار<sup>۲\*</sup>

۱- تهران، دانشگاه تهران، دانشکده فنی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۱۳۶۵/۴۵۶۳

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه پلاستیک، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۴/۶/۳۰، پذیرش: ۸۴/۹/۲۹

### چکیده

در این مطالعه رفتار گرمایی، گرمامکانیکی، شکل شناسی و رئولوژی آمیخته های پلی تری متیلن ترفتالات (PTT) و متالوسن پلی اتیلن سبک خطی (m-LLDPE) در دو ترکیب درصد معکوس و مقادیر مختلف سازگارکننده بررسی شد. بررسی خواص گرمایی نمونه ها نشان می دهد که سازگارکننده باعث افزایش درصد بلورینگی ماتریس m-LLDPE می شود که این موضوع به فرایند اولیه تشکیل بلور در ماتریس نسبت داده شده است. مطالعات گرمامکانیکی همچنین نشان می دهد که دمای انتقال شیشه ای دو پلیمر با افزودن سازگارکننده به هم نزدیک شده است. این تغییرات به اکنش در جای گروه های اپوکسی n-بوتیل آکریلات - گلیسیدیل متاکریلات - اتیلن (سازگارکننده) با گروه های انتهایی کربوکسیل و هیدروکسیل PTT و تشکیل کوپلیمری پیوندی در سطح تماس دو جزء اصلی آمیخته مربوط است. این پدیده باعث کاهش کشش سطحی و تجمع ذرات پراکنده می شود. حداکثر این تغییرات برای نمونه ها با ماتریس m-LLDPE با ۲/۵ درصد وزنی سازگارکننده و برای نمونه ها با ماتریس PTT با ۵ درصد وزنی سازگارکننده بدست آمده است. بررسی های شکل شناسی نشان می دهد که افزودن سازگارکننده سبب کوچک شدن اندازه و توزیع اندازه ذرات پراکنده در هر دو ترکیب درصد شده است. همچنین، بررسی های رئولوژی نمونه ها با افزودن سازگارکننده نشان می دهد تا درصد معینی مدول ذخیره ای، مدول اتلاف و گرانروی مختلط افزایش یافته اند، بعد از درصدی مشخص این عوامل کاهش یافته اند که این پدیده به تشکیل ذرات تجمع یافته سازگارکننده و اثر آن به عنوان نرم کننده روی این عوامل نسبت داده شده است.

### واژه های کلیدی

پلی تری متیلن ترفتالات، متالوسن پلی اتیلن سبک خطی، آمیخته، سازگارکننده و اکنش پذیر، رئولوژی

### مقدمه

مونومر ۳،۱ - پروپان دیول، این پلیمر به طور تجاری تولید نشد. در سال ۱۹۹۷ شرکت Shell، روش ارزانتر و مقرون به صرفه ای برای تولید این مونومر ارائه داد و این پلیمر را با نامهای تجاری Sorona و Corterra تولید کرد. ساختار PTT بسیار شبیه پلیمرهای هم گروه

پلی تری متیلن ترفتالات (PTT) پلی استری حلقوی است که در زنجیر اصلی این ترکیب سه گروه متیلن وجود دارد (ساختار ۱). سنتز این ترکیب اولین بار در سالهای ۱۹۴۰ تا ۱۹۵۰ [۱،۲] گزارش شد. اگرچه خواص ویژه این پلیمر از ابتدا شناخته شده بود، اما به دلیل هزینه زیاد تولید

### Key Words

poly(trimethylene terephthalate), m-LLDPE, blend, reactive compatibilizer, rheology

دمای ذوب  $225^{\circ}\text{C}$  و دمای انتقال شیشه‌ای در محدوده  $45-75^{\circ}\text{C}$ ، متالوسن پلی اتیلن سبک خطی (m-LLDPE) از نوع EXCEED ۱۰۲۳CA محصول شرکت ExxonMobil که شاخص جریان مذاب آن بر اساس استاندارد ASTM D ۱۲۳۸ برابر  $10\text{g}/\text{min}$  است و سازگار کننده با نام تجاری Elvaloy<sup>®</sup> PTW محصول شرکت Dowpont که ترپلیمری شامل گلیسیدیل متاکریلات (GMA) و n-بوتیل آکریلات (n-BA) است و بیشترین بخش آن از زنجیرهای پلی اتیلنی تشکیل شده است.

### دستگاهها

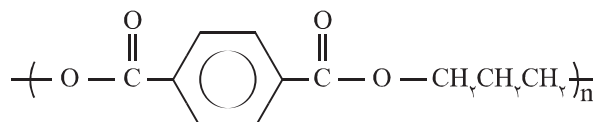
در این پژوهش، ریزآمیخته ساز دوپیچه DACA ساخت شرکت آمریکایی برای آمیخته سازی، میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مدل S-۳۶۰ ساخت شرکت Cambridge انگلستان برای برداشت تصویر از سطح مقطع آمیخته ها، دستگاه DSC ساخت Polymer Laboratories انگلستان برای بررسی رفتار گرمایی نمونه ها، دستگاه DMTA مدل V ۴۰-۱/۲۹۸۰ برای بررسی خواص گرمکانیکی نمونه ها و رئومتر Oscillatory با صفحات موازی ARES برای بررسی خواص رئولوژی نمونه ها بکار گرفته شد.

### روشها

آمیخته سازی به روش مذاب در آمیخته ساز دوپیچه مخروطی انجام شد. تمام نمونه ها با دور  $100\text{ rpm}$  و دمای  $230^{\circ}\text{C}$  به مدت  $10\text{ min}$  در فرایند اختلاط قرار گرفتند. دو مجموعه آمیخته PTT/m-LLDPE با ترکیب درصدهای ۲۵/۷۵ و ۲۵/۷۵ و مقادیر مختلف سازگار کننده (۰، ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد) تهیه شدند (ترکیب درصد دقیق هر نمونه در جدول ۱ ارائه شده است). نمونه های خارج شده از آمیخته ساز در دمای محیط سرد شدند. برای تصویربرداری از سطح آمیخته ها، ابتدا نمونه ها در نیتروژن مایع سرد شدند و کاملاً به حالت شکننده در آمدند، سپس شکسته شده و سطوح شکست بعد از پوشانده شدن با لایه نازکی از طلا، به وسیله میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مورد بررسی و تصویر برداری قرار گرفت. شعاع  $40\text{ }\mu\text{m}$  قطر که به طور اتفاقی از نقاط مختلف تصویر سطح هر نمونه انتخاب شده اند با نرم افزار تحلیل تصاویر بدست آمده است. شعاع متوسط عددی و حجمی ( $R_v$  و  $R_n$ ) به کمک معادله های زیر محاسبه شد:

$$R_v = \frac{\sum_{i=1}^n \phi_i R_i}{\sum_{i=1}^n \phi_i} \quad (1)$$

$$R_n = \frac{\sum_{i=1}^n n_i R_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad (2)$$



ساختار ۱ واحد تکرار شونده پلی تری متیلن ترفتالات.

آن مانند PET و PBT است و خواص آن بین دو پلیمر یاد شده قرار دارد [۳]. از آنجا که این پلیمر به تازگی به طور تجاری وارد بازار شده است، تاکنون مطالعات اندکی روی آمیخته های آن انجام شده است که از آنها می توان، بررسی اختلاط پذیری، رفتار ذوب و بلورینگی و خواص مکانیکی آمیخته PTT/PEI را نام برد [۴-۶]. خواص مهندسی خوبی دارد و به ویژه به عنوان ماتریس کامپوزیت هایی که با الیاف تقویت می شوند، استفاده می شود. اما،  $T_g$  کم این پلیمر نقطه ضعف آن محسوب می شود. برعکس PET با  $T_g$  زیاد و خواص چقرمگی مناسب، عایق الکتریکی خوبی است، ولی خواص مکانیکی نسبتاً ضعیفی دارد. بنابراین، آمیخته این دو پلیمر می تواند خواص مفیدی داشته باشد. آمیخته هایی از پلی استرهای حلقوی (PTT/PBT، PTT/PET و PTT/PETG) نیز از لحاظ خواص گرمایی، رئولوژی و مکانیکی مورد بررسی قرار گرفته اند [۷-۹]. درباره آمیخته های ناسازگار پلی تری متیلن ترفتالات مطالعات بسیار کمتری انجام شده است. فقط آمیخته PTT/PS با افزودن کوپلیمرهای استیرن - گلیسیدیل متاکریلات (SGMC) به عنوان سازگار کننده بررسی شده است [۱۰]. البته اثر سازگار کننده EPM-g-MA بر خواص شکل شناسی آمیخته PTT/EPDM ارزیابی شده است [۱۱].

گرانروی مذاب کم و شکنندگی در دماهای کم PTT از نقاط ضعف این پلیمر بشمار می رود. در این پژوهش، برای رفع این مسائل، آمیخته این پلیمر با پلی اتیلن سبک خطی (تولید شده به وسیله کاتالیزور متالوسن) مورد مطالعه قرار گرفته و برای بهبود خواص از سازگار کننده ای واکنش پذیر استفاده شده است. در ادامه رفتار گرمایی، گرمکانیکی، شکل شناسی و رئولوژی این آمیخته در ترکیب درصد های مختلف و همچنین با سازگار کننده و بدون آن بررسی شده است.

## تجربی

### مواد

مواد استفاده شده در این پژوهش عبارتند از پلی تری متیلن ترفتالات با نام تجاری Corterra تهیه شده از شرکت Shell با چگالی  $1.35\text{ g}/\text{cm}^3$

جدول ۱ آمیخته های تهیه شده و درصد بلورینگی اجزای اصلی آن.

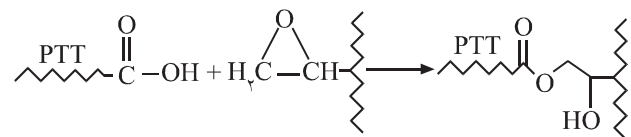
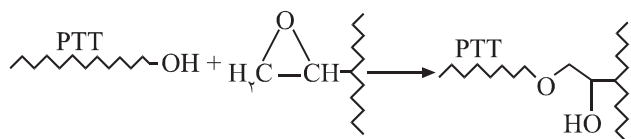
نمونه	درصد بلورینگی m-LLDPE	درصد بلورینگی PTT	m-LLDPE/PTT سازگار کننده
۱	-	۲۳/۴	۱۰۰/۰/۰
۲	۳۷/۶	۲۹/۲	۷۵/۲۵/۰
۳	۳۴/۶	۲۴/۴	۷۳/۱۲۵/۲۴/۳۷۵/۲/۵
۴	۳۴/۷	۲۶/۹	۷۷/۲۵/۲۳/۷۵/۵
۵	۳۳/۳	۲۷/۰	۶۷/۵/۲۲/۵/۱۰
۶	۳۹/۵	۳۰/۹	۲۵/۷۵/۰
۷	۴۸/۱	۳۴/۵	۲۴/۳۷۵/۷۳/۱۲۵/۲/۵
۸	۴۶/۸	۳۳/۱	۲۳/۷۵/۷۷/۲/۵۵
۹	۴۴/۶	۳۳/۰	۲۲/۵/۶۷/۵/۱۰
۱۰	۴۶/۴	-	۰/۱۰۰/۰

کوپلیمری پیوندی را در سطح میان دو فاز تشکیل می دهد و با کاهش کشش سطحی، سازگاری را بهبود می بخشد. طرح ۱ واکنشهایی که امکان انجام آن وجود دارد و همچنین کوپلیمر پیوندی حاصل را نشان می دهد. در هر دو واکنش حلقه اپوکسی باز می شود و با OH یا COOH واکنش داده و گروههای اتری و استری ایجاد می کند. واکنش حلقه اپوکسی گلیسیدیل متاکریلات با گروههای هیدروکسیل و کربوکسیل PTT به روش طیف نمایی زیرقرمز تأیید شده است [۱۰]. واکنش این گروهها در موارد مختلف برای سازگاری سایر آمیخته های پلیمری نیز گزارش شده است [۱۱-۱۴]. همچنین، با انجام واکنش پیوند خوردن و تشکیل کوپلیمر E-nBA-GMA-g-PTT در سطح، انتظار می رود که کشش سطحی کاهش و مقاومت در برابر پدیده تجمع افزایش یابد، در نتیجه اختلاط در ابعاد کوچکتری ممکن شود. از آنجا که PTT پلیمری قطبی است و سازگارکننده مورد استفاده نیز قابلیت تشکیل دوقطبی را دارد، می توان فرض کرد که آثار متقابل بین دوقطبی نیز ایجاد شود که در بهبود سازگاری اثر دارد. همچنین، واکنشهای تبادل داخلی به ویژه اسیدکافت ممکن است بین گروههای کربوکسیل PTT و گروههای استری سازگارکننده انجام شود که سازگاری را بهبود می بخشد [۱۱].

## نتایج و بحث

### رفتار شکل شناسی آمیخته

سطوح شکست آمیخته های ناسازگار PTT/m-LLDPE در هر دو ترکیب درصد اجزای اصلی آمیخته، کاملاً دو فازی است. متوسط عددی اندازه ذرات پراکنده PPT و m-LLDPE به ترتیب برابر ۰/۳۳ و ۰/۹۹  $\mu\text{m}$  است.



طرح ۱ واکنش حلقه اپوکسی با گروههای انتهایی هیدروکسیل و کربوکسیل پلی تری متیلن ترفتالات.

مقداری اندک (در حد ۱۰ mg) از هر نمونه در پویش (scan) گرمایی قرار گرفت. این فرایند در دستگاه DSC انجام شد. ابتدا نمونه ها از دمای محیط تا حدود  $250^{\circ}\text{C}$  گرم شدند، بعد از چند دقیقه قرار گرفتن در این دما، نمونه ها تا دمای حدود  $0^{\circ}\text{C}$  خنک شدند، مجدداً نمونه ها تا دمای  $250^{\circ}\text{C}$  گرم شدند. در تمامی مراحل سرعت گرمادهی  $10\text{ K/min}$  بود و فرایند در جو هوا انجام شد. خواص گرمایکی نمونه ها به وسیله دستگاه DMTA اندازه گیری شد. این آزمایش فقط برای حالت خالص دو جزء اصلی آمیخته، نمونه های دو جزئی در هر دو ترکیب درصد و نمونه های با ۱۰ درصد سازگارکننده انجام شد. از هر آمیخته نمونه ای در ابعاد  $10 \times 40 \times 0.5\text{ mm}$  با قالبگیری فشاری ساخته شد. هر نمونه از دمای  $120^{\circ}\text{C}$  تا حدود  $100^{\circ}\text{C}$  تحت تنش برشی قرار گرفت.

خواص رئولوژی در دمای  $260^{\circ}\text{C}$  و جو نیتروژن و به وسیله رئومتر با دو صفحه موازی (به قطر ۲۵ mm و فاصله صفحات ۷۵ mm) در محدوده ۰/۱ تا  $100\text{ Hz}$  اندازه گیری شد. مقدار تغییر طول اعمال شده در محدود ویسکوالاستیک خطی بوده است.

### راهکار سازگاری

سازگاری PTT با جزء دوم اختلاط ناپذیر m-LLDPE با استفاده از پیش سازگارکننده اتیلن-n-بوتیل آکریلات - گلیسیدیل متاکریلات (E-nBA-GMA) انجام شد. از آنجا که بخش زیادی از این کوپلیمر را زنجیرهای پلی اتیلنی تشکیل می دهند، بنابراین با جز اولفینی آمیخته به طور فیزیکی اختلاط پذیر است. از طرفی واکنش گروههای اپوکسی گلیسیدیل متاکریلات با گروههای هیدروکسیل و کربوکسیل PTT،

بیشتر سازگارکننده اثری بر اندازه ذرات نداشته است. در حقیقت سطح ذرات فاز پراکنده از سازگارکننده سیر شده است. بنابراین، مقدار بیشتر سازگارکننده نمی تواند در سطح تماس دو فاز قرار گیرد و اثری بر سازگاری ندارد و در فاز ماتریس تشکیل میسل (micelles) می دهد. در واقع غلبه نیروهای گرانبه بر نیروهای بین سطحی سبب تشکیل میسل می شود.

غلظت بحرانی تشکیل میسل (critical micelle concentration, CMC) به طور عمومی از رسم نمودار کشش سطحی نسبت به غلظت کopolymer بدست می آید، از آنجا که کشش سطحی به طور مستقیم با اندازه ذرات ارتباط دارد، CMC از رسم نمودار اندازه ذرات برحسب غلظت کopolymer قابل تخمین است. جالب است که در اغلب موارد غلظت ۵ درصد وزنی سازگارکننده برای سیر شدن سطح کافی است [۱۱] (شکل ۲ الف). تغییرات شاخص توزیع اندازه ذرات ( $R_w/R_v$ ) در شکل ۲ (ب) نشان داده شده است. توزیع اندازه ذرات با افزایش غلظت سازگارکننده کم می شود، در غلظت بحرانی ایجاد میسل، این کاهش متوقف می شود. مساحت سطح بین دو فاز آمیخته در واحد حجم از معادله (۳) تخمین زده می شود:

$$a = 3 \phi_A / R \quad (3)$$

در این معادله جزء حجمی فاز پراکنده و R شعاع ذرات پخش شده است. شکل ۲ (ج) تخمینی از سطح ذرات پخش شده را در واحد حجم نشان می دهد. با افزایش سازگارکننده سطح تماس اجزای آمیخته افزایش یافته است. افزایش سطح تماس اجزای آمیخته بعد از CMC، می تواند دلیلی برای تشکیل میسلهایی از سازگارکننده در ماتریس باشد که به عنوان نرم کننده، خواص گرمکانیکی آمیخته را کاهش می دهد. (بخش گرمکانیکی).

همین روش برای بدست آوردن غلظت بحرانی تشکیل میسل سازگارکننده EMP-g-MA در آمیخته PTT/EPDM (ترکیب درصد ۳۰/۷۰ و ۷۰/۳۰) استفاده شد و در هر دو ترکیب درصد مقدار CMC معادل ۵ درصد گزارش شد [۱۱].

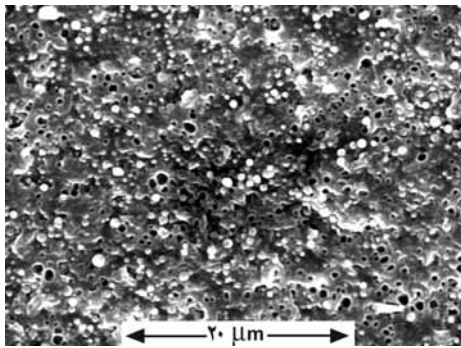
#### رفتار گرمایی آمیخته

تحلیل تبلور به کمک دمانگشتهای سردکردن آمیخته، اطلاعاتی در زمینه رفتار تبلور اجزای آمیخته در دسترس قرار می دهد. این تحلیلها بر اساس تغییر در عواملی است که تعریف و ارتباط آنها با فرایند تبلور و شکل شناسی آمیخته به این شرح است:

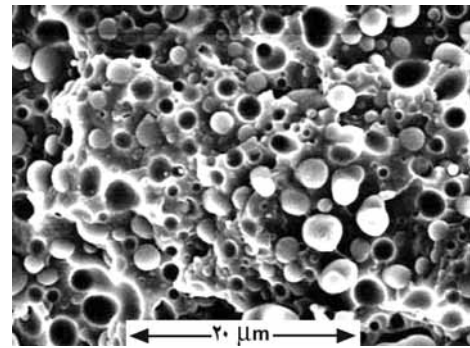
نسبت گرانبهها در نمونه (۷۵/۲۵) PTT/m-LLDPE معادل  $\eta_{m-LLDPE} / \eta_{PTT} = 60$  است. از آنجا که در این ترکیب درصد گرانبه ماتریس بسیار کمتر از ذرات پراکنده است، شکل شناسی خشنی (coarse) قابل پیش بینی است. متوسط عددی شعاع ذرات پراکنده PTT، ۶۷ درصد کوچکتر از زمانی است که m-LLDPE فاز پراکنده است (در ترکیب درصد معکوس). شاخص توزیع اندازه ذرات پراکنده ( $R_w/R_v$ ) نیز چنین رفتاری نشان می دهد. این امر به معنی شکل شناسی یکنواخت و بهتر در این ترکیب درصد است که دلیل آن گرانبه زیاد LLDPE نسبت به PTT است. این امر موجب می شود که ذرات PTT راحت تر شکسته شوند و پدیده تجمع ذرات کاهش یابد. به طور کلی زمان تماس مورد نیاز برای تجمع ذرات با کاهش گرانبه ماتریس، کوچک شدن ذرات پراکنده و افزایش اختلاف بین چگالی ماتریس و ذرات پراکنده افزایش می یابد [۱۱]. کشش سطحی زیاد بین دو فاز سبب می شود که همیشه فاز کمتر تمایل به کاهش انرژی سطحی داشته باشد.

شکل ۱ تصاویر سطح شکست آمیخته (۷۵/۲۵) PTT/m-LLDPE را با مقادیر مختلف سازگارکننده برابر ۰، ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد وزنی نشان می دهد (به ترتیب نمونه های ۲ تا ۵). این تصاویر نشان می دهند که با افزودن سازگارکننده، اندازه ذرات LLDPE پخش شده در ماتریس PTT کاهش می یابد. این سازگاری ناشی از تشکیل کopolymer پیوندی E-nBA-GMA-g-PTT در سطح است که سبب کاهش کشش سطحی آمیخته و ضعیف شدن پدیده تجمع می شود. افزون بر این، وجود سازگارکننده در سطح با نفوذ بخشهای زنجیری آن در فاز مجاور سبب افزایش فضای بین سطحی می شود [۱۱].

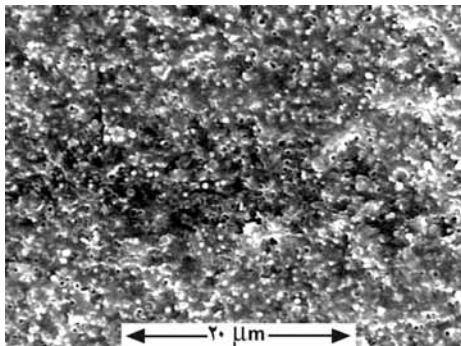
متوسط عددی و وزنی شعاع ذرات پراکنده در فاز PTT و برعکس به عنوان تابعی از غلظت سازگارکننده محاسبه شده اند. اندازه ذرات LLDPE در آمیخته ناسازگار  $0.99 \mu m$  است. تحلیل کامپیوتری تصاویر نشان می دهد که با افزودن ۲/۵ درصد وزنی سازگارکننده، اندازه ذرات پخش شده کمی کوچکتر می شود، افزودن ۲/۵ درصد وزنی دیگر سازگارکننده (در مجموع ۵ درصد)، اثر قابل ملاحظه ای بر اندازه ذرات m-LLDPE در آمیخته داشته است. اما، افزودن بیش از ۵ درصد وزنی سازگارکننده اثری بر اندازه ذرات نداشته است. در مجموع می توان فرض کرد که مقدار ۵ درصد وزنی سازگارکننده که سبب کاهش ۲۷ درصد اندازه ذرات پخش شده، می شود، غلظت بهینه سازگارکننده است. در نمونه های با ترکیب درصد معکوس (نمونه های ۶ تا ۹) اثر مشابهی مشاهده شده است (شکل ۱). با افزودن ۲/۵ درصد سازگارکننده اندازه ذرات PTT حدود ۳۳ درصد کاهش یافته است. افزودن مقادیر



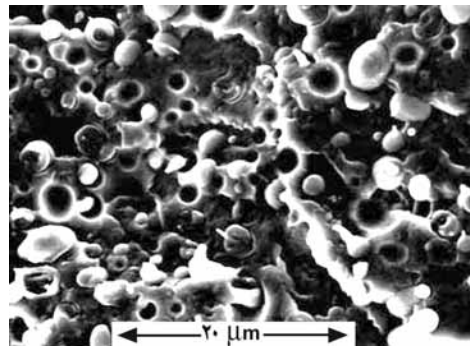
(الف - ۲)



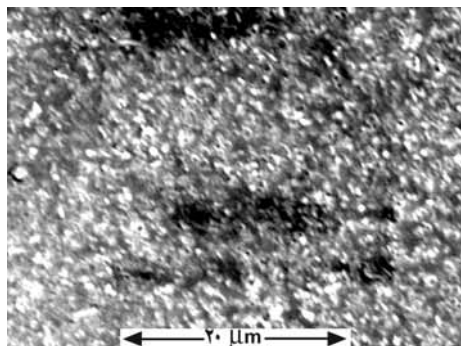
(الف - ۱)



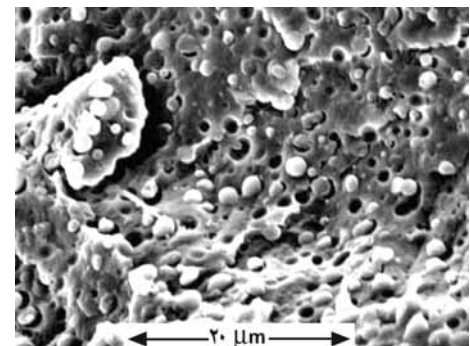
(ب - ۲)



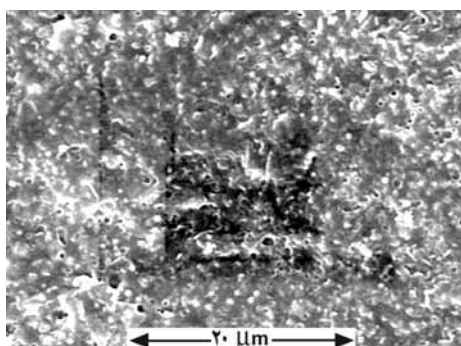
(ب - ۱)



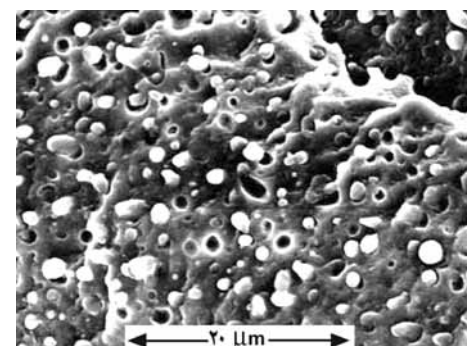
(ج - ۲)



(ج - ۱)

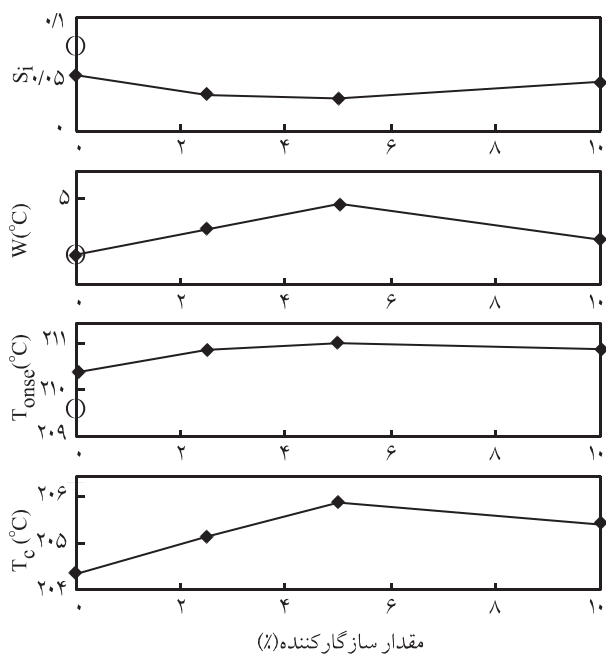


(د - ۲)

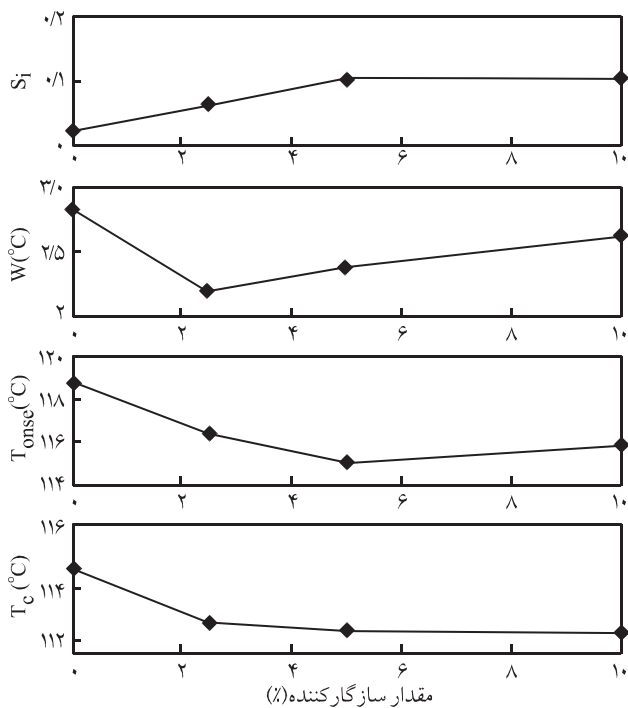


(د - ۱)

شکل ۱ تصاویر سطح شکست آمیخته‌ها با ماتریس PTT و مقادیر مختلف سازگار کننده: (الف - ۱) ۰ درصد، (ب - ۱) ۲/۵ درصد، (ج - ۱) ۵ درصد و (د - ۱) ۱۰ درصد وزنی (به ترتیب نمونه‌های ۲ تا ۴) و آمیخته‌ها با ماتریس m-LLDPE با مقادیر مختلف سازگار کننده: (الف - ۲) ۰ درصد، (ب - ۲) ۲/۵ درصد، (ج - ۲) ۵ درصد و (د - ۲) ۱۰ درصد وزنی (به ترتیب نمونه‌های ۶ تا ۹).

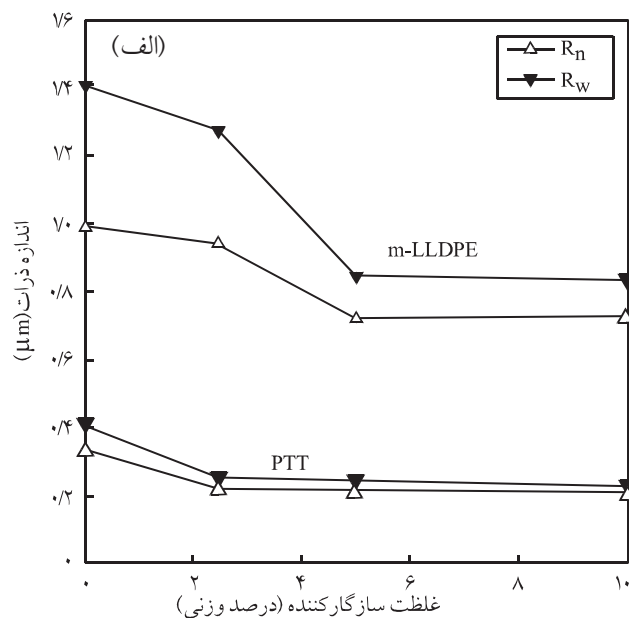


(الف)

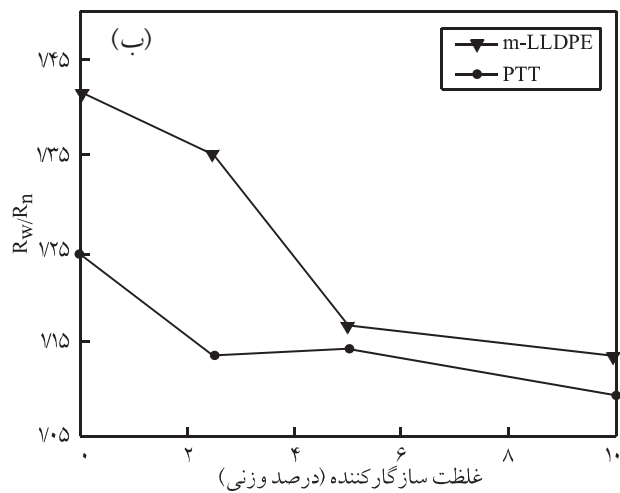


(ب)

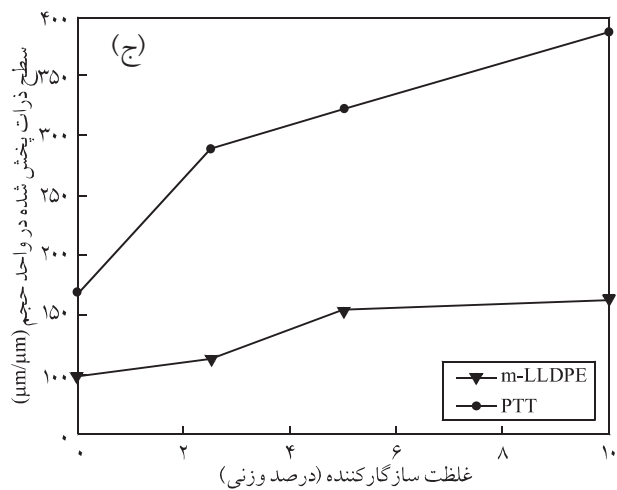
شکل ۳ نمودار تغییر پارامترهای  $S_i$ ،  $\Delta W$ ،  $T_{onset}$  و  $T_c$  در پیک گرمای تبلور: (الف) پلی تری متیلن ترفتالات در نمونه هایی که این پلیمر ماتریس را تشکیل می دهد و (ب) پلی اتیلن خطی در نمونه هایی که این پلیمر ماتریس را تشکیل می دهد، برحسب تغییرات مقدار سازگار کننده نسبت به حالت خالص که با (O) نشان داده شده است.



(ب)



(ج)



شکل ۲ نمودار (الف) تغییر اندازه ذرات، (ب) تغییر توزیع اندازه ذرات و (ج) سطح ذرات PTT و m-LLDPE پخش شده در واحد حجم برحسب غلظت کوپلیمر.

اما سبب کاهش درصد بلورینگی m-LLDPE شده است. شیب اولیه ( $S_i$ ) نمونه‌ها با ماتریس m-LLDPE، با افزودن سازگار کننده تا ۵ درصد وزنی افزایش و بعد از این افزایش متوقف می‌شود. بنابراین، می‌توان فرض کرد که سازگار کننده در فاز m-LLDPE به عنوان عامل هسته‌زا محسوب می‌شود. همچنین تغییرات  $T_c$  با افزایش سازگار کننده کمتر از تغییرات  $T_{onset}$  است، این امر نشان می‌دهد که تبلور m-LLDPE بیشتر وابسته به فرایندهای اولیه (مثل هسته‌زایی) است. افزایش درصد بلورینگی ماتریس پلی‌اولفینی پس از افزودن سازگار کننده (جدول ۱) همراه با کاهش  $T_{onset}$  نیز تأییدی بر همین موضوع است. این دو مورد، کاهش سرعت تبلور (کاهش  $T_{onset}$ ) و افزایش سرعت هسته‌زایی (افزایش  $S_i$ ) سبب می‌شود که توزیع بلور باریکتری در ماتریس ایجاد شود. جالب است که افزودن سازگار کننده به اندازه ۲/۵ درصد باریکترین توزیع بلورها را ایجاد کرده است و مقادیر بیشتر سازگار کننده سبب پهن شدن توزیع بلورها شده است.

بررسی دمانگاشتهای DSC همچنین نشان می‌دهد پیکهای ذوب اجزای اصلی آمیخته با افزودن سازگار کننده تغییر مکان محسوسی نداشته‌اند. درصد بلورینگی PTT در آمیخته دوجزئی نسبت به PTT خالص افزایش داشته است (به اندازه ۵/۸ درصد).

همچنین، افزایش مقدار سازگار کننده درصد بلورینگی ماتریس PTT را نسبت به حالت دوجزئی کاهش داده است. بررسی منحنی شیب اولیه ( $S_i$ ) پیک گرمای بلورینگی PTT (شکل ۳ الف). و اینکه این پارامتر با افزودن سازگار کننده کاهش می‌یابد دلیلی بر کاهش درصد بلورینگی، ناشی از کاهش سرعت فرایندهای اولیه تبلور است.

برخلاف رفتار تبلور ماتریس PTT، مقدار تبلور ماتریس m-LLDPE در آمیخته دوجزئی نسبت به حالت خالص، کاهش یافته است (به اندازه ۶/۹ درصد). افزودن ۲/۵ درصد سازگار کننده درصد بلورینگی m-LLDPE را به مقدار محسوسی افزایش داده است (حدود ۸/۶ درصد). با افزودن مقادیر بیشتر سازگار کننده (۵ و ۱۰ درصد) درصد بلورینگی کاهش می‌یابد. از بررسی منحنی شیب اولیه ( $S_i$ ) پیک گرمای بلورینگی m-LLDPE (شکل ۳ ب) و با توجه به اینکه این پارامتر با افزودن سازگار کننده افزایش می‌یابد می‌توان این تفسیر را بیان کرد که کارایی (مقادیر کم) سازگار کننده به عنوان عامل هسته‌زا سبب افزایش درصد بلورینگی ماتریس در این آمیخته شده است.

#### رفتار گرمکانیکی

شیب تغییرات مدول ذخیره PTT در محدود دمایی  $50-70^\circ\text{C}$  کاهش واضحی نشان می‌دهد. این کاهش به پدیده انتقال نسبت داده شده و به عنوان  $T_g$  پلیمر در نظر گرفته می‌شود. این انتقال در منحنی مدول اتلاف

۱-  $S_i$  شیب اولیه پیک گرمازا، این پارامتر تحت تأثیر سرعت فرایند هسته‌زایی بلورهاست. هرچه هسته‌زایی سریعتر باشد،  $S_i$  مقدار بیشتری خواهد داشت.

۲-  $\Delta W$  عرض پیک گرمازا در نیمه ارتفاع، این پارامتر معرف توزیع اندازه بلورهاست. مثلاً هرچه توزیع اندازه بلورها باریکتر باشد، مقدار  $\Delta W$  کمتر خواهد بود.

۳-  $T_{onset}$  نقطه‌ای که پیک از خط پایه جدا می‌شود، هرچه این پارامتر بیشتر باشد، نشان می‌دهد که فرایند تبلور در دمای بیشتری رخ می‌دهد که بر سریعتر بودن فرایند دلالت می‌کند.

۴-  $T_c$  دمای قله پیک تبلور که وابسته به سرعت کلی تبلور است [۱۵].

۵- مقادیر  $S_i$ ،  $\Delta W$ ،  $T_{onset}$  و  $T_c$  برای جزء با ترکیب درصد بیشتر در هر آمیخته محاسبه و در شکل ۳ ارائه شده است.

۶- از گرمای آزاد شده در نتیجه ذوب بلورها ( $\Delta H$ ) که مقدار آن برابر مساحت بین منحنی گرماگیر و خط پایه است به کمک معادله (۴) درصد بلورینگی قابل محاسبه است:

$$X_{DSC} = \Delta H / \Delta H^0 \quad (4)$$

در این معادله  $\Delta H^0$  گرمای ذوب پلیمر صد درصد بلوری است. این مقدار به طور نظری محاسبه می‌شود. برای PTT و m-LLDPE به ترتیب مقادیر  $30 \text{ kJ/mol}$  و  $47/37 \text{ cal/g}$  [۱۵] و  $34/84 \text{ cal/g}$  نسبت داده شده است. جدول ۱ درصد بلورینگی محاسبه شده را برای اجزای اصلی آمیخته نشان می‌دهد.

با افزودن ۲۵ درصد وزنی m-LLDPE به PTT و تشکیل آمیخته دوجزئی، درصد بلورینگی PTT به مقدار ۵/۸ درصد افزایش می‌یابد، این افزایش ممکن است به این دلیل باشد که مقداری از ذرات پخش شده بسیار ریز بوده، به عنوان عامل هسته‌زا محسوب می‌شود چنین موردی برای آمیخته نایلون ۶ و PP گزارش شده که وجود PP سبب افزایش تبلور نایلون ۶ شده است [۱۶].  $T_{onset}$  به اندازه حدود یک درجه افزایش می‌یابد. این موضوع بر سریعتر شدن فرایند تبلور PTT با وجود m-LLDPE دلالت می‌کند.

افزایش سازگار کننده تا مقدار ۵ درصد به آمیخته دوجزئی PTT/m-LLDPE، (نمونه‌های ۲ تا ۵) هرچند اندک اما روند یکسانی در تغییرات چهار پارامتر ایجاد می‌کند که مقدار بیشتر سازگار کننده سبب تغییر این روند می‌شود. هسته‌زایی کندتر (کاهش  $S_i$ ) و افزایش سرعت تبلور (افزایش  $T_{onset}$ ) سبب می‌شود که توزیع بلورها پهنتر شود که افزایش  $\Delta W$  این موضوع را تأیید می‌کند.

در آمیخته با ترکیب درصد معکوس، نمونه‌های ۶ تا ۹ (شکل ۳ ب)، افزودن PTT هیچ اثری بر پارامترهای یاد شده برای m-LLDPE ندارد،

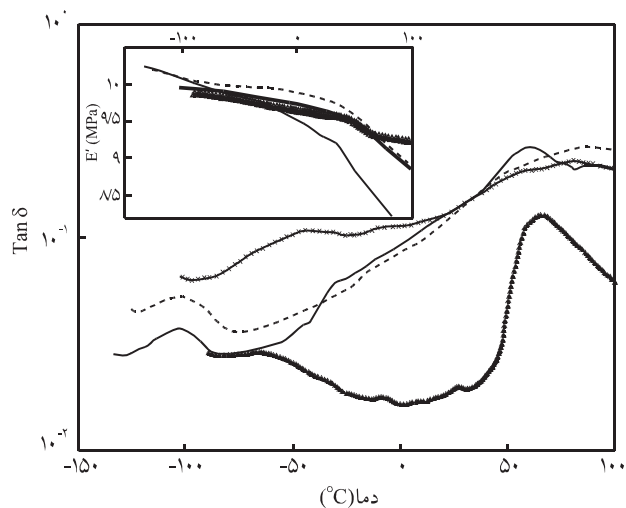
بیشینه قابل بحث است. بررسی این پیکها در حالت دوجزئی نشان می دهد که فاصله  $T_g$  دو پلیمر از هم، نسبت به حالت خالص، کمی بیشتر شده است که می تواند دلیلی بر ناسازگاری این آمیخته باشد. افزودن سازگار کننده، دو پیک یاد شده را به سمت یکدیگر جابه جا کرده است، بنابراین می توان نتیجه گرفت که جزء سوم اثر مثبت روی سازگاری آمیخته داشته است. انتقالهای  $\alpha$  و  $\beta$  مربوط به m-LLDPE در حالتی که این پلیمر فاز پراکنده را تشکیل می دهد، مشاهده نمی شوند. اما، در ترکیب درصد معکوس این دو پیک قابل مشاهده هستند (شکل ۵). در این ترکیب درصد  $T_{\alpha}$  مربوط به m-LLDPE به اندازه  $23^{\circ}\text{C}$  به دماهای کمتر جابه جا شده است. از آنجا که این انتقال مربوط به بخش بلوری است، دلیل این جابه جایی را می توان به افزایش درصد تبلور این جزء مربوط دانست. این نتیجه گیری با نتایج بررسیهای گرمایی توافق خوبی دارد.

$T_{\beta}$  مربوط به m-LLDPE در آمیخته دوجزئی همان مقدار مربوط به حالت خالص را نشان می دهد. اما، در حالت سازگار شده به طور محسوسی به دماهای بیشتر (حدود  $20^{\circ}\text{C}$ ) جابه جا شده است. این رفتار انتقال  $\beta$  پلی اتیلن در آمیخته سه جزئی با نتایج پژوهشی [۲۲] که این انتقال را نتیجه حرکت واحدهای زنجیر نامنظم شده در ناحیه بین سطحی پلیمرهای بلوری و کوپلیمرها مربوط دانسته است، هماهنگی دارد. در دمای  $-33^{\circ}\text{C}$  در آمیخته سه جزئی پیک مشاهده می شود که ممکن است مربوط به آسودگی جزء سازگار کننده باشد. این پیک در هر دو ترکیب درصد مشاهده می شود و فرضیه قرار نگرفتن مقداری از

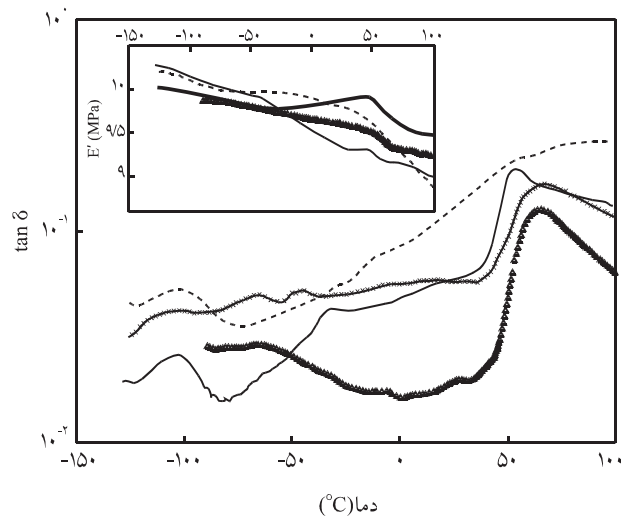
یا  $\tan \delta$  به شکل پیکی در دمای  $65/5^{\circ}\text{C}$  مشاهده می شود (شکل ۴). برای پلی استرهای حلقوی انتقال دیگری بنام  $\beta$  در دمای  $-63^{\circ}\text{C}$  نیز گزارش شده است. انتقال  $\beta$  ناشی از حرکت گروههای کربونیل در دمای کمتر و چرخش حلقه بنزنی در دمای بیشتر است [۱۷، ۱۸]. در منحنی  $\tan \delta$  پلی تری متیلن ترفتالات در حدود  $-63^{\circ}\text{C}$  پیک ضعیف و پهنی مشاهده شده است که می توان این پیک را به انتقال این پلیمر نسبت داد.

برای پلی اتیلن سه انتقال  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  به ترتیب در محدوده های دمایی  $20$  تا  $100$ ،  $30$  تا  $90$  و  $-90$  تا  $-120^{\circ}\text{C}$  مشاهده شده است [۱۹، ۲۰]. انتقال  $\beta$ ، فرایند پیچیده آسودگی شامل چند نوع حرکت پیچشی، چرخشی و انتقالی بخشهای داخل بلور در دمای بیشتر از  $20^{\circ}\text{C}$  است. انتقال  $\gamma$  به حرکت های مولکولی بخش بی شکل نسبت داده می شود. پیشنهاد شده است که افزایش شدت این انتقال به دلیل افزایش حجم بخش بی شکل ناشی از شاخه ای شدن و نه شاخه هاست [۲۱]. همچنین، به حرکت واحدهای زنجیر نامنظم شده در ناحیه بین سطحی پلیمرهای بلوری و کوپلیمرها مربوط شده است [۲۲]. انتقال  $\gamma$  که در محدوده گسترده ای در کمتر از دمای  $90^{\circ}\text{C}$  مشاهده می شود، نتیجه حرکت  $50$  اتم کربن است که به عنوان  $T_g$  پلیمر در نظر گرفته می شود [۲۰]. در آزمون DMTA نمونه پلی اتیلن خطی خالص این سه انتقال در دماهای  $83$ ،  $13$  و  $104^{\circ}\text{C}$  مشاهده شده اند.

به طور کلی تفسیر پیکهای مدول ذخیره و  $\tan \delta$  آمیخته ها به دلیل همپوشانی پیکها بسیار مشکل است و تنها با بررسی جابه جایی پیک



شکل ۵ تغییر مدول ذخیره و  $\tan \delta$  با دما برای نمونه های خالص و آمیخته ها: (Δ) PTT خالص، (-) m-LLDPE خالص، (x) نمونه ۲ و (—) نمونه ۹.



شکل ۴ تغییرات مدول ذخیره و  $\tan \delta$  با دما برای نمونه های خالص و آمیخته ها: (Δ) PTT خالص، (-) m-LLDPE خالص، (x) نمونه ۲ و (—) نمونه ۵.



برشی را برای اجزای آمیخته به طور خالص، آمیخته‌ها با ماتریس PTT و مقادیر مختلف سازگارکننده (۰، ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد) نشان می‌دهد. گرانروی مختلط آمیخته در تمامی نمونه‌ها بین مقادیر گرانروی مختلط نمونه‌های خالص قرار دارد. افزایش ۲/۵ درصد سازگارکننده به نمونه دو جزئی سبب افزایش محسوس  $\eta^*$  می‌شود (شکل ۶). دلایل این افزایش را می‌توان ریزتر شدن اندازه ذرات فاز پراکنده (شکل ۱)، باریکتر شدن توزیع ذرات (شکل ۱ ب) و آثار متقابلی که سازگارکننده در سطح اجزای آمیخته ایجاد می‌کند، در نظر گرفت.

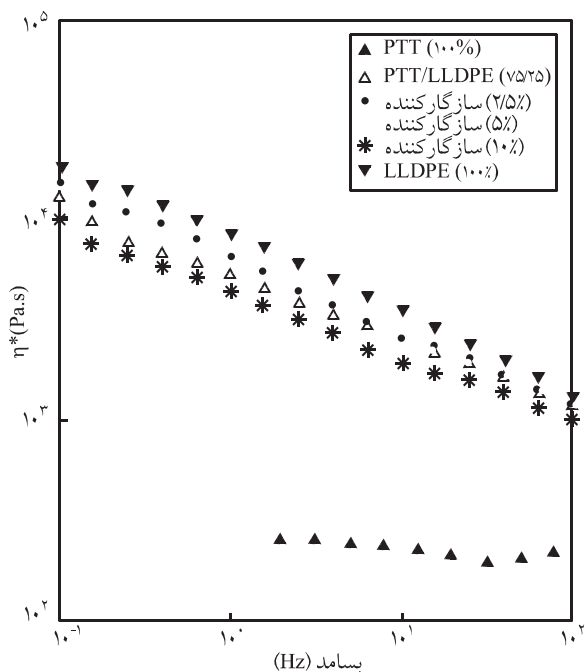
در آمیخته‌ها با ماتریس PTT افزایش گرانروی تا مقدار ۵ درصد سازگارکننده مشاهده می‌شود. اما، افزایش مقدار بیشتر سازگارکننده اثر محسوسی بر این خواص ندارد، دلیل این موضوع را می‌توان به سیرشدگی سطح تماس اجزای آمیخته مربوط دانست. در آمیخته‌ها حاوی ۱۰ درصد سازگارکننده نسبت به ۵ درصد پارامترهای رئولوژی کاهش می‌یابد، که از این نتیجه می‌توان به مقدار بهینه ۵ درصد سازگارکننده در این آمیخته پی برد. اثر سازگارکننده بر خواص رئولوژی در بسامدهای کمتر شدت بیشتری دارد. این امر ممکن است، به دلیل از بین رفتن ساختار ایجاد شده (به دلیل آثار متقابل بین سطحی در میان اجزای آمیخته) در سرعت‌های برشی بیشتر باشد که سبب کاهش اثر سازگارکننده بر خواص رئولوژی می‌شود. روند تغییرات مدول برشی ذخیره ( $G'$ ) و اتلاف ( $G''$ ) نیز با افزایش سازگارکننده به همین روال است.

سازگارکننده در سطح تماس دو جز اصلی آمیخته را (که فازی مجزا را تشکیل داده است) تقویت می‌کند. چنین رفتاری در غلظت‌های بیشتر سازگارکننده در آمیخته PET/HDPE نیز مشاهده شده است [۱۷]. البته  $T_g$  سازگارکننده در مراجع حدود  $50^\circ\text{C}$  گزارش شده است، محدود شدن این فاز به وسیله ماتریس می‌تواند دلیل افتادن این انتقال در دمای بیشتر باشد [۲۱].

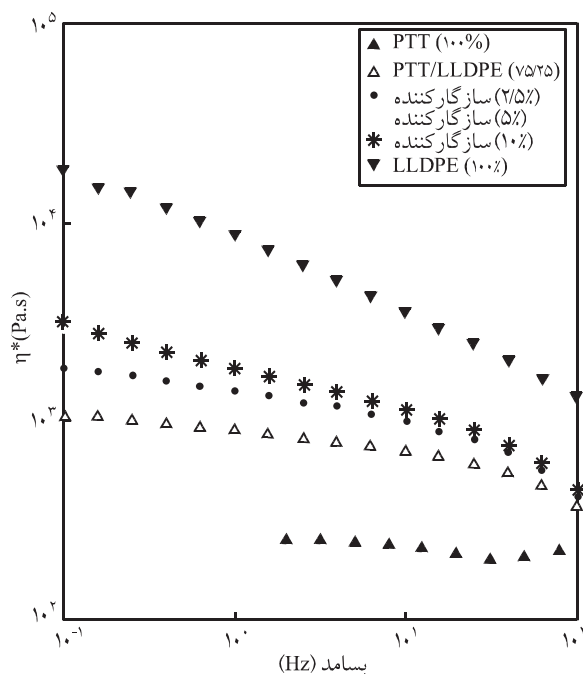
مدول ذخیره در هر دو ترکیب درصد آمیخته سه جزئی با ۱۰ درصد سازگارکننده کاهش آشکاری نسبت به حالت دو جزئی نشان داده است. این موضوع را نیز می‌توان به وجود سازگارکننده نسبت داد. میسل‌های تشکیل شده از مقدار اضافی سازگارکننده، به عنوان نرم‌کننده سبب کاهش خواص مکانیکی می‌شوند. همچنین، ذوب سازگارکننده از حدود  $50^\circ\text{C}$  شروع می‌شود، شاید این موضوع دلیل دیگری برای کاهش خواص مکانیکی در دماهای بیشتر باشد.

#### رفتار رئولوژیکی آمیخته

بررسی رفتار رئولوژیکی نمونه‌ها نشان می‌دهد که گرانروی مختلط ( $\eta^*$ ) دو جزء اصلی آمیخته (خالص) به ویژه در بسامدهای کم اختلاف شدیدی دارد. همچنین، فاز پلی اتیلنی وابستگی شدیدی به بسامد چرخشی نشان می‌دهد. شکل ۶ نمودار تغییر گرانروی مختلط ( $\eta^*$ ) بر حسب تغییر سرعت



شکل ۷ گرانروی ( $\eta^*$ ) نمونه‌ها با ماتریس m-LLDPE (نمونه‌های ۹ تا ۶).



شکل ۶ گرانروی ( $\eta^*$ ) نمونه‌ها با ماتریس PTT (نمونه‌های ۲ تا ۵).

ذرات پراکنده m-LLDPE است، دلیل این موضوع گرانبوی بیشتر m-LLDPE است که نفوذ ذرات با گرانبوی کم را مشکلتر می کند. درصد تبلور PTT با افزودن m-LLDPE نسبت به حالت خالص افزایش یافته است، اما تبلور m-LLDPE در نمونه دوجزئی نسبت به حالت خالص، کاهش یافته است. به عبارت دیگر، دو پلیمر اثر معکوس بر تبلور یکدیگر داشته اند. همچنین، افزایش سازگارکننده باعث افزایش درصد بلورینگی ماتریس m-LLDPE شده که این موضوع به فرایند اولیه تشکیل بلور در ماتریس نسبت داده شده است.

مطالعات گرمکانیکی نشان می دهد که دمای انتقال شیشه ای دو پلیمر با افزودن سازگارکننده به هم نزدیک شده است. سازگاری آمیخته PTT/m-LLDPE با افزودن مقدار مناسب سازگارکننده E-nBA-GMA در هر دو ترکیب درصد بهبود یافته است. حداکثر این سازگاری برای ذرات پراکنده PTT با ۲/۵ درصد سازگارکننده و برای ذرات پراکنده m-LLDPE با ۵ درصد سازگارکننده حاصل شده است. این غلظت به عنوان غلظت بحرانی تشکیل میسل شناخته می شود. شواهد زیر فرض تشکیل میسلهایی از سازگارکننده در ماتریس را تأیید کرده است:

- عدم تغییر اندازه ذرات پراکنده در غلظتهای زیاد سازگارکننده CMC همراه با افزایش سطح مشترک اجزای آمیخته،  
- کاهش مدولهای اتلاف ( $E''$ ) و ذخیره ( $E'$ ) و گرانبوی مختلط در غلظت ۱۰ درصد به ویژه برای آمیخته با ماتریس m-LLDPE،  
- کاهش مدولهای اتلاف ( $G''$ ) و ذخیره ( $G'$ ) در نمونه های با ۱۰ درصد سازگارکننده که دلیل آن وجود میسلهای سازگارکننده به عنوان نرم کننده است.

- وجود پیک مستقلی در منحنی  $\tan \delta$  مربوط به انتقال سازگارکننده در دمای  $33^\circ\text{C}$  در آمیخته با ۱۰ درصد سازگارکننده. این پیک در هر دو ترکیب درصد مشاهده شده است. چنین رفتاری در غلظتهای بیشتر سازگارکننده در آمیخته PET/HDPE نیز مشاهده شده است.

## مراجع

- Whinfield J.R. and Dickson J.T., Polyester Fibers from Poly(ethylene terephthalate), *Brit Pat.* 578,079, June 14, 1946.
- Whinfield J.R. and Dickson J.T., Polymeric Linear Terephthalic Esters, *US Pat.* 2,465,319, 1949.
- Supaphol P., Dangseeyun N. and Srimoan P., Non-isothermal Melt Crystallization Kinetics for Poly(trimethylene terephthalate)/Poly(butylene terephthalate) Blends, *Polym. Test.*, **23**, 175-185, 2004.
- Huang J.-M. and Chang F.-C., Miscibility Melting and Crystallization of Poly(trimethylene terephthalate)/Poly(ether imide) Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 850-856, 2002.
- Kuo Y.-H., Woo E.M. and Kuo T.-Y., Completely Miscible Blend of Poly(trimethylene terephthalate) with Poly(ether imide), *Polym. J.*, **33**, 920-926, 2001.

شکل ۷ نمودار تغییر گرانبوی مختلط را بر حسب تغییر سرعت برشی برای اجزای خالص، آمیخته ها با ماتریس m-LLDPE و مقادیر مختلف سازگارکننده (۰، ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد) نشان می دهد. خواص این نمونه ها نیز همانند ترکیب درصد معکوس بین دو جزء اصلی سازنده، اما بسیار نزدیک به جزء با ترکیب درصد بیشتر (m-LLDPE) است. در این آمیخته ها خواص رئولوژی با افزایش سازگارکننده رفتارهای متفاوتی نشان می دهد. به طور مثال گرانبوی ذخیره با افزودن ۲/۵ درصد سازگارکننده، افزایش واضحی نشان می دهد. در حالی که افزودن ۲/۵ درصد دیگر، اثر افزایشی کمتری بر گرانبوی دارد. افزودن مقادیر بیشتر سازگارکننده (۱۰ درصد) بر خلاف انتظار کاهش شدیدی را در مدول برشی ذخیره ایجاد می کند، به طوری که حتی از گرانبوی مختلط آمیخته دوجزئی نیز کمتر می شود. این اثر ممکن است به این دلیل باشد که میسلهایی از سازگارکننده در ماتریس تشکیل می شود که اثر نرم کنندگی بر آمیخته دارد و سبب کاهش گرانبوی مختلط می شود [۲۳].

از آنجا که سازگارکننده مورد استفاده، ترپلیمری با جرم مولکولی زیاد است و کوپلیمرهایی با جرم مولکولی زیاد به جای قرار گرفتن در سطح، تمایل به تشکیل میسل در توده آمیخته دارند. بنابراین، سازگارکننده تمایل زیادی به تشکیل میسل دارد. از طرف دیگر، افزایش گرانبوی ماتریس سبب کاهش ضریب نفوذ ماتریس نسبت به ترپلیمر شده و دلیل دیگر تمایل بیشتر سازگارکننده به تشکیل میسل است [۲۴]، بنابراین سازگارکننده در این آمیخته موجب تشکیل میسل می شود. برای مدول برشی ذخیره و اتلاف نیز رفتار مشابه مشاهده شده است.

## نتیجه گیری

با بررسی آمیخته دوجزئی PTT/m-LLDPE مشخص شد این آمیخته شکل شناسی دو فازی تشکیل داده، اندازه ذرات پراکنده PTT ریزتر از

6. Ramiro J., Eguiazabal J.I. and Nazabal J., Synergistic Mechanical Behaviour and Improved Processability of Poly (ether imide) by Blending with Poly (trimethylene terephthalate), *Polym. Adv. Technol.*, **14**, 129-136, 2003.
7. Kelsey D.R., Kiibler K.S. and Tutunjian P.N., Thermal Stability of Poly(trimethylene terephthalate), *Polymer*, **46**, 8937-8946, 2005.
8. Dangseeyun N., Supaphol P. and Nithitanakul M., Thermal Crystallization and Rheological Characteristics of Poly(trimethylene terephthalate)/Poly(butylene terephthalate) Blends, *Polym. Test.*, **23**, 187-194, 2004.
9. Supaphol P., Dangseeyun N., Thanomkiat P. and Nithitanakul M., Thermal, Crystallization, Mechanical and Rheological Characteristics of Poly(trimethylene terephthalate)/Poly(ethylene terephthalate) Blend, *J. Polym. Sci. Phys.*, **42**, 676-686, 2004.
10. Huang J.-M., Polymer Blends of Poly(trimethylene terephthalate) and Polystyrene Compatibilized by Styrene-Glycidyl Methacrylate Copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 2247-2252, 2003.
11. Aravind I., Albert P., Ranganathaiah C., Kurian J.V. and Thomas S., Compatibilizing Effect of EPM-g-MA in EPDM/Poly (trimethylene terephthalate) Incompatible Blends, *Polymer*, **45**, 4925-4937, 2004.
12. La Mantia F.P., Scaffaro R., Colletti C., Dimitrova T., Magagnini P., Paci M. and Filippi S., Oxazoline Functionalization of Polyethylenes and their Blends with Polyamides and Polyesters, *Macromol. Symp.*, **176**, 265-278, 2001.
13. Chiono V., Filippi S., Yordanov H., Minkova L. and Magagnini P., Reactive Compatibilizer Precursors for LDPE/PA6 Blend. III: Ethylene-Glycidylmethacrylate Copolymer, *Polymer*, **44**, 2423-2432, 2003.
14. Papke N. and Karger-Kocsis J., Thermoplastic Elastomers Based on Compatibilized Poly(ethylene terephthalate) Blends: Effect of Rubber Type and Dynamic Curing, *Polymer*, **42**, 1109-1120, 2001.
15. Wang B., Christopher Y.Li., Hanzlicek J., Cheng S.Z.D., Geil Ph.H., Grebowicz J. and Ho R.-M., Poly(trimethylene terephthalate) Crystal Structure and Morphology in Different Length Scales, *Polymer*, **42**, 7171-7180, 2001.
16. Jafari S.H. and Gupta A.K., Crystallization Behavior of Polypropylene in Polypropylene/Nylon 6 Blend, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1153-1161, 1999.
17. Pluta M., Bartzczak Z., Pawlak A., Galeski A. and Pracella M., Phase Structure and Viscoelastic Properties of Compatibilized Blends of PET and HDPE Recyclates, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1423-1436, 2001.
18. Samios C.K. and Kalfogou N.K., Compatibilization of Poly(ethylene terephthalate)/Polyamide-6 Alloys: Mechanical, Thermal and Morphological Characterizations, *Polymer*, **40**, 4811-4819, 1999.
19. Huang Y., Jiang S., Wu L. and Hua Y., Characterization of LLDPE/Nano-SiO<sub>2</sub> Composites by Solid-State Dynamic Mechanical Spectroscopy, *Polym. Test.*, **23**, 9-15, 2004.
20. Razavi-Nouri M. and Hay J.N., Time-temperature Superposition and Dynamic Mechanical Properties of Metallocene Polyethylenes, *Iran. Polym. J.*, **13**, 363-370, 2004.
21. Khanna Y.P., Turi E.A., Taylor T.J. and Vickroy V.V., Dynamic Mechanical Relaxations in Polyethylene, *Macromolecules*, **18**, 1302-1309, 1985.
22. Popli R., Glotin M., Mandelkern L. and Benson R.S., Dynamic Mechanical Studies of  $\alpha$  and  $\beta$  Relaxations of Polyethylenes, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **22**, 407-448, 1984.
23. Asaletha R., Groeninckx G., Kumaran M.G. and Thomas S., Melt Rheology and Morphology of Physically Compatibilized Natural Rubber-Polystyrene Blends by the Addition of Natural Rubber-g-Polystyrene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 2673-2690, 1998.
24. Zhao H. and Huang B., Compatibilization of Blends of Polybutadiene and Poly(methyl methacrylate) with Poly (butadiene-block-methyl methacrylate), *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **36**, 85-93, 1998.