

واژه‌های کلیدی:

واکس پلی اتیلن،
درجه شاخه‌ای بودن،
اکسایش،
پیوند غیر اشباع،
بلورینگی

بررسی ویژگی‌های ساختاری واکس‌های پلی اتیلن با طیف‌سنجی فروسرخ

مینا علیزاده‌ا قدم*

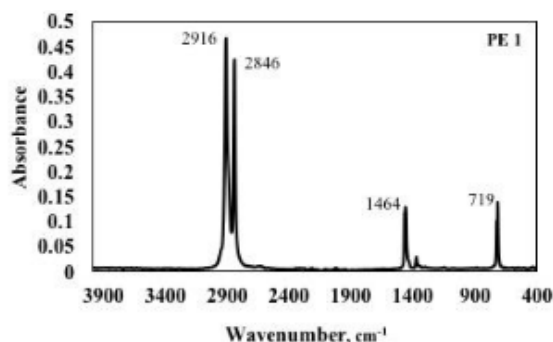
تبریز، شهر جدید سهند، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، پژوهشکده مواد پلیمری و
دانشکده مهندسی پلیمر

چکیده ...

واکس‌های پلی اتیلن، اولیگومرهای اتیلن هستند که به دلیل خواص منحصر به فرد مانند بلورینگی بالا، خطی بودن و حلالیت کم در حلال‌ها در صنایع مختلفی از جمله الکتروتکنیک، لاستیک، نساجی، تولید کودها و ... کاربرد دارند. طیف‌سنجی فروسرخ (FTIR) آزمونی ساده و رایج در شناسایی ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی پلی اتیلن مانند تعیین ساختار، ترکیب شیمیایی و بلورینگی است. خواص فیزیکی واکس پلی اتیلن وابستگی زیادی به میزان شاخه‌ای بودن آن دارد. قله در 1378 cm^{-1} که مربوط به ارتعاشات تغییر شکل متقارن گروه‌های متیل است، برای تعیین تعداد شاخه‌ها و ارتعاشات گهواره‌ای گروه متیل در ناحیه $800-1200\text{ cm}^{-1}$ و متیلن در ناحیه $720-770\text{ cm}^{-1}$ برای شناسایی نوع شاخه‌ها استفاده می‌شود. جذب پیوندهای غیر اشباع وینیل، ترانس وینیلن و وینیلیدن و نیز گروه‌های کربونیل که به واسطه اکسایش واکس پلی اتیلن در ساختار آن وارد می‌شوند، بررسی شد. با تعیین ضریب جذب یا جذب مولی، ارتباط مقدار جذب با تعداد گونه‌های جذب کننده، طبق قانون بیر-لامبرت مورد مطالعه قرار گرفت. برخی روابط تجربی نیز بر مبنای طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته به منظور برقراری این ارتباط معرفی شدند. همچنین، ارزیابی بلورینگی واکس با جداسازی جذب دوگانه در محدوده $720-730\text{ cm}^{-1}$ (مربوط به ارتعاشات گهواره‌ای متیلن) به جذب‌های مربوط به ناحیه بلورین و آمورف انجام شد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m_alizadeh@sut.ac.ir*



شکل ۱ طیف FTIR از نمونه واکس پلی اتیلن [۲].

گروه‌های کربونیل به ساختار واکس می‌شود. جذب‌های مربوط در جدول ۲ ارائه شده است.

در مراجع [۴،۵] نیز از جذب پلی اتیلن در عدد موجی 2019 cm^{-1} برای به‌هنجار کردن داده‌های جذب نسبت به ضخامت نمونه استفاده شده است.

۲ تعیین درجه شاخه‌ای بودن پلی اتیلن توسط آزمون طیف‌سنجی فروسرخ

نوع و میزان شاخه‌های کوتاه (SCBs) تأثیر بسزایی در خواص فیزیکی پلی اتیلن دارد. در پلی اتیلن خطی با چگالی پایین (LLDPE)، شاخه‌های کوتاه توسط کوپلیمر شدن اتیلن با ۱-اولفین‌ها در پیکره زنجیر اصلی ایجاد می‌شود و کومونومر ۱-اولفین تعیین‌کننده نوع شاخه کوتاه ایجاد شده است. تحلیل دقیق ساختار شاخه‌ای از طریق طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته کربن ($^{13}\text{C NMR}$) قابل انجام است، اما استفاده رایج از آن دشوار است [۱۲]. با این روش می‌توان نوع و تعداد شاخه‌ها (تا شاخه هگزیل) را تعیین کرد. از سوی دیگر، استفاده از

۱ مقدمه

توسعه پویا در سنتز پلی اولفین‌ها با شکل‌گیری محصولات جانبی واکس‌ها (Waxes) همراه است. واکس‌های پلی اتیلن، اولیگومرهای اتیلن هستند که وزن مولکولی متوسط پایین‌تر از 10000 g/mol دارند. واکس‌های پلی اولفین، همچنین می‌توانند با سنتز مستقیم از اولفین‌ها و تخریب حرارتی پلی اولفین‌ها یا پسماند آن‌ها تولید شوند [۱]. واکس‌های پلی اتیلن به دلیل خواص منحصربه‌فرد مانند بلورینگی بالا، خطی بودن، حلالیت کم در حلال‌ها، سختی (Hardness) در دماهای بالا و فراهم نمودن روانی (Lubrication) در روغن‌های روان‌کاری و پوشش‌ها، به‌صورت تجاری در کاربردهای متنوعی از فرایندهای پلیمری استفاده می‌شوند. از جمله این کاربردها، می‌توان به صنعت الکتروتکنیک، صنعت لاستیک، فرایند کردن پلی (وینیل کلرید) (PVC)، تولید تغلیظ‌کننده‌های رنگ، جوهرهای چاپ، صنعت لاک و نساجی، اصلاح قیر و پارافین، آب‌گریز کردن سطوح چوبی و تولید کودها اشاره کرد [۱، ۲].

طیف‌سنجی فروسرخ (FTIR) احتمالاً رایج‌ترین ابزار در شناسایی ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی پلی اتیلن مانند تعیین ترکیب شیمیایی، صورت‌بندی (Conformation) و بلورینگی است [۳]. شکل ۱ طیف FTIR از نمونه واکس پلی اتیلن را نشان می‌دهد که جذب‌های اصلی مربوط به ساختار پلی اتیلن در آن دیده می‌شود. جزئیات مربوط به این جذب‌ها در جدول ۱ ارائه شده است.

مورفولوژی و خواص فیزیکی نمونه پلی اتیلن وابستگی زیادی به میزان شاخه‌ای بودن آن (به‌خصوص شاخه‌های کوتاه (SCBs)) دارد. همچنین، اکسایش واکس‌های پلی اتیلن یکی از راه‌های اصلاح شیمیایی ساختار آن‌هاست که سبب ورود

جدول ۱ جذب‌های اصلی پلی اتیلن در منطقه فروسرخ [۲،۳].

گونه جذب‌کننده	عدد موجی (cm^{-1})	توضیح
متیلن	۲۹۱۹	ارتعاشات کششی نامتقارن
متیلن	۲۸۵۱	ارتعاشات کششی متقارن
متیلن	۱۴۷۳، ۱۴۶۳	ارتعاشات خمشی
متیل انتهایی	۱۳۷۸	ارتعاشات تغییر شکل متقارن
متیلن آمورف	۱۳۶۸، ۱۳۵۲، ۱۳۰۴	ارتعاشات نوسانی (Wagging)
متیلن	۱۱۷۶	ارتعاشات نوسانی
متیلن در ناحیه بلورین و غیر بلورین	۷۳۰، ۷۲۰	ارتعاشات گهواره‌ای (Rocking)

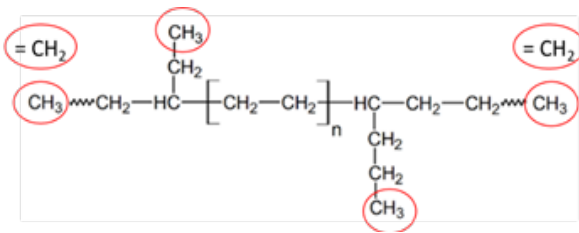
جدول ۲ جذب‌های مربوط به شاخه‌های آلکیل و گروه‌های غیر اشباع در پلی‌اتیلن [۱۱-۶].

گونه جذب کننده	عدد موجی (cm ⁻¹)	توضیح
شاخه متیل	۱۱۵۰	ارتعاشات نوسانی در فاز بلورین
شاخه متیل	۹۳۵	ارتعاشات گهواره‌ای متیل انتهایی
شاخه ایزوبوتیل	۹۲۰	ارتعاشات گهواره‌ای متیل انتهایی
شاخه بوتیل	۸۹۳	ارتعاشات گهواره‌ای متیل انتهایی
شاخه هگزیل	۸۸۸-۸۹۰	ارتعاشات گهواره‌ای متیل انتهایی
شاخه آلکیل طولانیتر از اتیل	۸۸۹-۹۰۳	ارتعاشات گهواره‌ای متیل انتهایی
شاخه اتیل	۷۷۰-۷۸۰	ارتعاشات گهواره‌ای متیلن
گروه کربونیل	۱۷۸۵، ۱۷۶۵، ۱۷۳۵، ۱۷۲۰، ۱۷۱۳	به ترتیب کربونیل متعلق به کربوکسیلیک اسید، کتون، استر، پراسید، لاکتون
ترانس وینیلن (Trans-vinylene)	۹۶۵	
وینیل انتهایی	۹۰۸	
متیلن آویزان در وینیلیدن (Vinylidene)	۸۸۸-۸۹۰	ارتعاشات تغییر شکل
ناحیه بلورین	۱۸۹۴	بلورینگی پلی‌اتیلن
متیلن آمورف	۱۰۸۰	ارتعاشات کششی

دو انتهای پیکره اصلی زنجیرهای پلی‌اتیلن باشد، بنابراین تعداد آن‌ها اندک بوده، جذبی را در طیف فروسرخ نشان نمی‌دهند. بنابراین، با کم کردن طیف این نمونه به‌عنوان طیف مرجع از طیف مربوط به نمونه مورد ارزیابی HPLDPE، می‌توان سهم جذب در بازه $1350-1369 \text{ cm}^{-1}$ را از طیف نمونه HPLDPE حذف کرد و جذب در ناحیه 1378 cm^{-1} را به‌تنهایی به دست آورد که در شکل ۲ (C) قابل مشاهده است؛ این طیف، طیف اختلافی نامیده می‌شود [۱۲].

با توجه به اینکه فرض می‌شود، در انتهای هر شاخه یا زنجیر جانبی یک گروه متیل قرار دارد (شکل ۳)، درجه شاخه‌ای بودن پلی‌اتیلن، (Branching Degree) BD، به‌صورت تعداد گروه‌های متیل در شاخه‌ها به ازای هر ۱۰۰ اتم کربن بیان می‌شود $\frac{n_{CH_3,branch}}{100C}$ متأسفانه، طیف‌سنجی فروسرخ نمی‌تواند گروه‌های متیل قرار گرفته در شاخه‌ها را از گروه‌های متیل موجود در دو انتهای زنجیر اصلی پلی‌اتیلن تفکیک کند (شکل ۳). زمانی می‌توان قله جذب در 1378 cm^{-1} را تنها به شاخه‌ها نسبت داد که تعداد متیل مربوط به زنجیر اصلی، به علت وزن مولکولی بالای نمونه پلی‌اتیلن ($M_n > 105$) کم و قابل‌توجه نظر باشد. اما

طیف‌سنجی فروسرخ (FTIR) برای مطالعه ساختار شاخه‌ای پلی‌اتیلن، به‌دلیل سادگی، سرعت و هزینه پایین، بسیار رایج است. در این روش، برای تعیین SCB، عموماً از عدد موجی حدود 1378 cm^{-1} ، که مربوط به ارتعاشات تغییر شکل (Deformation Band) متقارن گروه‌های متیل ($-CH_3$) است، طبق استاندارد ASTM D2238، استفاده می‌شود [۶، ۱۳]. به‌دلیل امکان تداخل با جذب مربوط به ارتعاشات نوسانی (Wagging) گروه‌های متیلن ($-CH_2-$) در بازه $1350-1369 \text{ cm}^{-1}$ ، می‌توان با استفاده از روش طیف اختلافی (Difference Spectrum) به کمک نمونه مرجع، تأثیر این ارتعاشات را حذف کرد. به‌عنوان مثال، طیف جذبی نمونه پلی‌اتیلن با چگالی پایین که در فشار بالا سنتز شده است (HPLDPE) در شکل ۲ (A) دیده می‌شود. مشخص است که قله‌ها در 1378 cm^{-1} و $1350-1369 \text{ cm}^{-1}$ با هم تداخل دارند و لازم است برای انجام محاسبات کمی روی قله در 1378 cm^{-1} ، سهم آن را از طیف به دقت جدا کرد. شکل ۲ (B) طیف نمونه پلی‌اتیلن با چگالی بالا (HDPE) را نشان می‌دهد که در ناحیه 1378 cm^{-1} جذب ندارد. به دلیل نبود شاخه در نمونه HDPE، انتظار می‌رود گروه‌های $-CH_3$ تنها در



شکل ۳ طرح‌واره‌ای از زنجیر پلی‌اتیلن با شاخه‌های کوتاه؛ در انتهای هر شاخه یک گروه متیل قرار دارد. در دو انتهای زنجیر اصلی یک گروه متیل یا وینیل قرار دارد.

اگر در انتهای زنجیر اصلی، به جای گروه متیل، گروه وینیلی قرار داشته باشد (شکل ۳)، باید تعداد آن را از طریق قله جذب مربوط در طیف فرسرخ تخمین زد و تعداد متیل‌های زنجیر اصلی در رابطه ۱ را اصلاح کرد (رابطه ۳) [۱۴].

$$\frac{n_{CH_3,main,chain,ends}}{100C} = 2 \cdot \frac{(100 - 14)}{M_n} - \frac{n_{CH_2,main,chain,ends}}{100C} \quad (3)$$

همچنین اگر نمونه واکس پلی‌اتیلن خطی و بدون شاخه باشد، از تعداد گروه‌های متیل انتهایی می‌توان برای تخمین وزن مولکولی واکس استفاده کرد.

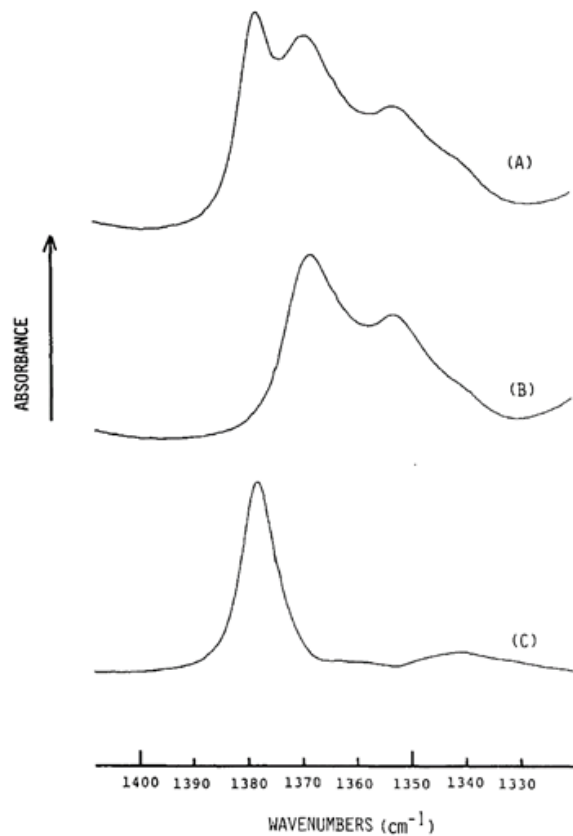
۲-۱ رابطه تعداد گروه‌های عاملی با میزان جذب

قانون بیر-لامبرت (Lambert-Beer) را می‌توان به صورت زیر بیان کرد (رابطه ۴) [۸]:

$$A = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon C d \quad (4)$$

که در آن A ، مقدار جذب در قله جذب، I_0 ، شدت اشعه برخوردی به نمونه و I ، شدت اشعه عبوری از نمونه است [۱۴]. ϵ ، جذب مولی (Molar Absorptivity) یا ضریب جذب (Absorption Coefficient) با واحد $L/(mol \cdot cm)$ ، c ، غلظت گروه عاملی جذب کننده با واحد mol/L و d ، ضخامت نمونه با واحد cm است. برای نمونه در حالت محلول، عمقی از محلول است که در معرض عبور اشعه قرار دارد. به‌عنوان مثال برای پلی‌اتیلن، اگر m ، غلظت پلیمر در حلال با واحد g/L باشد، می‌توان تعداد کل (مول) گروه‌های متیل به ازای 100 (مول) اتم کربن $\frac{n_{CH_3,total}}{100C}$ را از رابطه زیر به دست آورد (رابطه ۵) [۸]:

$$\frac{n_{CH_3,total}}{100C} = \frac{1400 \cdot C}{m} \quad (5)$$



شکل ۲ جدا کردن قله جذب مربوط به ارتعاشات تغییر شکل متقارن گروه‌های متیل از ارتعاشات وگینگ گروه‌های متیلن در نمونه HPLDPE. (A) طیف HPLDPE، (B) طیف HDPE، (C) اختلاف دو طیف (A) - (B) [۱۲].

واکس‌های پلی‌اتیلن وزن مولکولی کمتر از 10000 دارند. در این صورت با تعیین \overline{M}_n پلیمر با روش‌های شناخته‌شده و با فرض اینکه در هر زنجیر پلی‌اتیلن دو گروه متیل (در دو انتها) وجود دارد، می‌توان تعداد متیل‌های زنجیر اصلی (به ازای هر 100 اتم کربن یا واحد تکراری متیلن $(-CH_2-)$ ، $\frac{n_{CH_3,main,chain,ends}}{100C}$ را تخمین زد. با کم کردن این مقدار از تعداد کل گروه‌های متیل (به ازای هر 100 اتم کربن)، $\frac{n_{CH_3,total}}{100C}$ که از جذب در ناحیه 1378 cm^{-1} به دست می‌آید، تعداد متیل‌های مربوط به شاخه‌ها (به ازای هر 100 اتم کربن)، $\frac{n_{CH_3,branch}}{100C}$ ، یا درجه شاخه‌ای بودن، BD ، تعیین می‌شود [۱۴] (روابط ۱ و ۲).

$$\frac{n_{CH_3,main,chain,ends}}{100C} = 2 \cdot \frac{(100 - 14)}{M_n} \quad (1)$$

$$BD = \frac{n_{CH_3,branch}}{100C} = \frac{n_{CH_3,total}}{100C} - \frac{n_{CH_3,main,chain,ends}}{100C} \quad (2)$$

برای هر دستگاه طیف‌سنج، ضریب $f_{1378/100C}$ باید به‌طور جداگانه معین شود. از طریق اندازه‌گیری‌های انجام‌شده روی هموپلیمرهای ۱-اولفین‌ها این ضریب تخمین زده شده است. در آزمایشگاه مرجعی که این استاندارد تدوین شده، برای گروه متیل انتهایی در آلکیل‌های بزرگ‌تر از پروپیل، این ضریب، $0/11 \text{ g/cm}^2$ تخمین زده شده است. از آنجا که گروه متیل مربوط به شاخه‌های متیل و اتیل قابلیت جذب بالایی در 1378 cm^{-1} دارد، برای تخمین صحیح غلظت کل گروه‌های آلکیل (شاخه‌ها)، لازم است از میزان شاخه‌های متیل و اتیل آگاهی داشت.

۲-۳ ارتعاشات تغییر شکل و راکینگ گروه متیل در پلی‌اتیلن و تعیین مقدار جذب مولی (ε)

برخی تحقیقات انجام‌شده نشان می‌دهد که استفاده از قله جذب 1378 cm^{-1} برای تعیین تعداد شاخه‌ها در پلی‌اتیلن با پیچیدگی‌هایی روبه‌رو است. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، یکی از این پیچیدگی‌ها عدم توانایی این روش در تشخیص گروه متیل انتهایی مربوط به شاخه‌ها از گروه متیل واقع در دو انتهای زنجیر اصلی است. مسأله دیگر، وابستگی جذب مولی (ε) گروه متیل به طول شاخه کوتاه (SCB) است. در مطالب بخش‌های قبل، استاندارد ASTM D2238-22، ذکر شد $f_{1378/100C} = 0/11 \text{ g/cm}^2$ برای گروه متیل متعلق به آلکیل‌های بزرگ‌تر از پروپیل پیشنهاد شده و برای آلکیل‌های متیل و اتیل مناسب نیست.

در کار [۱۲]، با کوپلیمر کردن اتیلن و مونومرهای ۱-اولفین، LLDPE‌های با شاخه کوتاه دلخواه (متیل، اتیل، بوتیل، هگزیل یا ایزوبوتیل) سنتز شده و مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. به‌عنوان مثال، برای نمونه LLDPE با شاخه اتیل، ابتدا از طریق تحلیل ^{13}C NMR نوع و تعداد شاخه به ازای ۱۰۰ اتم کربن مشخص شده است. سپس با اندازه‌گیری مقدار جذب در طیف فروسرخ در عدد موجی 1378 cm^{-1} ($A_{1378,LLDPE}$)، ارتباط بین مقدار جذب و تعداد شاخه اتیل تعیین شده است (شکل ۴ و رابطه ۹).

$$\frac{n_{CH_3,ethyl,branch}}{100C} = f_{1378/100C,ethyl} \cdot \frac{A_{1378,LLDPE}}{r_{LLDPE}d_{LLDPE}} \quad (9)$$

که r_{LLDPE} و d_{LLDPE} به‌ترتیب، چگالی (با واحد g/cm^3) و ضخامت (با واحد cm) نمونه فیلمی LLDPE حاوی شاخه اتیل هستند. (با واحد g/cm^2) ضریبی مربوط به گروه متیل انتهایی شاخه اتیل و عدد موجی 1378 cm^{-1} است که قبلاً در ASTM D2238-22 معرفی شد. به‌طور مشابه، برای نمونه‌های LLDPE حاوی شاخه متیل، بوتیل، هگزیل و ایزوبوتیل نیز

برای فیلم جامد پلیمری، m همان چگالی نمونه (r) و d ضخامت فیلم در نظر گرفته می‌شود. اگر واحد چگالی g/cm^3 باشد، داریم (رابطه ۶):

$$\frac{n_{CH_3,total}}{100C} = \frac{1.4 \cdot C}{r} \quad (6)$$

با ترکیب روابط ۴ و ۶ داریم (رابطه ۷):

$$\frac{n_{CH_3,total}}{100C} = \frac{1.4 \cdot A}{erd} \quad (7)$$

که به‌طور خلاصه، A، مقدار جذب در قله جذب، e، جذب مولی با واحد $L/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ، α چگالی فیلم پلیمری با واحد g/cm^3 و d، ضخامت فیلم پلیمری با واحد cm است [۸].

۲-۲ تعیین تعداد گروه متیل در پلی‌اتیلن از مقدار جذب آن در حدود 1378 cm^{-1} ، طبق استاندارد ASTM

برای اندازه‌گیری مقدار جذب در حدود 1378 cm^{-1} و مرتبط کردن آن به تعداد گروه‌های متیل در نمونه پلی‌اتیلن، استاندارد ASTM D2238 در سال ۱۹۶۸ تدوین شد و آخرین به روز رسانی آن مربوط به سال ۲۰۲۲ است (ASTM D2238-22) [۱۳]. در این استاندارد، برای رفع تداخل جذب گروه‌های متیل (در 1378 cm^{-1}) و متیلن (در 1368 cm^{-1} و 1352 cm^{-1}) در نمونه مورد ارزیابی از طیف‌های اختلافی استفاده می‌شود (که قبلاً در شکل ۲ مشاهده شد). پلی‌اتیلن با چگالی بالا (HDPE) که تعداد گروه متیل آن بسیار کم (کمتر از ۰/۳ به ازای ۱۰۰ اتم کربن) باشد، به‌عنوان نمونه مرجع در نظر گرفته می‌شود.

بعلاوه، مطابق این استاندارد، قبل از اینکه بتوان جذب در 1378 cm^{-1} را مورد تحلیل کمی قرار داد، بایستی سهم جذب فاز آمورف پلی‌اتیلن در این عدد موجی حذف شود. جذب در 1304 cm^{-1} توسط گروه‌های متیلن آمورف در پلی‌اتیلن رخ می‌دهد [۷]. استفاده از طیف‌های اختلافی می‌تواند مقدار جذب در 1304 cm^{-1} را به‌طور مؤثری کاهش دهد. در ادامه، با یافتن رابطه بین جذب در 1378 cm^{-1} و 1304 cm^{-1} در طیف‌های اختلافی، مقدار اصلاح‌شده برای جذب در 1378 cm^{-1} برای زمانی که جذب در 1304 cm^{-1} به صفر برسد، محاسبه می‌شود. در این استاندارد برای تخمین تعداد گروه متیل به ازای ۱۰۰ اتم کربن، از ضریب $f_{1378/100C}$ (با واحد g/cm^2) استفاده می‌شود که می‌توان آن را برابر با $\frac{1.4}{e}$ در نظر گرفت (رابطه ۸).

$$f_{1378/100C} = \frac{1.4}{e} \quad (8)$$

۱۰۰ اتم کربن است. برای هر ۴ نمونه HPLDPE، ضریب میانگین یکسان برابر با ۰/۰۶۷ به دست آمد (جدول ۳).

در کار دیگری [۱۵] با اختلاط مقادیر مشخصی از پلی پروپیلن آمورف، پلی (۱- بوتن) آمورف و پلی (۱- هگزن) آمورف با پلی متیلن، به ترتیب، روابطی بین پارامتر قابلیت جذب در عدد موجی 1378 cm^{-1} ($\frac{A_{1378}}{rd}$) و تعداد گروه متیل مربوط به شاخه‌های متیل، اتیل و بوتیل، به ازای ۱۰۰ اتم کربن، پیشنهاد شده است. همچنین با اختلاط نرمال-اکتادکان (n-Octadecane) با پلی متیلن، رابطه‌ای برای به دست آوردن تعداد گروه متیل انتهای زنجیر اصلی یا گروه متیل مربوط به شاخه‌های طولانی، به ازای ۱۰۰ اتم کربن، به دست آمده است (روابط ۱۱-۱۴). اما از مقایسه این چهار رابطه با روابط ۷ و ۹، نمی‌توان مستقیماً مقداری برای جذب مولی ϵ_{1378} یا ضریب $f_{1378/100C}$ به دست آورد.

$$\frac{n_{CH_3, methyl, branch}}{100C} = \frac{1}{18.3} \cdot \frac{A_{1378}}{rd} - 5.4 \quad (11)$$

$$\frac{n_{CH_3, ethyl, branch}}{100C} = \frac{1}{12.1} \cdot \frac{A_{1378}}{rd} - 5.4 \quad (12)$$

$$\frac{n_{CH_3, butyl, branch}}{100C} = \frac{1}{9.31} \cdot \frac{A_{1378}}{rd} - 5.4 \quad (13)$$

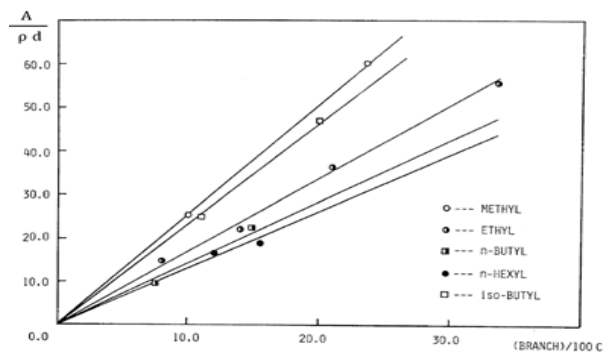
$$\frac{n_{CH_3, terminal, or, long, branch}}{100C} = \frac{1}{6.91} \cdot \frac{A_{1378}}{rd} - 5.4 \quad (14)$$

مراجع [۱۶، ۱۷] به استناد همین مطالعه [۱۵]، از رابطه ۱۴ برای به دست آوردن درجه شاخه‌ای بودن (BD) پلی-اتیلن‌های با وزن مولکولی پایین، $M_w \approx 2000$ ، (واکس‌های پلی اتیلن) استفاده کرده‌اند. هر چند، این رابطه در مطالعه [۱۵] برای محاسبه تعداد گروه متیل انتهای شاخه‌های طولانی یا زنجیر اصلی پیشنهاد شده است.

جدول ۳ ضریب $f_{1378/100C}$ مربوط به گروه متیل در شاخه‌های آلکیل پلی اتیلن برای تخمین تعداد شاخه‌ها در هر ۱۰۰ اتم کربن [۱۲].

نوع شاخه	متیل	اتیل	پروپیل*	بوتیل	پنتیل**	هگزیل و بزرگتر***	ایزوبوتیل	HLDPE
$f_{1378/100C} \text{ (g/cm}^2\text{)}$	۰/۰۳۹	۰/۰۵۹	۰/۰۶۵	۰/۰۷۰	۰/۰۷۳	۰/۰۷۶	۰/۰۴۳	۰/۰۶۷
$\epsilon_{1378} = \frac{1.4}{f_{1378/100C}} \dots$ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	۳۵/۹۰	۲۳/۷۳	۲۱/۵۴	۲۰/۰۰	۱۹/۱۸	۱۸/۴۲	۳۲/۵۶	۲۰/۹۰

* ضریب $f_{1378/100C}$ برای پروپیل، مقدار میانگین اتیل و بوتیل در نظر گرفته شده و از داده‌های آزمایشگاهی به دست نیامده است.
 ** ضریب $f_{1378/100C}$ برای پنتیل مقدار میانگین بوتیل و هگزیل در نظر گرفته شده و از داده‌های آزمایشگاهی به دست نیامده است.
 *** ضریب $f_{1378/100C}$ برای شاخه آلکیل بزرگتر از هگزیل برابر با مقدار آن برای هگزیل در نظر گرفته شده است.



شکل ۴ ارتباط بین تعداد شاخه متیل، اتیل، بوتیل، هگزیل و ایزوبوتیل به ازای ۱۰۰ اتم کربن در LLDPE و پارامتر قابلیت جذب در عدد موجی 1378 cm^{-1} [۱۲].

ضریب $f_{1378/100C}$ تخمین زده شد که در جدول ۳ قابل مشاهده است. جذب مولی ϵ_{1378} نیز از داده‌های $f_{1378/100C}$ ، با توجه به رابطه ۸، قابل محاسبه است.

در پژوهش [۱۲] همچنین، نمونه پلی اتیلن با چگالی پایین در فشار بالا (HPLDPE) سنتز شدند. به علت اعمال شرایط دمایی و فشاری متفاوت، درجه شاخه‌ای بودن (BD) این ۴ نمونه متفاوت بود. توزیع شاخه‌های متیل، اتیل، پروپیل، بوتیل، پنتیل و هگزیل و بزرگتر توسط ^{13}C NMR تعیین شد. از طریق ضرایب $f_{1378/100C}$ به دست آمده در جدول ۳ و کسر عددی هر شاخه، ضریب $f_{1378/100C}$ میانگین برای هر نمونه HPLDPE محاسبه شد (رابطه ۱۰).

$$f_{1378/100C, average} = \bar{a} \frac{n_i}{n_t} f_{1378/100C, i} \quad (10)$$

که $f_{1378/100C, i}$ ضریب مربوط به هر شاخه، n_i تعداد هر شاخه به ازای ۱۰۰ اتم کربن و n_t تعداد تمام شاخه‌ها به ازای

جذب آن‌ها با گروه‌های عاملی دیگر جلوگیری کرد [۶] که در بخش ۳ به این موضوع پرداخته شده است. برای حذف سهم جذب متیل‌های انتهایی زنجیر اصلی نیز می‌توان با به دست آوردن وزن مولکولی (M_n) پلیمر از آزمون‌های مناسب مانند سوانگاری نفوذ ژل (GPC)، تعداد متیل-های زنجیرهای اصلی را ارزیابی کرده و سهم جذب آن را در قله جذبی 888 cm^{-1} مشخص کرد (روابط ۱-۳ در ابتدای بخش ۲).

به‌عنوان جمع‌بندی از بخش ۲ می‌توان گفت: الف) قله جذبی در محدوده 1378 cm^{-1} مربوط به جذب متیل‌های انتهایی شاخه‌ها و متیل‌های انتهایی زنجیر اصلی در پلی‌اتیلن است. اگر شاخه‌های متیل و اتیل در نمونه پلی‌اتیلن حضور نداشته باشند یا اینکه تعداد آن‌ها از طریق روابطی مانند رابطه ۱۶ محاسبه شده و سهم جذبی آن‌ها از قله جذب 1378 cm^{-1} کم شود، از مقدار جذب باقی‌مانده 1378 cm^{-1} با ضریب $f_{1378/100C}$ میانگین (مانند عدد 0.11 g/cm^2 پیشنهادی در استاندارد ASTM D2238)، می‌توان تعداد کل متیل‌های مربوط به انتهایی شاخه‌های بوتیل و طولانی‌تر و انتهایی زنجیر اصلی را به کمک رابطه ۱۷ محاسبه کرد.

$$\frac{n_{CH_3, total}}{100C} = f_{1378/100C} \cdot \frac{A_{1378}}{rd} \quad (17)$$

ب) قله جذبی در محدوده 888 cm^{-1} نیز می‌تواند مربوط به جذب متیل‌های انتهایی شاخه‌های بوتیل و بزرگ‌تر، متیل‌های انتهایی زنجیر اصلی و گروه غیر اشباع وینیلیدن در پلی‌اتیلن باشد. اگر پیوند غیر اشباع وینیلیدن در نمونه پلی‌اتیلن وجود نداشته باشد یا توسط برم‌دار کردن نمونه، سهم جذبی آن از قله 888 cm^{-1} حذف شود (بخش ۳)، از مقدار جذب باقی‌مانده 888 cm^{-1} می‌توان تعداد کل متیل‌های مربوط به انتهایی شاخه‌های بوتیل و طولانی‌تر و انتهایی زنجیر اصلی را به کمک رابطه‌ای مانند رابطه ۱۵ محاسبه کرد.

۳ تعیین پیوندهای غیر اشباع پلی‌اتیلن توسط آزمون طیف‌سنجی فروسرخ

بسته به شرایط پلیمری شدن، پلی‌اتیلن می‌تواند در ساختار خود شامل ۶ نوع پیوند غیر اشباع باشد: (۱) وینیل، (۲) ترانس وینیلن، (۳) وینیلیدن، (۴) سیس وینیلن (Cis-vinylene)، (۵) پیوندهای دوگانه با ۳ جانشین آلکیل و (۶) پیوندهای دوگانه با ۴ جانشین آلکیل. پیوندهای غیر اشباع وینیل در عدد موجی 908 cm^{-1} ، ترانس وینیلن در عدد موجی 965 cm^{-1} و وینیلیدن در عدد موجی 888 cm^{-1} را می‌توان در طیف فروسرخ پلی‌اتیلن شناسایی کرد [۸، ۱۰]. میزان کلی غیر اشباع بودن همچنین از طریق

در برخی از تحقیقات روی LDPE و LLDPE، قله‌های جذب دیگری که به صورت مشخص تنها بیانگر یک نوع شاخه کوتاه هستند، معرفی شده است [۶، ۱۲]. این قله‌ها مربوط به ارتعاشات گهواره‌ای گروه متیل در ناحیه $1200-800 \text{ cm}^{-1}$ و متیلن در ناحیه $770-720 \text{ cm}^{-1}$ است. ارتعاشات گهواره‌ای گروه متیل در شاخه متیل، بوتیل، هگزیل و ایزوبوتیل به ترتیب، در اعداد موجی 935 ، 893 ، 888 و 920 cm^{-1} جذب دارند. ارتعاشات گهواره‌ای گروه متیلن نیز برای شناسایی شاخه اتیل در 770 cm^{-1} ثبت شده است. از مطالعه انجام‌شده در مرجع [۶]، می‌توان، برای مثال، روابط زیر را استخراج کرد،

$$\frac{n_{CH_3, hexyl\ branch}}{100C} = 1.54 \cdot IA_{888, PE} \quad (15)$$

$$\frac{n_{CH_3, ethyl\ branch}}{100C} = 0.153 \cdot IA_{770, PE} - 0.084 \quad (16)$$

که در آن $IA_{888, PE}$ و $IA_{770, PE}$ ، به ترتیب، انتگرال یا مساحت زیر قله جذب 888 cm^{-1} و 770 برای نمونه پلی‌اتیلنی با ضخامت

حدود 0.35 mm هستند. $n_{CH_3, hexyl\ branch}$ و نیز $n_{CH_3, ethyl\ branch}$

به ترتیب، تعداد متیل‌های انتهایی مربوط به شاخه‌های هگزیل و اتیل به ازای 100 اتم کربن هستند.

به دلیل نزدیک بودن قله جذب گروه بوتیل (در 893 cm^{-1}) و هگزیل (در 888 cm^{-1})، اگر این دو شاخه با هم در نمونه پلی‌اتیلن مثل LDPE حاضر باشند، تفکیک آن‌ها از طریق طیف‌سنجی فروسرخ امکان‌پذیر نخواهد بود. همچنین از این تحقیقات [۶، ۷، ۱۱، ۱۲] فهمیده می‌شود که متیل‌های انتهایی گروه‌های آلکیل طولانی‌تر از هگزیل نیز محدوده جذبی نزدیک 888 cm^{-1} دارد. بنابراین علاوه بر متیل‌های انتهایی شاخه‌های مربوط، متیل‌های زنجیر اصلی نیز می‌تواند در این محدوده، جذب داشته باشد. در پلی‌اتیلن‌های با وزن مولکولی بالا، به دلیل کمی تعداد، متیل‌های انتهایی زنجیر اصلی سهم جذب ناچیزی خواهند داشت، اما در پلی‌اتیلن‌های با وزن مولکولی پایین، این سهم قابل توجه است. به علاوه، گروه‌های غیر اشباع وینیلیدن نیز در این ناحیه جذب دارند. بنابراین، هنگام تعیین درجه شاخه‌ای بودن (BD) (برای شاخه‌های بوتیل و بزرگ‌تر) توسط قله جذبی در محدوده 888 cm^{-1} ، بایستی ابتدا سهم جذبی متیل‌های انتهایی زنجیر اصلی و گروه‌های غیر اشباع وینیلیدن از قله جذبی در محدوده 888 cm^{-1} حذف شود. البته، با برم‌دار کردن نمونه پلی‌اتیلنی که دارای گروه‌های غیر اشباع وینیلیدن، ترانس وینیلن یا وینیل است، می‌توان این گروه‌ها را اشباع کرد و از تداخل

قله جذب، از حاصلضرب مقدار جذب بیشینه (مقدار جذب در قله‌ی جذب) در پهنای باند در نصف جذب بیشینه (FWHM) به دست می‌آید. مزیت استفاده از انتگرال قله جذب، عدم وابستگی آن به تغییرات در شکل خط (Line Shape) است که متأثر از نحوه تجمع گروه‌های جاذب اشعه فرسرخ است. بنابراین می‌توان برای ارزیابی مواد جامد از ترکیبات مایع نیز به‌عنوان مدل استفاده کرد. در این استاندارد، ترکیب مدل پیشنهادی، محلول ۲ و ۳-دی‌متیل-۱-بوتادی‌ان (۲،۳-۱،۳-dimethyl-Butadiene) در دی‌سولفید کربن است که دارای ۲ گروه وینیلیدن در هر مولکول است. بنابراین، با معلوم بودن غلظت گروه وینیلیدن، $C_{\text{vinylidene}}$ (با واحد mol/l)، ϵ_{888} (با واحد $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) از رابطه ۴ معرفی شده در بخش ۲-۱ قابل حصول است.

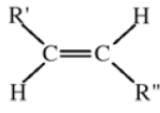
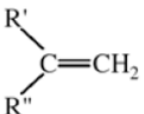
$$\epsilon_{888} = \frac{A_{\text{model}}}{C_{\text{vinylidene,model}} d_{\text{model}}} \quad (18)$$

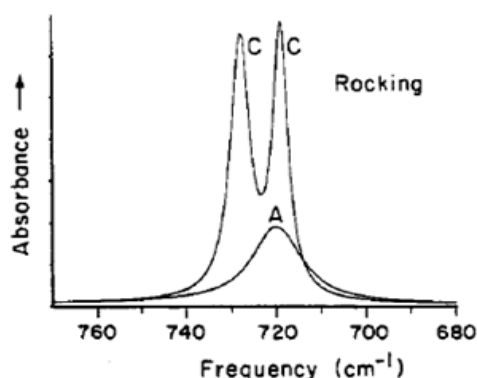
در گام بعدی برای تخمین تعداد گروه وینیلیدن در نمونه پلی‌اتیلن، ابتدا بایستی در طیف جذب مربوط، سهم وینیلیدن از سهم گروه متیل در قله جذب 888 cm^{-1} جدا شود. مطمئن‌ترین روش آن است که طیف نمونه پلی‌اتیلن برم‌دار شده را به‌عنوان طیف مرجع از طیف اصلی نمونه پلی‌اتیلن کم کرد. ضخامت این دو نمونه فیلمی نباید بیش از ۲٪ با هم اختلاف داشته باشند. برم‌دار کردن نمونه، پیوند غیر اشباع وینیلیدن را از بین می‌برد اما در جذب مربوط به گروه متیل بی‌تأثیر است. در طیف اختلافی حاصل، جذب در ناحیه 888 cm^{-1} ($A_{\text{diff,888,PE}}$) تنها متأثر از پیوندهای غیر اشباع وینیلیدن خواهد بود. در نهایت با معلوم

تیتراکردن با کلریدید (ICI) قابل تعیین است. همان‌طور که در بخش ۲-۱ اشاره شد، برای تعیین میزان گروه‌های عاملی از طریق طیف فرسرخ، بر اساس قانون بیر-لامبرت، لازم است پارامتر جذب مولی ϵ معلوم باشد. به‌منظور تعیین ϵ_{908} ، ϵ_{965} و ϵ_{888} به ترتیب برای پیوندهای غیر اشباع وینیل، ترانس وینیلن و وینیلیدن در کار [۸]، از ترکیبات مدل که ساختارشان قابل مقایسه با ساختار پلی‌اتیلن است استفاده شد؛ به این صورت که تعدادی از هیدروکربن‌های غیر اشباع جامد با HDPE برم‌دار شده یا نرمال-هگزاتری‌اکتتان $(C_{36}H_{74})$ (n-hexatriacontane) مخلوط شد. با معلوم بودن میزان غیر اشباع بودن در ترکیبات مدل و ثبت طیف جذبی آن‌ها، مقادیر جذب مولی به دست آمدند (جدول ۴) [۸].

استانداردهای ASTM مربوط به تعیین پیوندهای غیر اشباع وینیل، ترانس وینیلن و وینیلیدن به ترتیب، D6248، D6248 و D3124 هستند [۱۰]. طبق استاندارد D3124، قله جذب در 888 cm^{-1} مشخصه گروه‌های وینیلیدن است که به دلیل ارتعاشات تغییر شکل پیوندهای C-H در گروه $\text{CH}_2 =$ است. این پیوندها با جذب در محدوده $903-889 \text{ cm}^{-1}$ که ناشی از ارتعاشات گروه‌های متیل انتهایی در گروه‌های آلکیل طولانی‌تر از اتیل است تداخل دارد. جذب قوی $C_{36}H_{74}$ در 895 cm^{-1} می‌تواند با جذب وینیلیدن در 888 cm^{-1} هم‌پوشانی داشته باشد، بنابراین برای تعیین ϵ_{888} مربوط به پیوند غیر اشباع وینیلیدن در کار [۸] در ترکیب مدل به جای $C_{36}H_{74}$ از HDPE برم‌دار شده استفاده شد. در استاندارد D3124، استفاده از انتگرال قله جذب به جای مقدار جذب در قله پیشنهاد شده است. تخمین خوب از انتگرال

جدول ۴ مشخصات پیوندهای غیر اشباع وینیل، ترانس وینیلن و وینیلیدن در طیف فرسرخ پلی‌اتیلن.

مرجع	جذب مولی $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	عدد موجی (cm^{-1})	ساختار	پیوند غیر اشباع
[۸]	۱۲۲	۹۰۸	$\text{RCH}=\text{CH}_2$	وینیل
[۱۸]	122 ± 7			
[۱۹]	110 ± 10			
[۸]	۱۶۹	۹۶۵		ترانس وینیلن
[۹،۱۸]	100 ± 10			
[۸]	۱۲۹	۸۸۸		وینیلیدن
[۹،۱۸]	158 ± 7			
[۱۹]	146 ± 10			



شکل ۵ جذب در ناحیه $720-730 \text{ cm}^{-1}$ برای نمونه پلی‌اتیلن متبلور شده از محلول. جذب‌های ناحیه بلورین (C) و آمورف (A) به صورت تفکیک شده ارائه شده است [۲۲].

جذب مجزا در $722, 723, 730 \text{ cm}^{-1}$ و 730 تفکیک کرد که جذب‌های $722, 723 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ناحیه بلورین (C) و جذب 730 cm^{-1} مربوط به ناحیه آمورف است (A) (شکل ۵). با ارزیابی مساحت زیر نمودار این قله‌ها، مطابق رابطه ۱۸ می‌توان بلورینگی (X_c) پلی‌اتیلن را تخمین زد.

$$X_c = \frac{IA_{722,PE} + IA_{730,PE}}{IA_{722,PE} + IA_{730,PE} + aIA_{723,PE}} \quad (18)$$

$IA_{722,PE}$ ، $IA_{723,PE}$ و $IA_{730,PE}$ انتگرال (مساحت زیر نمودار) جذب‌های جدا شده در $722, 723, 730 \text{ cm}^{-1}$ هستند. ضریبی برای در نظر گرفتن تفاوت قدرت جذب گروه متیلن در ناحیه بلورین و آمورف است که مقدار آن $1/2$ تعیین شده است. در مرجع [۲۲] همچنین، محدوده جذبی در ناحیه $720-730 \text{ cm}^{-1}$ با افزایش دمای پلی‌اتیلن مورد بررسی قرار گرفته و نشان داده شده است که با ذوب شدن پلی‌اتیلن، این قله جذبی دوگانه به یک قله جذبی پهن یگانه که مشخصه ساختار نامنظم و آمورف است، تبدیل می‌شود.

جدول ۵ مشخصات جذبی برخی از محصولات اکسایش پلی‌اتیلن در طیف فروسرخ [۹].

محصول	کتون مزدوج (Conjugated Ketone)	کربوکسیلیک اسید (Carboxylic Acid)	کتون (Ketone)	استر (Ester)	پراسید (Peracid)	لاکتون (Lactone)
عدد موجی (cm^{-1})	۱۶۹۵	۱۷۱۳	۱۷۲۰	۱۷۳۵	۱۷۶۵	۱۷۸۵
جذب مولی، $(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) \cdot e$		۶۸۰	۳۵۰	۵۰۰		۷۲۰

بودن e_{888} و استفاده از رابطه ۴، غلظت گروه وینیلیدن در نمونه پلی‌اتیلن به دست می‌آید که توسط رابطه ۶ (معرفی شده در بخش ۲-۱)، به صورت تعداد گروه وینیلیدن به ازای ۱۰۰۰ یا ۱۰۰ اتم کربن در نمونه پلی‌اتیلن نیز قابل بیان است.

$$C_{\text{vinylidene,PE}} = \frac{A_{\text{diff,888,PE}}}{e_{888} d_{PE}} \quad (19)$$

$$\frac{n_{\text{vinylidene}}}{10000} = \frac{14 \cdot C_{\text{vinylidene,PE}}}{r_{PE}} \text{ or } \frac{n_{\text{vinylidene}}}{1000} = \frac{1.4 \cdot C_{\text{vinylidene,PE}}}{r_{PE}} \quad (20)$$

۴ تعیین گروه‌های کربونیل پلی‌اتیلن توسط آزمون طیف‌سنجی فروسرخ

اکسایش واکس‌های پلی‌اتیلن یکی از راه‌های اصلاح شیمیایی ساختار آن‌هاست که سبب ایجاد واکس‌های قطبی می‌شود و در محیط‌های امولسیون‌ی قابل استفاده است [۱،۲۰]. در اثر اکسایش پلی‌اتیلن محصولات کربونیل‌دار از جمله گروه‌های کتون، کربوکسیلیک‌اسید، استرها، لاکتون‌ها تشکیل می‌شوند که مشخصات جذبی آن‌ها در جدول ۵ مشاهده می‌شود. همچنین تشکیل پیوندهای دوگانه نیز در عدد موجی 1640 cm^{-1} گزارش شده است [۹].

۵ تعیین بلورینگی پلی‌اتیلن توسط آزمون طیف‌سنجی فروسرخ

طیف فروسرخ علاوه بر اینکه روشی برای ارزیابی ساختار شیمیایی ترکیبات است، می‌تواند اطلاعاتی از ویژگی‌های فیزیکی مواد نیز فراهم کند. طیف‌سنجی فروسرخ برای بررسی بلورینگی پلیمرها بسیار مورد استفاده قرار گرفته است [۲۱]. در مرجع [۲۲]، جذب دوگانه مشاهده شده در محدوده $720-730 \text{ cm}^{-1}$ که مربوط به ارتعاشات گهواره‌ای متیلن در ناحیه بلورین و آمورف است (جدول ۱)، برای ارزیابی بلورینگی پلی‌اتیلن پیشنهاد شده است. این قله جذبی را می‌توان به ۳

۴ نتیجه گیری

نحوه بررسی خواص شیمیایی و فیزیکی واکس پلی اتیلن با طیف‌سنجی فروسرخ (FTIR) بیان شد. از قله جذب در 1378 cm^{-1} که مربوط به ارتعاشات تغییر شکل متقارن گروه‌های متیل است، برای تعیین میزان کل شاخه‌ها در ساختار واکس پلی اتیلن استفاده شد. از آنجا که ارتعاشات گهواره‌ی گروه متیل در ناحیه $1200\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ و متیلن در ناحیه $770\text{--}720\text{ cm}^{-1}$

برای شاخه‌های مختلف در عدد موجی متفاوتی رخ می‌دهند، برای تعیین نوع شاخه‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. جذب پیوندهای غیراشباع وینیل، ترانس وینیلن و وینیلیدن مطالعه شده و ارتباط آن با میزان این پیوندها بیان شد. جذب گروه‌های کربونیل نیز که به واسطه اکسایش واکس‌ها در ساختار آن‌ها وارد می‌شوند، معرفی شد. در نهایت ارزیابی میزان بلورینگی پلی اتیلن توسط آزمون FTIR بررسی شد.

مراجع

1. Ciesińska W., Liszyńska B., Zieliński J., Selected Thermal Properties of Polyethylene Waxes, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 125, 1439-1443, **2016**.
2. YETGİN S., Characterization of Lubricant Polyethylene Waxes, *European Journal of Technique (EJT)*, 10, 489-500, **2020**.
3. Gulmine J.V., Janissek P.R., Heise H.M., Akcelrud L., Polyethylene Characterization by FTIR, *Polymer Testing*, 21, 557-563, **2002**.
4. Prasad A., 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, 1716-1728, **1998**.
5. Wang X., Han X., Ren F., Xu R., Bai Y., Porous Organic Polymers-Supported Metallocene Catalysts for Ethylene/1-Hexene Copolymerization, *Catalysts*, 8, 146, **2018**.
6. Blitz J.P., McFaddin D.C., The Characterization of Short Chain Branching in Polyethylene Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science*, 51, 13-20, **1994**.
7. Cran M.J., Bigger S.W., Quantitative Analysis of Polyethylene Blends by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, 57, 928-932, **2003**.
8. de Kock R.J., Hol P.A.H.M., Bos H., Infrared Determination of Unsaturated Bonds in Polyethylene, *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 205, 371-381, **1964**.
9. Gardette M., Perthue A., Gardette J.L., Janecska T., Földes E., Pukánszky B., Therias S., Photo- and Thermal-Oxidation of Polyethylene: Comparison of Mechanisms and Influence of Unsaturation Content, *Polymer Degradation and Stability*, 98, 2383-2390, **2013**.
10. Standard Practice for Determination of Structural Features in Polyolefins and Polyolefin Copolymers by Infrared Spectrophotometry, ASTM D5576-00, **2000**.
11. Standard Test Method for Vinylidene Unsaturation in Polyethylene by Infrared Spectrophotometry, ASTM D3124-98, **2019**.
12. Usami T., Takayama S., Identification of Branches in Low-Density Polyethylenes by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Polymer Journal*, 16, 731-738, **1984**.
13. Materials A.S.f.T., Standard Test Methods for Absorbance of Polyethylene Due to Methyl Groups I at 1378 cm-1 Designation D2238-22, **2022**.
14. Popov V.P., Branching of Low-Pressure Polyethylene, *Journal of Applied Spectroscopy*, 15, 1669-1670, **1971**.
15. Teranishi K., Sugahara K., The Studies of the Branching and the Crystallinity in Polyethylene by Infrared-method, *Kobunshi Kagaku*, 23, 512-520, **1966**.
16. Panin A.N., Sukhova T.A., Bravaya N.M., Triisobutylaluminum as Cocatalyst for Zirconocenes. I. Sterically Opened Zirconocene/Triisobutylaluminum/Perfluorophenylborate as Highly Effective Ternary Catalytic System for Synthesis of Low Molecular Weight Polyethylenes, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 39, 1901-1914, **2001**.
17. Umare P.S., Rao K., Tembe G.L., Dhoble D.A., Trivedi B., Polyethylene Waxes: Catalytic Synthesis by Ti-Biphenolates, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 44, 977-987, **2007**.
18. Arnaud R., Moisan J.Y., Lemaire J., Primary Hydroperoxidation in Low-Density Polyethylene, *Macromolecules*, 17, 332-336, **1984**.
19. Blom R., Follestad A., Noel O., Kinetics of Chain Transfer During Ethylene Polymerization with Chromium Oxide/Silica Catalyst, *Journal of Molecular Catalysis*, 91, 237-249, 1994.
20. Jianyu Z., Yongjie Y., Jinsheng G., Jianhang X., Development of Oxidized Polyethylene Waxes, *Petroleum Science and Technology*, 18, 1077-1088, **2000**.
21. Mallapragada S.K., Narasimhan B., Infrared Spectroscopy in the Analysis of Polymer Crystallinity, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 1-16, **2022**.
22. Hagemann H., Snyder R., Peacock A., Mandelkern L., Quantitative Infrared Methods for the Measurement of Crystallinity and its Temperature Dependence: *Polyethylene, Macromolecules*, 22, 3600-3606, **1989**.