

key words

Rheology

Linear and nonlinear
viscoelastic

Extensional viscosity

Strain hardening

Multimode Pom-Pom
model

Comparison of rheological behavior of LDPE in linear and nonlinear viscoelastic flow and using Multimode Pom-Pom model for prediction of uniaxial elongational flow

Ehsan Khoshbakhti, Nadereh Golshan Ebrahimi*

Chemical Engineering Department, Tarbiat Modares University, Tehran,
Iran

Abstract

Research Subject: Polymer melts show complex response under the act of deformation. This response has direct relation to their molecular structure. The purpose of this study was to investigate the rheological behavior of branched polymers and the effect of branching on linear and nonlinear viscoelastic flow for usage in various industrial applications.

Research Approach: For this purpose, the rheological tests such as frequency sweep and extensional for two polyethylene (LDPE) with long branches have been used. From these tests we obtained storage and loss moduli, complex viscosity and extensional viscosity. Molecular models in nonlinear viscoelastic regions can also be used in this regard.

Main Results: Linear viscoelastic tests can partly show the presence of branch in LDPE, while nonlinear viscoelastic tests show strain hardening behavior for branched sample. One of the efficient models for branched polymers is the Multimode Pom-Pom (MPP) model which can be used to predict the strain hardening phenomenon in extensional flows. In this study, the average number of lateral branches was also calculated using this model.

* corresponding author:
ebrahimn@modares.ac.ir

بررسی رفتار رئولوژیکی پلی‌اتیلن سبک در جریان گرانش و کشسان
خطی و غیر خطی و استفاده از مدل پام-پام چندحالتی برای
پیش‌بینی جریان کششی تک‌جهته

احسان خوشبختی، نادره گلشن ابراهیمی*

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران، ۷۵۱۶۹۱۳۸۱۷

فصلنامه علمی - پژوهشی بین‌رشته‌ای
سال چهارم، شماره ۴، نسخه ۱
زمستان ۱۳۹۹، صفحه ۵۶-۴۹

چکیده

مذاب‌های پلیمری رفتار آسودگی از تنش مرتبط با ساختار مولکولی پلیمرها را در پاسخ به تغییر شکل اعمال‌شده نشان می‌دهند. هدف از این تحقیق، بررسی و مطالعه رفتار رئولوژیکی پلیمرهای شاخه‌دار و اثر شاخه در جریان گرانش و کشسان خطی و غیرخطی برای استفاده در کاربردهای مختلف صنعتی است. برای این منظور از آزمون‌های رئولوژیکی نظیر روبش بسامد و کشش برای دو پلی‌اتیلن سبک (LDPE) با شاخه‌های بلند استفاده شده است. از این آزمون‌ها مدل‌های ذخیره و اتلاف، گرانشی پیچیده و گرانشی کششی به‌دست می‌آید. همچنین در این راستا می‌توان از مدل‌های مولکولی در نواحی گرانش و کشسان غیرخطی استفاده کرد. آزمون‌های گرانش و کشسان خطی تا حدودی حضور شاخه در LDPE را می‌توانند نشان دهند، در حالی که آزمون‌های گرانش و کشسان غیرخطی برای نمونه شاخه‌دار رفتار سخت‌شوندگی در برابر کرنش نشان می‌دهند. یکی از مدل‌های کارآمد برای پلیمرهای شاخه‌دار مدل پام-پام چندحالتی (Multimode Pom-Pom, MPP) است که از آن در پیش‌بینی پدیده سخت‌شوندگی در برابر کرنش در جریان‌های کششی می‌توان استفاده کرد. در این تحقیق با استفاده از این مدل متوسط تعداد شاخه‌های جانبی نیز محاسبه شده است.

کلمات کلیدی

رئولوژی

گرانش و کشسان خطی و غیرخطی

گرانشی کششی

سخت‌شوندگی در برابر کرنش

مدل پام-پام چندحالتی

*مسئول مکاتبات:

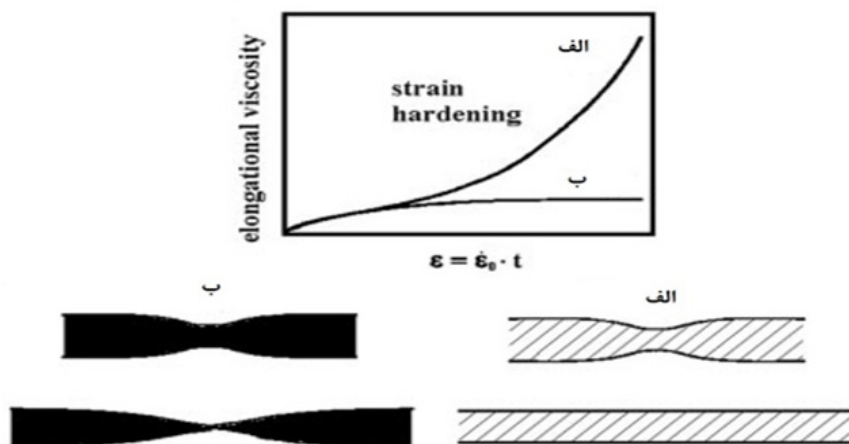
ebrahimn@modares.ac.ir

۱ مقدمه

نشان می‌دهند، باعث بهبود فرایند تولید اشیا مانند فیلم و بطری با ضخامت یکنواخت می‌شود [۱].

نظریه‌های مولکولی، در پیش‌بینی رفتار رئولوژیکی پلی اتیلن‌های خطی به‌خصوص رفتار سخت‌شوندگی در برابر کرنش کاربرد دارند. بارزترین نظریه مولکولی که در سال‌های اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته است، نظریه مولکولی دویی و ادواردز [۲-۴] است که در حقیقت نقطه شروع بسیاری از نظریه‌های مولکولی جدید است. این نظریه‌ها رفتار دینامیکی مایعات پلیمری را از طریق سازوکارهای آسودگی از تنش، به ساختار مولکولی ارتباط می‌دهند. به علاوه، نظریه‌های مولکولی به‌صورت ابزاری قدرتمند برای شناسایی ساختار مولکولی در کنار روش‌های سنتی مانند رزونانس مغناطیسی هسته، گرانروی ذاتی و سوانگاری ژل تراوایی قرار گرفته‌اند [۵]. مزیت این

پایه و اساس فرایندپذیری پلیمرها، اطلاع از رفتار رئولوژیکی آن‌ها است. بسیاری از عوامل مولکولی از جمله وزن مولکولی، توزیع وزن مولکولی و شاخه‌های جانبی بلند بر خواص رئولوژیکی پلیمر تأثیر می‌گذارند. در این بین، شاخه‌های جانبی بلند توجه زیادی را به خود معطوف داشته‌اند. یکی از جریان‌های مهم در فرایندهای تجاری همانند قالب‌گیری دمشی، فیلم بادی، تهیه فوم و ریسندگی الیاف، تغییر شکل کششی است که بر پارامترهایی همچون اختلاف فشار دو سر حدیده، تورم ماده بعد از خروج از حدیده، قابلیت کشش‌پذیری، شکست مذاب و تنش‌های پسماند اثرگذارند. این تغییر شکل‌ها به شدت به وجود شاخه‌های بلند در ساختار پلیمر حساس هستند. وقوع پدیده‌هایی نظیر سخت‌شدگی ناشی از کرنش،



شکل ۱ اثر سخت‌شوندگی بر تغییر شکل نمونه الف) با قابلیت سخت‌شوندگی ب) بدون قابلیت سخت‌شوندگی [۱]

Fig. 1 Strain hardening effect on sample deformation a) with strain hardening b) without strain hardening

روش در مقایسه با روش‌های سنتی، حساسیت بسیار آن نسبت به ساختار مولکولی است. به‌عنوان مثال در حالی که پلی اتیلن سنگین (HDPE) به‌عنوان پلیمری خطی شناخته می‌شود، گزارش‌هایی مبنی بر وجود مقادیر بسیار کم شاخه‌های بلند به‌خصوص در مواد ساخته شده توسط کاتالیزورهای فیلیپس ارائه شده است [۶، ۷]. در بسیاری از مواقع میزان این شاخه‌ها به حدی کم است که شناسایی آن‌ها توسط روش‌های سنتی، برخلاف روش‌های رئولوژیکی، امکان‌پذیر نیست. همچنین در روش NMR، به‌عنوان رایج‌ترین روش برای تعیین شاخه‌های بلند، قله‌های شاخه‌های جانبی با تعداد کربن بزرگ‌تر از ۵ یکسان است. در حالی که حداقل تعداد کربن مورد نیاز برای اینکه به شاخه جانبی، شاخه بلند اطلاق شود حدود ۱۵۰ است. این موضوع تعیین میزان شاخه‌های بلند در پلیمرهای

به‌دلیل وجود چنین ساختارهایی در زنجیر پلیمر است. سخت‌شوندگی در برابر کرنش که سبب تغییر شکل یکنواخت مذاب‌های پلیمری می‌شود، می‌تواند اثر خودترمیمی در مواد ایجاد کند. شکل ۱ رفتار کششی را در دو حالت سخت‌شوندگی و عدم سخت‌شوندگی در برابر کرنش نشان می‌دهد. نایکنواختی ایجاد شده به هنگام تغییر شکل ماده در ماده سخت‌شونده در برابر کرنش، در ناحیه با سطح مقطع کم‌تر (کرنش بیش‌تر) مقاومت بیش‌تری در برابر کشش نشان می‌دهد، در نتیجه گرانروی کششی در این ناحیه کاهش یافته، نمونه ترمیم می‌شود (شکل ۱-الف). اما برای ماده بدون رفتار سخت‌شوندگی، نایکنواختی ایجاد شده با کشش افزایش می‌یابد که در نهایت به پارگی نمونه منجر می‌شود (شکل ۱-ب). بنابراین ساختار موادی که در جریان‌های کششی، سخت‌شوندگی در برابر کرنش

کرنش را از خود نشان می‌دهد.

در ادامه تنسور تنش در مدل MPP به صورت مجموع تنسورهای تنش هریک از مولکول‌های پام-پام بیان می‌شود. پلیمر پام-پام دارای سه ثابت زمانی خزش زنجیر اصلی T_b ، کشش زنجیر اصلی T_s و زمان آسودگی از تنش بازوها T_a است.

$$S(t) = \int_{-\infty}^t \frac{dt'}{\tau_b [\xi_c(t')] } \exp \left\{ - \int_{t'}^t \frac{dt''}{\tau_b [\xi_c(t'')] } \right\} Q[E(t, t')] \quad (1)$$

$$\dot{\lambda} = \lambda \kappa : S - \frac{1}{\tau_s} (\lambda - 1) \quad \text{for } \lambda < q \quad (2)$$

$$\dot{S}_c = \left(q \frac{Z_b}{2} + S_c \right) \kappa : S - \frac{1}{2\tau_a(\xi_c)} \quad \text{for } \lambda = q \quad (3)$$

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \sigma_i = \sum_{i=1}^n g_i \lambda_i^2(t) S_i(t) \quad (4)$$

رابطه (۱) تنسور جهت‌گیری S را بیان می‌کند که در آن، Q تنسور تغییر شکل و ξ_c کسری از بازو که داخل زنجیر اصلی کشیده می‌شود است. رابطه (۲) بیان‌کننده کشش زنجیر اصلی (λ) و K تنسور تغییر شکل است. در رابطه (۳) تعداد گره‌خوردگی در زنجیر اصلی با Z_b و طولی از بازو که به درون لوله زنجیر اصلی کشیده می‌شود و معیاری از تعداد گره‌خوردگی است با S_c نشان داده شده است. در مدل پام-پام کشش به مقدار برابر و کم‌تر از q محدود شده است. اگر کشش برابر q شود، بازوها به درون لوله زنجیر اصلی کشیده می‌شوند.

۲ بخش تجربی

۲-۱ مواد

در این پژوهش از دو نوع پلی اتیلن سبک تولیدشده در پتروشیمی بندر امام (LDPE1) و لاله (LDPE2) (جدول ۱) استفاده شده است.

۲-۲ تجهیزات

جدول ۱ مشخصات مولکولی مواد

Table 1 Molecular Characteristics of Materials

Material	M_n [kg/mol]	M_w [kg/mol]	PDI	MFI 190/2.16 °CKg	Density g/cm ³	η_0 [Pa.s]	J_0^e [Pa ⁻¹]	T_0 [s]
LDPE 1	15.75	147.8	9.3	1.93	0.92	11640	0.000562	6.53
LDPE 2	14.16	128.9	9.1	1.9	0.92	26963	0.000507	13.67

حاوی شاخه‌های کوتاه با طول بزرگ‌تر از ۵ کربن را با مشکل مواجه می‌سازد [۸]. بنابراین روش‌های رئولوژیکی، راه‌حل مناسبی برای بررسی ساختاری مذاب‌های پلیمری به‌نظر می‌رسند.

در پژوهش حاضر، رفتار رئولوژیکی مذاب‌های پلیمری در جریان گرانروکشسان خطی و غیرخطی بررسی می‌شود. بدین منظور با توجه به پیچیدگی ساختار پلی اتیلن سبک، از مدل مولکولی MPP [۹-۱۲] که با در نظر گرفتن طیفی از مولکول‌های Pom-Pom این ساختار را ترسیم نموده استفاده می‌شود. شایان گفتن است که این مدل برای بررسی رفتار شاخه‌های بلند در جریان کششی یک‌بعدی کاربرد دارد.

مهمترین نظریه‌ای که در بررسی رفتار غیرخطی پلیمرهای شاخه‌ای عنوان شده است، مدل پام-پام توسط مکلیش و لارسون [۱۳] است. در این مدل ساختار مولکولی پلیمرهای شاخه‌ای به صورت زنجیری در نظر گرفته می‌شود که در هر سر آن تعداد q بازو قرار دارد. در این صورت زمان بازگشت زنجیر واقع در میان بازوها متناسب با زمان آسودگی بازوها و تعداد بازوها است. البته کشش ایجاد شده در زنجیر، نامحدود نبوده و حداکثر نسبت کشش برابر با q است. با اعمال تنش بیش‌تر، بازوها به داخل لوله زنجیر اصلی کشیده می‌شوند که به این پدیده اصطلاحاً پس کشیدن نقطه شاخه‌ای (Branch Point Withdrawal) اطلاق می‌شود. نکته حائز اهمیت در بررسی رفتار سخت‌شوندگی در پلیمرهای به‌ظاهر خطی، این است که وجود حتی تعداد کم شاخه‌های جانبی می‌تواند تأثیر قابل توجهی بر بروز این رفتار در این دسته از مواد داشته باشد.

از آنجایی که مدل پام-پام برای پلیمری با ساختار ایده‌آل طراحی شده است، بنابراین نمی‌تواند رفتار پلیمرهایی با ساختار مولکولی پیچیده نظیر LDPE را پیش‌بینی کند. اینکسون پلیمر LDPE را مجموعه‌ای از مولکول‌های پام-پام در نظر گرفت و بدین ترتیب رفتار رئولوژیکی LDPE را با مدل MPP پیش‌بینی کرد [۹]. منطبق جایگزینی ساختار پیچیده‌ای همچون LDPE با مولکول پام-پام این است که پام-پام ساده‌ترین ساختار مولکولی است که رفتار سخت‌شوندگی در برابر

۲-۲-۱ قالب‌گیری دقیق فیلم با ضخامت‌های مختلف

ضخامت فیلم پلیمری برای اندازه‌گیری گرانیروی کششی در تمام نمونه‌ها یکسان است. برای تولید فیلم با ضخامت یکسان، از قالب تولید فیلم استفاده شد. این قالب از پیچ بزرگ با اندازه گام یک میلی‌متر تشکیل شده است. بدین ترتیب که پیچ دستگاه در یک دور کامل، به‌اندازه یک میلی‌متر حرکت عمودی می‌کند. البته این مقدار جابجایی، با دما تغییر می‌کند که در مقایسه با ضخامت فیلم‌های تهیه‌شده قابل چشم‌پوشی است. این قالب مجهز به گرم‌کن و سامانه کنترل دمایی PID با دقت دهم درجه است. سامانه خنک‌کن (آب سرد) نصب شده بر روی این قالب، خنک‌شدن سریع فیلم تولیدی را تضمین می‌کند.

آزمون روبش بسامد دینامیکی با دستگاه Anton Paar MCR ۵۰۲ انجام شد. در این آزمون از صفحات موازی با قطر ۲۵ میلی‌متر استفاده شد. میزان دامنه تغییر شکل با آزمون روبش تعیین شد تا از قرارگیری پاسخ در ناحیه خطی اطمینان حاصل شود.

۲-۲-۳ رئومتر کششی

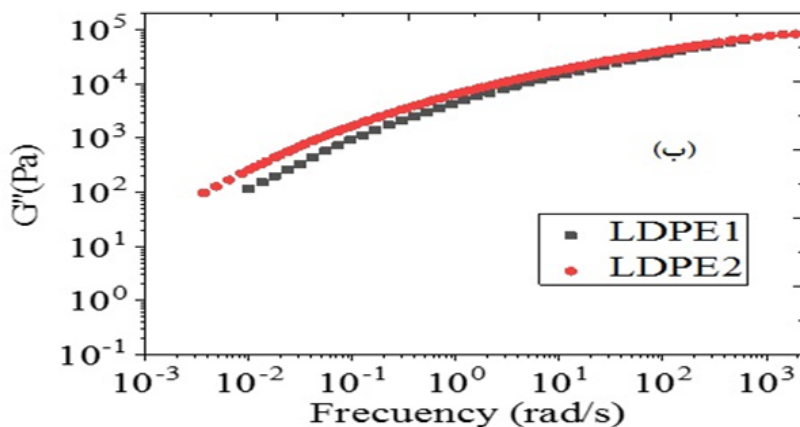
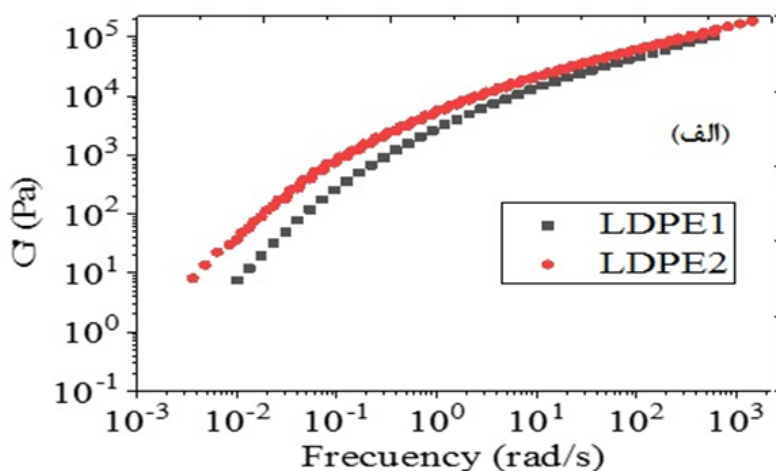
آزمون‌های کششی با رئومتر ARES G2 و فیکسچر EVF انجام شد. در این آزمون دما ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و محدوده اعمال نرخ کرنش ۰/۰۱ تا ۱۰ است.

۳ نتایج و بحث

۳-۱ اثر شاخه‌های جانبی بلند بر رفتار گرانیروکشسان خطی

یکی از ساده‌ترین و در عین حال کارآمدترین آزمون‌های رئولوژیکی در محدوده گرانیروکشسان خطی

۲-۲-۲ رئومتر صفحه موازی



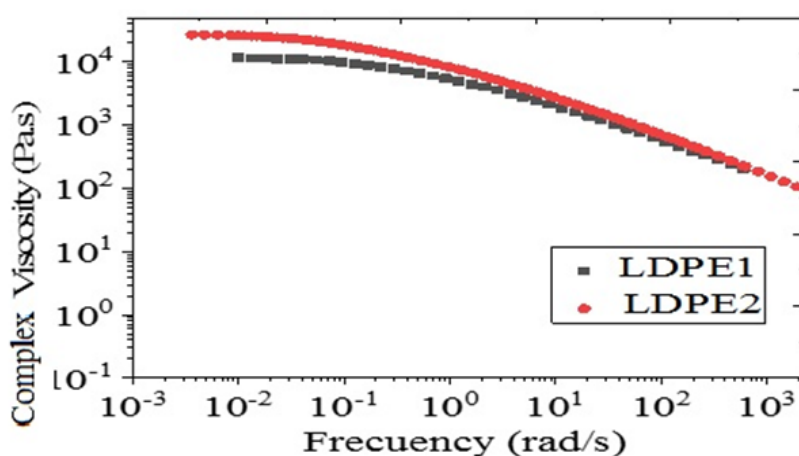
شکل ۳ اثر شاخه‌های بلند در دمای ۱۶۰ °C بر روی (الف) مدول ذخیره و (ب) مدول اتلاف
Fig. 3 Effect of long chain branches at 160 °C on storage (a) and loss (b) moduli

و توزیع وزن مولکولی تقریباً یکسان مورد بررسی قرار گرفته است.

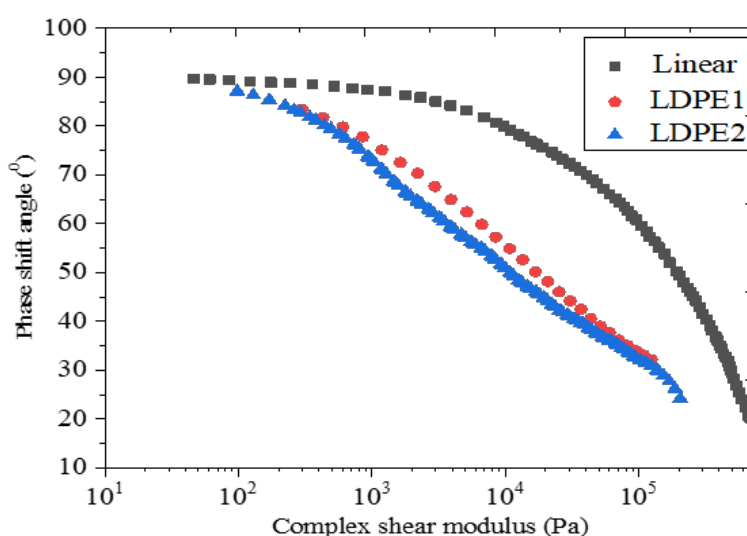
۲-۳ منحنی‌های مدول ذخیره و اتلاف

تغییرات G' و G'' با بسامد برای این نمونه‌ها، در شکل ۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمودار G' و G'' در نمونه LDPE2 بیش‌تر از LDPE1 است، که این امر را می‌توان به تعداد شاخه‌های بلند بیش‌تر (کاهش نقاط انتهایی) در نمونه LDPE2 نسبت داد. در این صورت به اثر مشهود شاخه‌ها در بسامدهای کم نیز می‌توان اشاره کرد.

برای شناسایی ساختارهای مولکولی، آزمون‌های SAOS هستند. از دیدگاه مولکولی، شاخه‌های جانبی بلند با دو سازوکار مختلف، رفتار گرانتروکشسان خطی ماده را تحت تأثیر قرار می‌دهند. بدین ترتیب که با افزایش تعداد شاخه‌ها از یک طرف تعداد نقاط انتهایی افزایش می‌یابد که باعث افزایش احتمال آسودگی از تنش از طریق نوسانات نقاط انتهایی و در نتیجه کاهش مدول می‌شود. از طرف دیگر با کاهش نقاط انتهایی (افزایش طول شاخه‌ها) به دلیل ایجاد نقاط گره‌خوردگی بیش‌تر در طول زنجیر، احتمال آسودگی از تنش به طریق حرکت مارگونه کاهش و در نتیجه مدول افزایش می‌یابد. به‌منظور مشاهده اثر شاخه‌های جانبی بلند دو پلی اتیلن سبک با ساختار نامعلوم و وزن مولکولی



شکل ۳ گرانتروی برشی کمپلکس بر حسب بسامد برای نمونه های LDPE در دمای ۱۶۰ °C
Fig 3 Complex shear viscosity vs frequency for LPDEs at 160 °C



شکل ۴ منحنی van Gorp-Palmen نمونه های LDPE در دمای ۱۶۰ °C
Fig. 4 Van Gorp-Palmen plot of LPDEs at 160 °C

این منحنی‌ها اثر وزن مولکولی به‌نوعی حذف شده است و تنها می‌توان اثر توزیع وزن مولکولی و شاخه را بررسی کرد. این منحنی‌ها به میزان شاخه‌های بلند حساس هستند. به‌طوری‌که با افزایش شاخه‌های بلند، انحراف از نمودار خطی افزایش می‌یابد. با توجه به انحراف نمودارهای LDPE از نمودار خطی (شکل ۴)، شاخه‌ای بودن نمونه‌ها و خصوصاً شاخه بیش‌تر در نمونه LDPE2 تأیید می‌شود.

در قسمت بعد، از آزمون غیرخطی برای شناسایی ساختار پلی‌اتیلن‌های شاخه‌ای استفاده شده است. مدل MPP به‌منظور بررسی‌های کمی، با داده‌های تجربی مقایسه می‌شود.

برای بررسی بیشتر اثر شاخه‌های بلند، داده‌های گرانشی کمیپلکس بر حسب بسامد برای این نمونه‌ها در شکل ۳ رسم شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود در محدوده بسامدهای پایین می‌توان مقدار گرانشی در سرعت برشی صفر، $\tau_0 = J_e^0 \eta_0$ و $\eta_0 = \lim[G''/\omega]_{\omega \rightarrow 0}$ ، $j_e^0 = \lim[G'/G'^2]_{\omega \rightarrow 0}$ تعیین کرد (جدول ۱). این مقادیر نشان می‌دهد که با افزایش تعداد شاخه‌های بلند افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش شاخه‌های بلند، J_e^0 و τ_0 نیز افزایش می‌یابند. افزایش τ_0 نشان از افزایش زمان آسودگی از تنش زنجیر پلیمری، به‌دلیل افزایش شاخه‌های بلند، دارد.

۳-۳ منحنی van Gorp-Palmen

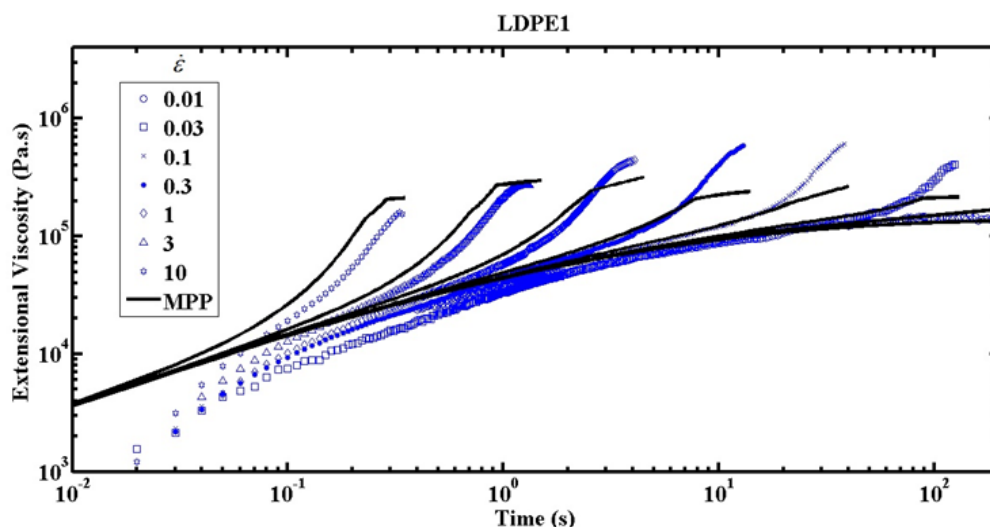
یکی دیگر از منحنی‌های مورد توجه در محدوده گرانش و کشسان خطی منحنی van Gorp-Palmen است. این منحنی تغییرات δ بر حسب $|G^*|$ را نشان می‌دهد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با حذف بسامد در

۳-۴ مقایسه پیش‌بینی رفتار کششی پلیمرهای شاخه‌ای با مدل MPP

هدف نهایی نظریه‌های مولکولی، پیش‌بینی رفتار رئولوژیکی پلیمرها با استفاده از ساختار مولکولی و برعکس است. در این پژوهش سعی بر آن است

جدول ۲ پارامترهای مدل MPP برای LDPE1
Table 2 Parameters of MPP model for LDPE1

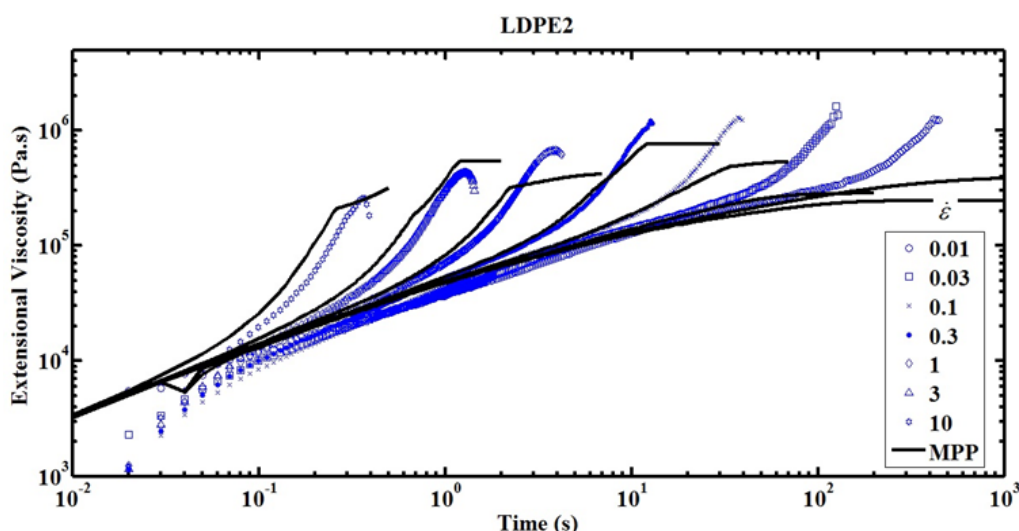
g_i (Pa)	τ_{bi} (s)	q	τ_b/τ_s
1.39E+02	3.10E+01	1	9
3.00E+01	3.76E+02	2	7.5
6.47E+00	2.11E+03	3	7
1.40E+00	6.66E+03	4	6
3.01E-01	1.56E+04	4	5
6.50E-02	3.03E+04	5	2



شکل ۵ پیش‌بینی مدل MPP برای LDPE1 در دمای ۱۶۰ °C
Fig 5 Prediction of MPP model for LDPE1 at 160 °C

جدول ۳ پارامترهای مدل MPP برای LDPE2
Table 3 Parameters of MPP model for LDPE2

g_i (Pa)	τ_{bi} (s)	q	τ_b/τ_s
2.06E+01	6.31E+02	1	9
2.04E+00	4.69E+03	3	8
2.02E-01	1.70E+04	4	7
2.00E-02	4.20E+04	5	6.5
1.99E-03	9.80E+04	6	4.5
1.97E-04	1.22E+05	7	3



شکل ۶ پیش بینی مدل MPP برای LDPE2 در دمای ۱۶۰ °C
Fig 6 Prediction of MPP model for LDPE2 at 160 °C

استفاده شد که با وجود خطاهایی که در پیش بینی اثر سخت شونده‌گی در برابر کرنش وجود دارد، اما این مدل می‌تواند تا حدودی تعداد شاخه‌های جانبی را پیش بینی کند.

که مدل MPP در جریان‌های کششی تک‌محوره شبیه‌سازی شود. برای این منظور ابتدا مشخصات مولکولی و داده‌های طیف زمان آسودگی از تنش برای این نمونه‌ها در جداول ۲ و ۳ به دست آمده و در ادامه با استفاده از رابطه (۴) رفتار کششی یک بعدی این پلیمرها پیش‌بینی شده است (شکل‌های ۵ و ۶).

همان‌طور که از شکل‌های ۵ و ۶ مشخص است مدل MPP اگرچه پیش‌بینی خوبی از داده‌های تجربی ارائه نداده است اما توانسته وجود شاخه‌ها را که باعث سخت‌شونده‌گی با کرنش می‌شود نشان دهد. در جریان کششی یک بعدی هرچه میزان سخت‌شونده‌گی با کرنش بیشتر باشد تعداد شاخه بیشتر است. این موضوع در مدل MPP رابطه مستقیم با مقدار q دارد.

۴ نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر شاخه‌های جانبی در پلی اتیلن‌های سبک در جریان‌های گرانش و کشسان خطی و غیرخطی مورد بررسی قرار گرفت. سپس برای بررسی کمی از مدل مولکولی MPP در جریان کششی یک بعدی

مراجع

- [1] Münstedt, H., Kurzbeck, S., and Stange, J., Importance of Elongational Properties of Polymer Melts for Film Blowing and Thermoforming. *Polymer Engineering & Science*, 46(9), 1190-1195, 2006.
- [2] Doi, M. and Edwards, S.F., Dynamics of Concentrated Polymer Systems. Part 2.-Molecular Motion Under Flow. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 74, 1802-1817, 1978.
- [3] Doi, M. and Edwards, S.F., Dynamics of Concentrated Polymer Systems. Part 3.-The Constitutive Equation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 74, 1818-1832, 1978.
- [4] Doi, M. and Edwards, S.F., Dynamics of Concentrated Polymer Systems. Part 1.-Brownian Motion in the Equilibrium State. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 74, 1789-1801, 1978.
- [5] John, D. and Ronald, L., *Structure and Rheology of Molten Polymers From Structure to Flow Behavior and Back Again*. Munich: Hanser Gardner Publications, 2006.
- [6] Benham, E. and McDaniel, M., Ethylene Polymers, HDPE. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2002. 2.
- [7] Shroff, R.N. and Mavridis, H., Long-Chain-Branching Index for Essentially Linear Polyethylenes. *Macromolecules*, 32(25), 8454-8464, 1999.
- [8] Chen, X., Costeux, C., and Larson, R.G., Characterization and Prediction of Long-Chain Branching in Commercial Polyethylenes by a Combination of Rheology and Modeling Methods. *Journal of Rheology*, 54(6), 1185-1205, 2010.
- [9] Inkson, N.J. and McLeish, T.C.B., Predicting Low Density Polyethylene Melt Rheology in Elongational and Shear Flows with «Pom-Pom» Constitutive Equations. *Journal of Rheology*, 43(4), 873-896, 1999.
- [10] McLeish, T.C.B., Long Chain Branching. *Chemical Engineering Research and Design*, 78(1), 12-32, 2000.
- [11] Graham, R.S., McLeish, T.C.B., and Harlen, O.G., Using the Pom-Pom Equations to Analyze Polymer Melts in Exponential Shear. *Journal of Rheology*, 45(1), 275-290, 2001.
- [12] McLeish, T.C.B., Tube Theory of Entangled Polymer Dynamics. *Advances in Physics*, 51(6), 1379-1527, 2002.
- [13] McLeish, T. and Larson, R.G. Molecular Constitutive Equations for a Class of Branched Polymers: The Pom-Pom Polymer. *Journal of Rheology*, 42(1), 81-110, 1998.