

مدل سازی و شبیه سازی بلورینگی در نانوچندسازه بر پایه پلی پروپیلن / گرافن در فرایند قالب گیری تزریقی

محمد رضا منافی^{۱*}، پدram منافی^۲ و معصومه شیرزاد^۳

۱- استادیار تکنولوژی بسیار، دانشکده علوم پایه، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- دانشجوی دکترای مهندسی بسیار، دانشکده مهندسی بسیار، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، ماهشهر، ایران

۳- دکترای تخصصی شیمی معدنی، دانشکده علوم پایه، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک، ایران

دریافت: مرداد ۱۳۹۵، بازنگری: شهریور ۱۳۹۵، پذیرش: مهر ۱۳۹۵

چکیده: برای تعیین بلورینگی در یک نانو چند سازه، استفاده از مدل چند مقیاسی که در آن دمای ماکروسکوپی و میکروسکوپی و ریخت بلور با یکدیگر در ارتباط هستند، بسیار با اهمیت است. هدف از این پژوهش، آرایه یک مدل چند مقیاسی و یک روش محاسباتی چند مقیاسی برای شبیه سازی بلوری شدن هنگام سرد شدن در پلی پروپیلن و نانوچندسازه بر پایه پلی پروپیلن/گرافن است. بر اساس مدل چند مقیاسی، یک الگوریتم از ترکیب روش حجم محدود با روش رنگ آمیزی پیکسلی آرایه شده است. روش حجم محدود در شبکه درشت برای محاسبه دمای ماکروسکوپی مورد استفاده قرار گرفته است و روش رنگ آمیزی پیکسلی بر روی شبکه ریز برای یافتن ریخت بلورها مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین نقش سرعت سرد کردن بررسی شده است. در مقایسه بین بسیار خالص و نانوچندسازه مشاهده می شود که با افزودن نانوذره، بلورها در مدت زمان کمتری تشکیل شده و گرافن به عنوان مکان هسته گذاری در هسته عمل کرده است. همچنین مشخص گردید که ناحیه شبه هم دما در هسته افزایش بیشتری می یابد، این ناحیه نشان دهنده گرمای نهان آزاد شده بلورینگی است. گرمای نهان آزاد شده در نانوچندسازه در زمان کمتری اتفاق می افتد. این نخستین بار است که از یک مدل ترکیبی چند مقیاسی با الگوریتم چند مقیاسی برای بلوری شدن نانوچندسازه استفاده شده است.

واژه های کلیدی: مدل چند مقیاسی، نانوچندسازه پلی پروپیلن/گرافن، روش رنگ آمیزی پیکسلی، شبیه سازی.

مقدمه

۲۰۰۴ با جدا کردن صفحه های گرافیت با روش شکست میکرومکانیک امکان پذیر شد [۴]. گرافن با مدول یانگ برابر با ۱ TPa و مقاومت نهایی ۱۳۰ GPa به صورت مقاوم ترین ماده شناخته شده هستی شناخته شد [۵]. رسانایی حرارتی گرافن برابر با ۵۰۰۰ W/m.K است که معادل با بیشترین مقدار رسانایی حرارتی گزارش شده برای نانولوله هاست [۶].

گرافیت به عنوان یک ماده طبیعی برای نخستین بار در انگلستان در سال ۱۹۵۵ مورد استفاده قرار گرفت [۱]. نانولوله های تک دیواره کربنی نیز برای نخستین بار در سال ۱۹۹۱ [۲] و فولرن ها در سال ۱۹۸۵ [۳] سنتز شدند. همچنین تهیه تک صفحات گرافن در سال

هسته‌گذاری کلی، غیر تصادفی^۱ شود. برخی از پژوهشگران تلاش کرده‌اند تا مدل‌های تحلیلی برای نقش الیاف بلند به دست آورند [۱۴ و ۱۵]. با این حال، به غیر از ساده‌ترین حالت هم‌دما با یک هسته‌گذاری حرارتی؛ هیچ‌یک از مدل‌های تحلیلی برای توصیف تبلور چندسازه‌های تقویت‌شده یافتن شد. شبیه‌سازی عددی یکی دیگر از ابزارهای سودمند در پیش‌بینی روند تبلور و ریخت در ترکیبات تقویت شده است. مدل‌سازی عددی تبلور هم‌دما در سامانه‌های تقویت شده با الیاف بلند توسط Mehl و Rebenfeld [۱۱ تا ۱۳]، Piorkowska [۱۵] و Krause و همکارانش انجام شد [۱۶]. در این مدل‌ها، یا هسته‌گذاری آنی و یا خودبه‌خود در توده بسیار فرض شده درحالی‌که در سطوح الیاف هسته‌گذاری آنی فرض شده است. در سامانه تقویت‌شده با الیاف کوتاه، روان و همکارانش [۱۷] یک روش رنگ‌آمیزی پیکسلی برای شبیه‌سازی تبلور هم‌دما ارائه دادند. همچنین، اثر جهت‌گیری الیاف، اندازه الیاف مورد بررسی قرار گرفت. این پژوهشگران با استفاده از روش مونت کارلو تکامل گویچه‌ها را نیز بررسی و سینتیک بلورینگی هم‌دما بسیار را با استفاده از این روش پیش‌بینی کردند [۱۸].

در پژوهش‌هایی با روش عددی در مرحله سرمایه‌ش بلوری شدن بسیار بررسی شده است. با این حال، بسیاری از این بررسی‌ها، به ارتباط بین معادله انرژی و سینتیک بلوری شدن ناکامورا [۱۹ تا ۲۲] پرداخته‌اند. با وجود این واقعیت که روش ناکامورا پیش‌بینی خوبی در سینتیک تبلور غیرهم‌دما دارد، مشخص شد که معادله ناکامورا نمی‌تواند جزئیات ریخت بلورها را [۲۳] آشکار کند. روش‌های Fronttracking برای شبیه‌سازی رشد یک گویچه در دمای مشخصی مورد استفاده قرار گرفت. هوانگ و کمال [۲۴] یک مدل ریخت‌شناسی انجماد بسیاری ارائه دادند. پرابو و همکارانش [۲۵] یک روش المان محدود ترکیبی و مدل سلول برای شبیه‌سازی بلورینگی

افزون بر این، رسانایی الکتریکی بالا، معادل با 6000 S/cm و هم‌چنین مساحت سطحی معادل با $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ از مشخصه‌های این ماده است [۷]. افزون بر مشخصات ذکر شده نفوذناپذیری بالای گازی نشان از خواص ویژه گرافن است که دامنه وسیعی از کاربردها را برای آن ایجاد کرده است. یکی از مهم‌ترین کاربردهای این ماده استفاده از آن در تهیه نانوجندسازه‌های بسیاری است. استفاده از گرافن به دلیل ویژگی‌های مناسب مکانیکی، حرارتی و الکتریکی در تولید چندسازه‌های بسیاری، با سرعت در حال افزایش است. در طول فرایند تزریقی برای ساخت قطعه‌های بسیاری، مرحله سرد کردن که مرحله جامد شدن بسیار است، مهم‌ترین بخش از چرخه تولید است. برای بستر بسیاری نیم بلوری که از آن ساختارهای بلوری متفاوت ظاهر می‌شود، پیشینه مکانیکی حرارتی نقش بسیار مهمی در برآورد خواص نهایی قطعه ایفا می‌کند. شکل دادن بسیارها در مرحله سرد شدن، به دلیل بلوری شدن که با انتقال حرارت همراه است، بسیار دشوار است. از یک طرف، میدان حرارتی، هسته‌گذاری و رشد تک گویچه‌ها را تعیین می‌کند؛ از سوی دیگر، با تکامل بلوری شدن، گرمای نهان آزاد می‌شود که میدان حرارتی نهایی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. افزون بر این، افزایش گرافن، مشکل را پیچیده‌تر می‌کند: گرافن ممکن است مانع رشد گویچه شده و هم‌چنین ممکن است سطح بیشتری برای هسته‌گذاری فراهم کند. از این رو، در شبیه‌سازی واقعی از بلورینگی در سامانه‌های تقویت‌شده، نه تنها باید نفوذ گرما در سطح ماکروسکوپی، بلکه هم‌چنین هسته‌گذاری، رشد و گیر افتادن گویچه‌ها و هم‌چنین نقش گرافن در سطح میکروسکوپی در نظر گرفته شود [۸ تا ۱۰]. در سامانه‌های نانوجندسازه‌ای، معادله سینتیک بلوری شدن کلاسیک، قادر به توصیف تبدیل بسیار مذاب به گویچه نیست [۱۱ تا ۱۶]، از طرفی دیگر، به دلیل وجود گرافن، مقدار رشد گویچه‌ها نامحدود نیست؛ از سوی دیگر، سطح هسته‌گذاری باعث می‌شود فرایند

1. Nonrandom

در نتیجه تغییرات ریخت بلورها در سطح میکروسکوپی به دست خواهد آمد. از سوی دیگر، گرمای نهان آزاد شده از طریق بلوری شدن می‌تواند باعث افزایش دمای قابل توجهی در تکامل بلوری شدن شود. به منظور تحقق ترکیب ماکرو-میکرو، باید مدل چندمقیاسی را بررسی کرد.

ریخت بلورها در سطح میکروسکوپی

در سامانه بلوری/ نیم بلوری، تشکیل بلور با مراحل هسته گذاری، رشد و برخورد همراه است. هنگام هسته گذاری، گویچه‌ها در تمام جهت‌های شعاعی با سرعت G تا زمان برخورد با گویچه‌ای دیگر و یا با هر عامل دیگر از جمله نانوذره، رشد می‌کنند. رشد در جهت شعاعی که در آن برخورد صورت می‌گیرد، متوقف شده و در تمام جهت‌های شعاعی دیگر ادامه می‌یابد تا به گویچه کامل تبدیل شود. لازم به ذکر است که با توجه به بسیاری از پژوهش‌ها، گرافن عاملی هسته‌زاست [۲۷ تا ۳۰].

بنابراین، تراکم هسته گذاری در سامانه نانوجندسازه با مجموع تراکم هسته گذاری در بخش توده بسیار (N_b) و تراکم هسته گذاری در سطح نانوذره بیان می‌شود (N_n).

$$N = N_b + N_n \quad (1)$$

چگالی هسته‌گذاری در توده بسیار تابعی از دمای ابرسرمایش ΔT است و به صورت زیر بیان می‌شود [۲۳ و ۳۱]:

$$N_b(T) = N_o \exp[\varphi \Delta T] \quad (2)$$

که در آن $\Delta T = T_m^o - T$ و T_m^o دمای ذوب تعادلی است، N_o و φ عامل‌های تجربی هستند. از آنجا که مساله دو بعدی مطالعه می‌شود، باید معادله سه بعدی از معادله (۴) به دو بعدی تراکم گویچه با استفاده از رابطه استریولوژیک^۲ تبدیل شود [۳۲].

$$N_{2D} = 1.458(N_{3D})^{2/3} \quad (3)$$

محاسبه چگالی هسته‌گذاری در سطح نانوذره بسیار پیچیده و مشکل است و تا به حال، مطالعه‌ای در این زمینه

بسیاری ارایه دادند. آن‌ها اهمیت ارتباط میکرو- ماکرو را نیز نشان دادند. افزودن نانوذره به مواد بسیاری هم بر سینتیک تبلور و هم بر ریخت نمونه‌ها تأثیری گذارد. البته، بلوری شدن نانوجندسازه، پیچیده‌تر و جالب‌تر از بسیار خالص و حتی چندسازه است. Ferreira و همکارانش سینتیک بلورینگی هم دما و غیر هم دمای نانوجندسازه بر پایه پلی پروپیلن و گرافن تهیه شده را با روش اختلاط مذاب بررسی کردند. آن‌ها دریافتند که افزودن نانوذره گرافن باعث بهبود بسیار زیاد رفتار بلورینگی غیرهم دما شامل دمای بلورینگی، سرعت بلورینگی و درصد بلورینگی می‌شود. هم‌چنین در بررسی رفتار بلورینگی هم دما که به وسیله‌ی مدل آورامی بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که گرافن به عنوان یک عامل هسته‌زا عمل کرده و هسته‌زایی را آسان کرد [۲۶].

هدف از این پژوهش، ارایه یک مدل چند مقیاسی و یک روش محاسباتی چند مقیاسی برای شبیه‌سازی بلوری شدن هنگام سرد شدن در پلی-پروپیلن و نانو چند سازه بر پایه پلی پروپیلن/گرافن است. مدل چندمقیاسی به دو بخش تقسیم می‌شود: اثر حرارتی در سطح ماکروسکوپی و تشکیل ریخت بلورها در سطح میکروسکوپی. بر اساس مدل چندمقیاسی، یک الگوریتم چند مقیاسی از ترکیب روش حجم محدود با روش رنگ‌آمیزی پیکسلی ارایه شده است. روش حجم محدود در شبکه درشت برای محاسبه دمای ماکروسکوپی و روش رنگ‌آمیزی پیکسلی بر روی شبکه ریز برای ریخت شناسی بلورها مورد استفاده قرار گرفت.

بخش تجربی

روش‌های به کار گرفته شده

مدل چندمقیاسی

مشابه بسیاری خالص، در سامانه‌های نانوجندسازه، تغییرات دما در سطح ماکروسکوپی می‌تواند تغییرات چگالی هسته گذاری و سرعت رشد گویچه را ایجاد کند و

1. Supercooling

2. Stereological

یافتن شده است.

از آنجایی که هسته گذاری ناهمگن با نانوذره انجام می شود و سد انرژی بسیار پایین تری دارد آسان تر و در دمای بالاتر از هسته گذاری همگن در توده بسیار، بلوری شدن انجام می شود، در نتیجه دمای بحرانی دمای بالاتری است. سرعت رشد گویچه ها به دما بستگی داشته و از نظریه هافمن-لوریتزن^۱ پیروی می کند [۳۳].

$$G = G_0 \exp\left[-\frac{U^*}{R_g(T - T_\infty)}\right] \exp(-K_g/T\Delta T f) \quad (4)$$

که در آن G_0 و K_g ثابت، U^* انرژی فعال سازی حرکت، R_g ثابت گازها، $T_\infty = T_g - 30$ (که در آن T_g دمای انتقال شیشه ای است) و $f = 2T/T_m^0 + T$ هستند. برای مدل سازی رشد جمعیت گویچه ها، محاسبه برخورد آن ها به یکدیگر لازم و ضروری است. هر زمان که یک بخش از گویچه در تماس با گویچه های دیگر باشد و یا با نانوذره برخورد کند، رشد متوقف می شود. در نتیجه، شکل نهایی یک گویچه به موقعیت همسایه های خود و محل نانوذره مربوط است. هر چند، در این پژوهش فرض شده که نانوذرات به طور کامل پخش شده اند و کلوخه ای وجود ندارد. پس از تکامل ریخت، باید بلوری شدن نسبی به منظور محاسبه گرمای نهان آزاد شده در بلوری شدن، مدل سازی شود.

دما در سطح ماکروسکوپی

در مرحله خنک شدن، اثر دما قابل توجه است و معادله انرژی مربوط به آن رامی توان به صورت زیر بیان کرد:

$$\rho c_p \left[\frac{\partial T}{\partial t} + (u \cdot \nabla) T \right] = \nabla \cdot (k_p \nabla T) + \tau: \nabla u + \rho \Delta H \frac{D\alpha}{Dt} \quad (5)$$

که در آن:

ρ = چگالی

c_p = ظرفیت گرمایی

T = دما (میدان حرارتی)

U = میدان جریان

K_p = رسانایی حرارتی

τ = تنش اضافی

ΔH = آنتالپی کلی که در طول فرایند بلوری شدن آزاد

شده است

α = بلوری شدن نسبی

در بسیاری از شرایط سرمایش، جریان سیال عامل مهمی

[۳۲] نیست. از این رو، از آن صرف نظر کرده و معادله (۵)

به صورت زیر ساده می شود:

$$\rho c_p \left[\frac{\partial T}{\partial t} \right] = \nabla \cdot (k_p \nabla T) + \rho \Delta H \frac{D\alpha}{Dt} \quad (6)$$

عبارت آخر بیان کننده سهم گرمای نهان آزاد شده در

بلوری شدن است. شایان ذکر است که از تفاوت گرمایی بین

حالت جامد و مایع صرف نظر شده است.

الگوریتم چندمقیاسی

از آنجایی که دما و ریخت بلور در مقیاس اندازه یکسان

نیستند، ایجاد یک الگوریتم ماکرو-میکرو لازم است. این

پژوهش یک الگوریتم از ترکیب روش های حجم محدود [۳۴]

و روش رنگ آمیزی پیکسلی را می دهد [۳۵] یعنی، از روش

حجم محدود بر روی یک شبکه درشت برای محاسبه دما و

از روش رنگ آمیزی پیکسلی در شبکه ریز برای شبیه سازی

ریخت بلور و محاسبه بلوری شدن نسبی استفاده شده است.

روش حجم محدود

در پیاده سازی دو سطح الگوریتم، دامنه به یک شبکه

درشت تقسیم می شود.

در این جا، ترتیب گره از روش حجم محدود گرفته شده و

گره های مرزی به جز برای گره گوشه^۲ (کنج) که نیمی از المان

کنترل است، در نظر گرفته شده است، گره گوشه، یک چهارم از

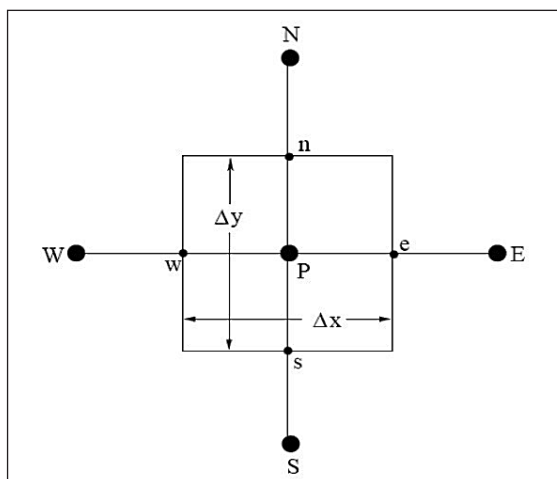
المان کنترل است و گره داخلی یک المان کنترل است (شکل ۱).

1. Hoffman-Lauritzen

2. Boundary node

شدن نسبی، هر حجم کنترل شبکه درشت به تعدادی از سلول‌های مربعی تقسیم می‌شوند. با استفاده از روش رنگ‌آمیزی پیکسلی [۳۵] رشد جمعیت گویچه‌ها تعیین شد. روش رنگ‌آمیزی پیکسلی از دیدگاه اولری است. شماره‌های متفاوت (رنگ) به گویچه‌های متفاوت اختصاص داده و اعداد یکسان (رنگ) به شبکه‌های فضایی (پیکسل) تحت پوشش گویچه مربوط اختصاص داده شده است. شبکه‌های فضایی به‌طور معمول برای رسیدن به یک راه‌حل دقیق بسیار مناسب است. در هر مرحله زمانی، هر نقطه اگر در داخل یک گویچه باشد باید کنترل شود، اگر این مورد مطابقت داشت، تعداد گویچه‌های مربوط به این نقطه اختصاص می‌یابند. برای برخورد، باید "اصل حداقل زمان" با اطمینان به دست آید که هر پیکسل، دارای رنگ نخستین گویچه‌ای است که ابتدا به آن رسیده است. در این روش، بلوری شدن نسبی می‌تواند با تعدادی از نقاط که تبدیل شده‌اند یا توانایی تبدیل دارند، محاسبه شود. به‌طور کلی، مراحل محاسبه به روش زیر است:

- در این حالت ابتدا یک فضای مشخص برای انجام مدل‌سازی تعیین می‌شود (۱ mm × ۱ mm).
- سپس این فضا به زیر فضاهایی ریزتر تقسیم شده که این زیرفضاها همان پیکسل است.
- حال در فضای اصلی تعدادی هسته ایجاد می‌شود.
- زمانی که تعداد هسته مشخص شد باید این هسته‌ها در فضای مساله پخش شوند. برای این کار از یک تابع تصادفی استفاده می‌شود که هر هسته را به صورت تصادفی در فضای مساله می‌سازد.
- باید مختصات هر هسته برای محاسبات بعدی وجود داشته باشد، همچنین باید شعاع هسته‌ها نیز مشخص باشد که در ابتدا شعاع آن‌ها صفر فرض می‌شود و با گذشت زمان شعاع آن‌ها افزایش می‌یابد ولی مختصات مرکز همیشه ثابت است.



شکل ۱ طرح واژه حجم کنترل 2D

دو متغیر در گره شبکه درشت وجود دارد: دما و بلوری شدن نسبی. بلوری شدن نسبی به‌وسیله ریخت بلور با روش رنگ‌آمیزی پیکسلی محاسبه می‌شود. معادله (۶) می‌تواند در کل حجم کنترل انتگرال گرفته شود، یعنی:

$$\int_{dV} \frac{\partial T}{\partial t} dV dt = kp \int_{dV} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) dV + \frac{\rho \Delta H}{\Delta t} \int_{dt} \int_{dV} \frac{\partial \alpha}{\partial t} dV dt \quad (7)$$

از روش پیشرو و مکان مرکزی^۱ برای گسسته‌سازی معادله بالا استفاده شد که منجر به معادله زیر شد.

$$\rho c_p \frac{T_{ij}^{n+1} + T_{ij}^n}{\Delta t} = k_p \left(\frac{T_{i+1j}^n - 2T_{ij}^n + T_{i-1j}^n}{\Delta x^2} + \frac{T_{ij}^{n+1} - 2T_{ij}^n + T_{ij}^{n-1}}{\Delta y^2} \right) + \rho \Delta H \frac{\alpha_{ij+1}^n - \alpha_{ij}^n}{\Delta t} \quad (8)$$

روش رنگ‌آمیزی پیکسلی

به منظور درک تکامل ریخت و محاسبه تکامل بلوری

1. Forward-time and central-space

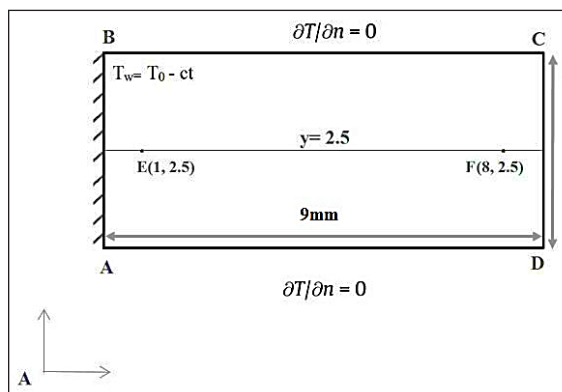
2. Minimal-time principle

$$T_w = T_0 - c.t$$

که در آن T_0 دمای اولیه، سرعت سرد شدن و t زمان است. مرزهای دیگر بی دررو فرض می شوند و شرایط مرزی نیومان به صورت زیر تنظیم می شوند:

$$\frac{\partial T}{\partial n} = 0$$

که در آن n نشان دهنده بردار واحد در جهت نرمال خارجی است.



شکل ۲ طرح واره قالب تزریق

عامل هایی که در این شبیه سازی استفاده شده عبارتند از:

$$N_0 = 2 \times 10^6 / m^3,$$

$$\phi = 0.155,$$

$$G_0 = 2.1 \times 10^{10} \mu m/s,$$

$$U^*/R_g = 755 K,$$

$$K_g = 50485 K^2$$

$$T_m^0 = 467 K,$$

$$T_G = 266 K,$$

$$\rho = 900 kg/m^3,$$

$$c_p = 2.14 \times 10^3 J/kg/K,$$

$$k_p = 0/193 W/m/K,$$

$$\Delta H = 42.8 \times 10^3 J/kg,$$

$$T_c = 420 K,$$

$$N_n = 1.77 \times 10^6 / m^3.$$

• حال که هسته ها به وجود آمدند یک بازه زمانی کوچک، برای مثال ۵ ثانیه، به سامانه داده می شود. در این مرحله باید افزایش شعاع هسته ها محاسبه شود. • سپس این افزایش شعاع، برای تمام هسته ها اعمال می شود. • اکنون باید محاسبه شود که با این افزایش شعاع هسته، آیا پیکسل جدیدی درون گویچه ها قرار گرفته است یا نه؟

• برای هر پیکسل یک عامل تعریف می شود که اگر پیکسل بلور شده باشد این عامل تبدیل به ۱ می شود و در حالت پیش فرض این عامل صفر است. • برای انجام این کار باید تک تک پیکسل هایی که عامل بلوری بودن آن ها صفر است کنترل شود که آیا درون گویچه ای قرار گرفته اند یا نه؟

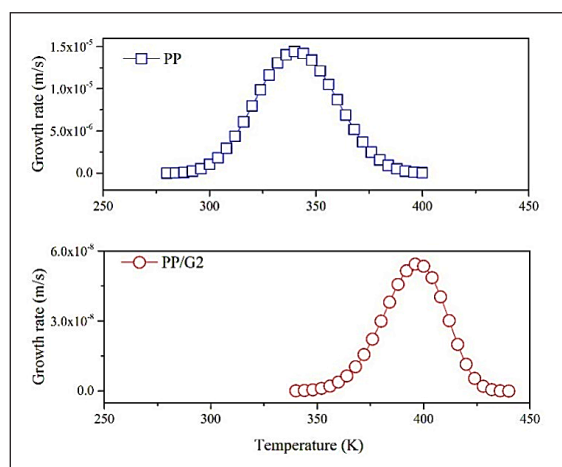
برای این کار برای هر پیکسل دورترین فاصله پیکسل را تا مرکز تمام گویچه ها اندازه گرفته و سپس با شعاع گویچه ها مقایسه کرده، اگر فاصله کمتر از شعاع باشد یعنی این پیکسل درون گویچه قرار گرفته و بلور شده است. ولی اگر بیشتر باشد یعنی هنوز این پیکسل بلور نشده است. مقدار پیکسل هایی که عامل بلور آن ها ۱ است نسبت به کل پیکسل ها، بلورینگی نسبی را محاسبه می کند. سپس به مرحله افزایش شعاع رسیده و این کار تا زمانی ادامه می یابد که یا بلورینگی به ۱۰۰٪ یا به انتهای بازه زمانی تعیین شده برسد.

تعریف مشکل (بیان مساله) و نتیجه های محاسبات عددی

تعریف مشکل (بیان مساله)

ما به بررسی بلوری شدن دو بعدی در طول سرد کردن در سامانه نانو چندسازه می پردازیم. هندسه محاسباتی در شکل ۲ نشان داده شده است. طول سامانه ۹ mm است و عرض آن ۵ mm است. فرض می شود که دما بر روی دیوار AB به صورت خطی کاهش می یابد و به شرح زیر است:

رابطه بین سرعت رشد گویچه (G) و دما در توده بسیار N_b و نانوجندسازه ($N_b + N_n$)، طبق رابطه ۴ در شکل ۴ نشان داده شده است. سرعت رشد یک تابع یکنواخت نیست: با کاهش دما، سرعت رشد افزایش، سپس کاهش می‌یابد. سرعت رشد PP و PP/G2 به ترتیب در دمای حدود ۳۴۱ K و ۳۹۸ K دارای پیک بیشینه است. با افزودن نانوذره، بیشینه سرعت رشد گویچه به دماهای بالاتر انتقال می‌یابد. مفهوم این پدیده این است که نانوذره باعث می‌شود که گویچه‌ها زودتر تکامل یابند و در صنعت این پدیده بسیار با اهمیت است.



شکل ۴ رابطه بین سرعت رشد گویچه و دما در نمونه های PP و PP/G2

صحت روش رنگ‌آمیزی پیکسلی

به دلیل کمبود مدل تحلیلی برای سامانه نانوجندسازه، صحت روش رنگ‌آمیزی پیکسلی در سطح میکروسکوپی با مقایسه با مدل آورامی در سامانه بسپاری و نانوجندسازه‌ای در حالت تجربی و شبیه‌سازی شده، بررسی شد (شکل ۵) [۲۳]. همان‌طور که مشاهده می‌شود نتیجه محاسبات عددی مطابق با نتیجه تحلیلی است. لازم به ذکر است که دقت روش رنگ‌آمیزی پیکسلی بستگی به اندازه شبکه دارد: هرچه اندازه شبکه کوچک‌تر باشد، دقت نتیجه محاسبه شده بیشتر می‌شود.

عامل‌های دیگر به شرح زیر هستند:

$$T_0 = 420 \text{ K},$$

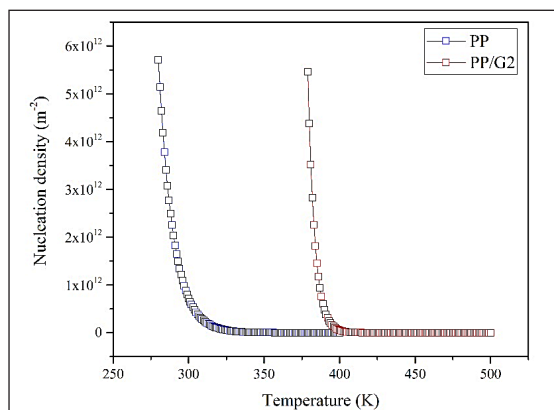
$$c = 2 \text{ K/min}.$$

در اجرای الگوریتم چند مقیاسی، تعداد شبکه درشت 9×5 و تعداد شبکه ریز 250×420 است، یعنی اندازه شبکه درشت 1×1 میلی‌متر و اندازه شبکه ریز $20 \times 20 \mu\text{m}$ است.

نتیجه‌ها و بحث

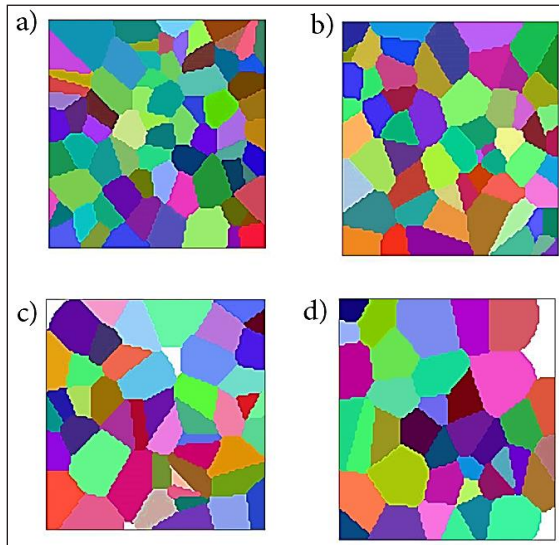
برای نمایش صحت روش رنگ‌آمیزی پیکسلی در سطح میکروسکوپی و تکامل ریخت در یک سامانه، نتیجه‌های به‌دست‌آمده در یک حجم کنترل نمایش داده می‌شود. شایان‌ذکر است که دمای مورد استفاده در این جا $T = T_0 - c \cdot t$ است که مستقل از تکامل بلوری شدن نسبی است. بر این، سینتیک بلوری شدن و ریخت در یک حجم کنترل $mm [0.1] \times [0.1]$ در نظر گرفته شد.

رابطه بین دما و چگالی هسته‌زایی در توده بسیار N_b و نانوجندسازه ($N_b + N_n$) با توجه به معادلات ۱، ۲ و ۳ در شکل ۳ نشان داده شده است. چگالی هسته‌زایی تابعی است که به‌صورت یکنواخت با دما کاهش می‌یابد. هرچه دمای کمتر باشد، چگالی هسته‌زایی در توده بسیار بیشتر است. همان‌طور که مشخص است در نانوجندسازه، چگالی هسته‌زایی در دمای بیشتری اتفاق می‌افتد، یعنی در حین سرد شدن قالب، هسته‌زایی سریع‌تر اتفاق افتاده و نانوذرات گرافن باعث بهبود رفتار بلورینگی شده‌اند.

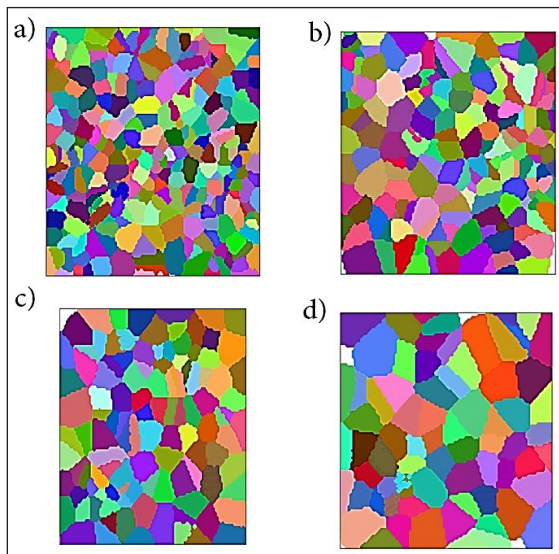


شکل ۳ رابطه بین دما و چگالی هسته‌زایی بسیار خالص و نانوجندسازه

کمت‌ر و در نتیجه، گویچه‌ها بزرگ‌تر می‌شوند (شکل ۷).

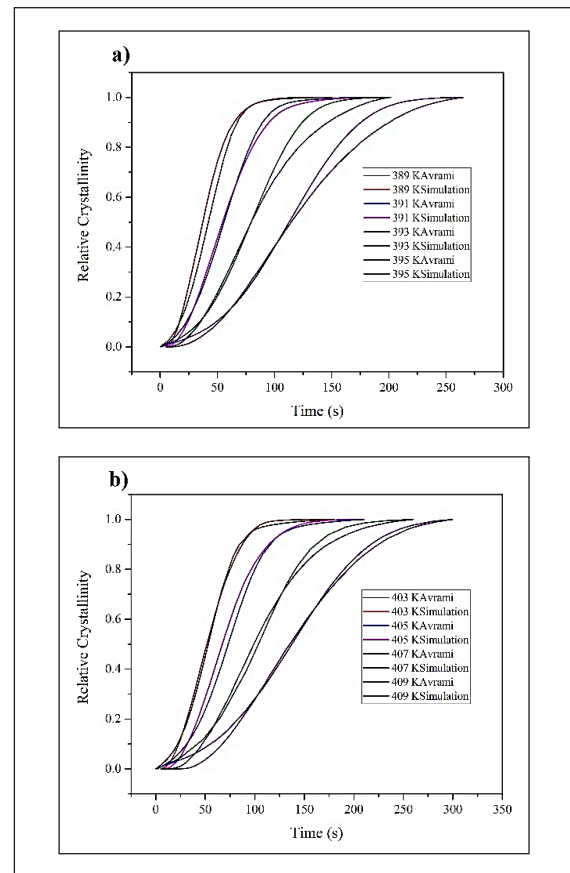


شکل ۶ ریخت بلورها در حالت هم‌دما، PP (a) ۳۸۹ K، (b) ۳۹۱ K، (c) ۳۹۳ K و (d) ۳۹۵ K.



شکل ۷ ریخت بلورها در حالت هم‌دما، PP/G2 (a) ۴۰۳ K، (b) ۴۰۵ K، (c) ۴۰۷ K و (d) ۴۰۹ K.

تکامل مربوط به اندازه متوسط گویچه‌ها در حجم کنترلی در شکل ۸ نشان داده شده است. اندازه متوسط گویچه‌ها به وسیله $\bar{R} = \sqrt{S/\pi}$ تعریف می‌شوند، S مساحت گویچه



شکل ۵ بلورینگی نسبی محاسبه شده به وسیله مدل آوامی و شبیه‌سازی شده در (a) PP و (b) PP/G2

تکامل ریخت بلورها در یک حجم کنترلی

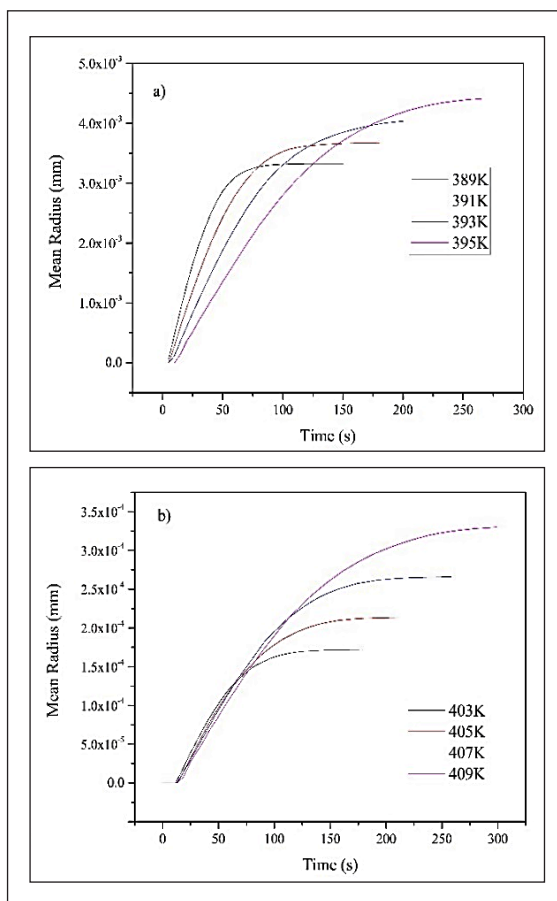
شکل‌های ۶ و ۷ تکامل ریخت بلورها در حالت بلورینگی هم‌دما به ترتیب برای PP و نانوجندسازه PP/G2 در دماهای متفاوت را نمایش می‌دهند. با توجه به این نتیجه‌ها تغییرات بلورینگی نسبی نسبت به زمان قابل محاسبه می‌شود و در قسمت‌های بعدی کاربرد آن نمایان می‌شود. همان‌طور که از شکل ۶ مشخص است با افزایش دما، سرعت هسته‌گذاری کم شده ولی شعاع متوسط گویچه‌ها افزایش می‌یابد. این پدیده در نانوجندسازه PP/G2 نیز دیده شد؛ اما به دلیل وجود نانوذرات، مکان‌های هسته‌گذاری بیشتری دیده می‌شوند و هم‌چنین با افزایش دما، سرعت هسته‌گذاری

نتیجه‌های چندمقیاسی

از آن جایی که مساله شبه دو بعدی است، بنابراین، در هر مقطع نتیجه‌ها یکسان هستند. برای راحتی، فقط نتیجه $y = 2.5 \text{ mm}$ که در شکل ۲ نمایش داده شد است، بررسی می‌شود.

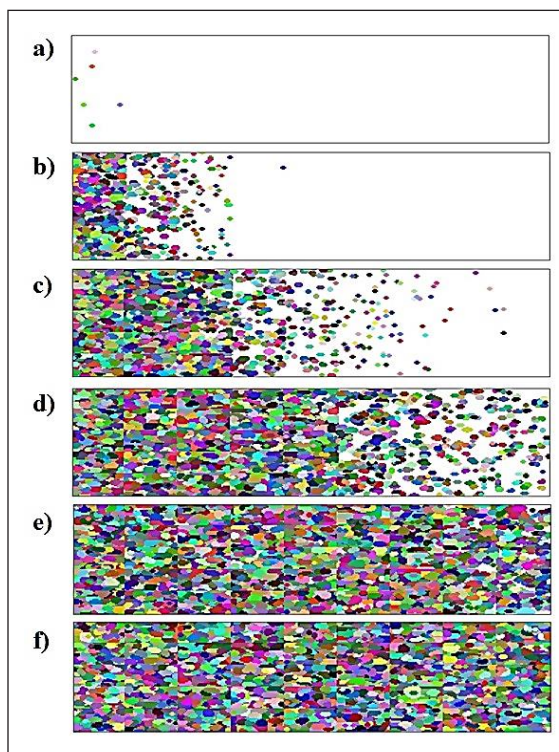
شکل ۹ تکامل دما و تکامل تبلور در فرایند سرمایش در طول‌های متفاوت را نشان می‌دهد. به دلیل ویژگی شرایط مرزی نیومن، دما و بلورینگی نسبی در مرکز با طول ۸ mm برابر با طول‌های اطرافش یعنی ۸ mm است، بنابراین، نمودارهای مربوط نمایش داده نمی‌شوند. طبق نمودار تکامل دمایی، واضح است که ناحیه شبه هم‌دما پلاتو در نزدیکی مرز آدیباتیک پدید می‌یابد (۸ mm). این پلاتو نشان‌دهنده گرمای نهان آزاد شده از بلوری شدن است. افزون بر این، اندازه پلاتو با فاصله گرفتن از مرز آدیباتیک کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل زیر باشد: در نزدیکی مرز آدیباتیک اختلاف حرارتی کم است، از این رو، سرعت خروج گرما از فرایند بلورینگی کم است. هرچه فاصله از مرز آدیباتیک افزایش می‌یابد، اختلاف دمایی نیز زیاد می‌شود و در نتیجه پلاتو در نهایت حذف می‌شود. پدیده مشابه توسط Charbon و Swaminarayan نیز در مطالعه بلورینگی بسیار به دست آمد [۳۲]. طبق تکامل بلوری شدن نسبی، مشخص شد که در لایه پوسته، بلورها نسبت به لایه هسته بسیار سریع‌تر تشکیل می‌شوند. زمان بلورینگی در پوسته PP حدود ۴۰۰ s و در هسته ۹۰۰ s بود. اما این زمان در پوسته نانوچندسازه حدود ۱۵۰ s و در هسته ۲۵۰ s بود؛ دلیل این پدیده حضور نانوذرات گرافن در به عنوان عامل هسته گذار است. وجود نانوذرات باعث می‌شود که بلورها همگن شوند و اندازه بلورها یکسان‌تر شود، به همین دلیل بلورینگی نسبی آن‌ها بین هسته و پوسته در بازه کمتری اتفاق افتد (بین ۲۵۰ تا ۳۲۰ s). اما برای PP این زمان بین ۶۱۰ تا ۱۱۹۰ s اتفاق می‌افتد (شکل‌های ۹-b و ۹-d). دلیل این که اندازه منحنی در شکل ۹-a از شکل ۹-c بزرگتر است نیز همین موضوع

است که با تعداد سلول‌های اشغال شده با گویچه و اندازه سلول محاسبه می‌شود. به نظر می‌رسد گویچه‌هایی که زودتر (دمای بیشتر) هسته‌زایی می‌شوند، دارای اندازه بزرگ‌تری خواهند بود. به دلیل وابستگی دمایی فرایند هسته‌گذاری، کسری از گویچه‌هایی که در زمان‌های پایانی ایجاد می‌شوند، توانایی رشد ندارند زیرا آن‌ها در منطقه‌ای فعال می‌شوند که از قبل بلوری شدن اتفاق افتاده بود. همان‌طور که از شکل ۸-b مشخص است شیب تمام نمونه‌ها به‌طور تقریب یکسان است، اما در PP با کاهش دما شیب افزایش می‌یابد (شکل ۸-a). نانوذرات رفتار بلورینگی را اصلاح کرده و سرعت رشد را یکسان می‌کنند. در زمان بی‌نهایت، اندازه شعاع متوسط مقداری ثابت می‌شود.



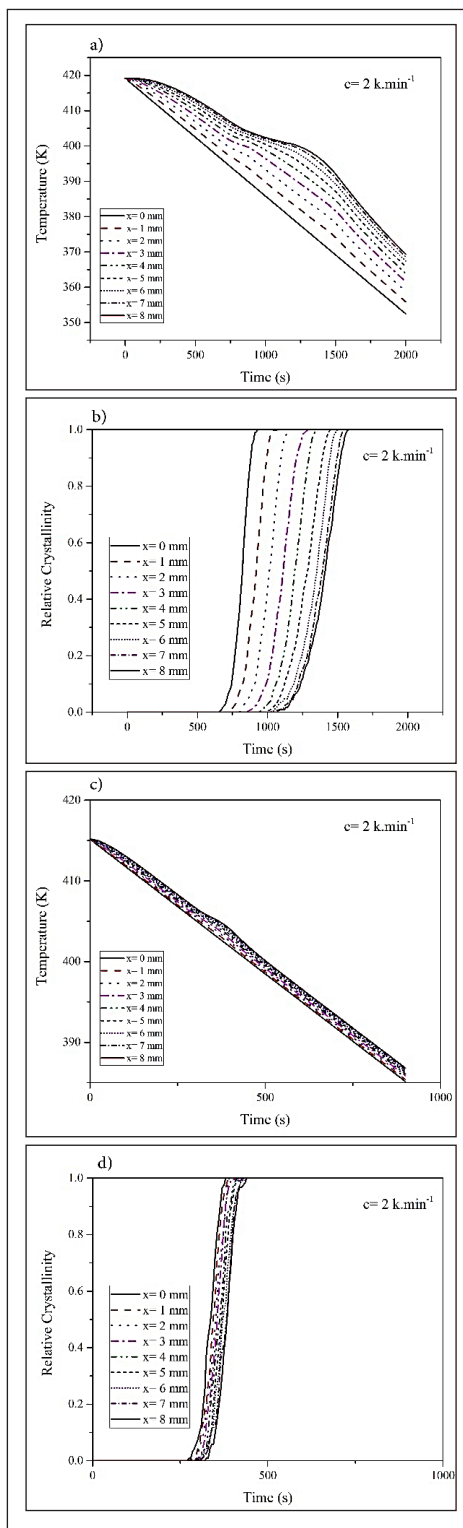
شکل ۸ اندازه متوسط گویچه‌ها نسبت به زمان (a) PP و (b) PP/G2

است که اندازه بلورها در نانوچندسازه یکنواخت‌تر از بسیار خالص است و بین هسته و پوسته نیز اندازه شان کمتر دچار نوسان می‌شود. بنابراین، اختلاف گرمای آزاد شده بین هسته و پوسته در نانوچندسازه نسبت به PP به دلیل اندازه بلورها، بسیار کمتر است. دلیل دیگر برای این تفاوت می‌تواند به خاطر رسانایی گرمایی گرافن باشد که گرما را به سرعت انتقال دهد و این باتوجه به ترکیب درصد بالای ۲ wt٪ از گرافن و همچنین فرض پخش شدگی کامل نانوذرات قابل توجیه است [۳۶، ۳۷].



شکل ۱۰ تکامل ریخت PP در حجم کنترلی ($y = 5 \text{ mm}$)، (a) ۷۰۰، (b) ۸۵۰، (c) ۱۰۵۰، (d) ۱۲۵۰، (e) ۱۴۵۰ و (f) ۲۰۰۰ ثانیه

شکل ۱۰، تکامل ریخت بلورها را در حجم کنترل از y برابر با ۲/۵ mm نشان می‌دهد. در شکل ۱۰، قسمت سفیدرنگ مذاب بسیاری است و رنگ‌های دیگر گویچه‌های متفاوت هستند. گویچه‌های متفاوت با رنگ‌های متفاوتی



شکل ۹ تکامل دما و بلورینگی نسبی نمونه خالص و (a و b) نانوچندسازه PP/G2 در سرعت سرمایش ۲ K/min و در طول‌های متفاوت

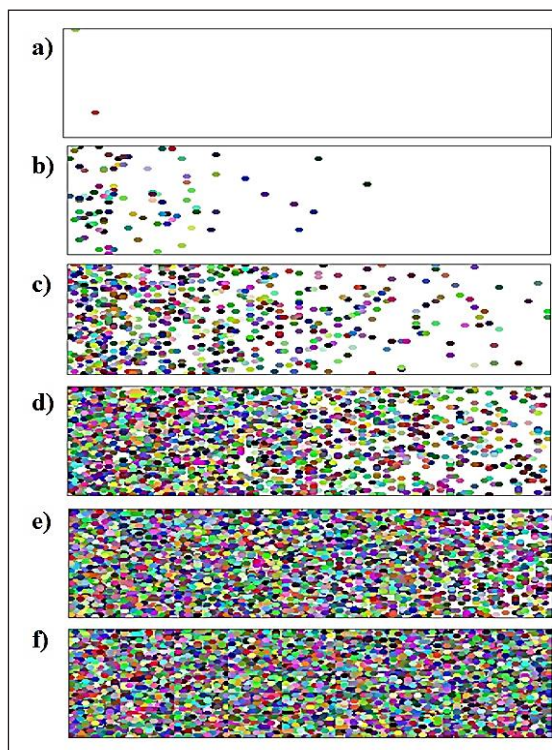
نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

مشخص شده‌اند. روشن است که بلوری شدن ابتدا در لایه پوسته با توجه به تفاوت دمای نسبی کم بین مذاب بسپاری با قالب صورت می‌گیرد. اما هرچه بیشتر به داخل قالب توجه شود، دمای مذاب برای تولید مناسب مکان‌های هسته گذاری بسیار بالا است. با گذشت زمان، دما در مرکز به تدریج کاهش می‌یابد و در نتیجه بلوری شدن رخ می‌دهد. تمام موارد بالا برای نمونه PP/G2 نیز قابل بیان است، با این تفاوت که در مدت زمان بسیار کمتری بلورها تکمیل می‌شوند. با توجه به قابلیت هسته گذاری خارجی نانوصفات گرافن، هسته گذاری زودتر در قالب رخ داده و در مدت زمانی بیشتر از نصف نسبت به PP (s) ۹۰۰ تمام قالب بلوری می‌شود (شکل ۱۱).

همان‌طور که از شکل ۱۲-a مشخص است با افزایش سرعت سرمایش در PP، دما در پوسته سریع‌تر و با شیب بیشتری کاهش می‌یابد. در شکل ۱۲-b مشاهده می‌شود که با افزایش سرعت سرمایش، بلوری شدن نسبی در زمان‌های کوتاه تری اتفاق افتاده و سریع‌تر تکامل پیدا می‌کند. به عبارت دیگر، $t_{0.5}$ یعنی زمانی که ۵۰٪ از بلورها تشکیل شده، کاهش می‌یابد. این پدیده به این علت اتفاق می‌افتد که با افزایش سرعت سرمایش، بلورها سریع‌تر در سلول بلور قرار می‌گیرند. این رفتارها در نانوجندسازه PP/G2 (شکل ۱۲-c-d) نیز قابل توجیه است. در مقایسه بین بسپار خالص و نانوجندسازه مشاهده می‌شود که با افزودن نانوذره، بلورها در مدت زمان کمتری تشکیل شده و گرافن به عنوان مکان هسته-گذاری عمل کرده است.

همان‌طور که از شکل ۱۳-a مشخص است با افزایش سرعت سرمایش در PP، دما در پوسته سریع‌تر و با شیب بیشتری کاهش می‌یابد. در شکل ۱۳-b مشاهده می‌شود که با افزایش سرعت سرمایش، بلوری شدن نسبی در زمان‌های کوتاه تری اتفاق افتاده و سریع‌تر تکامل پیدا می‌کند. به عبارت دیگر، $t_{0.5}$ یعنی زمانی که ۵۰٪ از بلورها تشکیل شده، کاهش می‌یابد. این پدیده به این دلیل اتفاق می‌افتد که با افزایش سرعت سرمایش، بلورها سریع‌تر در سلول بلور قرار می‌گیرند. این رفتارها در نانوجندسازه PP/G2 (شکل ۱۳-c-d) نیز قابل توجیه است. در مقایسه بین بسپار خالص و نانوجندسازه مشاهده می‌شود که با افزودن نانوذره، بلورها در مدت زمان کمتری تشکیل شده و گرافن به عنوان مکان هسته گذاری در هسته عمل کرده است. واضح است که ناحیه شبه همدمای پلاتو در هسته توسعه می‌یابد این پلاتو نشان دهنده گرمای نهان آزاد شده بلوری شدن است. گرمای نهان آزاد شده در نانوجندسازه در زمان کمتری اتفاق می‌افتد (s) ۳۷۰، ۲۴۰ و ۲۰۰ به ترتیب با افزایش سرعت سرمایش).

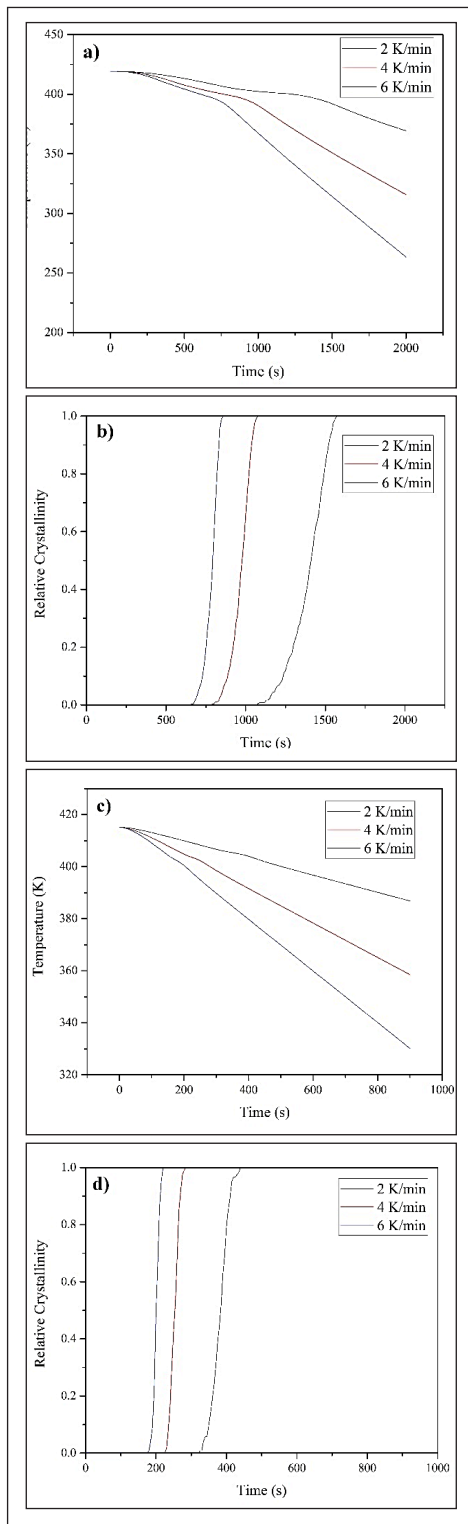
مشخص شده‌اند. روشن است که بلوری شدن ابتدا در لایه پوسته با توجه به تفاوت دمای نسبی کم بین مذاب بسپاری با قالب صورت می‌گیرد. اما هرچه بیشتر به داخل قالب توجه شود، دمای مذاب برای تولید مناسب مکان‌های هسته گذاری بسیار بالا است. با گذشت زمان، دما در مرکز به تدریج کاهش می‌یابد و در نتیجه بلوری شدن رخ می‌دهد. تمام موارد بالا برای نمونه PP/G2 نیز قابل بیان است، با این تفاوت که در مدت زمان بسیار کمتری بلورها تکمیل می‌شوند. با توجه به قابلیت هسته گذاری خارجی نانوصفات گرافن، هسته گذاری زودتر در قالب رخ داده و در مدت زمانی بیشتر از نصف نسبت به PP (s) ۹۰۰ تمام قالب بلوری می‌شود (شکل ۱۱).



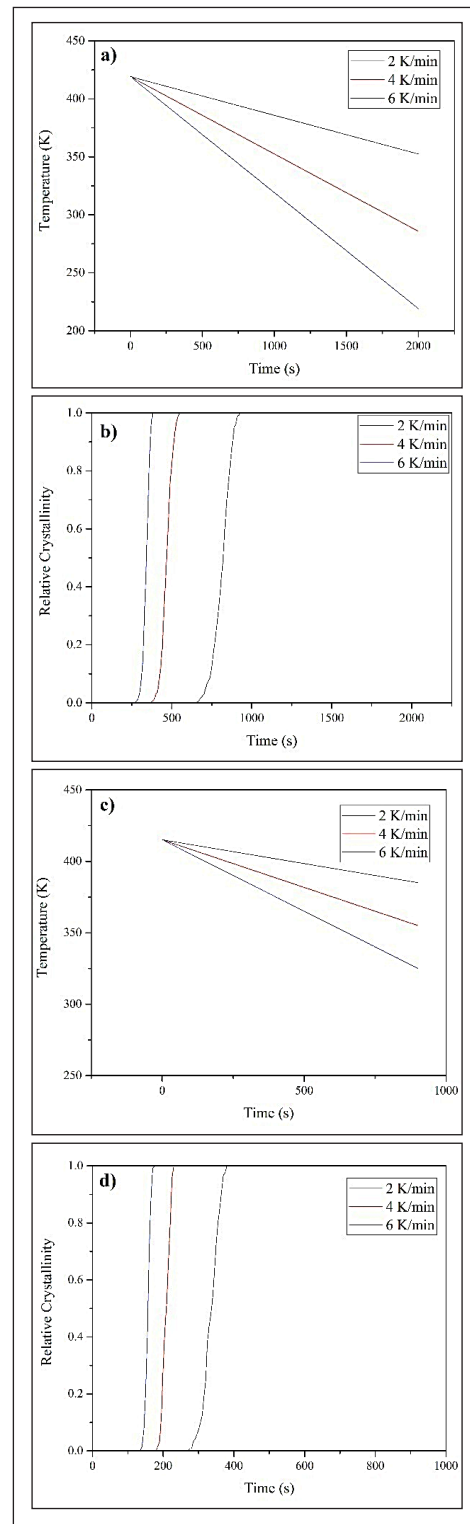
شکل ۱۱ تکامل ریخت PP/G2 در حجم کنترل (a) $(y = 5 \text{ mm})$ ، ۲۷۰، (b) ۲۹۵، (c) ۳۲۰، (d) ۳۴۵، (e) ۳۷۰ و (f) ۹۰۰ ثانیه

اثر سرعت سرمایش

در این قسمت، اثر سرعت سرمایش بر بلورینگی به وسیله



شکل ۱۳ اثر سرعت سرمایش در هسته (a) و (b) نمونه PP، (c) و (d) نمونه PP/G2



شکل ۱۴ اثر سرعت سرمایش در پوسته (a) و (b) نمونه PP/G2، (c) و (d) نمونه PP/G2

هرچه دما کمتر باشد، چگالی هسته‌زایی در توده بسیار بیشتر است. همان‌طور که مشخص است در نانوچندسازه، چگالی هسته‌زایی در دمای بیشتری اتفاق می‌افتد، یعنی در حین سرد شدن قالب، هسته‌زایی سریع‌تر اتفاق افتاده و نانوذرات گرافن باعث بهبود رفتار بلورینگی شده‌اند. همچنین، تفاوت گرمای آزاد شده بین هسته و پوسته در نانوچندسازه نسبت به PP به دلیل اندازه بلورها، بسیار کمتر است.

سیاسگزاری

از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، برای حمایت مالی از این طرح پژوهشی تشکر و قدردانی می‌شود.

نتیجه گیری

در این پژوهش یک مدل چندمقیاسی برای بلورینگی در یک سامانه نانوچندسازه‌ای و بسیارخالص ایجاد شد. این مدل اثر حرارت در سطح ماکروسکوپی را با ریخت بلور در سطح میکروسکوپی ارتباط داد. برای حل مدل چند مقیاسی، طرح‌واره کارآمد چند مقیاسی رسم شد. این فرایند شامل مقیاس‌های طولی متفاوت برای محاسبه جنبه‌های متفاوت بود: شبکه درشت برای محاسبه دما و شبکه ریز برای تکامل ریخت بلور در نظر گرفته شد. نتیجه عددی که از مقایسه سرعت سرمایش در نمونه‌های PP و PP/G_p در دو بعد به دست آمد به‌صورت کیفی در تطابق با نتیجه تجربی بودند. از دیگر نتایج می‌توان گفت چگالی هسته‌زایی تابعی است که به صورت یکنواخت با دما کاهش می‌یابد.

مراجع

- [1] Kim H, Abdala AA, Macosko CW. Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*. 2010;43(16):6515-30.
- [2] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*. 1991;354(6348):56-8.
- [3] Smalley RE, Kroto H, Heath J. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*. 1985;318(6042):162-3.
- [4] Novoselov KS, Geim AK, Morozov S, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004;306(5696):666-9.
- [5] Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*. 2008;321(5887):385-8.
- [6] Balandin AA, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*. 2008;8(3):902-7.
- [7] Du X, Skachko I, Barker A, Andrei EY. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature nanotechnology*. 2008;3(8):491-5.
- [8] Causin V, Marega C, Marigo A, Ferrara G, Ferraro A. Morphological and structural characterization of polypropylene/conductive graphitenanocomposites. *European Polymer Journal*. 2006;42(12):3153-61.
- [9] Li B, Zhong W-H. Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites. *Journal of materials science*. 2011;46(17):5595-614.
- [10] Kalaitzidou K, Fukushima H, Drzal LT. Mechanical properties and morphological characterization of exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*.

- 2007;38(7):1675-82.
- [11] Mehl NA, Rebenfeld L. Computer simulation of crystallization kinetics and morphology in fiber-reinforced thermoplastic composites. I. Two-dimensional case. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1993;31(12):1677-86.
- [12] Mehl NA, Rebenfeld L. Computer simulation of crystallization kinetics and morphology in fiber-reinforced thermoplastic composites. II. Three-dimensional case. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1993;31(12):1687-93.
- [13] Mehl NA, Rebenfeld L. Computer simulation of crystallization kinetics and morphology in fiber-reinforced thermoplastic composites. III. Thermal nucleation. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1995;33(8):1249-57.
- [14] Benard A, Advani S. An analytical model for spherulitic growth in fiber-reinforced polymers. *Journal of applied polymer science*. 1998;70(9):1677-87.
- [15] Piorkowska E, editor *Modeling of crystallization kinetics in fiber reinforced composites*. *Macromolecular Symposia*; 2001: Wiley Online Library.
- [16] Krause T, Kalinka G, Auer C, Hinrichsen G. Computer simulation of crystallization kinetics in fiber-reinforced composites. *Journal of applied polymer science*. 1994;51(3):399-406.
- [17] Ruan C, Ouyang J, Liu S, Zhang L. Computer modeling of isothermal crystallization in short fiber reinforced composites. *Computers & Chemical Engineering*. 2011;35(11):2306-17.
- [18] Ruan C, Liu C, Zheng G. Monte Carlo Simulation for the Morphology and Kinetics of Spherulites and Shish-Kebabs in Isothermal Polymer Crystallization. *Mathematical Problems in Engineering*. 2015;2015.
- [19] Le Goff R, Poutot G, Delaunay D, Fulchiron R, Koscher E. Study and modeling of heat transfer during the solidification of semi-crystalline polymers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2005;48(25):5417-30.
- [20] Yan D, Jiang H, Li H. FEM simulation of nonisothermal crystallization, 1 Crystallinity distribution on 2 D space. *Macromolecular theory and simulations*. 2000;9(3):166-75.
- [21] Lamberti G, De Santis F. Heat transfer and crystallization kinetics during fast cooling of thin polymer films. *Heat and mass transfer*. 2007;43(11):1143-50.
- [22] Isayev A, Catignani B. Crystallization and microstructure in quenched slabs of various molecular weight polypropylenes. *Polymer Engineering & Science*. 1997;37(9):1526-39.
- [23] Pantani R, Coccorullo I, Speranza V, Titomanlio G. Modeling of morphology evolution in the injection molding process of thermoplastic polymers. *Progress in Polymer Science*. 2005;30(12):1185-222.
- [24] Huang T, Kamal M. Morphological modeling of polymer solidification. *Polymer Engineering & Science*. 2000;40(8):1796-808.
- [25] Prabii N, Schultz J, Advani S, Jacob K. Role of coupling microscopic and macroscopic phenomena during the crystallization of semicrystalline polymers. *Polymer Engineering & Science*. 2001;41(11):1871-85.
- [26] Ferreira C, Dal Castel C, Oviedo M, Mauler R. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene/exfoliated graphite nanocomposites. *Thermochimica acta*. 2013;553:40-8.
- [27] Manafi P, Ghasemi I, Karrabi M, Azizi H, Ehsaninamin P. Effect of Graphene Nanoplate-

- lets on Crystallization Kinetics of Poly (lactic acid). *Soft Materials*. 2014;12(4):433-44.
- [۲۸] منافی, پدرام, قاسمی, کرابی, عزیزی, منافی. تبلور و شکل شناسی نانوجندسازهای برپایه پلی لاکتیک اسید-نانوصفحه‌های گرافن: اثر عامل دار کردن نانوذرات. *مجله علوم و تکنولوژی بسپار*. ۲۰۱۴;۲۷(۵):۳۹۴-۸۳.
- [29] Abdou JP, Reynolds KJ, Pfau MR, van Staden J, Braggin GA, Tajaddod N, et al. Interfacial crystallization of isotactic polypropylene surrounding macroscopic carbon nanotube and graphene fibers. *Polymer*. 2016;91:136-45.
- [30] Yang B, Hu L, Xia R, Chen F, Zhao S-C, Deng Y-L, et al. Effect of different nanofillers on non-isothermal crystallization kinetics and electric conductivity of dynamically-vulcanized PP-EPDM Blends. *Macromolecular Research*. 2016;24(1):74-82.
- [31] Pantani R, Coccorullo I, Speranza V, Titomanlio G. Morphology evolution during injection molding: effect of packing pressure. *Polymer*. 2007;48(9):2778-90.
- [32] Charbon C, Swaminarayan S. A multiscale model for polymer crystallization. II: Solidification of a macroscopic part. *Polymer Engineering & Science*. 1998;38(4):644-56.
- [33] Hoffman JD, Miller RL. Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment. *Polymer*. 1997;38(13):3151-212.
- [34] Patankar S. Numerical heat transfer and fluid flow: CRC press; 1980.
- [35] Micheletti A, Burger M. Stochastic and deterministic simulation of nonisothermal crystallization of polymers. *Journal of mathematical chemistry*. 2001;30(2):169-93.
- [36] Nika DL, Balandin AA. Thermal Transport in Graphene, Few-LayerGraphene and Graphene Nanoribbons. In: Lepri S, editor. *Thermal Transport in Low Dimensions: From Statistical Physics to Nanoscale Heat Transfer*. Cham: Springer International Publishing; 2016. p. 339-63.
- [37] Pielichowska K, Bieda J, Szatkowski P. Polyurethane/graphite nano-platelet composites for thermal energy storage. *Renewable Energy*. 2016;91:456-65.

Modeling and simulation of crystallization in nanocomposite based on polypropylene/graphene for injection moulding process

M. Manafi^{1,*}, P. Manafi² and M. Shirzad³

1. Assistant Prof. of Polymer Technology, Department of Applied Chemistry, Islamic Azad University, South Tehran Branch, Tehran, Iran
2. Ph.D Student in Polymer Engineering, Department of Polymer Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Mahshahr Campus, Mahshahr, Iran
3. Ph.D of Inorganic Chemistry, Department of Science, Islamic Azad University, Arak Branch, Arak, Iran

Abstract: Determination of crystallinity in nanocomposites is so important by using multi-scale modeling method that relates macroscopic and microscopic temperatures and crystal morphology to each other. The purpose of this study is to present a multi-scale modeling and a multi-scale computational method to simulate crystallization during cooling in polypropylene and nanocomposite based on polypropylene/ graphene. Based on multi-scale model, algorithms are combined with finite volume method and pixel coloring. The finite volume method on a coarse network is used to calculate the macroscopic temperature and pixel coloring method on a small network to find the crystal morphology. Also the cooling rate is studied. It was also found that the pseudo isothermal region will further increase the temperature at the core; this area represents the latent heat released of crystallization. The latent heat released in the nanocomposite happens in less time. This is the first time that a multi-scale modeling is combined with a multi- scale algorithm to model the crystal structure of nanocomposites.

Keywords: Multi-scale model, Polypropylene/grapheme nanocomposite, Pixel coloring method, Modeling