

# مدلسازی و شبیهسازی بلورینگی در نانوچندسازه برپایه پلی پروپیلن/ گرافن در فرایند قالبگیری تزریقی

محمد رضا منافی (می منافی و معصومه شیرزاد

۱- استادیار تکنولوژی بسپار، دانشکده علوم پایه، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
 ۲- دانشجوی دکترای مهندسی بسپار، دانشکده مهندسی بسپار، 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، ارایه یک مدل چند مقیاسی و یک روش محاسباتی چند مقیاسی برای شبیهسازی بلوری شدن هنگام سرد شدن درپلی پروپیلن و نانوچندسازه برپایه پلی پروپیلن/گرافن است. بر اساس مدل چند مقیاسی، یک الگوریتم از ترکیب روش حجم محدود با روش رنگ آمیزی پیکسلی ارایه شده است. روش حجم محدود در شبکه درشت برای محاسبه دمای ماکروسکوپی مورداستفاده قرار گرفته است و روش رنگ آمیزی پیکسلی برروی شبکه ریز برای یافتن ریخت بلورها مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین نقش سرعت سرد کردن بررسیشده است. در مقایسه بین بسپار خالص و نانوچندسازه 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. همچنین مشخص گردید که ناحیه شبه هم دما در هسته افزایش بیشتری مییابد، این ناحیه نشان دهنده گرمای نهان آزاد شده بلورینگی است. گرمای نهان آزادشده در نانوچندسازه در زمان کمتری اتفاق میافتد. این نخستین بار است که از یک مدل ترکیبی

واژههای کلیدی: مدل چندمقیاسی، نانوچندسازه پلی پروپیلن/گرافن، روش رنگ آمیزی پیکسلی، شبیه سازی.

#### مقدمه

گرافیت بهعنوان یک ماده طبیعی برای نخستین بار در انگلستان در سال ۱۹۵۵ مورد استفاده قرار گرفت [۱]. نانولولههای تک دیواره کربنی نیز برای نخستین بار در سال ۱۹۹۱ [۲] و فولرنها در سال ۱۹۸۵ [۳] سنتز شدند. همچنین تهیه تک صفحات گرافن در سال

۲۰۰۴ با جداکردن صفحههای گرافیت با روش شکست میکرومکانیک امکانپذیر شد [۴]. گرافن با مدول یانگ برابر با 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].

mr manafi@azad.ac.ir \*عهدهدار مكاتبات: mr manafi@azad.ac.ir

مدلسازی و شبیهسازی بلورینگی در نانوچندسازه ...

هسته گذاری کلی، غیر تصادفی شود. برخی از پژوهشگران تلاش کردهاند تا مدلهای تحلیلی برای نقش الیاف بلند به دست آورند [۱۴ و ۱۵]. با این حال، به غیراز سادهترین حالت همدما با یک هسته گذاری حرارتی؛ هیچیک از مدلهای تحلیلی برای توصیف تبلور چندسازههای تقویتشده یافتن شد. شبیهسازی عددی یکی دیگر از ابزارهای سودمند در پیش بینی روند تبلور و ریخت در ترکیبات تقویت شده است. مدلسازی عددی تبلور همدما در سامانههای تقویت شده با الیاف بلند توسط Mehl و Krause [۱۱] و Krause [۱۵] و Krause و ۲۵] همکارانش انجام شد [۱۶]. در این مدلها، یا هسته گذاری آنی و یا خودبهخود در توده بسیار فرض شده درحالی که در سطوح الیاف هسته گذاری آنی فرض شده است. در سامانه تقویت شده با الیاف کوتاه، روان و همکارانش [۱۷] یک روش رنگآمیزی پیکسلی برای شبیهسازی تبلور همدما ارایه دادند. همچنین، اثر جهت گیری الیاف، اندازه الیاف مورد بررسی قرار گرفت. این پژوهشگران با استفاده از روش مونت کارلو تکامل گویچهها را نیز بررسی و سینتیک بلورینگی هم دما بسپار را با استفاده از این روش پیشبینی کردند [۱۸].

در پژوهشهایی با روش عددی در مرحله سرمایش بلوری شدن بسپاربررسی شده است. بااینحال، بسیاری از این بررسیها، به ارتباط بین معادله انرژی و سینتیک بلوری شدن ناکامورا [۱۹ تا ۲۲] پرداختهاند. باوجوداین واقعیت که روش ناکامورا پیشبینی خوبی در سینتیک تبلور غیرهمدما دارد، مشخص شد که معادله ناکامورا نمی تواند جزئیات ریخت بلورها را [۲۳] آشکار کند. روشهای Fronttracking برای شبیه سازی رشد یک گویچه در دمای مشخصی مورد استفاده قرار گرفت. هوانگ و کمال [۲۴] یک مدل ریخت شناسی انجماد بسپاری ارایه دادند. پرابو و همکارانش [۲۵] یک روش افزون براین، رسانایی الکتریکی بالا، معادل با ۲۶۳۰ S/cm از و همچنین مساحت سطحی معادل با ۲۶۳۰ m²/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 نانوچندسازههای بسپاری است. استفاده از گرافن به دلیل ویژگیهای مناسب مکانیکی، حرارتی و الکتریکی در تولیدچندسازههای بسپاری، با سرعت در حال افزایش است.

در طول فرایند تزریقی برای ساخت قطعههای بسپاری، مرحله سردکردن که مرحله جامد شدن بسپار است، مهم ترین بخش از چرخه تولید است. برای بستر بسیاری نیم بلوری که از آن ساختارهای بلوری متفاوت ظاهر می شود، پیشینه مکانیکی حرارتی نقش بسیار مهمی در برآورد خواص نهایی قطعه ایفا میکند. شکل دادن بسپارها در مرحله سردشدن، بهدلیل بلوری شدن که با انتقال حرارت همراه است، بسیار دشوار است. از یک طرف، میدان حرارتی، هسته گذاری و رشد تک گویچهها را تعیین می کند؛ از سوی دیگر، با تکامل بلوری شدن، گرمای نهان آزاد میشود که میدان حرارتی نهایی را تحت تأثير قرارميدهد. افزون بر اين، افزايش گرافن، مشكل را پیچیدهترمیکند: گرافن ممکن است مانع رشد گویچه شده و همچنین ممکن است سطح بیشتری برای هسته گذاری فراهم کند. ازاینرو، در شبیهسازی واقعی از بلورینگی در سامانههای تقویتشده، نه تنها باید نفوذ گرما در سطح ماکروسکوپی، بلکه همچنین هسته گذاری، رشد و گیر افتادن گویچهها و همچنین نقش گرافن در سطح میکروسکوپی در نظر گرفته شود [۸ تا ۱۰]. در سامانههای نانوچندسازهای، معادله سینتیک بلوری شدن کلاسیک، قادر به توصیف تبدیل بسپار مذاب به گویچه نیست [۱۱ تا ۱۶]، از طرفی دیگر، بهدلیل وجود گرافن، مقدار رشد گویچهها نامحدود نیست؛ از سوی دیگر، سطح هسته گذاری باعث می شود فرایند

<sup>1.</sup> Nonrandom

درنتیجه تغییرات ریخت بلورها در سطح میکروسکویی به دست خواهد آمد. از سوی دیگر، گرمای نهان آزادشده از طريق بلوري شدن مي تواند باعث افزايش دماي قابل توجهي در تكامل بلورى شدن شود. بهمنظور تحقق تركيب ماكرو-میکرو، باید مدل چندمقیاسی را بررسی کرد.

ریخت بلورها در سطح میکروسکویی

در سامانه بلوري/ 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 هرعامل دیگر ازجمله نانوذره، رشد میکنند. رشد در جهت شعاعی که در آن برخورد صورت می گیرد، متوقفشده و در تمام جهتهای شعاعی دیگر ادامه می یابد 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 نانوچندسازه با مجموع تراکم هسته گذاری در بخش توده بسیار (N<sub>b</sub>) و تراکم هسته گذاری در سطح نانوذره بیان می شود (N).  $N = N_{h} + N_{n}$ (1) چگالی هسته گذاری در توده بسپار تابعی از دمای ابر سرمایش ۱ (ΔT) است و بهصورت زیر بیان می شود [۲۳ و ۳۱]:  $N_h(T) = N_o exp[\varphi \Delta T]$ (٢) که در آن  $T = T_m^o - T$  و  $T_m^o$  دمای ذوب تعادلی است،  $N_{e} \in P$  عامل های تجربی هستند. از آن جا که مساله  $N_{e}$ دو بعدی مطالعه می شود، باید معادله سه بعدی از معادله (۴) به دوبعدی تراکم گویچه با استفاده از رابطه استریولوژیک<sup>۲</sup> تبدیل شود [۳۲].

 $N_{2D} = 1.458(N_{3D})^{2/3}$ (٣) محاسبه چگالی هسته گذاری در سطح نانوذره بسیار ییچیده و مشکل است و تا به حال، مطالعهای در این زمینه

1. Supercooling

2. Stereological

نشریه یژوهشهای کاربردی در شیمی (JARC)

مشابه بسپارهای خالص، در سامانههای نانوچندسازه، تغییرات دما در سطح ماکروسکوپی می تواند تغییرات

چگالی هسته گذاری و سرعت رشد گویچه را ایجاد کند و

بخش تجربي

مدل چندمقیاسی

روش های به کار گرفته شده

نشان دادند. افزودن نانوذره به مواد بسپاری هم بر سینتیک تبلور و هم بر ریخت نمونهها تأثیرمی گذارد. البته، بلوری شدن نانوچندسازه، پیچیدهتر و جالبتر از بسپار خالص و حتی چندسازه است. Ferreira و همکارانش سینتیک بلورینگی هم دما و غیر هم دمای نانوچندسازه برپایه 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 می شود. همچنین در بررسی رفتار بلورینگی هم دما که به وسیلهی مدل آورامی بررسی شد. نتیجهها نشان داد که گرافن به عنوان یک عامل هسته زا عمل کردہ و هستهزایی را آسان کرد [۲۶].

بسیاری ارایه دادند. آنها اهمیت ارتباط میکرو- ماکرو را نیز

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 برپایه پلی یروییلن/گرافن است. مدل چندمقیاسی به دو بخش تقسیم می شود: 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 ماکروسکویی و روش رنگآمیزی پیکسلی بر روی شبکه ریز برای ریخت شناسی بلورها مورداستفاده قرار گرفت.

99

مدلسازی و شبیهسازی بلورینگی در نانوچندسازه ...

یافتن شده است.

از آنجایی که هسته گذاری ناهمگن با نانوذره انجام می شود و سد انرژی بسیارپایین تری دارد آسان تر و در دمای بالاتر از هسته گذاری همگن در توده بسپار، 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 پیروی می کند [۳۳].

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

 $R_{g}$  که در آن  $_{0}^{0}$  و Kg ثابت، U انرژی فعال سازی حرکت،  $R_{g}$  شیمای ثابت گازها،  $_{0}^{0}$  T $_{0}=T_{g}$  (که در آن  $_{T}$  دمای انتقال شیشهای ثابت گازها،  $_{0}^{0}=T_{g}^{0}=T$  (که در آن  $_{T}$  دمای انتقال شیشهای جمعیت گویچه ها، محاسبه برخورد آنها به یکدیگر لازم و ضروری است. هر زمان که یک بخش از گویچه در تماس مروری است. هر زمان که یک بخش از گویچه در تماس متوقف می شود. در نتیجه، شکل نهایی یک گویچه به موقعیت همسایههای خود و محل نانوذره مربوط است. هرچند، در این پخش شدهاند و کلوخهای وجود ندارد. پس از تکامل ریخت، پخش نهان بلوری نمان یاند بلوری شده که نانوذرات به طور کامل باید بلوری شدن نسبی به منظور محاسبه گرمای نهان از گراه و است.

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:  

$$hoc_p \left[ \frac{\partial T}{\partial t} + (u. \nabla)T \right] = \nabla \cdot (k_p \nabla T) + \tau : \nabla u + + \rho \Delta H \frac{D \alpha}{Dt}$$
 (۵)  
که در آن:  
 $ho = c_p$   
ظرفیت گرمایی

م = بلوری شدن نسبی
 در بسیاری از شرایط سرمایش، جریان سیال عامل مهمی
 [٣٢] نیست. ازاینرو، از آن صرفنظر کرده و معادله (۵)
 بهصورت زیر ساده می شود:

 $\rho c_p \Big[ \frac{\partial T}{\partial t} \Big] = \nabla \cdot (k_p \nabla T) + \rho \Delta H^{D\alpha} / Dt \qquad (\$)$ and any the set of th

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 روشهای حجم محدود [۳۴] و روش رنگ آمیزی پیکسلی را میدهد [۳۵] یعنی، از روش حجم محدود برروی یک شبکه درشت برای محاسبه دما و از روش رنگ آمیزی پیکسلی در شبکه ریز برای شبیهسازی ریخت بلور و محاسبه بلوری شدن نسبی استفاده شده است.

روش حجم محدود در پیادهسازی دو سطح الگوریتم، دامنه به یک شبکه درشت تقسیم می شود. در اینجا، ترتیب گره از روش حجم محدود گرفته شده و گرههای مرزی بهجز برای گره گوشه<sup>۲</sup> (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).

<sup>1.</sup> Hoffman-Lauritzen

<sup>2.</sup> Boundary node

شدن نسبی، هر حجم کنترل شبکه درشت به تعدادی از سلولهای مربعی تقسیم میشوند. با استفاده از روش رنگ آمیزی پیکسلی [۳۵] رشد جمعیت گویچه ها 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 رامحل 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 می یابند. برای بر خورد، 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 می تواند 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 می شود (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 می شود که هر هسته را به صورت تصادفی در فضای مساله می سازد.
- 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 واره حجم کنترل 2D

دو متغیر در گره شبکه درشت وجود دارد: دما و بلوری شدن نسبی. بلوری شدن نسبی بهوسیله ریخت بلور با روش رنگ آمیزی پیکسلی محاسبه می شود.

معادله (۶) می تواند در کل حجم کنترل انتگرال گرفته شود، یعنی:

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

از روش پیشرو و مکان مرکزی<sup>۱</sup> برای گسستهسازی معادله بالا استفاده شد که منجر به معادله زیر شد.

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

*روش رنگآمیزی پیکسلی* به منظور درک تکامل ریخت و محاسبه تکامل بلوری

1.1

مدل سازی و شبیه سازی بلورینگی در نانوچندسازه ...

- 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 هستهها اعمال می شود.
- اکنون باید محاسبه شود که با این افزایش شعاع هسته،
   آیا پیکسل جدیدی درون گویچهها 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 پیکسلهایی که عامل بلوری بودن آنها صفر است کنترل شود که آیا درون گویچهای قرار گرفتهاند یا نه؟

برای این کار برای هر پیکسل دورترین فاصله پیکسل را تا مرکز تمام گویچهها اندازه گرفته و سپس با شعاع گویچهها 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 پیکسلهایی که عامل بلور آنها ۱ است نسبت به کل پیکسلها، بلورینگی نسبی را محاسبه میکند. سپس به مرحله افزایش شعاع رسیده و این کار تا زمانی ادامه مییابد که یا بلورینگی به ۱۰۰٪ یا به انتهای بازه زمانی تعیین شده برسد.

تعریف مشکل (بیان مساله) و نتیجههای 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 mm ۹ است و عرض آن mm ۵ است. فرض می شودکه دما برروی دیوار AB به صورت خطی کاهش می یابد و به شرح زیر است:

نشریه پژوهشهای کاربردی در شیمی (JARC)

 $T_w = T_0 - c.t$  که در آن  $_0^T$  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:  $\frac{\partial T}{\partial m} = 0$ 

 $\frac{\partial n}{\partial n}$  که در آن n نشاندهنده بردار واحد در جهت نرمال خارجی است.



شكل ۲ طرح واره قالب تزريق

$$N_{0} = 2 \times 10^{6}/\text{m}^{3},$$
  

$$\varphi = 0.155,$$
  

$$G_{0} = 2.1 \times 1010 \ \mu\text{m/s},$$
  

$$U^{*}/R_{g} = 755 \ \text{K},$$
  

$$K_{g} = 50485 \ \text{K}^{2}$$
  

$$T_{m}^{0} = 467 \ \text{K},$$
  

$$T_{G} = 266 \ \text{K},$$
  

$$\rho = 900 \ \text{kg/m}^{3},$$
  

$$c_{p} = 2.14 \times 10^{3} \ \text{J/kg/K},$$
  

$$k_{p} = 0/193 \ \text{W/m/K},$$
  

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

$$T_{c} = 420 \ \text{K},$$
  

$$N = 1.77 \times 10^{6}/\text{m}^{3}.$$

سال دهم، شماره ۳، پاییز ۹۵

از:

رابطه بین سرعت رشدگویچه (G) و دما در توده بسپار  $N_b$  و نانوچندسازه ( $N_b + N_n$ )، طبق رابطه ۴ در شکل ۴ نشان دادهشده است. سرعت رشد یک تابع یکنواخت نیست: با کاهش دما، سرعت رشد افزایش، سپس کاهش مییابد. سرعت رشد افزایش، سپس کاهش مییابد. و ۳۴۱ K می حدود ۲۴۱ K به ترتیب در دمای حدود نانوذره، بیشینه سرعت رشد گویچه به دماهای بالاتر انتقال مییابد. مفهوم این پدیده این است که نانوذره باعث می شود که گویچه این زودتر تکامل یابند و در صنعت این پدیده بسیار با اهمیت این رودتر تکامل یابند و در صنعت این پدیده بسیار با اهمیت است.





صحت روش رنگ *آمیزی پیکسلی* به دلیل کمبود مدل تحلیلی برای سامانه نانوچندسازه، صحت روش رنگ آمیزی پیکسلی در سطح میکروسکوپی با مقایسه با مدل آورامی در سامانه بسپاری و نانوچندسازهای در حالت تجربی و شبیهسازی شده، بررسی شد (شکل۵) [۲۳]. همان طور که مشاهده میشود نتیجه محاسبات عددی مطابق با نتیجه تحلیلی است. لازم به ذکر است که دقت روش رنگ آمیزی پیکسلی بستگی به اندازه شبکه دارد: هرچه اندازه شبکه کوچکتر باشد، دقت نتیجه محاسبه شده بیشتر می شود.

عامل های دیگر به شرح زیر هستند:  

$$T_0 = 420 \text{ K},$$
  
 $c = 2 \text{ K/min.}$   
در اجرای الگوریتم چند مقیاسی، تعداد شبکه درشت  
 $\Delta \times P$  و تعداد شبکه ریز ۲۵۰ × ۲۰۲ است، یعنی اندازه شبکه  
درشت ۱×۱ میلیمتر و اندازه شبکه ریز  $\mu$ m

#### نتيجهها و بحث

برای نمایش صحت روش رنگ آمیزی پیکسلی در سطح میکروسکوپی و تکامل ریخت در یک سامانه، نتیجههای بهدست آمده در یک حجم کنترل نمایش داده می شود. شایان ذکر است که دمای مورد استفاده در این جا  $T = T_0 - c.t$ است که مستقل از تکامل بلوری شدن نسبی است. افزون بر این، سینتیک بلوری شدن و ریخت در یک حجم کنترل mm

رابطه بین دما و چگالی هستهزایی در توده بسپار  $N_b$  و نانو چندسازه  $(N_b + N_n)$  با توجه به معادلات ۲، ۲ و ۳ در شکل ۳ نشان دادهشده است. چگالی هستهزایی تابعی است که بهصورت یکنواخت با دما کاهش مییابد. هرچه دمای کمتر باشد، چگالی هستهزایی در توده بسپار بیشتر است. همان طور که مشخص است در نانوچندسازه، چگالی هستهزایی در دمای بیشتری اتفاق می افتد، یعنی در حین سردشدن قالب، هسته زایی سریعتر اتفاق افتاده و نانوذرات گرافن باعث بهبود رفتار بلورینگی شدهاند.



شکل ۳ رابطه بین دما و چگالی هستهزایی بسپار خالص و نانوچندسازه

نشریه پژوهشهای کاربردی در شیمی (JARC)



شکل ۵ بلورینگی نسبی محاسبه شده به وسیلهی مدل آورامی و شبیهسازی شده در (a) PP (G2 (b) شبیهسازی شده در

تکامل ریخت بلورها در یک حجم کنترلی شکلهای ۶ و ۷ تکامل ریخت بلورها در حالت بلورینگی هم دما به ترتیب برای PP و نانوچندسازه 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 می-شود. همان طور که از شکل ۶ مشخص است با افزایش دما، سرعت هسته گذاری کم شده ولی شعاع متوسط گویچهها افزایش مییابد. این پدیده در نانوچندسازه PP/G2 نیز دیده شد؛ اما به دلیل وجود نانوذرات، مکانهای هسته گذاری بیشتری دیده میشوند و همچنین با افزایش دما، سرعت هسته گذاری





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

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

نشریه پژوهشهای کاربردی در شیمی (JARC)

نتیجههای چندمقیاسی

از آنجایی که مساله شبه دو بعدی است، بنابراین، در هر مقطع نتیجهها یکسان هستند. برای راحتی، فقط نتیجه پرسی y = ۲٬۵ mm می شود.

شکل ۹ تکامل دما و تکامل تبلور در فرایند سرمایش در طول های متفاوت را نشان میدهد. بهدلیل 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 نمی شوند. طبق نمودار تکامل دمایی، واضح است که ناحیه شبه همدما پلاتو در نزدیکی مرز آدیاباتیک پدید می یابد (۸ mm). این پلاتو نشان دهنده گرمای نهان آزادشده از بلوری شدن است. افزون براین، اندازه پلاتو بافاصله گرفتن از مرز آدیاباتیک کاهش می یابد که می تواند به دلیل زیر باشد: در نزدیکی مرز آدیاباتیک اختلاف حرارتی کم است، از اینرو، سرعت خروج گرما از فرایند بلورینگی کم است. هرچه فاصله از مرز آدیاباتیک افزایش می یابد، اختلاف دمایی نیز زیاد می شود و درنتیجه پلاتو درنهایت حذف می شود. پدیده مشابه توسط Charbon و Swaminarayan نیز در مطالعه بلورینگی بسپار بهدست آمد [۳۲]. طبق تکامل بلوری شدن نسبی، مشخص شد که در لايه يوسته، بلورها نسبت به لايه هسته بسيار سريعتر تشکیل می شوند. زمان بلورینگی در پوسته PP حدود ۲۰۰ ۴۰۰ و در هسته s ۹۰۰ بود. اما این زمان در پوسته نانوچندسازه حدود s ۱۵۰ ۶ و در هسته ۲۵۰ s بود؛ دلیل این پدیده حضور نانوذرات گرافن در به عنوان عامل هسته گذار است. وجود نانوذرات باعث می شود که بلورها همگن شوند و اندازه بلورها يكسانتر شود، به همين دليل بلورينگي نسبي آنها بين هسته و پوسته در بازه کمتری اتفاق افتد (بین ۲۵۰ تا ۳۲۰ s). اما برای PP این زمان بین ۶۱۰ تا ۱۱۹۰ اتقاق میافتد (شکلهای b-۹ و d-۹). دلیل این که اندازه منحنی در شکل a-۹ از شکل c-۹ بزرگتر است نیز همین موضوع است که با تعداد سلولهای اشغال شده با گویچه و اندازه سلول محاسبه می شود. به نظر می رسد گویچه هایی که زود تر (دمای بیشتر) هسته زایی می شوند، دارای اندازه بزرگتری خواهند بود. به دلیل وابستگی دمایی فرایند هسته گذاری، کسری از گویچه هایی که در زمان های پایانی ایجاد می شوند، توانایی رشد ندارند زیرا آن ها در منطقه ای فعال می شوند که از قبل بلوری شدن اتفاق افتاده بود. همان طور که از شکل م-d مشخص است شیب تمام نمونه ها به طور تقریب یکسان است، اما در PP با کاهش دما شیب افزایش می یابد (شکل م-م.). نانوذرات رفتار بلورینگی را اصلاح کرده و سرعت رشد را یکسان می کنند. در زمان بی نهایت، اندازه شعاع متوسط مقداری ثابت می شود.



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

مدل سازی و شبیه سازی بلورینگی در نانوچندسازه ...



شکل ۹ تکامل دما و بلورینگی نسبی نمونه خالص و (a و b) نانوچندسازه PP/G2 و (c و b) در سرعت سرمایش K/min و در طولهای متفاوت نشریه پژوهشهای کاربردی در شیمی (JARC)

است که اندازه بلورها در نانوچندسازه یکنواخت تر از بسپار خالص است و بین هسته و پوسته نیز اندازه شان کمتر دچار نوسان میشود. بنابراین، اختلاف گرمای آزادشده 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 wt. ۲ از گرافن و همچنین فرض پخش شدگی کامل نانوذرات قابل توجیه است [۶، ۳۶ و ۳۷].



شکل ۱۰ تکامل ریخت PP در حجم کنترلی( (a) (y = ۵ mm) و (y) ۷۰۰ ثانیه (b) ۱۰۵۰ (c) ،۱۰۵۰ (b) ۱۲۵۰ (e) شکل (c) ،۱۰۵۰ (c) (b)

شکل ۱۰، تکامل ریخت بلورها را در حجم کنترل از y برابر با ۳۸ ۲/۵ نشان میدهد. در شکل ۱۰، قسمت سفیدرنگ مذاب بسپاری است و رنگهای دیگرگویچههای متفاوت هستند. گویچههای متفاوت با رنگهای متفاوتی

شبیهسازی با شرایط مرزی متفاوت بررسی شده است. همانطور که از شکل ۱۲-۵ مشخص است با افزایش سرعت سرمایش در PP، دما در پوسته سریعتر و با شیب بیشتری کاهش مییابد. در شکل ۱۲-۵ مشاهده میشود که با افزایش سرعت سرمایش، بلوری نسبی در زمانهای کوتاه تری اتفاق افتاده و سریعتر تکامل پیدا میکند. به عبارت دیگر، ۲۰/۵ یعنی زمانی که ٪۵۰ از بلورها تشکیل شده، کاهش مییابد. این پدیده به این علت اتفاق میافتد مده، کاهش مییابد. این پدیده به این علت اتفاق میافتد قرار میگیرند. این رفتارها در نانوچندسازه PP/G2 (شکل و نانوچندسازه مشاهده میشود که با افزودن نانوذره، بلورها و نانوچندسازه مشاهده میشود که با افزودن نانوذره، بلورها در مدت زمان کمتری تشکیل شده و گرافن به عنوان مکان هسته-گذاری عمل کرده است.

همان طور که از شکل ۵-۱۳ مشخص است با افزایش سرعت سرمایش در PP، دما در پوسته سریعتر و با شیب بیشتری کاهش می یابد. در شکل b-۱۳ مشاهده می شود که با افزایش سرعت سرمایش، بلوری شدن نسبی در زمانهای كوتاه ترى اتفاق افتاده و سريعتر تكامل پيدا مىكند. به-عبارت دیگر، <sub>د.</sub> t یعنی زمانی که ٪۵۰ از بلورها تشکیل شده، کاهش می یابد. این پدیده به این دلیل اتفاق می افتد که با افزایش سرعت سرمایش، بلورها سریعتر در سلول بلور قرار می گیرند. این رفتارها در نانوچندسازه PP/G2 (شکل c-d-1۳) نیز قابل توجیه است. در مقایسه بین بسپار 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. واضح است که ناحیه شبه همدما پلاتو در هسته توسعه می یابد این پلاتو نشان دهنده گرمای نهان آزادشده بلوری شدن است. گرمای نهان آزادشده در نانوچندسازه در زمان کمتری اتفاق می افتد (s ۳۷۰، ۳۲۰ و ۲۰۰ به ترتیب با افزایش سرعت سرمايش). مشخص شده اند. روشن است که بلوری شدن ابتدا در لایه پوسته با توجه به تفاوت دمای نسبی کم بین مذاب بسپاری با قالب صورت می گیرد. 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 می یابد و در نتیجه بلوری شدن رخ مرکز به تدریج کاهش می یابد و در نتیجه بلوری شدن رخ می دهد. تمام موارد بالا برای نمونه PP/G2 نیز قابل بیان است، با این تفاوت که در مدت زمان بسیار کمتری بلورها تکمیل می شوند. با توجه به قابلیت هسته گذاری خارجی نانوصفحات گرافن، هسته گذاری زودتر در قالب رخ داده و در مدت زمانی بیشتر از نصف نسبت به (s) ۹۰۰ PP تمام قالب بلوری می شود (شکل ۱۱).



شکل ۱۱ تکامل ریخت PP/G2 درحجم کنترل (y = ۵ mm) (a) ،(y = ۵ mm) شکل ۱۱ تکامل ریخت (e) ،۳۴۵ (d) ،۳۲۰ ثانیه

*اثر سرعت سرمایش* در این قسمت، اثر سرعت سرمایش بر بلورینگی به وسیله

نشریه پژوهشهای کاربردی در شیمی (JARC)

مدل سازی و شبیه سازی بلورینگی در نانوچندسازه ...





(c) و (d) نمونه PP/G2

نشریه پژوهشهای کاربردی در شیمی (JARC)

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

## سپاسگزاری

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

- 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.

### نتيجه گيرى

در این پژوهش یک مدل چندمقیاسی برای بلورینگی در یک سامانه نانوچندسازهای و بسپارخالص ایجاد شد. این مدل اثر حرارت در سطح ماکروسکوپی را با ریخت بلور در سطح میکروسکوپی ارتباط داد. برای حل مدل چند مقیاسی، طرح واره 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 برای تدر دو بعد به دست آمد به صورت کیفی در تطابق با نتیجه تجربی بودند. از دیگر نتایج می توان گفت چگالی هستهزایی تابعی است که به صورت یکنواخت با دما کاهش می یابد.

مراجع

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 propertiesand 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 Prob-

lems in Engineering. 2015;2015.

- [19] Le Goff R, Poutot G, Delaunay D, Fulchiron R, KoscherE. 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] Prabiiu 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-

سال دهم، شماره ۳، پاییز ۹۵

نشریه پژوهشهای کاربردی در شیمی (JARC)

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 نانوچندسازههای برپایه پلی لاکتیک اسید-نانوصفحههای گرافن: اثر عامل دارکردن نانوذرات. مجله علوم و تکنولوژی بسپار. ۲۰۱۴،۲۷(۲۵):۸۳-۳۹۴
- [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: Solidi-

fication 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<sup>1,\*</sup>, P. Manafi<sup>2</sup> and M. Shirzad<sup>3</sup>

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 multiscale 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

<sup>\*</sup>Corresponding author Email: mr\_manafi@azad.ac.ir