

# مقایسه اثر نانولوله‌های تک‌دیواره و چنددیواره بر خواص و ساختار بلور پلی(وینیلیدن فلوئورید)

علی اکبر یوسفی\*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

دریافت: ۹۰/۵/۲۳، پذیرش: ۹۱/۳/۱۷

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،  
سال بیست و پنجم، شماره ۲،  
صفحه ۱۲۵-۱۱۳، ۱۳۹۱  
ISSN: 1016-3255  
Online ISSN: 2008-0883

## چکیده

نانولوله‌های تک‌دیواره و چنددیواره به‌طور جداگانه با پلی(وینیلیدن فلوئورید) در حالت مذاب مخلوط شدند. با استفاده از روش طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه مشخص شد، نانولوله‌های تک‌دیواره اثر چندانی بر تولید بلورهای بتا ندارد و حداکثر ۱۴ درصد بلور بتا در ۳ درصد وزنی نانولوله تک‌دیواره تشکیل شد. دلیل این رفتار به ساختار صندلی سطح دیواره نانولوله تک‌دیواره نسبت داده شده است که شباهت صورت‌بندی با بلور آلفا دارد. در نانولوله چنددیواره مشخص شد، ۳ درصد وزنی از آن ۳۹ درصد بلور بتا ایجاد می‌کند. دلیل این موضوع قطر خارجی بزرگ‌تر و سطح وسیع‌تر نانولوله چنددیواره در مقایسه با نانولوله‌های تک‌دیواره، ساختار سطحی زیگزاگ این نوع نانولوله و شباهت صورت‌بندی آن با ساختار تمام‌ترانس بلور آلفا شناخته شد. سطح وسیع‌تر نانولوله‌های چنددیواره با توجه به تعداد کمتر آنها در مقایسه با نوع تک‌دیواره باعث اثر هسته‌زایی و تبلور پلیمر در ساختار بتا می‌شود. الگوی WXRD این نوع نانوکامپوزیت‌ها تفاوت زیادی با پلیمر خالص نشان نداد که با نتایج روش طیف‌سنجی زیرقرمز مطابقت دارد. خواص رئولوژیکی با ازدیاد درصد نانولوله‌ها افزایش نشان داد. با توجه به تعداد کمتر نانولوله‌های چنددیواره در مقایسه با نوع تک‌دیواره (در درصد وزنی یکسان) و گرانبوی بیشتر نانوکامپوزیت‌های آنها نتیجه گرفته شد که برهم‌کنش‌های نانولوله‌های چنددیواره با بستر پلیمر قوی‌تر است.

## واژه‌های کلیدی

پلی(وینیلیدن فلوئورید)،  
نانولوله تک‌دیواره،  
نانولوله چنددیواره،  
تبدیل بلور،  
رئومتری

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:  
[a.yousefi@ippi.ac.ir](mailto:a.yousefi@ippi.ac.ir)

## مقدمه

پلی (وینیلیدن فلوراید)، PVDF، پلیمری با ساختار نیمه بلوری است. این پلیمر پنج نوع ساختار بلوری شناخته شده دارد. از میان انواع بلور این پلیمر، بلور بتا از همه مهم‌تر است. دلیل این اهمیت آن است که این نوع بلور PVDF خواص پیزوالکتریکی و پایروالکتریکی نشان می‌دهد که به ترتیب باعث تبدیل تنش مکانیکی و گرما به الکتریسیته می‌شود. وجود این دو خاصیت باعث استفاده از PVDF در کاربردهای مختلف به عنوان مبدل با بهره‌مندی از خواص و مزیت‌های پلیمرها می‌شود. بلور بتا از نظر ترمودینامیکی ناپایدار است و خودبه‌خود تشکیل نمی‌شود. درحالی‌که بلور نوع آلفا از نظر ترمودینامیکی پایدار است و خودبه‌خود از مذاب و محلول حلال‌های با قطبیت کم تشکیل می‌شود. بلور آلفا به دلیل خنثی شدن ممان دوقطبی زنجیرهای متبلور با یکدیگر داخل سلول واحد آن هیچ نوع فعالیت پیزوالکتریکی ندارد. عمده پژوهش‌ها روی چگونگی روش‌ها و نوع مواد افزودنی برای تبدیل بلورهای آلفا به بلورهای بتا انجام شده است. فرایند کشش سرد و قطبش با میدان الکتریکی قوی، عملیات تکمیلی است که روی قطعات PVDF انجام می‌شوند تا خواص پیزو و پایروالکتریکی در آنها ایجاد شود [۱].

نانوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNT) روی پلیمر PVDF و آمیخته آن با PVP رسوب داده شده و کامپوزیت حاصل برای حفاظت سامانه‌های الکترونیکی در برابر تداخل استفاده شده است [۲]. محلولی از PVDF در حلال DMF تهیه شده که برای پوشش دادن MWCNT از آن استفاده شده است [۳]. این نانولوله‌های پوشش داده شده با بستر پلیمری PMMA سازگاری خوبی دارند و خواص دینامیکی و مکانیکی کامپوزیت آنها در مقایسه با خواص کامپوزیت سازگارنشده بسیار افزایش می‌یابد. با توجه به این قابلیت PVDF در سازگاری با نانولوله کربنی چنددیواره انتظار می‌رود، PVDF به‌خوبی با نانولوله چند دیواره مخلوط شود و کامپوزیت‌های با خواص مناسب تولید کند. از طرفی، پژوهشگران انتظار نوعی برهم‌کنش را نیز بین این دو جزء داشته‌اند. مخلوط ماده پیزوالکتریک  $\text{BaTiO}_3$  و PVDF در PVDF تهیه شده و خواص الکتریکی کامپوزیت حاصل مطالعه شده است [۴]. در پژوهش مزبور، اثر اجزای افزوده شده بر ساختار بلوری پلیمر مطالعه نشده است. کامپوزیت نانولوله کربنی دو دیواره (DWCNT) و PVDF نیز تهیه و خواص الکتریکی و گرمایی آن مطالعه شده است [۵]. تغییری در نوع بلور مشاهده نشده است. در پژوهشی الکتروریسی کامپوزیت مطالعه و گزارش شده است که نوع حلال سهم مهمی در تولید فاز بتا داشته است [۶]. Li و همکاران تشکیل کره‌هایی از PVDF را حول نانولوله کربنی تک دیواره SWCNT

گزارش کرده‌اند [۷،۸].

در پژوهشی دیگر، نانولوله‌های چنددیواره با  $5.4, 3$  - تری فلوئورو برمو بنزن (TFBB) عامل دار شده و سپس از آن برای تولید کامپوزیت استفاده شده است [۹]. نتایج این پژوهش تغییرات ساختار بلوری را نشان می‌دهد. نانوکامپوزیت‌های MWCNT و PVDF در مخلوط‌کن داخلی در حالت مذاب نیز تهیه و تغییرات شکل‌شناسی و خواص فیزیکی نانوکامپوزیت مطالعه شده است [۱۰]. نتایج نشان می‌دهد، پیک‌های آلفا با افزایش درصد نانولوله به تدریج کاهش یافته و پیک  $20/7$  به آرامی پدیدار می‌شود. از نظر خواص الکتریکی نیز مشخص شده است، در حدود ۲ درصد وزنی نانولوله‌ها با یکدیگر هم‌پوشانی می‌کنند و رسانایی الکتریکی افزایش می‌یابد. درحالی‌که در بیش از ۳ درصد وزنی مقدار نانولوله چنددیواره رسانایی گرمایی به سرعت شروع به افزایش می‌کند.

مطالعات انجام‌شده روی مدل‌سازی رفتار کامپوزیت‌های PVDF/CNT در میدان‌های الکتریکی و گرمایی حاکی از تغییر شدت برهم‌کنش‌های واندروالس بین نانولوله و بستر پلیمری است که با استفاده از پتانسیل لنارد - جونز حرکات نانولوله مطالعه شده است [۱۱]. در این مدل‌سازی بین‌فاز این کامپوزیت شرح داده شده است. در مراجع برهم‌کنش‌ها به شکل اتمی نیز نشان داده شده‌اند که برای این پژوهش اهمیت زیادی دارد. برای مثال، اگر بتوان شرایطی را فراهم کرد که صورت‌بندی‌هایی که در آنها فلوئورها در یک سمت باشند، سامانه به سمت تشکیل ساختار بتا سوق می‌یابد.

در مقادیر کمتر از ۱ درصد وزنی نانولوله با PVDF به روش حلالی مخلوط شد و فیلم‌های حاصل تا  $400$  درصد کشیده و بلورهای بتا تشکیل شد [۱۲]. با افزایش درصد نانولوله درصد بلور بتا افزایش و سپس کاهش یافت. Mago و همکاران [۱۳] نیز به روش حلالی کامپوزیت PVDF و MWCNT را تهیه کرده و برهم‌کنش ضدحلال و نانولوله را بر تشکیل فاز بتا مطالعه کردند. بیشترین درصد بتا با ضدحلال اتانول به دست آمد. هنگام استفاده از مقادیر بسیار زیاد ( $10\%$ ) نانولوله تغییر ساختار بلوری کاملاً مشهود بوده است.

با استفاده از PVDF-g-MA پودر کامپوزیتی از این پلیمر و MWCNT تهیه شد [۱۴]. در  $2/5$  درصد وزنی از نانولوله و  $1/5$  ppm مائیک انیدرید خواص مکانیکی خوبی به دست آمد. با استفاده از فراصوت دهی MWCNT در PVDF پراکنده و فیلمی رسا تشکیل شد [۱۵]. کامپوزیت‌های MWCNT با نسبت منظر مختلف در PVDF استفاده و مشخص شد که نانولوله‌ها به‌خوبی در پلیمر پراکنده می‌شوند و در کمتر از ۲ درصد وزنی نانولوله مخلوط بلورهای آلفا و بتا تولید می‌شوند، درحالی‌که در بیشتر از آن فقط بلورهای بتا تشکیل

تهیه شد. نانولوله چنددیواره از شرکت Nanotech (ساخت کشور آلمان، رده PL-MCNP) خریداری شد که با خلوص کربن ۹۵٪، ۳-۱۵ دیواره، قطر خارجی nm ۲۰-۵۰، قطر داخلی nm ۶-۲ و طول  $1-10 \mu\text{m}$  بود. نانولوله تک‌دیواره با خلوص ۹۵-۹۰٪ و قطر nm ۲-۱ از پژوهشگاه صنعت نفت خریداری شد.

### دستگاه‌ها و روش‌ها

برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها از مخلوط‌کن داخلی Haake، مجهز به تیغه‌های بنبوری در  $230^\circ\text{C}$  و ۸۰ rpm استفاده شد. فرایند اختلاط با ورود پلیمر و ذوب شدن آن شروع و سپس طی ۵ min انجام شد. ترکیب درصد نانوکامپوزیت‌های تهیه شده در جدول ۱ آمده است. برای برداشت طیف زیرقرمز نمونه‌ها، فیلم‌های نازکی از نانوکامپوزیت‌ها و پلیمر خالص به روش پرس داغ در  $230^\circ\text{C}$  تهیه شد. طیف سنج FTIR, Equinox 55 برای این آزمون به کار گرفته شد. با استفاده از معادله (۱) می‌توان بر اساس ارتفاع یا مساحت پیک‌های  $763$  (آلفا) و  $840 \text{ cm}^{-1}$  (بتا) درصد بلور بتای نمونه‌ها را محاسبه کرد:

$$f(\beta) = \frac{A_\beta}{(1.3A_\alpha + A_\beta)} \quad (1)$$

در این معادله  $f(\beta)$ ،  $A_\alpha$  و  $A_\beta$  به ترتیب درصد بلور بتا، ارتفاع یا مساحت پیک‌های  $763$  و  $840 \text{ cm}^{-1}$  هستند [۲۵، ۲۶].

برای مطالعه شکل‌شناسی سطح نمونه‌ها، ورقه‌های نانوکامپوزیت به وسیله پرس داغ تهیه و در نیتروژن مایع شکسته شد. سپس، با لایه نازکی از طلا پوشانده و با میکروسکوپ الکترونی پوششی SEM) Vega II Tescan-Czech) مطالعه شدند. قرص‌های با ضخامت ۱ mm و قطر ۲۵ mm با استفاده از قالب مربوط در بین صفحات پرس داغ با استفاده از پارچه‌های نسوز تهیه شدند. خواص رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌ها به وسیله رئومتر Paar Physica MCR300، در  $230^\circ\text{C}$  اندازه‌گیری شد. در ابتدا آزمون پویش کرنش روی نمونه‌ها با اعمال ۳ درصد کرنش در محدوده گرانروکشسانی خطی مواد و گستره بسامد ۰/۰۵ تا ۶۰۰ Hz انجام شد. برای مشاهده شکل‌شناسی

جدول ۱- ترکیب درصد نانوکامپوزیت‌های تهیه شده.

M3	M2	M1	S3	S2	S1	مقدار اجزا (%)
۹۷	۹۸	۹۹	۹۷	۹۸	۹۹	PVDF
-	-	-	۳	۲	۱	SWCNT
۳	۲	۱	-	-	-	MWCNT

می‌شوند [۱۶]. مطالعات نشان می‌دهد، نانولوله‌های بلندتر ترجیحاً بلور بتا تولید می‌کنند. مطالعه رفتار گرمایی کامپوزیت‌های PVDF/MWCNT نشان داده است که وجود نانولوله پایدار گرمایی پلیمر را بهبود می‌بخشد [۱۷]. الیاف نانوکربن نیز به PVDF اضافه شد که تغییری در نوع بلور مشاهده نشد [۱۸].

اثر نحوه اختلاط نانولوله با پلیمر روی ساختار بلوری PVDF مطالعه و مشخص شده است که فراصوت‌دهی باعث تولید بلور آلفا و اختلاط مکانیکی باعث تولید بلور بتا می‌شود [۱۹]. همچنین، نشان داده شده است که فراصوت‌دهی انرژی کافی را برای تبدیل صورت‌بندی TGTG' به TTTT ندارد. درحالی‌که روش مکانیکی به‌خوبی این مقدار انرژی را تأمین می‌کند. Sun و همکاران [۲۰] ملاحظه کردند، افزودن نانوالیاف کربنی باعث تولید بلورهای بتا می‌شود که در نتیجه باعث کاهش رسانایی جریان متناوب برق می‌شود. پس از تنش‌زدایی، بلورهای آلفا مجدداً تشکیل می‌شوند. با افزایش درصد نانوالیاف رسانایی نیز افزایش می‌یابد. تغییر نوع بلور PVDF نیز با تغییر درصد نانوالیاف گزارش شده است.

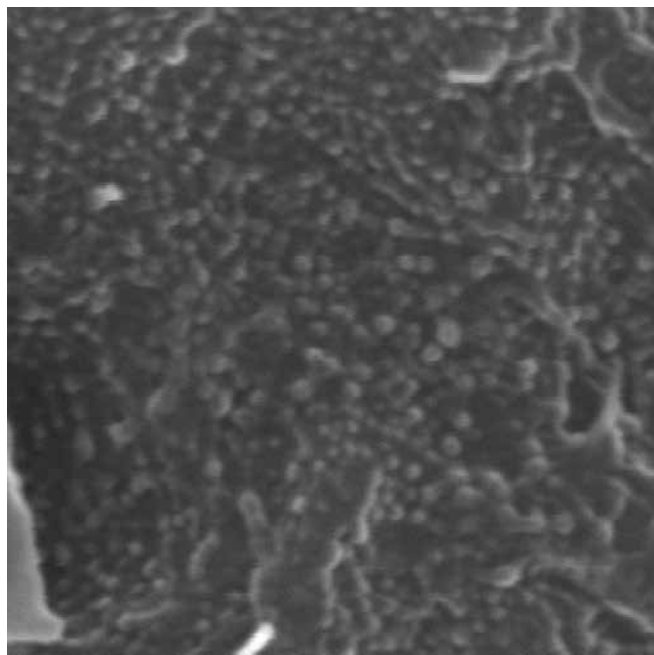
اثر عملیات کشش سرد بر ساختار بلوری PVDF نیز مطالعه شده است [۲۱]. اثر کشش بر تبدیل کامل بلورهای PVDF به بتا کاملاً مشهود بوده است. کامپوزیت‌های PVDF/MWCNT به روش محلولی تهیه و رفتار تبلور پلیمر در آنها مطالعه شده است [۲۲]. تبدیل بلورهای آلفا به بتا با وجود MWCNT مشاهده و مشخص شد که نانولوله به‌عنوان عامل هسته‌زا عمل می‌کند و دمای تبلور پلیمر افزایش می‌یابد. تغییرات بلور PVDF با وجود نانولوله در حلال‌های DMSO و DMAc مطالعه [۲۳] و مشخص شد، در حلال اول تبدیل بلور آلفا به بتا به‌طور گسترده انجام می‌شود، درحالی‌که در حلال دوم چنین اتفاقی نمی‌افتد. در این پژوهش اثر هسته‌گذاری نانولوله نیز تأکید شده است. اثر هسته‌گذاری گرافیت‌ها که ساختارهای کربنی مشابه نانولوله‌ها دارند، نیز در PVDF اثبات شده است [۲۴].

در پژوهش حاضر، اثر دو نوع نانولوله کربنی فاقد عامل سطحی بر رئولوژی و ساختار بلوری پلی(وینیلیدن فلوئورید) مقایسه و برهم‌کنش قوی‌تر با زمینه و مزیت نانولوله چنددیواره در تولید بلور بتا مشخص شده است.

### تجربی

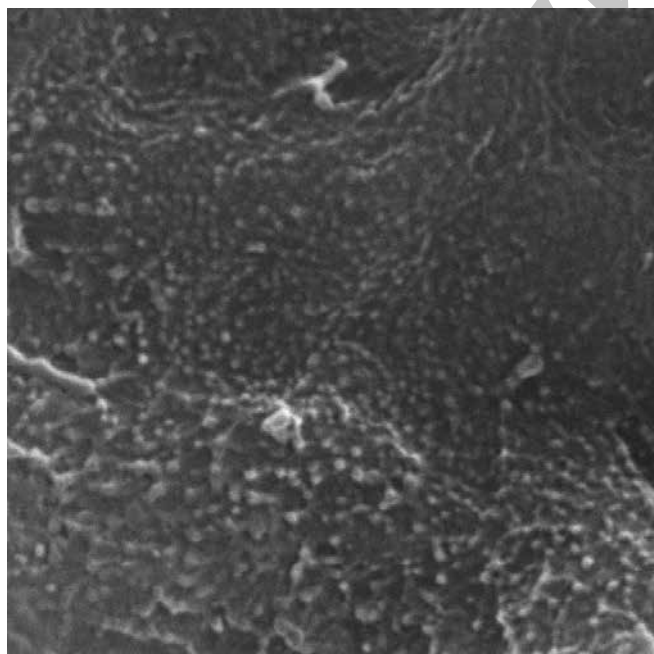
#### مواد

پلی(وینیلیدن فلوئورید) Solef1010 از شرکت Ausimont آمریکا



شکل ۲- تصویر SEM نانوکامپوزیت دارای ۲ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره در PVDF.

شکست با افزایش درصد نانولوله کاملاً مشهود است. با استفاده از این روش، نانولوله‌ها به‌طور مستقل قابل مشاهده نیستند. به همین دلیل برای مشاهده دقیق‌تر نحوه توزیع نانولوله‌های تک‌دیواره از



شکل ۳- تصویر SEM نانوکامپوزیت دارای ۳ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره در PVDF.

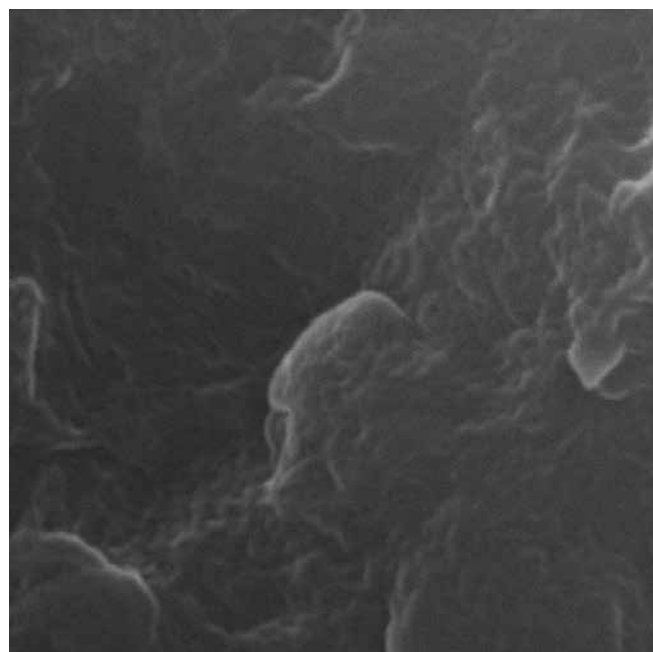
توده نانوکامپوزیت‌ها پس از نمونه‌سازی با دستگاه میکروتوم، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Zeiss-EM900-80keV ساخت آلمان به کار گرفته شد. برای مطالعه ساختار بلوری پلیمر در ابتدا ورقه‌های ۱ mm از نمونه‌ها تهیه و سپس از پراش سنخ پرتو X با زاویه باز Siemens D5000 (WXRDCuKα) در محدوده ۲۰-۶۰° استفاده شد.

## نتایج و بحث

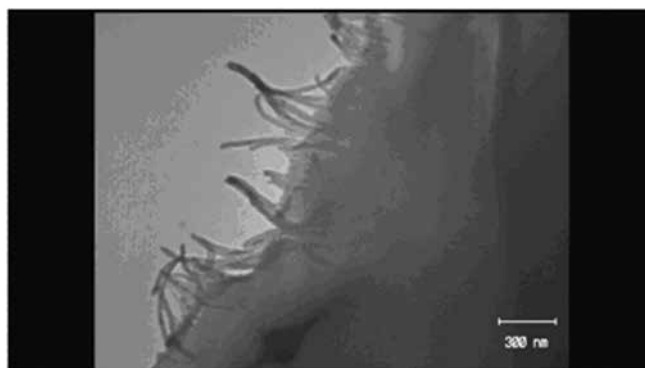
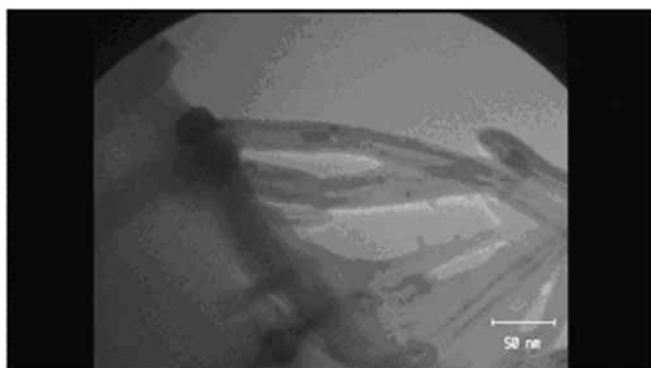
### نانوکامپوزیت‌های PVDF-SWCNT

نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره از نظر ساختار و صورت‌بندی ورقه‌های گرافیتی لوله‌ای شده با انواع دیگر متفاوت‌اند. تولید چنین نانولوله‌هایی از انواع چنددیواره مشکل‌تر و هزینه‌برتر است. بر همین اساس انتظار می‌رود، افزودن آنها به PVDF بتواند آثار متفاوتی بر ساختار بلوری PVDF داشته باشد.

در شکل‌های ۱ تا ۳ شکل‌شناسی و حالت پراکنش ۱ تا ۳ درصد وزنی نانولوله تک‌دیواره در بستر پلیمری PVDF نشان داده شده است. با توجه به اینکه انرژی الکترون‌های استفاده شده نسبتاً زیاد است (۳۰kV)، تصاویر خوبی حاصل نشد. اما، ناصاف شدن سطح



شکل ۱- تصویر SEM نانوکامپوزیت دارای ۱ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره در PVDF.



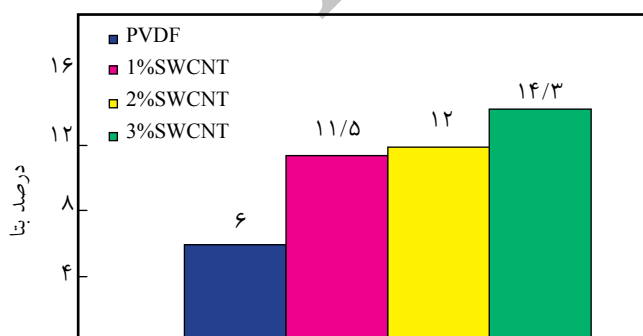
شکل ۴- تصویر TEM نانوکامپوزیت PVDF-3%SWCNT با دو بزرگ‌نمایی مختلف.

بیشتر اثر حلال دی‌متیل استامید را نشان می‌دهد که قبلاً ثابت شد، درصد بسیار زیادی از بلور بتا (تقریباً ۸۰٪) را در  $50^{\circ}\text{C}$  تولید می‌کند. درحالی‌که همین حلال در دمای ریخته‌گری حلالی  $120^{\circ}\text{C}$  فقط ۴۰ درصد بلور بتا تولید می‌کند. این موضوع را نیز نباید از نظر دور داشت که استفاده از روش ریخته‌گری حلالی هرچند درصد زیادی بلور بتا تولید می‌کند، اما فیلم‌های حاصل به علت جدایش گویچه‌های پلیمر از یکدیگر خواص مکانیکی مناسبی ندارند. در نتیجه، در مرحله کشش سرد برای تولید بلورهای بتا جهت یافته با قابلیت داشتن خواص پیزوالکتریکی، فیلم‌های تولید شده پاره می‌شود و فیلم نهایی قابل استفاده نیست. در پژوهش حاضر، از روش اختلاط مذاب بدون هیچ حلالی استفاده شده و اثر مستقل نانولوله روی ساختار بلوری PVDF مطالعه شده است. از این رو به دلیل حذف اثر حلال، درصد بلور بتا به دست آمده در روش مذاب بسیار کمتر از روش حلالی است.

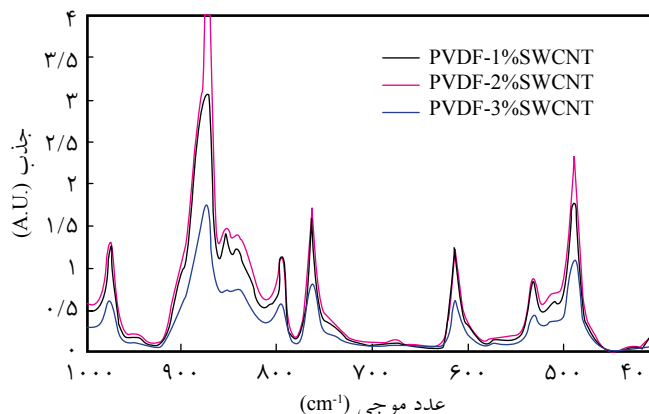
به طور کلی، نانولوله به دو صورت بندی صندلی (۵,۵) و زیگزاگ (۱۰,۰) می‌تواند وجود داشته باشد. طبق پژوهش Yu و همکاران [۱۹] صورت بندی تمام ترانس (بلور بتا) در مجاورت نوع زیگزاگ در مقایسه با نوع صندلی به پایداری ترمودینامیکی بیشتری می‌رسد، درحالی‌که بلور آلفا عکس این حالت را ترجیح می‌دهد. بر این اساس

TEM استفاده شد. در شکل ۴ وجود نانولوله‌های تک‌دیواره منفرد کاملاً مشهود است. ملاحظه می‌شود، نانولوله‌های تک‌دیواره دارای دیواره‌های نازکی هستند و قطر بسیار کمی در حدود ۲۵ nm دارند. به دلیل ضخامت زیاد نمونه تهیه شده، نانولوله‌ها در بستر پلیمر قابل مشاهده نیست، اما می‌توان در نزدیکی مقطع شکست آنها را در محیط خارج از بستر پلیمر مشاهده کرد.

در شکل ۵ طیف زیرقرمز کامپوزیت‌های PVDF-SWCNT نشان داده شده است. تغییر در ارتفاع نسبی پیک‌های موجود در نواحی  $760$  و  $840$   $\text{cm}^{-1}$  مشهود است. محاسبات بر اساس معادله (۱) نشان می‌دهد، درصد بلور بتا در مقادیر مختلف نانولوله تک‌دیواره تقریباً دو برابر می‌شود و با تغییر درصد نانولوله تغییر شدیدی مانند آنچه در نانوخاک‌رس مشاهده شد [۲۷]، ایجاد نمی‌شود (شکل ۶). این نتیجه برخلاف یافته Yu و همکاران [۱۹] است که از روش ریخته‌گری حلالی برای تولید نانوکامپوزیت استفاده کردند. به طور کلی، استفاده از حلال‌های قطبی و دمای ریخته‌گری متوسط و کم در تهیه فیلم‌های PVDF باعث تولید بلور بتا می‌شود [۲۸] و اجازه داده نمی‌شود تا اثر نانولوله به طور مستقل مطالعه شود. در واقع، پژوهش Yu و همکاران

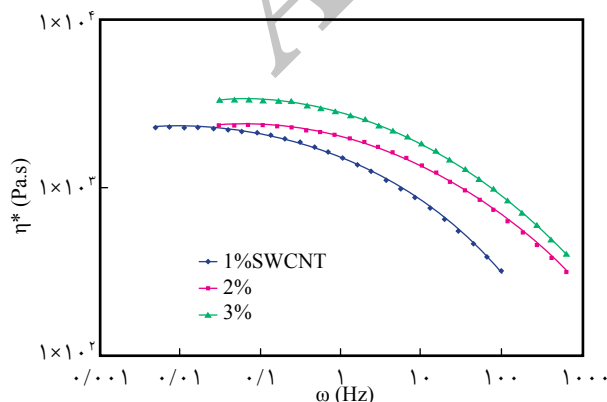
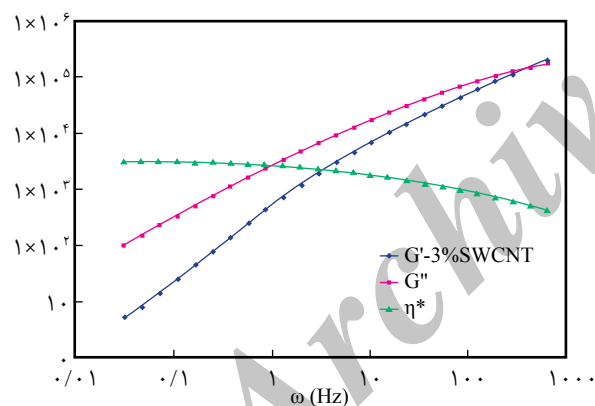
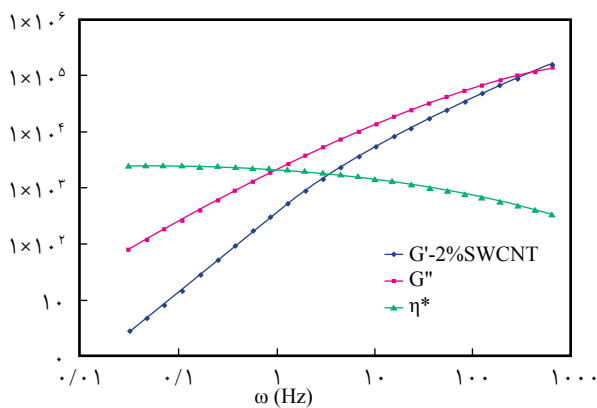
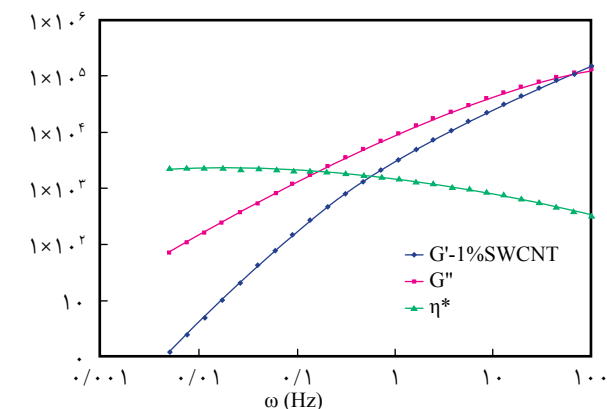


شکل ۶- درصد بلور بتا در PVDF و نانوکامپوزیت‌های آن با SWCNT (حاصل از طیف‌های زیرقرمز).



شکل ۵- طیف زیرقرمز نانوکامپوزیت‌های PVDF-SWCNT.



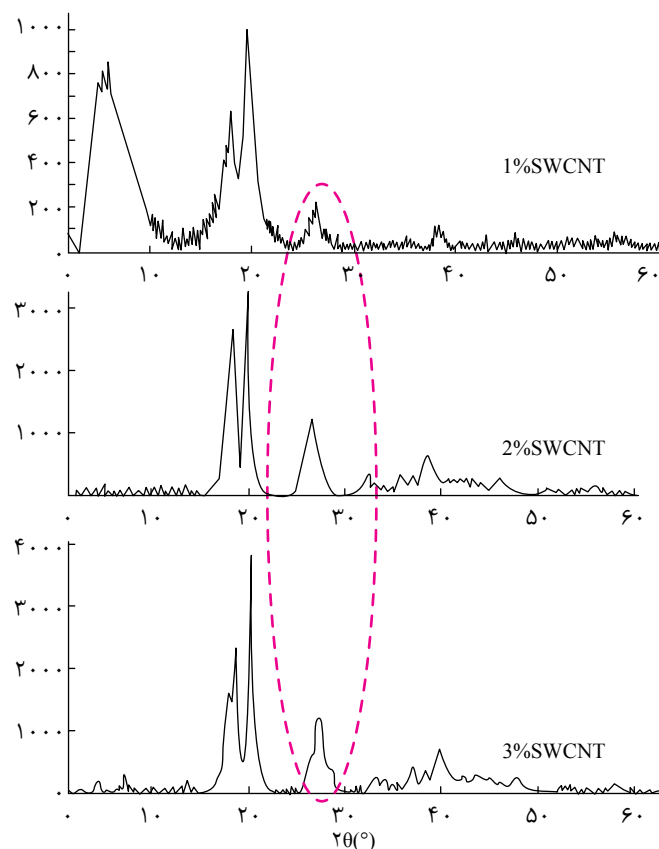


شکل ۸- توابع رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌های PVDF-SWCNT در  $230^{\circ}\text{C}$ .

می‌توان نتیجه‌گیری کرد، سطح SWCNT باید آرایش زیگزاگ داشته باشد. البته این مسئله را نیز نباید فراموش کرد که در این بلورها اگر اتم‌های هیدروژن یا فلئور در مجاورت سطح نانولوله باشند، مقدار پایداری آنها در مجاورت سطح نانولوله متفاوت خواهد بود. به همین دلیل، هنگام استفاده از نانولوله تک دیواره درصد کمی از بلور بتا مشاهده می‌شود (شکل ۶).

برای بررسی بیشتر درباره نوع ساختار بلوری تشکیل شده PVDF هنگام استفاده از نانولوله‌های کربنی تک دیواره الگوی WXRD آنها نیز تهیه شد (شکل ۷). ملاحظه می‌شود، برای مقادیر ۱ تا ۳ درصد وزنی از نانولوله تک دیواره عملاً هیچ تغییر مهمی در شکل و موقعیت پیک‌های آلفا ایجاد نشده است که مطابق با درصد‌های معین شده به روش طیف‌زیرقرمز است. در حالی که در پژوهش Yu و همکاران تغییرات شدید در الگوهای پراش پرتو X ملاحظه می‌شود که بیشتر به علت وجود حلال است تا استفاده از نانولوله.

در شکل ۸ توابع رئولوژیکی ( $G'$ ،  $G''$ ،  $\eta^*$ ) نانوکامپوزیت‌های حاوی ۱ تا ۳ درصد وزنی نانولوله تک دیواره نشان داده شده است. با استفاده از این مقدار نانولوله، تنها تغییرات بسیار کوچک و صرف نظر کردنی در خواص رئولوژیکی نانوکامپوزیت حاصل می‌شود.



شکل ۷- الگوهای WXRD نانوکامپوزیت‌های PVDF-SWCNT.

در این معادله  $\eta$  گرانروی و  $\phi$  کسر حجمی را نشان می‌دهد. در نمونه‌های حاوی ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی نانولوله باید در مقایسه با نمونه خالص PVDF به اندازه ۲/۵ افزایش گرانروی داشته باشد. اگر گرانروی پلیمر خالص برابر ۲۰۰۰ Pa.s در نظر گرفته شود، گرانروی کامپوزیت‌ها باید به ترتیب ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ Pa.s از گرانروی پلیمر خالص بیشتر باشد. در عمل گرانروی ناحیه هموار نانوکامپوزیت‌های حاوی ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی از نانولوله کربنی تک‌دیواره به ترتیب برابر با ۲۳۰۰، ۲۲۶۰ Pa.s و ۳۲۶۰ Pa.s است که با مقدار پیش‌بینی مدل بسیار متفاوت است. دلیل این اختلاف، می‌تواند کروی نبودن نانولوله‌ها و احتمال برهم‌کنش آنها با یکدیگر باشد که سبب افزایش گرانروی می‌شود. از طرفی در شکل ۸ ملاحظه می‌شود، به دلیل بلند بودن نانولوله‌ها کاهش گرانروی به تأخیر می‌افتد و رفتار کامپوزیت دارای ۲ و ۳ درصد وزنی نانولوله با نمونه ۱٪ تفاوت دارد. می‌توان به این احتمال اشاره کرد که مقدار ۲ درصد وزنی نانولوله آستانه برهم‌کنش نانولوله‌ها با یکدیگر است.

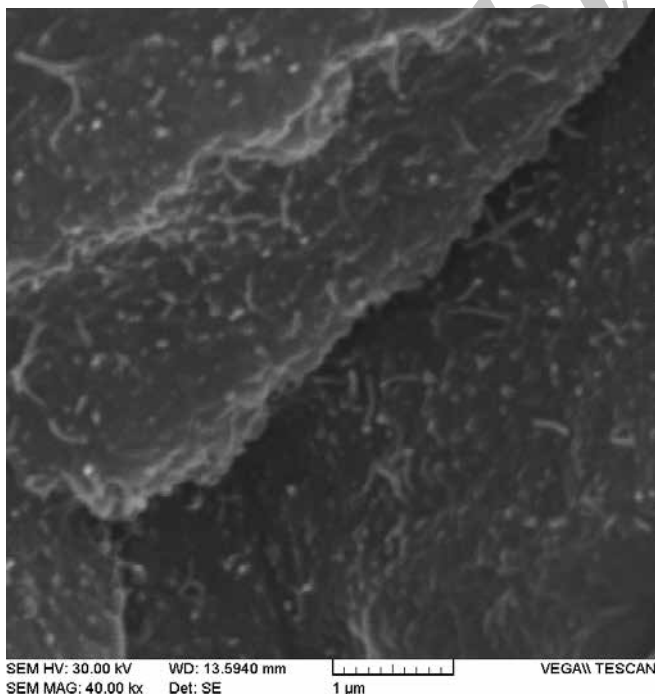
#### نانوکامپوزیت‌های PVDF-MWCNT

در شکل‌های ۹ و ۱۰ تصویر SEM نمونه‌های حاوی ۲ و ۳ درصد وزنی MWCNT نشان داده شده است. در غلظت ۲ درصد وزنی فقط ناصاف شدن سطح شکست دیده می‌شود، اما در غلظت ۳ درصد وزنی نانولوله‌ها، این پدیده مشاهده نمی‌شود. دلیل این اختلاف را به

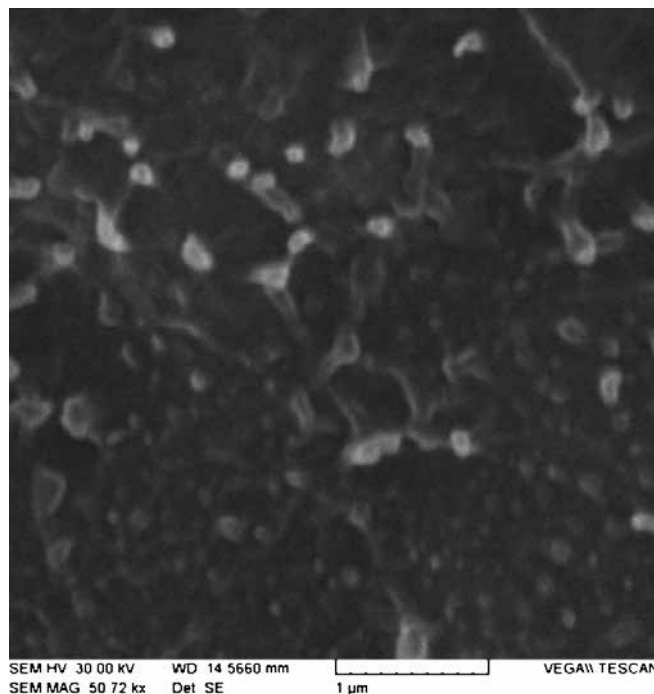
اختلاف عمده در محل تقاطع مدول‌های کشسانی ( $G'$ ) و اتلاف ( $G''$ ) است. این جابه‌جایی به سمت بسامدهای بیشتر است. زمان مطابق با بسامد این محل تقاطع در پلیمرهای خالص نشان‌دهنده مدت زمان لازم برای جابه‌جایی پلیمر به اندازه طول آن است. این نتایج نشان می‌دهد، برخلاف انتظار وجود نانولوله‌های تک‌دیواره باعث تسریع در حرکت و دینامیک زنجیرهای PVDF شده است. گرانروی این نانوکامپوزیت‌ها در شکل ۸ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود، ناحیه مسطح نیوتنی با افزایش درصد نانولوله به سمت بسامدهای بیشتر گسترش می‌یابد و ناحیه قاعده توانی به تأخیر افتاده است که مجدداً حاکی از نوعی اثر بر کاهش دینامیک حرکتی زنجیرهای PVDF است. این موضوع نشان‌دهنده افزایش بسیار جزئی گرانروی است که به وجود ذرات خارجی مانند نانولوله‌های تک‌دیواره مربوط است. قطر ۱-۲ nm بسیار کوچک و طول کوتاه این نوع نانولوله و وجود فضای آزاد بین‌فازی در این نانوکامپوزیت‌ها می‌تواند دلیل مشاهده این نوع رفتار باشد.

با توجه به چگالی حدود  $2 \text{ g/cm}^3$  نانولوله و  $1/7 \text{ g/cm}^3$  پلیمر می‌توان انتظار داشت، کسر حجمی نانولوله در بستر پلیمر تقریباً معادل کسر وزنی آن باشد. با استفاده از معادله اینشتین می‌توان تغییر گرانروی را در اثر وجود نانولوله محاسبه کرد:

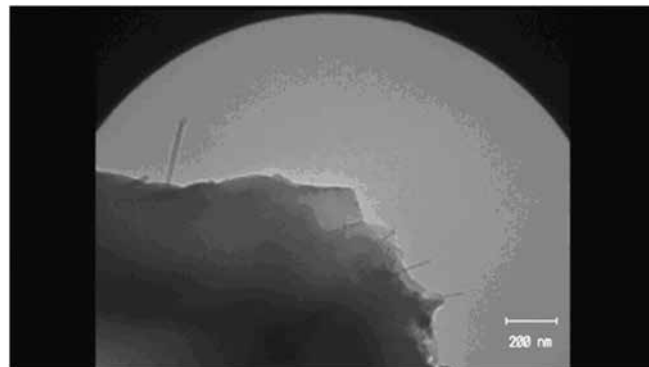
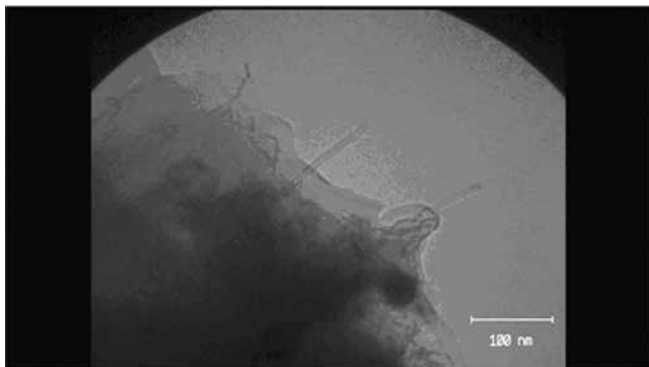
$$\eta_{\text{composite}} = \eta_{\text{matrix}} (1 + 2.5\phi) \quad (2)$$



شکل ۱۰- تصویر SEM نانوکامپوزیت PVDF-3%MWCNT.



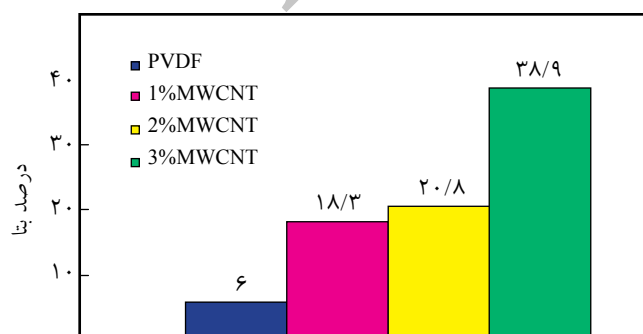
شکل ۹- تصویر SEM نانوکامپوزیت PVDF-2%MWCNT.



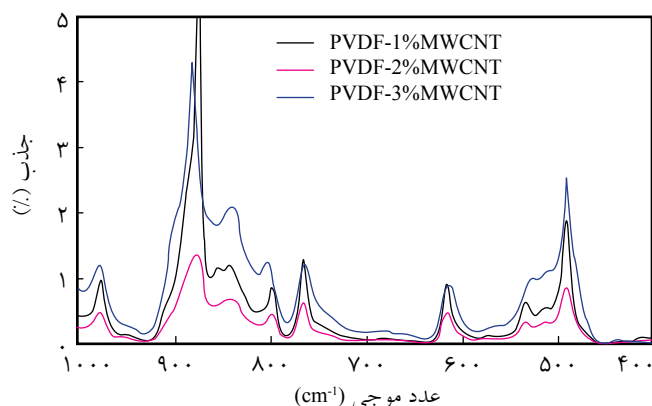
شکل ۱۱- تصویر TEM نانوکامپوزیت PVDF-3%MWCNT با دو بزرگ‌نمایی مختلف.

هسته‌گذاری بلورهای PVDF را روی سطح خود دارند و دمای تبلور PVDF را به دماهای بالاتر منتقل می‌کنند [۲۴-۲۲]. از این رو، افزایش بلور بتا با توجه به نتایج پژوهش Yu و همکاران [۱۹] به اثر الگوی برداری از سطح نانولوله باز می‌گردد. موضوع الگو برداری قبلا نیز درباره نانوخاک رس در PVDF بررسی و اثبات شده است. از سوی دیگر، نانولوله چنددیواره دارای قطر خارجی بسیار بزرگ‌تر در مقایسه با نانولوله تک دیواره با قطر خارجی فقط چندنانومتر است. بنابراین، سطح بیشتری را برای هسته‌گذاری و القای ساختار بتا فراهم می‌آورد. این موضوع در نانورق‌های گرافیت که سطح وسیع‌تری دارند، نیز گزارش شده است، در نتیجه درصد بیشتری بلور بتا تولید می‌کنند [۲۹]. البته از حلال DMF نیز استفاده شده است که به شدت موجب سوق یافتن به سوی تشکیل بلور بتا می‌شود و اثر حلال و نانولوله به طور هم‌زمان گزارش شده است. نکته دیگری که اختلاف بین نانولوله‌های تک دیواره و چنددیواره را در القای بلور بتا از یکدیگر متمایز می‌سازد، کم‌تر بودن تعداد نانولوله‌های چنددیواره از تعداد همتای تک دیواره آن در درصد وزنی یکسان است. با توجه به وجود ۳ تا ۱۵ دیواره در نانولوله‌های چنددیواره به طور متوسط هر نانولوله ۱۰ دیواره دارد.

قطر بیشتر نانولوله‌ها می‌توان نسبت داد. برای مشاهده بهتر نانولوله چنددیواره در بستر پلیمر تصاویر TEM نیز تهیه شدند (شکل ۱۱). همان‌طور که در شکل ۱۱ دیده می‌شود، ابعاد این نانولوله‌ها از نوع تک دیواره بزرگ‌تر است. نکته جالب توجه مشاهده نانولوله‌ها به شکل منفرد است. از مقایسه شکل ۱۱ با شکل ۴ می‌توان نتیجه گرفت، نانولوله چنددیواره بهتر در بستر PVDF پراکنده شده است. با توجه به محدود بودن گستره مطالعه شده با TEM توجیه این اختلاف ممکن نیست. در شکل ۱۲ طیف‌های زیرقرمز کامپوزیت‌های نانولوله چنددیواره و PVDF نشان داده شده است. در این شکل، ارتفاع نسبی پیک بلور آلفا در مقایسه با پیک بلور بتا کاهش یافته است. با محاسبه درصد بلور بتا، اختلاف آن در نمونه‌های مختلف مشخص می‌شود. در نمونه حاوی ۳ درصد وزنی نانولوله چنددیواره جهش چند برابر در درصد بلور بتا مشاهده می‌شود (شکل ۱۳). با توجه به مشاهدات پیشین درباره کامپوزیت نانولوله‌های تک دیواره این احتمال افزایش می‌یابد که آرایش سطح MWCNT استفاده شده بیشتر از نوع زیگزاگ است که ترجیحا باعث تشکیل بلور بتا می‌شود. در مراجع نیز قبلا اشاره شده بود که مواد کربنی مانند نانولوله و صفحات گرافیتی قابلیت



شکل ۱۳- درصد بلور بتا در PVDF و نانوکامپوزیت‌های آن با MWCNT (حاصل از طیف‌های زیرقرمز).

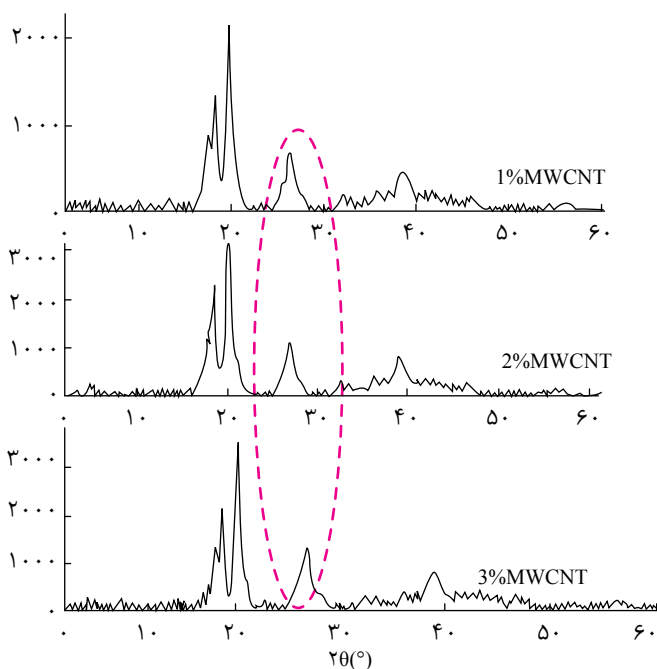


شکل ۱۲- طیف زیرقرمز کامپوزیت‌های PVDF-MWCNT.

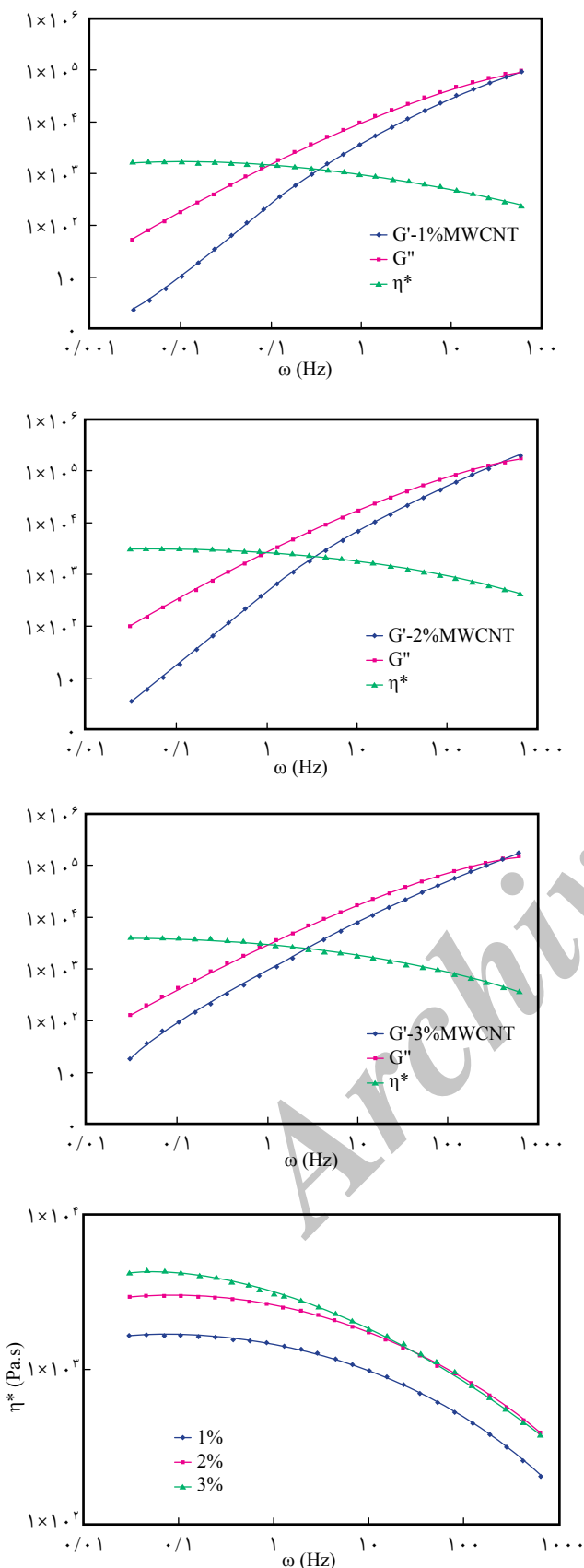


از این‌رو، در درصد وزنی ثابت و فرض یکسان بودن طول نانولوله‌ها، تعداد نانولوله‌های چنددیواره تقریباً ۱۰ برابر کمتر از تعداد نانولوله‌های تک‌دیواره است. از اینجا می‌توان درباره اثر چند برابر هر نانولوله چنددیواره بر ساختار بلوری PVDF اظهار نظر کرد. وجود ۳ درصد وزنی از نانولوله تک‌دیواره درصد بلور بتا پلیمر خالص را از ۶٪ به ۱۴٪ افزایش می‌دهد، درحالی‌که همین درصد وزنی از نانولوله چنددیواره درصد بلور بتا را به ۳۹٪ (تقریباً ۳ برابر بیشتر از نانوکامپوزیت تک‌دیواره) می‌رساند. با توجه به جمعیت تقریباً ۱۰ برابر کمتر نانولوله‌های چنددیواره و افزایش ۳ برابر درصد بلور بتا می‌توان چنین پیشنهاد کرد که هر نانولوله چنددیواره حدوداً ۳۰ برابر در تشکیل بلور بتا مؤثرتر است. با توجه به اختلاف ۱۰ تا ۲۰ برابر قطر این دو نوع نانولوله، اظهار نظر درباره مقایسه اثر مساحت سطح، کار دشواری است.

در شکل ۱۴، الگوی WXRD نشان‌دهنده جابه‌جایی پیک واقع شده در حدود ۲۰° به سوی مقادیر بیشتر است. این موضوع نشان‌دهنده تولید بلورهای بتاست که البته با بلورهای آلفا مخلوط هستند. با مشاهده طیف WXRD نانوکامپوزیت نانوآکاکرس و PVDF، این اختلاف در ساختار مشاهده می‌شود. مزیت نانولوله‌ها رسانابودن آنهاست که می‌تواند باعث بهبود شرایط قطبش شود [۳۰]. با توجه به این که نانولوله‌ها قابلیت رسانایی الکتریکی دارند و به طور عمده این کار از انتهای نانولوله‌ها انجام می‌شود، رسانایی الکتریکی نانولوله‌ها می‌تواند دلیل اصلی کاهش ولتاژ قطبش باشد. بر همین اساس این نظر



شکل ۱۴- الگوی WXRD نانوکامپوزیت‌های PVDF-MWCNT



شکل ۱۵- توابع رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌های PVDF-MWCNT

بیشتر است.

## نتیجه گیری

اثر افزوده شدن نانولوله‌های تک‌دیواره بر ساختار بلوری PVDF تقریباً جزئی است. این نوع رفتار به سبب سطح این نوع نانولوله با آرایش صندلی است که به طور عمده ساختار صورت‌بندی آلفا را تشویق می‌کند. علت این موضوع شباهت این صورت‌بندی به صورت‌بندی 'TGTG' در بلور بتا پلی‌وینیلیدن فلئورید است. درحالی‌که صورت‌بندی زیگزآگ به صورت‌بندی تمام ترانس بلور بتا شباهت دارد. اضافه کردن نانولوله‌های چنددیواره افزایش زیادی را در درصد بلور بتا در مقایسه با پلیمر خالص نشان می‌دهد. دلیل وقوع این پدیده ساختار سطحی نانولوله‌های چنددیواره است که باید صورت‌بندی زیگزآگ داشته باشند تا به سمت تشکیل بلور بتا تشویق شود. اثر دیگر مواد افزوده شده، مشاهده اثر هسته‌زایی است که در این درصد کم قابل ملاحظه است. مزیت دیگر نانولوله‌های چنددیواره، قطر خارجی بزرگ‌تر آنهاست که می‌تواند سطح وسیع‌تری را برای تشکیل بلور فراهم آورد و هسته اولیه طول بیشتری (طول قطعه بلندتر) را در مجاورت نانولوله دارد. تغییرات بلور بتا با وجود نانولوله تک‌دیواره تا غلظت ۳ درصد وزنی از نانولوله حداکثر به ۱۴ درصد افزایش می‌یابد، درحالی‌که در نانولوله‌های چنددیواره در همین غلظت تا ۳۹ درصد بلور بتا تشکیل می‌شود. با توجه به این که در غلظت یکسان، تعداد نانولوله‌های چنددیواره بسیار کمتر از نوع تک‌دیواره است، اثر بیشتر نانولوله‌های چنددیواره به سطح وسیع‌تر و قابلیت هسته‌گذاری آنها در مقایسه با نوع تک‌دیواره نسبت داده شد. با توجه به نتایج رئولوژیکی، بیشتر بودن گرانروی نانوکامپوزیت‌های حاوی نانولوله چنددیواره به برهم‌کنش‌های قوی‌تر سطح این نوع نانولوله با قطعه‌های پلیمر نسبت داده شد.

## مراجع

1. Wang T.T., Herbert J.M., and Glass A.M., *The Applications of Ferroelectric Polymers*, Chap. 3 and 4, Blakie and Son, New York, 1988.
2. Kim W.S., Song H.S., Lee B.O., Kwon K.H., Lim Y.S., and Kim M.S., Electrical Properties of PVDF/PVP Composite Filled with Carbon Nanotubes Prepared by Floating Catalyst Method, *Macromol. Res.*, **10**, 253-258, 2002.
3. Jin Zh., Pramoda K.P., Goh S.H., and Zou G., Poly(vinylidene fluoride)-Assisted Melt-Blending of Multi-walled Carbon Nanotube/Poly(methylmethacrylate) Composites, *Mater. Res. Bull.*, **37**, 271-278, 2002.
4. Dang Z.M., Fan L.Z., Shen Y., and Nan C., Dielectric Behavior

مطرح می‌شود که شاید تهیه نانوکامپوزیت هیبریدی از نانو خاک رس و نانولوله با PVDF خواص بهینه را ایجاد کند.

در شکل ۱۵ رفتار رئولوژیکی کامپوزیت‌های PVDF-MWCNT در غلظت‌های مختلف نشان داده شده است. نکته شایان توجه این است که وجود نانولوله‌های چنددیواره باعث انتقال بسامد تقاطع به سمت بسامدهای کمتر می‌شود. این موضوع حاکی از برهم‌کنش‌های مؤثرتر بین نانولوله چنددیواره با بستر پلیمری در مقایسه با نانولوله‌های تک‌دیواره است. در واقع به دلیل این برهم‌کنش‌ها زنجیرهای پلیمر در نزدیکی سطح نانولوله مستقر می‌شوند و الگوی بلوری خود را تغییر می‌دهند. در حین سرد شدن نوعی درهم‌رفتگی‌های مکانیکی تشکیل می‌شود که در حالت مذاب نیز این برهم‌کنش‌ها باعث ممانعت از حرکت زنجیرهای پلیمر نسبت به یکدیگر می‌شود، در نتیجه توابع رئولوژیکی افزایش می‌یابند. افزایش گرانروی کامپوزیت‌ها نیز در شکل ۱۵ با یکدیگر مقایسه شده‌اند که نشان‌دهنده افزایش گرانروی با وجود نانولوله چنددیواره است. نکته شایان توجه اختلاف گرانروی نانوکامپوزیت‌های دارای ۲ و ۳ درصد وزنی نانولوله در بسامدهای کم و تشابه در بسامدهای زیاد است. دلیل این رفتار را به هم جهت شدن نانولوله‌ها در بسامدهای زیاد می‌توان نسبت داد.

با مقایسه رفتار رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌های نانولوله‌های چنددیواره و تک‌دیواره با توجه به جمعیت تقریباً ۱۰ برابر کمتر نانولوله‌های چنددیواره مجدداً به اثر بیشتر این نوع نانولوله پی‌برده می‌شود. گرانروی ناحیه هموار نانوکامپوزیت حاوی ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی از نانولوله چنددیواره به ترتیب برابر ۱۶۴۰، ۲۹۱۰، و ۴۱۷۰ Pa.s است. اگر کمتر بودن تعداد نانولوله‌های چنددیواره پذیرفته شود، در این شرایط تصور می‌شود که برهم‌کنش‌های قوی‌تری بین نانولوله‌های چنددیواره و PVDF در مقایسه با سامانه‌های تک‌دیواره وجود دارد. با توجه به نتایج پژوهش Yu و همکاران چنین می‌توان نتیجه گرفت که قطعه‌های پلیمر قوی‌تری به وسیله سطح نانولوله چنددیواره جذب می‌شوند یا این که طول قطعه چسبیده روی سطح

- of Novel Three-phase MWNTs/BaTiO<sub>3</sub>/PVDF Composites, *Mater. Sci. Eng. B*, **103**, 140-144, 2003.
5. Almasri A.M., *Characterization of Double Walled Carbon Nanotubes-Polyvinylidene Fluoride Nanocomposite*, MSc Thesis, Texas A&M University, 2006.
  6. Abdelsayed I., *Characterization of Electrospayed Poly(vinylidene fluoride) and Poly(vinylidene fluoride)/CNT Nanocomposite*, PhD Dissertation, Virginia Commonwealth University, 2006.
  7. Li L., *Polymer Crystallization Enabled Carbon Nanotube Functionalization: Morphology, Structure and Applications*, PhD Dissertation, Drexel University, 2006.
  8. Li L., Li B., Hood M.A., and Li C.Y., Carbon Nanotube Induced Polymer Crystallization: The Formation of Nanohybrid Shish-Kebabs, *Polymer*, **50**, 953-965, 2009.
  9. Dang Z.M., Wang L., Yin Y., Zhang Q., and Lei Q.Q., Giant Dielectric Permittivities in Functionalized Carbon-Nanotube/Electroactive-Polymer Nanocomposites, *Adv. Mater.*, **19**, 852-857, 2007.
  10. Nam Y.W., Kim W.N., Cho Y.H., Chae D.W., Kim G.H., Hong S.P., Hwang S.S., and Hong S.M., Morphology and Physical Properties of Binary Blend Based on PVDF and Multi-walled Carbon Nanotube, *Macromol. Symp.*, **249-250**, 478-484, 2007.
  11. Salehi-Khojin A. and Jalili N., A Comprehensive Model for Load Transfer in Nanotube Reinforced Piezoelectric Polymeric Composites Subjected to Electro-thermo-Mechanical Loadings, *Composites: Part B*, **39**, 986-998, 2008.
  12. Lee J.S., Kim G.H., Kim W.N., Oh K.H., Kim H.T., Hwang S.S., and Hong S.M., Crystal Structure and Ferroelectric Properties of Poly(vinylidene fluoride)-Carbon Nano Tube Nanocomposite Film, *Molecul. Crystal. Liquid Crystal*, **491**, 247-254, 2008.
  13. Mago G., Kalyon D.M., and Fisher F.T., Membranes of Polyvinylidene Fluoride and PVDF Nanocomposites with Carbon Nanotubes via Immersion Precipitation, *J. Nanomater.*, **2008**, Article ID 759825, 8 pages, 2008.
  14. Tran M.Q., Shaffer M.S.P., and Bismarck A., Manufacturing Carbon Nanotube/PVDF Nanocomposite Powders, *Macromol. Mater. Eng.*, **293**, 188-193, 2008.
  15. Zhao Zh., Zheng W., Yu W., and Long B., Electrical Conductivity of Poly(vinylidene fluoride)/Carbon Nanotube Composites with a Spherical Substructure, *Carbon*, **47**, 2112-2142, 2009.
  16. Huang X., Jiang P., Kim Ch., Liu F., and Yin Y., Influence of Aspect Ratio of Carbon Nanotubes on Crystalline Phases and Dielectric Properties of Poly(vinylidene fluoride), *Eur. Polym. J.*, **45**, 377-386, 2009.
  17. Chen D., Wang M., Zhang W.D., and Liu T., Preparation and Characterization of Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposites Containing Multiwalled Carbon Nanotubes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 644-650, 2009.
  18. Vidhate Sh., Shaito A.J., and Chung D'Souza N.A., Crystallization, Mechanical, and Rheological Behavior of Polyvinylidene Fluoride/Carbon Nanofiber Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 254-260, 2009.
  19. Yu Sh., Zheng W., Yu W., Zhang Y., Jiang Q., and Zhao Zh., Formation Mechanism of  $\beta$ -Phase in PVDF/CNT Composite Prepared by the Sonication Method, *Macromolecules*, **42**, 8870-8874, 2009.
  20. Sun L.L., Li B., Zhao Y., and Zhong W.H., Suppression of AC Conductivity by Crystalline Transformation in Poly(vinylidene fluoride)/Carbon Nanofiber Composites, *Polymer*, **51**, 3230-3237, 2010.
  21. Sun L.L., Li B., Zhang Z.G., and Zhong W.H., Achieving Very High Fraction of  $\beta$ -Crystal PVDF and PVDF/CNF Composites and their Effect on AC Conductivity and Microstructure through a Stretching Process, *Eur. Polym. J.*, **46**, 2112-2119, 2010.
  22. He L., Xu Q., Hua Ch., and Song R., Effect of Multi-walled Carbon Nanotubes on Crystallization, Thermal, and Mechanical Properties of Poly(vinylidene fluoride), *Polym. Compos.*, **31**, 921-927, 2010.
  23. He L., Sun J., Zh X., Xu Q., and Song R., Effect of Multi-walled Carbon Nanotubes on Crystallization Behavior of Poly(vinylidene fluoride) in Different Solvents, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 1905-1913, 2011.
  24. He F., Fan J., Lau S., and Chan L.H., Preparation, Crystallization Behavior, and Dynamic Mechanical Property of Nanocomposites based on Poly(vinylidene fluoride) and Exfoliated Graphite Nanoplate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 1166-1175, 2011.
  25. Salimi A. and Yousefi A.A., FTIR Studies of  $\beta$ -Phase Crystal Formation in Stretched PVDF Films, *Polym. Test.*, **22**, 699-704, 2003.
  26. Gregorio R., Determination of the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  Crystalline Phases of Poly(vinylidene fluoride) Films Prepared at Different Conditions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 3272-3279, 2006.
  27. Yousefi A.A. and Salarian M.M., Effect of Polyimide 6 on Cryst-

- talline Structure of Polymer in PVDF-Nanoclay Nanocomposite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **25**, 41-51, 2012.
28. Salimi A. and Yousefi A.A., Conformational Changes and Phase Transformation Mechanisms in PVDF Solution-Cast Films, *J. Polym. Sci., Part B*, **42**, 3487–3495, 2004.
29. Zhang Y.Y., Jiang S.L., Yu Y., Zeng Y.K., Zhang G.Z., Zhang Q.F., and He J.G., Crystallization Behavior and Phase-Transformation Mechanism with the Use of Graphite Nanosheets in Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, E314–E319, 2012.
30. Loh K.J., Kim J., and Lynch J.P., Self-sensing and Power Harvesting Carbon Nanotube-Composites based on Piezoelectric Polymers, in Bridge Maintenance, Safety, Management, Health Monitoring and Informatics, IABMAS '08: *Proceedings of the Fourth International IABMAS Conference*, Koh H.M. and Frangopol D. (Eds.), Taylor and Francis Group, London, 2008.

Archive of SID

## The Effect of SWCNT and MWCNT on Properties and Crystalline Structure of Polyvinylidene Fluoride

Ali Akbar Yousefi\*

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

Received 14 August 2011, accepted 6 June 2012

### ABSTRACT

Single-walled carbon nanotubes (SWCNT) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) were melt-blended with polyvinylidene fluoride (PVDF). FT-IR technique revealed that SWCNT has insignificant effect on the crystalline structure of PVDF and at 3wt% modification only 14% beta crystal is formed. This observation was accounted for by the chair structure of SWCNT. In MWCNT nanocomposites it was found that at 3wt% modification 39% beta crystal is formed. Although equal in weight percentage, the number MWCNTs is less in the corresponding nanocomposites due to their multi-layer structure. This was attributed to the higher surface area and zigzag structure of the surface of MWCNT surface. This results in a typical crystal nucleation of polymer for nanotubes and promotion of beta phase formation. In agreement with FTIR measurements, the WXR patterns of these nanocomposites did not show any significant difference compared to that of pure PVDF. In spite of smaller population of MWCNTs as compared with that of SWCNTs in nanocomposites, incorporation of MWCNTs, with the same weight percentage, augmented the rheological properties. This observation was attributed to stronger interactions between MWCNT's surface and PVDF segments.

#### Keywords:

PVDF,  
SWCNT,  
MWCNT,  
crystal transformation,  
rheometry

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [a.yousefi@ippi.ac.ir](mailto:a.yousefi@ippi.ac.ir)