

## بررسی رفتار تبلور در الیاف نانو کامپوزیت پلی پروپیلن/نانو صفحات گرافن

### بخش اول - سینتیک تبلور همدمما

روحاله سمناهی رهبر<sup>۱\*</sup>، بهاره کلانتری<sup>۲</sup>، محمدرضا محدث مجتهدی<sup>۳</sup>

۱ استادیار، گروه پژوهشی نساجی و چرم، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، البرز، ایران

۲ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۳ دانشیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران



تاریخ دریافت:

۹۷/۱۲/۰۸

تاریخ پذیرش:

۹۸/۰۳/۰۵

چکیده

در این تحقیق، رفتار تبلور الیاف نانو کامپوزیت پلی پروپیلن/نانو صفحات گرافن (PP/GnPs) با استفاده از گرماسنج پویایی تفاضلی مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور، الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs حاوی مقادیر مختلفی از GnPs با و بدون سازگارکننده تولید شده و سپس رفتار تبلور همدمای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs در دماهای تبلور مختلف ارزیابی شد. نتایج نشان می‌دهد که با افزودن GnPs به ماتریس PP، هسته‌زایی ناهمگن حتی در دماهای بالاتر به آسانی روی داده و کل فرآیند تبلور سریع‌تر رخ می‌دهد. همچنین استفاده از سازگارکننده PP-g-MA منجر به انتقال منحنی‌های تبلور به زمان‌های کوتاه‌تر شده است. آنالیز آورامی نشان می‌دهد که حضور GnPs در کنار سازگارکننده علی‌رغم هسته‌زایی موثر، می‌تواند مانع رشد بلورهای PP شده و زمان نیمه عمر تبلور را افزایش دهد. توان آورامی به‌دست آمده برای PP (نزدیک به ۳) نشان‌دهنده ساختار سه بعدی بلورها بوده در حالی که توان آورامی الیاف نانو کامپوزیت (نزدیک به ۲) نشان‌دهنده آن است که رشد بلورها دو بعدی می‌باشد. همچنین پایین‌تر بودن مقادیر ثابت سرعت هسته‌زایی به‌دست آمده از تئوری Lauritzen-Hoffman در الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs در مقایسه با الیاف PP نشان می‌دهد که GnPs به‌عنوان مواد هسته‌زای موثر برای تبلور PP عمل می‌کنند. علاوه بر این، مقادیر پایین‌تر انرژی آزاد تاخوردگی زنجیر بلورهای لاملا در الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs نشان می‌دهد که GnPs تبلور PP را تسهیل می‌کنند.

نانو صفحات گرافن، نانو کامپوزیت، سینتیک تبلور، تبلور همدمما

واژگان کلیدی

## Crystallization Behavior of Polypropylene/Graphene Nanoplatelets Nanocomposite Fiber

### I. Isothermal Crystallization Kinetics

R. Semnani Rahbar<sup>1</sup>, B. Kalantari<sup>2</sup>, M.R. Mohaddes Mojtahedi<sup>3</sup>

1. Assistant Professor, Department of Textile and Leather, Faculty of Chemistry and Petrochemical Engineering, Standard Research Institute (SRI), Alborz, Iran
2. Ph.D. Student, Department of Textile Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran
3. Associate Professor, Department of Textile Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

#### Abstract

Crystallization behavior of polypropylene/graphene nanoplatelets (PP/GnPs) nanocomposite fiber was studied by means of differential scanning calorimetry. PP/GnPs nanocomposite fibers containing different amounts of GnPs were prepared with and without a compatibilizer, maleic anhydride-grafted polypropylene (PP-g-MA), and then isothermal crystallization kinetics was investigated at different crystallization temperatures by Avrami and Lauritzen-Hoffman equations. The results show that heterogeneous nucleation occurs easily in the presence of GnPs even at higher temperatures and thereby the crystallization rate of PP in the PP/GnPs fiber increased. Moreover, upon inclusion of PP-g-MA, relative crystallinity-time curves shifted to the shorter times. The Avrami equation revealed that although GnPs and PP-g-MA have nucleation effect, the crystal growth of PP is restricted in the PP/PP-g-MA/GnPs nanocomposite fiber, increasing the crystallization half-time. Furthermore, Avrami exponent of approximately 3 for neat PP and 2 for PP/GnPs is consistent with three-dimensional crystal growth process and two-dimensional crystal growth, respectively. According to Lauritzen-Hoffman equation, the nucleation parameter decreased with the addition of GnPs, suggesting that the GnPs act as a nucleating agent and also reduced the interfacial free energy.

#### Keywords

Graphene nanoplatelets; Nanocomposite; Crystallization kinetics; Isothermal crystallization

## ۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، حوزه‌های علوم نانو، نانو تکنولوژی و نانو کامپوزیت‌ها با رشد فزاینده‌ای روبرو شده‌اند و اهمیت این حوزه‌ها در کاربردهای مختلفی هم‌چون خودروسازی، هوافضا، بسته‌بندی، الکترونیک، بیوتکنولوژی، حسگرهای اعطاف‌پذیر و بسیاری از مصارف دیگر دو چندان شده است. در این خصوص، ظهور نانو کامپوزیت‌های پلیمری جدید حاوی مواد گرافن نقش بسزایی را بازی می‌کند. گرافن یک صفحه تک لایه دو بعدی است که در آن اتم‌های کربن با هیبریداسیون  $sp^2$  در یک ساختار بلوری شش ضلعی در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. این ماده از مساحت سطحی بالا، تحرک الکترونی، هدایت گرمایی و استحکام مکانیکی بالایی برخوردار است [۱-۳].

اما باید توجه داشت که چالش‌های زیادی در خصوص تجاری سازی محصولات پیشرفته بر پایه گرافن وجود دارد که این امر به دلیل عدم امکان تولید انبوه گرافن با کیفیت بالا و قیمت پایین است. اخیراً نانو صفحات گرافن (GnPs) به‌عنوان جایگزینی ارزان قیمت به‌جای گرافن عرضه شده است که امکان تولید انبوه آن با قیمت پایین وجود دارد [۴،۵]. GnPs از تعداد کمی نانو صفحات گرافن تشکیل شده است که این صفحات توسط نیروهای واندروالس در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. استفاده از GnPs در بستر پلیمرها به دلیل خصوصیات گرمایی، مکانیکی و الکتریکی عالی آنها، می‌تواند پتانسیل خوبی جهت تولید محصولات جدید فراهم نماید [۶،۷].

پلی پروپیلن (PP) را می‌توان یکی از پلیمرهای نفتی مهم دانست که از مزایای زیادی هم‌چون در دسترس بودن منابع اولیه برای تولید، فرآوری آسان، سفتی مناسب، پایداری در برابر گرما و قیمت پایین برخوردار است. از این پلیمر در مصارف گوناگونی مانند قطعات خودرو، منسوجات و محصولات الکترونیکی استفاده می‌شود. تحقیقات گسترده‌ای در مورد نانو کامپوزیت‌های PP/GnPs صورت گرفته است که بیشتر آنها بر روی بررسی مرفولوژی، ریزساختار، بهبود خواص مکانیکی و نقش تقویت‌کنندگی [۸-۱۱]، رسانایی حرارتی و ضریب انبساط حرارتی نانو کامپوزیت و همچنین خواص رئولوژیکی و نفوذپذیری در برابر گازها [۱۲-۱۴]، تاثیر روش اختلاط مورد استفاده برای ساخت نانو کامپوزیت‌های PP/GnPs بر روی تغییر خصوصیات آنها [۱۵]، تاثیر نسبت ابعاد GnPs بر خصوصیات مکانیکی و حرارتی نانو کامپوزیت‌های PP در مقایسه با افزودنی‌های متداول [۱۶]، تاثیر قطر و مقدار GnPs و ماده سازگارکننده بر روی رفتار جریان مذاب کامپوزیت‌های PP/GnPs [۱۶-۱۸] و تاثیر حضور GnPs بر مرفولوژی، ساختار و خواص حرارتی الیاف PP/GnPs [۱۹-۲۱] متمرکز شده است.

در پلیمرهای نیمه بلوری مانند PP، استحکام، پایداری ابعادی، مقاومت سایشی و برخی خواص دیگر به رفتار بلورینگی، ریخت‌شناسی بلور و میزان بلورینگی پلیمر بستگی دارد [۲۲-۲۴]. مطالعات نشان می‌دهد که حضور GnPs در پلیمرهای نیمه بلوری سرعت بلورینگی و سینتیک

بلوری شدن و نیز چگونگی رشد بلور را تغییر می‌دهد که همه این موارد به اثر هسته‌زایی آن مربوط است [۲۵-۲۷].

بنابراین مطالعه رفتار و سینتیک تبلور ماتریس PP در الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs در حالت همدم برای فهم ارتباط میان سرعت تبلور و دما مفید و کاربردی است. به نظر می‌رسد با استفاده از پارامترهای تبلور مانند، ضریب آورامی، زمان نیمه عمر تبلور و سرعت تبلور، بتوان مکانیزم تشکیل هسته و رشد بلور پلیمر را بهتر تشریح نمود. این موضوع هم از جنبه تئوری و هم عملی از اهمیت بسزایی برخوردار است. در این مقاله، تاثیر GnPs بر رفتار تبلور PP در حالت همدم با استفاده از گرماسنج پویسی تفاضلی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

## ۲-۱- مواد

ماتریس پلیمری مورد استفاده در این تحقیق پلی پروپیلن نوع الیاف با نام تجاری 512P محصول شرکت ساییک عربستان می‌باشد که دارای وزن مولکولی  $186000 \text{ g/mol}$  و شاخص جریان مذاب  $25 \text{ g/10min}$  است. آمیزه PP/GnPs حاوی ۱۰٪ درصد وزنی از GnPs از شرکت Ovation Polymers آمریکا تهیه شد. GnPs مورد استفاده به‌عنوان افزودنی در آمیزه توسط شرکت XG Sciences آمریکا تولید شده و با نوع M نامگذاری شده است. این افزودنی حاوی تعداد معدودی از نانو صفحات گرافن می‌باشد که بر روی یکدیگر قرار گرفته‌اند و ضخامت و قطر آن به ترتیب ۸-۶ نانومتر و ۵ میکرون می‌باشد. از پلی پروپیلن گرافت شده با مالئیک انیدرید (PP-g-MA) با نام تجاری Polybond® 3150 (محصول شرکت Chemtura) آمریکا به‌عنوان سازگارکننده استفاده شد. طبق اظهار شرکت سازنده، میزان مالئیک انیدرید گرافت شده بر روی پلی پروپیلن ۰/۵٪ می‌باشد.

## ۲-۲- آمیزه‌سازی

برای تهیه آمیزه نهایی حاوی مقادیر مختلف GnPs برای ذوب‌ریسی، فرآیند اختلاط گرانول‌های PP و آمیزه تجاری PP/GnPs در اکسترودر دو مارپیچه انجام شد. فرآیند اختلاط مذاب ترکیبات PP/GnPs و PP/MA/GnPs با مقادیر مورد نظر GnPs در اکسترودر دومارپیچه همسانگرد مدل ZSK-25 ساخت شرکت Coperion Werner & Pfeleiderer و با نسبت طول به قطر ۴۰ مارپیچ انجام شد. دمای نواحی حرارتی اکسترودر از بخش تغذیه تا انتهای اکسترودر به ترتیب ۱۷۵، ۱۸۵، ۱۹۵ و ۲۰۰ درجه سانتیگراد و سرعت مارپیچ ۲۵۰ دور بر دقیقه انتخاب شد. رشته‌های اکسترودر شده در آب خنک شده و سپس جهت انجام فرآیند ذوب‌ریسی توسط خردکن به گرانول تبدیل شدند. گرانول‌های PP خالص و گرانول‌های PP/MA نیز جهت داشتن تاریخچه گرمایی یکسان با آمیزه‌های آماده شده با شرایط مشابه اکسترودر شدند. جدول ۱ کد آمیزه‌های تولید شده و درصد وزنی مواد تشکیل‌دهنده آنها را نشان می‌دهد. عدد ثبت شده

برای G در کد نمونه‌ها نشان‌دهنده درصد وزنی GnPs در الیاف تولید شده نیز می‌باشد.

### ۲-۳- تولید الیاف

برای تولید الیاف تک فیلامنتی از یک واحد ذوب‌ریسی آزمایشگاهی (Fourne Spintester) استفاده شد. دستگاه مذکور متشکل از قسمت‌های تغذیه، مارپیچ اکسترودر با قطر ۱۳ میلی‌متر و نسبت طول به قطر ۲۴، پمپ ریسنده با ظرفیت ۱/۲ cc/rev جهت انتقال پلیمر مذاب به بخش ریسنده، رشته ساز، محفظه خنک‌کننده و لعاب زنی، راهنماهای عبور نخ و غلتک برداشت می‌باشد. جهت تولید الیاف تک فیلامنتی از یک رشته‌ساز تک روزه با قطر ۱۰۰۰ میکرون استفاده شد.

### ۲-۴- روش‌ها

برای بررسی سینتیک تبلور همدمای نمونه‌ها از دستگاه گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) مدل ۲۰۱۰ ساخت شرکت TA Instrument آمریکا استفاده شد. بدین منظور، نمونه‌هایی از الیاف با وزن ۶-۸ mg از محدوده دمای محیط تا دمای ۲۰۰ °C حرارت داده شده و به منظور از بین بردن تاریخچه حرارتی به مدت ۵ دقیقه در این دما نگه داشته شدند. سپس از دمای ۲۰۰ °C تا دماهای تبلور متفاوت (T<sub>c</sub>) سرد شده و در این دما به مدت کافی نگه داشته شدند تا تبلور کامل شود. سیکل‌های حرارت‌دهی و سرد کردن در سرعت ۱۰ °C/min و تحت جریان نیتروژن انجام شد. جدول ۲ دماهای انتخابی جهت مطالعه و بررسی رفتار تبلور الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs تک فیلامنت را نشان می‌دهد.

برای ارزیابی هسته‌گذاری و رشد گویچه‌ها در حضور GnPs، از میکروسکوپ نور پلاریزه (MPL-1, BEL Engineering, Italy) استفاده شد. برای این منظور، مقدار کمی از الیاف PP خالص و

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تبلور نسبی

شکل ۱ منحنی‌های جریان حرارتی در برابر زمان تبلور را برای الیاف PP خالص و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs در دماهای تبلور متفاوت نشان می‌دهد. در سیستم مورد بررسی، تبلور الیاف PP خالص در دماهای بالا بسیار آهسته بوده و بنابراین محدوده دمایی پایین‌تری برای مطالعات تبلور همدمای الیاف PP نسبت به الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs انتخاب شده است. برای همه نمونه‌های مورد بررسی، پیک‌های جریان حرارتی در دماهای تبلور بالاتر پهن‌تر بوده و زمان‌های طولانی‌تری را نشان داده‌اند. این موضوع بیانگر آن است که در دماهای بالاتر، فرآیند تبلور طولانی‌تر بوده و سرعت تبلور پایین‌تر است. در دماهای تبلور بالا، زمان القاء برای هسته‌زایی در مورد الیاف PP خالص طولانی‌تر بوده و نرخ رشد بلور آهسته‌تر است که این امر منجر به طولانی‌تر شدن فرآیند تبلور می‌شود؛ این در حالی است که در مورد الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs، نرخ هسته‌زایی و رشد بلور برای آنالیز در دماهای پایین خیلی سریع بود. بنابراین دماهای تبلور انتخاب شده برای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs تا حدودی متفاوت انتخاب شدند. این نکته قابل ذکر است انتخاب دمای تبلور بالا برای فرآیند تبلور همدمای پلیمرهای نیمه بلوری نامطلوب است زیرا در دماهای بالا رسیدن هسته‌ها به اندازه بحرانی و تشکیل آنها بسیار دشوار خواهد بود.

به منظور بررسی تاثیر GnPs بر فرآیند تبلور، فرآیند تبلور همدمای الیاف نانو کامپوزیت PP به همراه سازگارکننده و بدون آن در دمای

جدول ۲: دماهای انتخابی جهت مطالعه و بررسی رفتار تبلور الیاف تک فیلامنت PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs

کد نمونه	دمای آزمایش (°C)
PP	۱۲۴-۱۲۶-۱۲۸-۱۳۰
PP/G-0.01	۱۲۸-۱۳۰-۱۳۲-۱۳۴
PP/G-0.1	۱۳۰
PP/G-0.5	۱۳۰-۱۳۲-۱۳۴-۱۳۶
PP/MA	۱۳۰
PP/MA/G-0.1	۱۳۰
PP/MA-0.5	۱۳۰

جدول ۱: کد آمیزه‌های تولید شده و درصد وزنی مواد تشکیل دهنده آنها

کد نمونه	درصد وزنی PP	درصد وزنی GnPs	درصد وزنی PP-g-MA
PP خالص	۱۰۰٪	----	----
PP/MA	۹۹	----	۱
PP/G0.01	۹۹/۹۹	۰/۰۱	----
PP/G0.1	۹۹/۹	۰/۱	----
PP/G0.5	۹۹/۵	۰/۵	----
PP/MA/G0.1	۹۸/۹	۰/۱	۱
PP/MA/G0.5	۹۸/۵	۰/۵	۱

$$X_t = \frac{X_t(t)}{X_t(\infty)} = \frac{\int_0^t \left[ \frac{dH}{dt} \right] dt}{\int_0^{\infty} \left[ \frac{dH}{dt} \right] dt} \quad (1)$$

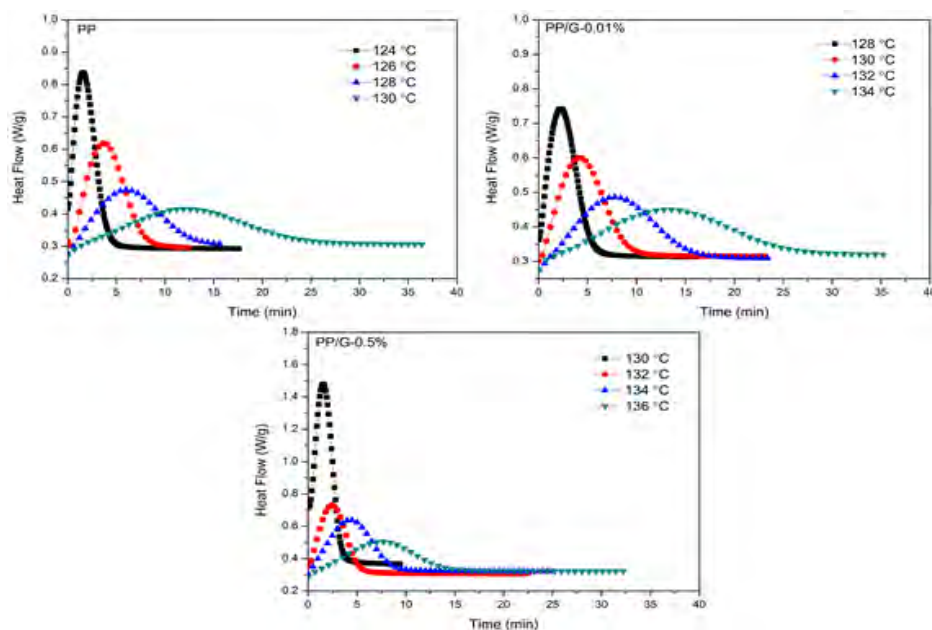
در این معادله  $dH/dt$  نشان‌دهنده جریان حرارتی در طی فرآیند تبلور،  $X_t(t)$  و  $X_t(\infty)$  به ترتیب نمایانگر تبلور در زمان  $t$  و زمان انتهایی فرآیند تبلور می‌باشد.

شکل ۳ منحنی تبلور نسبی را در برابر زمان تبلور برای الیاف PP خالص و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs در دمای تبلور  $130^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد.

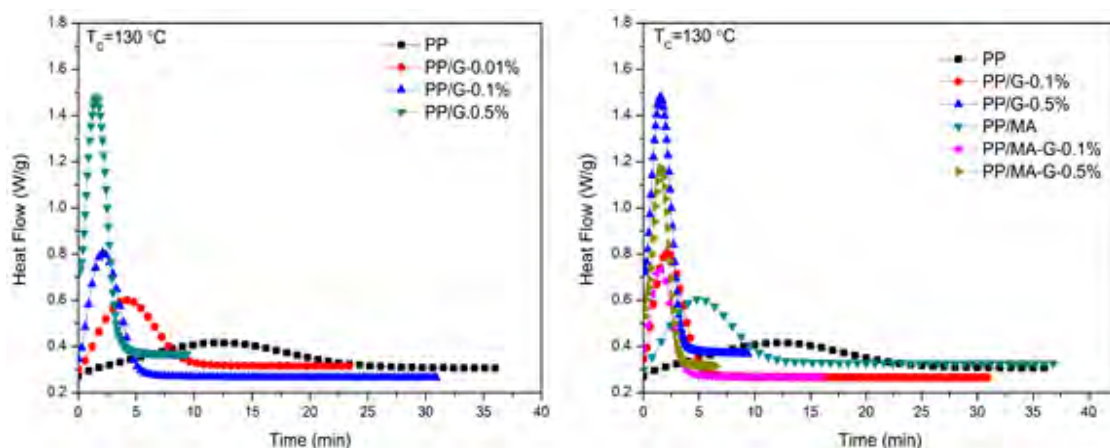
همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود همه منحنی‌ها به صورت S شکل می‌باشند. فرآیند تبلور شامل دو مرحله تبلور اولیه و تبلور

$130^\circ\text{C}$  انجام شد. شکل ۲ منحنی‌های جریان حرارتی در برابر زمان تبلور را برای الیاف PP خالص و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs در دمای تبلور یاد شده نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش میزان GnPs پیک‌های جریان حرارتی بسیار باریک‌تر شده و زمان‌های کوتاه‌تری را نشان می‌دهند. می‌توان این‌طور بیان نمود که با افزودن GnPs به ماتریس PP، هسته‌زایی ناهمگن حتی در دماهای بالاتر به آسانی روی داده و کل فرآیند تبلور سریع‌تر رخ می‌دهد.

تأثیر دمای تبلور و حضور GnPs بر سرعت تبلور در منحنی‌های تبلور نسبی مشهودتر است. این منحنی‌ها از طریق انتگرال‌گیری از پیک گرمازا در زمان‌های مختلف تقسیم بر انتگرال کل پیک گرمازا به دست می‌آیند [۱۸]. تبلور نسبی  $X_t$  با معادله (۱) بیان می‌شود:



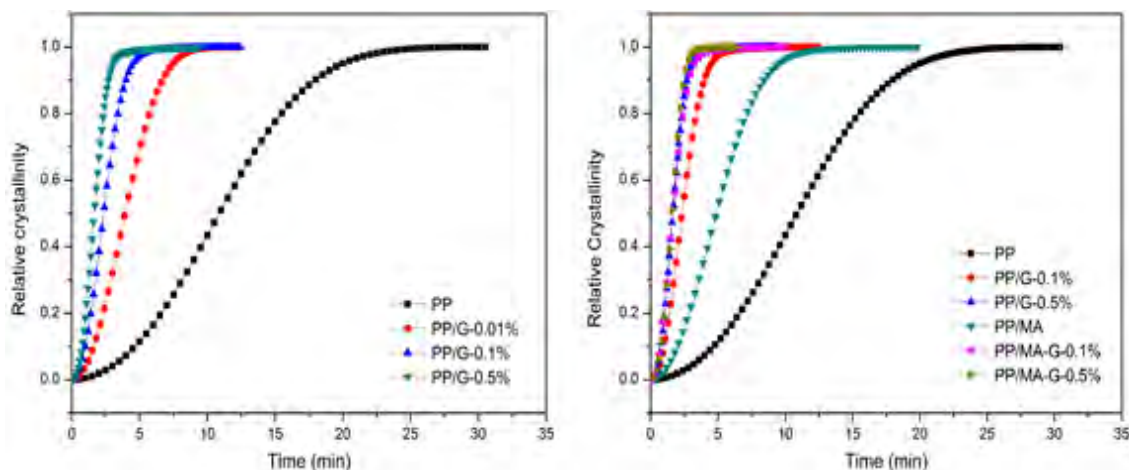
شکل ۱: منحنی جریان حرارتی در مقابل زمان تبلور در فرآیند تبلور همدم برای الیاف PP، PP/G0.01 و PP/G0.5 در دماهای تبلور متفاوت (در همه منحنی‌ها پیک گرمازا به طرف بالا می‌باشد)



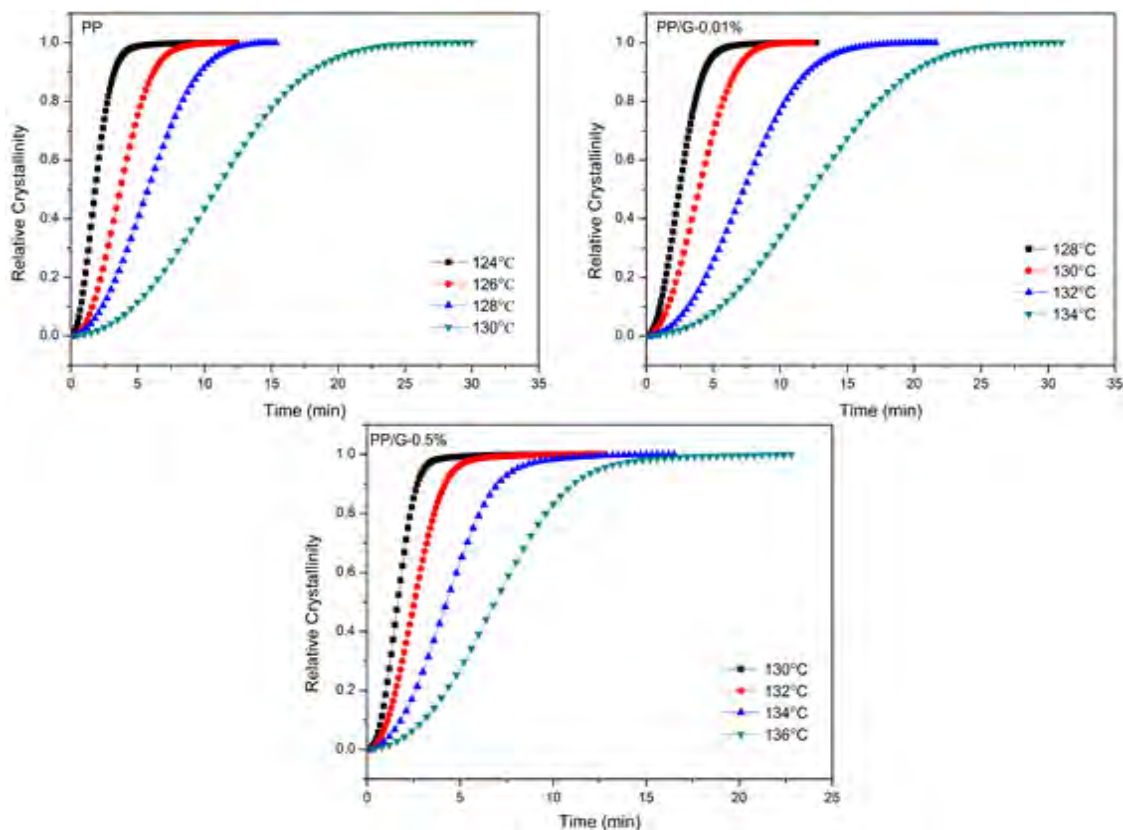
شکل ۲: منحنی جریان حرارتی در مقابل زمان تبلور در فرآیند تبلور همدم برای نمونه‌های مختلف در دمای تبلور  $130^\circ\text{C}$  (در همه منحنی‌ها پیک گرمازا به طرف بالا می‌باشد)

استفاده از سازگارکننده PP-g-MA منجر به انتقال منحنی‌های تبلور به زمان‌های کوتاه‌تر شده است. تاثیر PP-g-MA بعنوان ماده هسته‌زای موثر در تحقیقات دیگر نیز گزارش شده است [28]. توجه به این نکته لازم است که منحنی‌های تبلور نسبی نمونه‌های PP/G0.1 و PP/G0.5 به هم نزدیک بوده و در نمونه‌های حاوی سازگارکننده این مسئله تشدید شده است. این بدان معنی است که اثر هسته‌زایی ناهمگن بهبود یافته با افزایش میزان GnPs و افزایش تعداد هسته‌ها، در نهایت از سرعت رشد بلور جلوگیری

نمی‌باشد؛ تبلور اولیه مراحل هسته‌زایی اولیه و رشد بلورها را در بر می‌گیرد و تبلور ثانویه شامل تغییرات داخلی و تکامل گویچه‌ها است. شکل ۳ به وضوح نشان می‌دهد که زمان مورد نیاز برای کامل شدن فرآیند تبلور PP با افزودن GnPs کاهش یافته است و الیاف حاوی GnPs قبل از الیاف PP خالص به اشباع رسیده و منحنی‌های S شکل آنها به سمت زمان‌های کوتاه‌تر انتقال یافته‌اند. نتایج حاصله تاییدی بر قابلیت هسته‌زایی GnPs بوده که منجر به تسریع سرعت تبلور کلی PP می‌شود. همچنین



شکل ۳: منحنی‌های تبلور نسبی در برابر زمان برای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs با و بدون سازگارکننده در دمای تبلور ۱۳۰ °C



شکل ۴: منحنی‌های تبلور نسبی در برابر زمان: تاثیر دما بر روی سینتیک تبلور الیاف PP، PP/G-0.01 و PP/G-0.5

بیانگر کاهش سرعت تبلور می‌باشد. افزایش زمان نیمه عمر تبلور نشان می‌دهد که در دماهای تبلور بالاتر، زمان طولانی‌تری برای رسیدن به ابعاد بحرانی هسته‌ها مورد نیاز است. در دمای تبلور یکسان (۱۳۰ °C)، زمان نیمه عمر تجربی با افزایش میزان GnPs کاهش یافته است [۳۳].

### ۳-۲- مدل آورامی

سینتیک تبلور اولیه بسیاری از پلیمرها تحت شرایط همدم می‌تواند از طریق ارزیابی میزان تغییر تبلور به صورت تابعی از زمان در یک دمای ثابت و با استفاده از معادله آورامی مورد تجزیه و تحلیل قرار گیرد. میزان تبلور نسبی حجمی وابسته به زمان  $V_c(t)$  برای فرآیند تبلور همدم به صورت معادله (۲) بیان می‌شود. با لگاریتم‌گیری از طرفین معادله (۲)، معادله (۳) حاصل می‌شود:

$$1 - V_c(t) = \exp(-Kt^n) \quad (2)$$

$$\text{Log}[-\text{Ln}[1 - V_c(t)]] = \text{Log}(K) + n\text{Log}(t) \quad (3)$$

در این معادله  $t$  زمان،  $n$  توان آورامی (مرتبط با نوع هسته‌زایی، هندسه رشد بلور و نوع فرآیند رشد)،  $K$  ثابت سرعت کلی تبلور (شامل مشارکت هر دو مرحله هسته‌زایی و رشد) است. پارامترهای  $n$  و  $K$  می‌توانند به ترتیب از شیب و عرض از مبدا منحنی آورامی  $\text{Log}[-\text{Ln}[1 - V_c(t)]]$  در مقابل  $\text{log}(t)$  محاسبه شوند. میزان تبلور نسبی حجمی مورد استفاده در معادله آورامی از رابطه (۴) به دست می‌آید:

$$V_c = \frac{W_c}{W_c + (\rho_c / \rho_a)(1 - W_c)} \quad (4)$$

در این رابطه  $\rho_c$  و  $\rho_a$  به ترتیب چگالی پلیمر کاملاً بلوری و کاملاً آمورف می‌باشند که برای PP مقادیر  $0.938$  و  $0.845 \text{ g/cm}^3$  در نظر گرفته شده است. میزان تبلور نسبی جرمی  $W_c$  از رابطه (۵) محاسبه می‌شود:

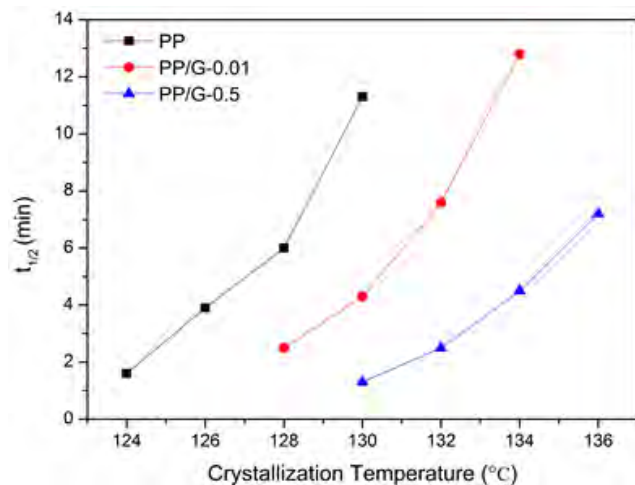
$$W_c = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{total}} \quad (5)$$

در این رابطه  $\Delta H_t$  تغییرات آنتالپی به عنوان تابعی از زمان سپری شده در دمای تبلور معین و  $\Delta H_{total}$  مقدار بیشینه آنتالپی حاصله در انتهای فرآیند تبلور همدم می‌باشد که این مقادیر از طریق انتگرال‌گیری از منحنی همدم به دست می‌آیند.  $dH/dt$  نیز نرخ جریان حرارت می‌باشد. در این معادله فرض می‌شود که حرارت

می‌کند. این مسئله می‌تواند ناشی از آن باشد که هسته‌زایی ثانویه و رشد یا نفوذ زنجیرهای PP به زنجیرهای در حال رشد، بخش محدودکننده سرعت کلی فرآیند تبلور بوده و این سرعت به حد اشباع می‌رسد. نتایج مشابهی توسط محققان دیگر حاصل شده است [۲۹،۳۰].

شکل ۴ تاثیر دمای تبلور را بر سینتیک تبلور الیاف PP، PP/G0.01 و PP/G0.5 نشان می‌دهد. مقایسه شیب منحنی تبلور نسبی نمونه‌ها در برابر زمان نشان می‌دهد که سرعت تبلور در دماهای بالاتر کاهش می‌یابد. با افزایش دمای تبلور، منحنی‌های تبلور نسبی به سمت راست (زمان‌های طولانی‌تر) انتقال یافته‌اند که نشان می‌دهد زمان بیشتری برای تبلور کلی مورد نیاز می‌باشد. می‌توان گفت در دمای بالا، سرعت هسته‌زایی عامل کنترل کننده سرعت تبلور می‌باشد. اگرچه دمای بالا می‌تواند قابلیت تحرک بخش‌های زنجیری پلیمر را افزایش دهد ولی تحت این شرایط، هسته بلور ناپایدار خواهد بود. به عبارت دیگر با افزایش دمای تبلور سرعت هسته‌زایی و در نهایت سرعت کلی تبلور کاهش می‌یابد [۳۱،۳۲].

با فرض آنکه کل تبلور ۱۰۰٪ در نظر گرفته شود، زمانی که در آن میزان تبلور به ۵۰٪ برسد به عنوان زمان نیمه عمر تبلور ( $t_{1/2}$ ) تعریف می‌شود که معیار مناسبی از سرعت تبلور است. زمان نیمه عمر تبلور می‌تواند بصورت تجربی و نظری محاسبه شود. زمان نیمه عمر تبلور تجربی از منحنی تبلور نسبی در برابر زمان بدست می‌آید. به طور کلی  $t_{1/2}$  مستقیماً برای تفسیر سرعت تبلور مورد استفاده قرار می‌گیرد و تبلورهای سریع‌تر زمان نیمه عمر کوتاه‌تری دارند. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است برای همه نمونه‌ها،  $t_{1/2}$  تجربی با افزایش دمای تبلور افزایش یافته است که



شکل ۵: زمان نیمه عمر تجربی تبلور در برابر دماهای تبلور متفاوت برای الیاف PP خالص و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs

$$t_{1/2} = \left( \frac{-\ln(1-X(t))}{K} \right)^{\frac{1}{n}} = \left( \frac{-\ln(0.5)}{K} \right)^{\frac{1}{n}} = \left( \frac{\ln 2}{K} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

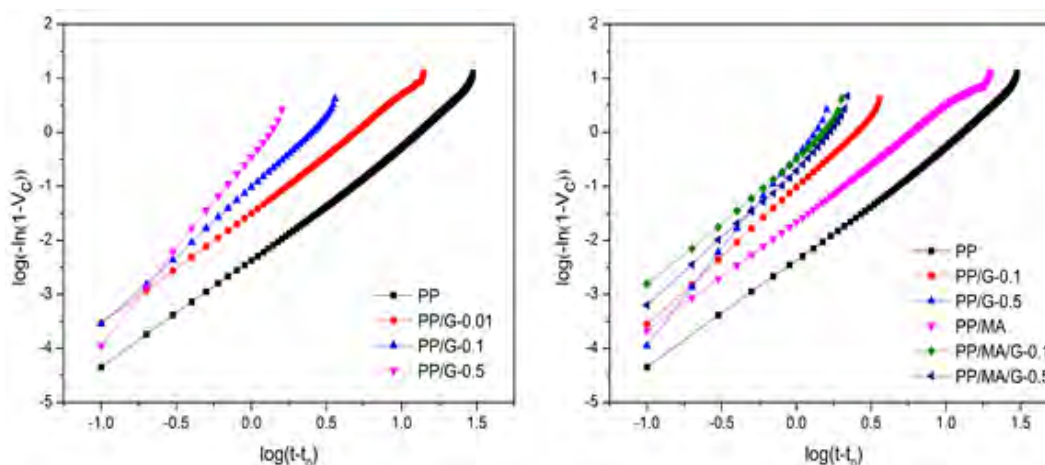
عکس زمان نیمه عمر تبلور  $t_{1/2}$  به عنوان شاخصی برای سرعت

آزاد شده در طی تبلور به صورت خطی متناسب با سیر تکاملی تبلور می باشد [۳۴,۳۵].

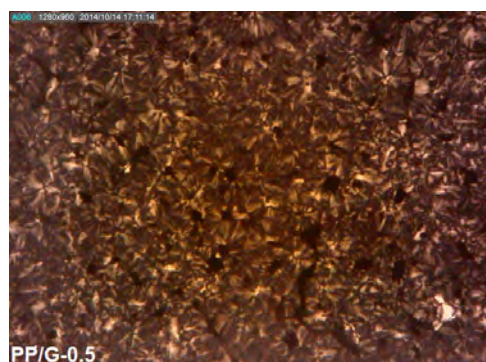
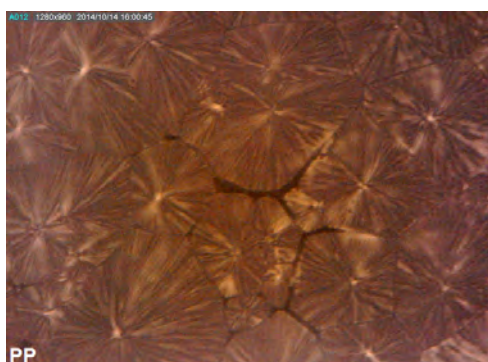
با توجه به پارامترهای  $n$  و  $K$  حاصله از معادله آورامی می توان زمان نیمه عمر تبلور تئوری را با استفاده از رابطه (۶) به دست آورد:

جدول ۳: پارامترهای سینتیکی تبلور همدمای الیاف PP و الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs در دمای تبلور ۱۳۰ °C

کد نمونه	توان آورامی (n)	ثابت سرعت $K \times 10^3$ (min <sup>-n</sup> )	زمان نیمه عمر تئوری تبلور $t_{50\% \text{ Theo}}$ (min)	زمان نیمه عمر تجربی تبلور $t_{50\% \text{ Exp}}$ (min)	سرعت تبلور تئوری G (min <sup>-1</sup> )
PP	۲/۵۴	۳/۵۴	۱۱/۸۲	۱۱/۳	۰/۰۸۴
PP/G-0.01	۲/۴۹	۳۱/۴	۴/۳۲	۴/۳	۰/۲۳۰
PP/G-0.1	۲/۴۸	۹۶/۲	۲/۲۲	۲/۳	۰/۴۵۰
PP/G-0.5	۲/۳۶	۳۵۵	۱/۲۳	۱/۳	۰/۸۱۵
PP/MA	۲/۴۱	۲۱/۳	۵/۱۶	۵/۱	۰/۱۹۳
PP/MA/G-0.1	۲/۲۵	۳۱۶	۱/۳۹	۱/۴	۰/۷۲۱
PP/MA/G-0.5	۲/۱۴	۱۹۱	۱/۶۶	۱/۶	۰/۶۰۲



شکل ۶: منحنی آورامی الیاف PP و الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs با و بدون سازگار کننده در دمای تبلور ۱۳۰ °C



شکل ۷: تصاویر گویچه‌های تشکیل شده در الیاف PP خالص و الیاف نانوکامپوزیت PP/G-0.5 در شرایط یکسان



تبلور است که از رابطه (۷) به دست می آید:

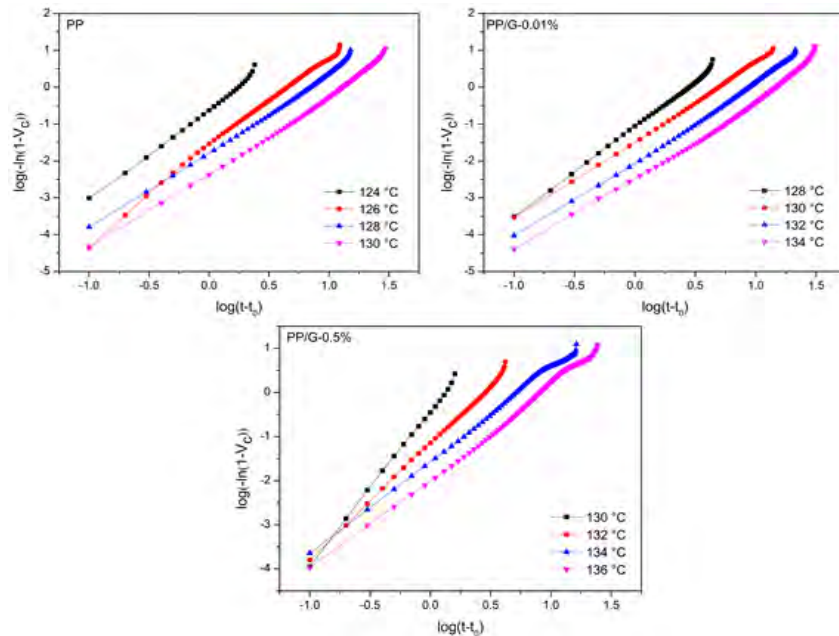
$$G = (t_{1/2})^{-1} = \tau_{1/2} \quad (7)$$

پارامترهای سینتیکی به دست آمده از معادله آورامی در جدول ۳ ذکر شده است. شکل ۶ منحنی های آورامی الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs به همراه سازگارکننده و بدون آن را در دمای تبلور ۱۳۰ °C نشان می دهد.

داده های جدول ۳ نشان می دهد که در دمای تبلور ۱۳۰ °C با افزایش میزان GnPs، ثابت سرعت K افزایش یافته است که نشان دهنده تبلور سریعتر در نمونه ها با افزایش میزان افزودنی است. این نتایج با یافته های محققان دیگر مطابقت دارد [۲۹].

میزان GnPs موجب افزایش تعداد هسته های ناهمگن شده که این امر موجب افزایش سرعت کلی تبلور می شود و از آنجایی که ثابت K بیانگر سرعت کلی تبلور (مراحل هسته زایی و رشد) است، لذا K افزایش می یابد. تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ نور پلاریزه برای دو نمونه الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/G-0.5 در شکل ۷ نشان می دهد که گویچه های تشکیل شده در نمونه PP/G-0.5 نسبت به PP خالص به مراتب بیشتر بوده و از اندازه کوچکتر و شکل نامنظمتری برخوردارند که این موضوع نشان دهنده نقش هسته زایی GnPs می باشد.

مقایسه زمان نیمه عمر تئوری تبلور حاصله از رابطه (۶) نشان می دهد که زمان نیمه عمر تبلور الیاف نانو کامپوزیت حاوی GnPs



شکل ۸: منحنی آورامی الیاف PP خالص و الیاف نانو کامپوزیت PP/G0.01 و PP/G0.5 در دماهای تبلور متفاوت

جدول ۴: پارامترهای سینتیکی تبلور همدمای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs در دماهای تبلور مختلف

سرعت تبلور G (min <sup>-1</sup> )	زمان نیمه عمر تجربی تبلور t <sub>50% Exp</sub> (min)	زمان نیمه عمر تئوری تبلور t <sub>50% Theo</sub> (min)	ثابت سرعت K×10 <sup>3</sup> (min <sup>-n</sup> )	متوسط توان آورامی	توان آورامی (n)	دمای تبلور (°C)	کد نمونه
۰/۶۴۴	۱/۶	۱/۵۵۴	۲۳۷	۲/۶۲۵	۲/۹۶	۱۲۴	PP
۰/۲۵۹	۳/۹	۳/۸۵	۲۹/۵		۲/۳۴	۱۲۶	
۰/۱۶۰	۶	۶/۲۱۷	۱۵/۷		۲/۶۶	۱۲۸	
۰/۰۸۴	۱۱/۳	۱۱/۸۱۸	۳/۵۴		۲/۵۴	۱۳۰	
۰/۴۱۵	۲/۵	۲/۴۰۶	۸۷/۳	۲/۴۴	۲/۳۶	۱۲۸	PP/G-0.01
۰/۲۳۰	۴/۳	۴/۳۲۲	۳۱/۴		۲/۴۹	۱۳۰	
۰/۱۲۸	۷/۶	۷/۸۱۸	۷/۵۶		۲/۴۰	۱۳۲	
۰/۰۷۴	۱۲/۸	۱۳/۴۵۴	۲/۱۶		۲/۵۱	۱۳۴	
۰/۸۱۵	۱/۳	۱/۲۲۶	۳۵۵	۲/۳۳۵	۲/۳۶	۱۳۰	PP/G-0.5
۰/۳۹۷	۲/۵	۲/۵۱۵	۷۱/۸		۲/۳۵	۱۳۲	
۰/۲۱۰	۴/۵	۴/۷۳۸	۲۵/۶		۲/۴۱	۱۳۴	
۰/۱۳۴	۷/۲	۷/۶۳۳	۸/۴۹		۲/۳۰	۱۳۶	

فرآیندهای رشد خطی خواهد شد ولی مقادیر غیر صحیح می‌تواند در فرآیندهای هسته‌زایی ناهمگن بدلیل اختلاط مدهای هسته‌زایی به‌وجود آید [۲۴].

داده‌های جدول ۴ نشان می‌دهد که مقدار متوسط  $n$  برای الیاف PP خالص حدود ۲/۶۲۵ می‌باشد در حالیکه مقادیر متوسط  $n$  برای الیاف نانو کامپوزیت PP/G0.01 و PP/G0.5 بترتیب ۲/۴۴ و ۲/۳۳۵ است. توان آورامی به‌دست آمده برای PP (نزدیک به ۳) نشان‌دهنده ساختار گویچه‌ای و سه بعدی بلورها بوده در حالیکه توان آورامی الیاف نانو کامپوزیت (نزدیک به ۲) نشان‌دهنده آن است که رشد بلورها دو بعدی می‌باشد [۲۴,۳۰].

### ۳-۳- تحلیل رشد بلور با استفاده از تئوری Lauritzen-Hoffman

تئوری Lauritzen-Hoffman یا هسته‌زایی ثانویه یکی از اولین تلاش‌ها برای توصیف تبلور از مذاب در سطح مولکولی می‌باشد که از داده‌های حاصله از تبلور همدمای استفاده می‌کند. این تئوری سرعت رشد شعاعی یک بلور پلیمر (G) را به سرعت هسته‌زایی ثانویه (i) و سرعت رشد جانبی (g) مرتبط می‌سازد [۳۸]. بطور کلی هسته‌زایی ثانویه و رشد جانبی یک بلور توسط رقابت بین سدهای سینتیکی و ترمودینامیکی تبلور تعیین شده و با معادلات (۸) و (۹) بیان می‌شود:

$$i \propto \exp\left(-\frac{B}{T_c - T_\infty}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{k_B T_c}\right) \quad (8)$$

$$g \propto \exp\left(-\frac{B}{T_c - T_\infty}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_g}{k_B T_c}\right) \quad (9)$$

عبارت اول در هر دو معادله مربوط به سد سینتیکی ناشی از وابستگی دمایی انتقال پلیمر در بین سطحی بلور-مذاب بوده و عبارت دوم مربوط به سد ترمودینامیکی می‌باشد. در این روابط،  $K_B = 1.38 \times 10^{-23}$  J/K ثابت بولتزمن،  $T_c$  دمای تبلور،  $T_\infty$  دمایی است که در پایین‌تر از آن نفوذ پلیمر یا حرکت زنجیرها به صفر می‌رسد و  $\Delta G_i$  و  $\Delta G_g$  سدهای انرژی آزاد برای هسته‌زایی ثانویه و رشد جانبی بلور می‌باشند. سرعت رشد بلور می‌تواند براساس سرعت تشکیل هسته‌های ثانویه  $i$  و سرعت رشد جانبی یا سرعت گسترش سطحی  $g$  بیان شود:

$$G = i^x g^y \quad (10)$$

مقادیر  $x$  و  $y$  ثابت‌هایی هستند که مقدار آنها وابسته به شرایطی می‌باشد که تبلور در آن رخ می‌دهد [۳۸].

تئوری LH یک رابطه کلی را برای سرعت رشد (G) بلور پلیمر

در مقایسه با الیاف PP خالص بطور قابل توجهی کاهش یافته است. این نتیجه بیانگر تسریع سرعت کل تبلور PP در حضور GnPs است. بطور مثال زمان نیمه عمر تبلور از ۱۱/۸۲ دقیقه در PP به ۴/۳۲ دقیقه در PP/G0.01 و ۱/۲۳ دقیقه در PP/G0.5 کاهش یافته است. این مقادیر به ترتیب بیانگر ۶۳٪ و ۸۹٪ کاهش زمان نیمه عمر این نمونه‌ها نسبت به PP خالص می‌باشند.  $t_{1/2}$  الیاف PP/MA در مقایسه با الیاف PP خالص از ۱۱/۸۲ دقیقه به ۵/۱۶ دقیقه کاهش می‌یابد که این امر به دلیل اثر هسته‌زایی سازگارکننده PP-g-MA می‌باشد. افزایش زمان نیمه عمر تبلور (کاهش ثابت K) نمونه PP/MA/G0.5 نسبت به نمونه‌های PP/G0.5 و PP/MA/G0.1 نشان می‌دهد که حضور GnPs کنار سازگارکننده علی‌رغم هسته‌زایی موثر، می‌تواند مانع از رشد بلورهای PP شده و زمان نیمه عمر تبلور را افزایش دهد.

شکل ۸ منحنی‌های آورامی نمونه‌های PP/G0.01، PP، و PP/G0.5 را در دماهای تبلور متفاوت نشان می‌دهد. مقادیر استخراج شده پارامترهای آورامی  $n$ ،  $K$  و زمان نیمه عمر تبلور در دمای تبلور متناظر در جدول ۴ نشان داده شده‌اند. خطی بودن منحنی‌ها در طی فرآیند تبلور بیانگر مناسب بودن معادله آورامی برای توصیف رفتار تبلور همدمای این نمونه‌ها می‌باشد. انتهای نمودارها کمی از حالت خطی انحراف دارد که نشان می‌دهد فرآیند واقعی تبلور پیچیده‌تر از مدل ارائه شده توسط آورامی می‌باشد [۳۶].

داده‌های جدول ۴ نشان می‌دهد که ثابت سرعت  $K$  و در حقیقت سرعت کلی تبلور با افزایش دمای تبلور کاهش یافته و با افزایش میزان GnPs در دمای تبلور ثابت، افزایش خواهد یافت؛ در حالیکه مقادیر زمان نیمه عمر تبلور روند معکوس را نشان می‌دهد. اثر هسته‌زایی ناهمگن GnPs به میزان قابل ملاحظه‌ای موجب پیشرفت فرآیند کلی تبلور در همه دماهای تبلور مورد مطالعه شده است. کاهش سرعت تبلور در دمای بالا در فرآیند همدمای به این دلیل است که ثابت شدن زنجیرهای پلیمری با قابلیت تحرک زیاد در دماهای بالا مشکل بوده و این امر منجر به طولانی شدن زمان تبلور می‌شود [۳۶].

پارامتر توان آورامی  $n$  به نوع هسته‌زایی و هندسه رشد بلورها مربوط می‌باشد. برای مکانیزم‌های مختلف تبلور معمولاً مقدار  $n$  باید عددی صحیح بین ۱ و ۴ باشد. از آنجایی که فاکتورهای پیچیده دیگری از قبیل رقابت فرآیند هسته‌زایی با فرآیند رشد و یا نامنظم بودن مرزهای گویچه‌ها در فرآیند تبلور وجود دارند، لذا توان آورامی معمولاً عدد صحیح نمی‌باشد [۳۷]. محققان دیگر بر این عقیده‌اند که فرضیات مورد استفاده جهت استخراج توان آورامی منجر به کسب عددهای صحیح برای هسته‌زایی همگن و

برای کاربرد عملی، معادله (۱۳) به صورت معادله (۱۴) بازنویسی می‌شود:

$$\ln(t_{1/2})^{-1} + \frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)} = A - \frac{K_g}{T_c \Delta T f} \quad (14)$$

بنابراین با رسم منحنی  $\ln(t_{1/2})^{-1} + \frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)}$  در برابر  $1/(T_c \Delta T f)$  خط مستقیمی به دست می‌آید که شیب آن  $K_g$  است. پس از محاسبه  $K_g$  می‌توان انرژی آزاد سطح تا خوردگی  $\sigma_e$  را از معادله (۱۲) به دست آورد. سرعت رشد بلور پلی پروپیلن با در نظر گرفتن مقادیر ذیل برای پارامترهای مختلف محاسبه شده است [۳۸]:

$$T_\infty (=T_g - 30) = 238.8K, T_m^0 = 459K, \\ \Delta H_f^0 = 1.544 \times 10^{-8}, b_0 = 6.26 \times 10^{-10} m$$

$$\sigma = 1.15 \times 10^{-2} J/m^2, U^* = 6280 J/mol \quad (110)$$

شکل ۹ منحنی‌های LH به دست آمده از زمان نیمه عمر تبلور را نشان می‌دهد. خطها از برازش به روش حداقل مربعات خطی معادله (۱۴) به دست آمده و از مقادیر  $K_g$  حاصله از شیب خطها برای محاسبه انرژی آزاد سطح تا خوردگی  $\sigma_e$  استفاده شد. انرژی آزاد سطح تا خوردگی  $\sigma_e$  به طور مستقیم متناسب با کار مورد نیاز برای تا خوردگی زنجیر بوده و می‌تواند بعنوان معیاری برای ارزیابی چگونگی سهولت تا خوردن بزرگ مولکولها در داخل لاملا مورد استفاده قرار گیرد. در بررسی منحنی‌های LH نمونه‌های مختلف، هیچ شکستگی قابل توجهی در شیب خطها مشاهده نمی‌شود که نشان‌دهنده عدم تغییر در حالت تبلور در محدوده دمایی مورد نظر می‌باشد. با توجه به انجام آزمایشات تبلور همدم در این تحقیق در محدوده دمایی ( $124-134^\circ C$ )، فرض می‌شود که پلیمرها در حالت III متبلور شده‌اند.

جدول ۵ مقادیر  $K_g$  و انرژی آزاد سطح تا خوردگی  $\sigma_e$  الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs را نشان می‌دهد. پایین‌تر بودن مقادیر  $K_g$  در الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs در مقایسه با الیاف PP نشان می‌دهد که GnPs به عنوان مواد هسته‌زای موثر برای تبلور PP عمل می‌کنند. از آنجایی که سد هسته‌زایی سطحی متناسب با مقدار  $K_g$  است، کاهش مقدار  $K_g$  نشان می‌دهد که حضور GnPs در ماتریس پلیمری منجر به افزایش سرعت هسته‌زایی سطحی خواهد شد [۳۹].

جدول ۵: پارامترهای سینتیکی تبلور همدمای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs به دست آمده از معادله LH

کد نمونه	$K_g (K^2)$	$\sigma_e (mJm^{-2})$
PP	$5/32 \times 10^5$	۸۵
PP/G-0.01	$4/32 \times 10^5$	۶۹
PP/G-0.5	$3/57 \times 10^5$	۵۷

خطی با زنجیرهای تاخوردیده بیان نموده که در معادله (۱۱) نشان داده شده است:

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{T_c \Delta T f}\right) \quad (11)$$

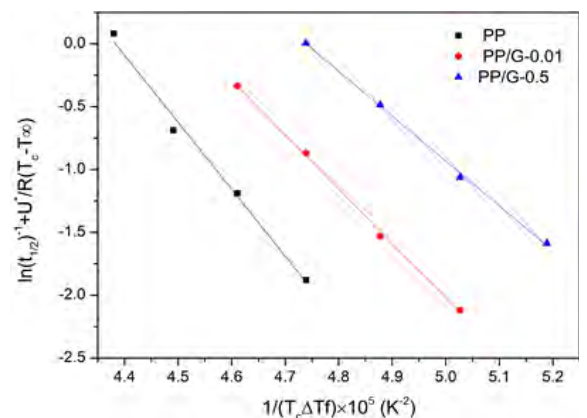
در این معادله، G سرعت رشد بلورها،  $G_0$  فاکتور پیش نمایی که وابستگی سرعت رشد را به پارامترهایی غیر از دما از قبیل وزن مولکولی و آرایش گروه‌های جانبی نشان می‌دهد،  $U^*$  انرژی فعالسازی برای نفوذ پلیمر (انرژی مورد نیاز برای انتقال یک زنجیر پلیمری از حالت مذاب به سطح بلور)، R ثابت گازها،  $\Delta T$  دمای سوپر کولینگ معادل  $(T_m^0 - T_c)$ ،  $f=2T_c/(T_m^0 + T_c)$  فاکتور تصحیح بیان‌کننده وابستگی دمایی حرارت ذوب بلور کامل  $(\Delta H_f^0)$  و  $K_g$  ثابت سرعت هسته‌زایی (سد هسته‌زایی ترمودینامیکی) می‌باشد.  $K_g$  بیانگر انرژی مورد نیاز برای تشکیل هسته‌ها با اندازه بحرانی است:

$$K_g = \frac{jb_0 \sigma_e T_m^0}{K_B \Delta H_f^0} \quad (12)$$

در رابطه (۱۲)،  $b_0$  ضخامت لایه بلور،  $\Delta H_f^0$  حرارت ذوب بلور کامل،  $\sigma_e$  و  $\sigma$  انرژی‌های آزاد بین سطحی در واحد سطح موازی و عمود بر جهت زنجیر مولکولی و  $T_m^0$  دمای ذوب تعادلی (دمای ذوب لاملای بی نهایت بزرگ) می‌باشد. مقدار z وابسته به حالت تبلور بوده و برای حالت تبلور II برابر با ۲ و برای حالت‌های تبلور I و III برابر با ۴ می‌باشد.

با فرض آنکه مکانیزم رشد بلور پلیمر یک گویچه سه بعدی بوده و تعداد هسته‌ها در تبلور همدم ثابت است، سرعت رشد G متناسب با عکس زمان نیمه عمر تبلور  $(t_{1/2})$  می‌باشد. براساس تئوری LH تغییرات دمایی  $1/t_{1/2}$  طبق معادله (۱۳) بیان می‌شود:

$$1/(t_{1/2}) = (1/t_{1/2})_0 \exp\left(-\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{T_c \Delta T f}\right) \quad (13)$$



شکل ۹: منحنی‌های LH الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/G0.01 و PP/G0.5

آزاد سطح تاخوردگی تبلور به معنای مقدار انرژی مورد نیاز کمتر برای زنجیره‌های بزرگ مولکول جهت تشکیل ساختار بلوری بر روی هسته و انرژی مورد نیاز کمتر برای رسیدن هسته‌ها به اندازه بحرانی در نانو کامپوزیت‌ها نسبت به PP خالص و نیز افزایش سرعت تبلور PP در الیاف نانو کامپوزیت می‌باشد.

داده‌های جدول ۵ نشان می‌دهد که با افزودن ۰/۰۱% و ۰/۵% GnPs، انرژی آزاد سطح تاخوردگی  $\sigma$  الیاف PP به ترتیب ۱۹% و ۳۳% کاهش می‌یابد. مقادیر پایین‌تر انرژی آزاد تاخوردگی زنجیر بلورهای لاملا در الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs نشان می‌دهد که GnPs تبلور PP را تسهیل می‌کنند. پایین‌تر بودن انرژی آزاد سطح تاخوردگی تبلور به معنای مقدار انرژی مورد نیاز کمتر برای زنجیره‌های بزرگ مولکول جهت تشکیل ساختار بلوری بر روی هسته و انرژی مورد نیاز کمتر برای رسیدن هسته‌ها به اندازه بحرانی در نانو کامپوزیت‌ها نسبت به PP خالص و نیز افزایش سرعت تبلور PP در الیاف نانو کامپوزیت می‌باشد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که منحنی‌های تبلور نسبی نمونه‌های PP/G0.1 و PP/G0.5 به هم نزدیک بوده و در نمونه‌های حاوی سازگارکننده این مسئله تشدید شده است. این بدان معنی است که اثر هسته‌زایی ناهمگن بهبود یافته با افزایش میزان GnPs و افزایش تعداد هسته‌ها، در نهایت از سرعت رشد بلور جلوگیری می‌کند. برای همه نمونه‌ها، زمان تجربی نیمه عمر تبلور با افزایش دمای تبلور افزایش یافته است که بیانگر کاهش سرعت تبلور می‌باشد. در دمای تبلور یکسان (۱۳۰ °C)، زمان نیمه عمر تجربی با افزایش میزان GnPs کاهش یافته است. براساس تحلیل آورامی، افزایش میزان GnPs موجب افزایش تعداد هسته‌های ناهمگن شده که این امر موجب افزایش سرعت کلی تبلور می‌شود. همچنین زمان نیمه عمر تبلور از ۱۱/۸۲ دقیقه در PP به ۴/۳۲ دقیقه در PP/G0.01 و ۱/۲۳ دقیقه در PP/G0.5 کاهش یافته است. افزایش زمان نیمه عمر تبلور نمونه PP/MA/G0.5 نسبت به نمونه‌های PP/G0.5 و PP/MA/G0.1 نشان می‌دهد که حضور GnPs در کنار سازگارکننده علی‌رغم هسته‌زایی موثر، می‌تواند مانع از رشد بلورهای PP شده و زمان نیمه عمر تبلور را افزایش دهد. در منحنی‌های به‌دست آمده از تئوری Laurit-zen-Hoffman نمونه‌های مختلف، هیچ شکستگی قابل توجهی در شیب خط‌ها مشاهده نمی‌شود که نشان‌دهنده عدم تغییر در حالت تبلور در محدوده دمایی مورد نظر می‌باشد. از آنجایی که سد هسته‌زایی سطحی متناسب با مقدار ثابت سرعت هسته‌زایی است، لذا کاهش مقدار ثابت یاد شده نشان می‌دهد که حضور GnPs در ماتریس پلیمری منجر به افزایش سرعت هسته‌زایی سطحی شده است. داده‌های به‌دست آمده نشان می‌دهند که با افزودن ۰/۰۱% و ۰/۵% GnPs، انرژی آزاد سطح تاخوردگی  $\sigma$  الیاف PP به ترتیب ۱۹% و ۳۳% کاهش می‌یابد. پایین‌تر بودن انرژی

## ۵- مراجع

- [1] H. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko. Graphene/Polymer Nanocomposites, *Macromolecules*, 43 (2010), 6515-6530.
- [2] V.B. Mohan, K.-t. Lau, D. Hui, D. Bhattacharyya. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations, *Compos. Part B- Eng.*, 142 (2018), 200-220.
- [3] V.B. Mohan, D. Liu, K. Jayaraman, M. Stamm, D. Bhattacharyya. Improvements in electronic structure and properties of graphene derivatives, *Adv. Mater. Lett.*, 7 (2016), 421-429.
- [4] M.D. Via, J.A. King, J.M. Keith, I. Miskioglu, M.J. Cieslinski, J.J. Anderson, G.R. Bogucki. Tensile modulus modeling of carbon black/polycarbonate, carbon nanotube/polycarbonate, and exfoliated graphite nanoplatelet/polycarbonate composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 124 (2012), 2269-2277.
- [5] B. Mayoral, E. Harkin-Jones, P.N. Khanam, M. AlMaadeed, M. Ouederni, A. Hamilton, D. Sun. Melt processing and characterization of polyamide 6/graphene nanoplatelet composites, *RSC Adv.*, 5 (2015), 52395-52409.
- [6] B. Ahmadi-Moghadam, F. Taheri. Effect of processing parameters on the structure and multi-functional performance of epoxy/GNP-nanocomposites, *J. Mater. Sci.*, 49 (2014), 6180-6190.
- [7] J. Liang, J. Wang, G.C. Tsui, C. Tang. Thermal properties and thermal stability of polypropylene composites filled with graphene nanoplatelets, *J. Thermoplast. Compos.*, 31 (2018), 246-264.
- [8] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, L.T. Drzal. Mechanical properties and morphological characterization of exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 38 (2007), 1675-1682.
- [9] Y.S. Jun, J.G. Um, G. Jiang, A. Yu. A study on the effects of graphene nano-platelets (GnPs) sheet sizes from a few to hundred microns on the thermal, mechanical, and electrical properties of polypropylene (PP)/GnPs composites, *Express Polym. Lett.*, 12 (2018), 885-897.
- [10] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, H. Miyagawa, L.T. Drzal. Flexural and tensile moduli of polypropylene nanocomposites and comparison of experimental data to Halpin-Tsai and Tandon-Weng models, *Polym. Eng. Sci.*, 47 (2007), 1796-1803.
- [11] S. He, J. Zhang, X. Xiao, Y. Lai, A. Chen, Z. Zhang. Study on the morphology development and dispersion mechanism of polypropylene/graphene nanoplatelets composites for different shear field, *Compos. Sci. Technol.*, 153 (2017), 209-221.
- [12] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, L.T. Drzal. Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets, *Carbon*, 45 (2007), 1446-1452.
- [13] L. Altay, M. Atagur, K. Sever, I. Sen, T. Uysalman, Y. Seki, M. Sarikanat. Synergistic effects of graphene nanoplatelets in thermally conductive synthetic graphite filled polypropylene composite, *Polym. Compos.*, 40 (2019), 277-287.
- [14] S. He, J. Zhang, X. Xiao, X. Hong, Y. Lai. Investigation of the conductive network formation of polypropylene/graphene nanoplatelets composites for different platelet sizes, *J. Mater. Sci.*, 52 (2017), 13103-13119.
- [15] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, L.T. Drzal. A new compounding method for exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites with enhanced flexural properties and lower percolation threshold, *Compos. Sci. Technol.*, 67 (2007), 2045-2051.
- [16] E.V. Kuvardina, L.A. Novokshonova, S.M. Lomakin, S.A. Timan, I.A. Tchmutin. Effect of the graphite nanoplatelet size on the mechanical, thermal, and electrical properties of polypropylene/exfoliated graphite nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 128 (2013), 1417-1424.
- [17] A.J. Duguay, A. Kiziltas, J.W. Nader, D.J. Gardner, H.J. Dagher. Impact properties and rheological behavior of exfoliated graphite nanoplatelet-filled impact modified polypropylene nanocomposites, *J. Nanopart. Res.*, 16 (2014), 2307.
- [18] A.J. Duguay, J.W. Nader, A. Kiziltas, D.J. Gardner, H.J. Dagher. Exfoliated graphite nanoplatelet-filled impact modified polypropylene nanocomposites: influence of particle diameter, filler loading, and coupling agent on the mechanical properties, *Appl. Nanosci.*, 4 (2014), 279-291.
- [19] B. Kalantari, M.R. Mohaddes Mojtahedi, F. Sharif, R. Semnani Rahbar. Flow-induced crystallization of polypropylene in the presence of graphene nanoplatelets and relevant mechanical properties in nanocomposite fibres, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 76 (2015), 203-214.
- [20] B. Kalantari, M.R. Mohaddes Mojtahedi, F. Sharif, R. Semnani Rahbar. Effect of graphene nanoplatelets presence on the morphology, structure, and thermal properties of polypropylene in fiber melt-spinning process, *Polym. Compos.*, 36 (2015), 367-375.
- [21] E. Nilsson, H. Oxfall, W. Wandelt, R. Rychwalski, B. Hagström. Melt spinning of conductive textile fibers with hybridized graphite nanoplatelets and carbon black filler, *J. Appl. Polym. Sci.*, 130 (2013), 2579-2587.
- [22] C. Dal Castel, T. Pelegrini, R.V. Barbosa, S.A. Liberman, R.S. Mauler. Properties of silane grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 41 (2010), 185-191.
- [23] K.S. Santos, C.D. Castel, S.A. Liberman, M.A.S. Oviedo, R.S. Mauler. Polyolefin-based nanocomposite: The effects of processing aids, *J. Appl. Polym. Sci.*, 119 (2011), 1567-1575.
- [24] C.I. Ferreira, C. Dal Castel, M.A.S. Oviedo, R.S. Mauler. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene/exfoliated graphite nanocomposites, *Thermochim. Acta*, 55 (2013), 40-48.

[25] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, P. Askeland, L.T. Drzal. The nucleating effect of exfoliated graphite nanoplatelets and their influence on the crystal structure and electrical conductivity of polypropylene nanocomposites, *J. Mater. Sci.*, 43 (2008), 2895-2907.

[26] J.-Z. Xu, C. Chen, Y. Wang, H. Tang, Z.-M. Li, B.S. Hsiao. Graphene Nanosheets and Shear Flow Induced Crystallization in Isotactic Polypropylene Nanocomposites, *Macromolecules*, 44 (2011), 2808-2818.

[27] Q. Beuguel, S.A.E. Boyer, D. Settipani, G. Monge, J.-M. Haudin, B. Vergnes, E. Peuvrel-Disdier. Crystallization behavior of polypropylene/graphene nanoplatelets composites, *Polym. Crystal.*, 1 (2018), e10024.

[28] A. Rodrigues, B.d.M. Carvalho, L.A. Pinheiro, R.E.S. Bretãs, S.V. Canevarolo, J. Marini. Effect of compatibilization and reprocessing on the isothermal crystallization kinetics of polypropylene/wood flour composites, *Polimeros*, 23 (2013), 312-319.

[29] J.-B. Chen, J.-Z. Xu, H. Pang, G.-J. Zhong, L. Xu, H. Tang, J.-H. Tang, Z.-M. Li. Crystallization of isotactic polypropylene inside dense networks of carbon nanofillers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 131(2014), doi: 10.1002/app.39505.

[30] S. Zhao, F. Chen, Y. Huang, J.-Y. Dong, C.C. Han. Crystallization behaviors in the isotactic polypropylene/graphene composites, *Polymer*, 55 (2014), 4125-4135.

[31] D. Tang, S. Li, J. Yang, J. Su, Q. Yang, M. Kong, Y. Huang, X. Liao. Nonisothermal and isothermal crystallization behavior of isotactic polypropylene/chemically reduced graphene nanocomposites, *Polym. Compos.*, 38 (2017), E342-E350.

[32] G. Xu, W. Shi, P. Hu, S. Mo. Crystallization kinetics of polypropylene with hyperbranched polyurethane acrylate being used as a toughening agent, *Eur. Polym. J.*, 41 (2005), 1828-1837.

[33] X. Shi, J. Wang, B. Jiang, Y. Yang. Influence of nanofiller dimensionality on the crystallization behavior of HDPE/carbon nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 128 (2013), 3609-3618.

[34] W.Y. Zhou, B. Duan, M. Wang, W.L. Cheung. Crystallization kinetics of poly(L-lactide)/carbonated hydroxyapatite nanocomposite microspheres, *J. Appl. Polym. Sci.*, 113 (2009), 4100-4115.

[35] A.T. Lorenzo, M.L. Arnal, J. Albuerno, A.J. Müller. DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: Guidelines to avoid common problems, *Polym. Test.*, 26 (2007), 222-231.

[36] S. Deng, Z. Lin, B. Xu, W. Qiu, K. Liang, W. Li. Isothermal crystallization kinetics, morphology, and thermal conductivity of graphene nanoplatelets/polyphenylene sulfide composites, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 118 (2014), 197-203.

[37] J. Qin, S. Guo, Z. Li. Melting behavior and isothermal crystallization kinetics of PP/mLLDPE blends, *J. Polym. Res.*, 15 (2008), 413-420.

[38] S. Gupta, X. Yuan, T.C.M. Chung, M. Cakmak, R.A. Weiss.

Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of hydroxyl-functionalized polypropylene, *Polymer*, 55 (2014), 924-935.

[39] Z.-f. Bai, Q. Dou. Non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene/poly(lactic acid)/maleic anhydride-grafted polypropylene blends, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 126 (2016), 785-794.