

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

بخش دوم - سینتیک تبلور غیرهمدما

روح‌اله سمنانی رهبر^{۱*}، بهاره کلانتری^۲، محمدرضا محدث مجتهدی^۳

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

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

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



تاریخ دریافت:

۹۷/۱۲/۱۹

تاریخ پذیرش:

۹۸/۰۵/۰۷

مقاله

خواص مکانیکی و گرمایی پلیمرها وابستگی زیادی به رفتار بلوری شدن و ریخت‌شناسی بلور آنها دارد. در این تحقیق، رفتار بلورینگی غیر همدمای الیاف نانو کامپوزیت پلی پروپیلن/نانو صفحات گرافن (PP/GnPs) حاوی ۰/۱، ۰/۵ و ۱٪ GnPs با استفاده از گرماسنج پوششی تفاضلی مورد بررسی قرار گرفته‌است. برای این منظور، از مدل‌های اوزاوا و Mo برای برازش مرحله ابتدای تبلور غیر همدما استفاده شد. همچنین فعالیت هسته‌زایی و انرژی فعال‌سازی موثر ماده افزودنی به ترتیب به وسیله روش‌های Dobrevna و فریدمن مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش سرعت سرمایش، پیک تبلور در منحنی‌های گرمای همه نمونه‌ها به دماهای پایین‌تر انتقال یافته و پهن‌تر شده‌اند. علاوه بر این، مشاهده شد که برخلاف مدل اوزاوا، مدل Mo به خوبی می‌تواند تبلور غیر همدمای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs را توصیف کند. براساس نتایج حاصله، نمونه‌های PP/G-0.1 و PP/G-1 به ترتیب کمترین و بیشترین کارایی هسته‌زایی را در همه سرعت‌های سرمایش نشان می‌دهند. علاوه بر این، با افزودن GnPs به ماتریس PP انرژی فعال‌سازی تبلور کاهش یافته‌است که نمایانگر قابلیت تبلور بالاتر سیستم پلیمری PP/GnPs می‌باشد. نتایج حاصله نشان می‌دهد که اگرچه نانو صفحات دو بعدی GnPs هسته‌زایی ناهمگن را تسهیل می‌کنند ولی حضور نانو صفحات با اندازه بزرگ به‌عنوان موانع فیزیکی عمل کرده و از فرآیند رشد بلور ممانعت می‌کند و بنابراین سرعت تبلور الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs کاهش می‌یابد.

پلی پروپیلن، نانو صفحات گرافن، بلورینگی غیرهمدما

واژگان کلیدی

Crystallization Behavior of Polypropylene/Graphene Nanoplatelets Nanocomposite Fiber

II. Non-Isothermal Crystallization Kinetics

R. Semnani Rahbar¹, B. Kalantari², M. R. Mohaddes Mojtahedi³

1. Assistant Professor, Department of Textile and Leather, Faculty of Chemistry and Petrochemical Engineering, Standard Research Institute (SRI), Karaj, Iran

2. Ph. D., Department of Textile Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

3. Associate Professor, Department of Textile Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

Both physical and mechanical properties of a semi-crystalline polymer are highly related to the crystallization behavior and morphology development during processing. In the present work, non-isothermal crystallization of polypropylene/graphene nanoplatelets (PP/GnPs) nanocomposite fibers containing 0.1, 0.5, and 1% GnPs was investigated by differential scanning calorimetry (DSC). The Ozawa and Mo methods were used to fit the primary stage of non-isothermal crystallization of the samples. Moreover, the nucleation activity and the crystallization activation energy of GnPs in the PP matrix were calculated by Dobrev's approach and Friedman's method, respectively. The results show that the crystallization peak shifted to the lower temperatures with increasing cooling rate. Contrary to Ozawa method, it was observed that Mo approach could describe the non-isothermal crystallization process of PP and PP/GnPs nanocomposite fibers satisfactory. Furthermore, the maximum and minimum nucleation activity was observed for PP/G-0.1 and PP/G-1 nanocomposite fibers, respectively. Crystallization activation energy decreased in the presence of GnPs, indicating that it is easier for the PP/GnPs to crystallize. Although GnPs work as a nucleating agent, they also act as a barrier to molecular mobility and reduce the growth rate, resulting in a more depressed crystallization for PP/GnPs nanocomposite fibers.

Keywords

Polypropylene; Graphene Nanoplatelets;
Non-Isothermal Crystallization

۱- مقدمه

از سال ۲۰۰۴ میلادی و با جداسازی گرافن از گرافیت به کمک فرآیند شکست میکرومکانیکی، توجه ویژه‌ای به این ماده به عنوان نازک‌ترین ماده جهان صورت گرفته است [۱]. اتم‌های کربن قرار گرفته در ساختار این ماده با هیبریداسیون sp^2 و به شکل شبکه‌ای مانند شانه عسل، از سفتی و استحکام بالایی برخوردارند که به مقادیر تئوری آنها نزدیک است و از این رو محققان به گرافن علاقه خاصی نشان داده‌اند [۲]. همچنین نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که افزودن گرافن به ماتریس پلیمری می‌تواند بهبود قابل ملاحظه‌ای در خواص مکانیکی محصول نهایی به وجود آورد [۳-۹].

امروزه استفاده از نانو صفحات گرافن (GnPs) به عنوان یک افزودنی مقرون به صرفه در نانو کامپوزیت‌ها بسیار گسترش یافته است. از آنجایی که این مواد حاوی بیش از ۱۰ لایه گرافن هستند به آنها نانوصفحات گرافیت می‌گویند ولی در متون علمی از واژه نانو صفحات گرافن نیز برای آنها استفاده می‌شود [۱۰-۱۲]. همانطور که ذکر شد، یکی از کاربردهای موفقیت‌آمیز GnPs در تهیه نانو کامپوزیت‌های GnPs/پلیمر است. خواص فیزیکی عالی GnPs و امکان تولید انبوه و مقرون به صرفه آنها، این مواد را برای تولید نانو کامپوزیت‌های پلیمری چند منظوره و با کارایی بالا ایده‌آل ساخته است. با توجه به خواص نهایی مورد نظر، از پلیمرهای مختلفی برای تولید نانو کامپوزیت‌های GnPs/پلیمر استفاده شده است [۱۳-۱۸]. یکی از پلیمرهای گرماترم پرکاربرد و ارزان، پلی پروپیلن (PP) است. این پلیمر از چگالی بسیار پایین، پایداری شیمیایی خوب در برابر اسید و قلیا و نیز مقاومت عالی در برابر خستگی ناشی از خمش برخوردار است. با بهره‌گیری از این خواص ویژه، استفاده از PP در برخی از مصارف مانند کالاهای خانگی و نیز قطعات خودرو و صنایع هوافضا بسیار گسترش یافته است. به دلیل پتانسیل بالای نانو کامپوزیت‌های PP/GnPs، مطالعات گسترده‌ای توسط گروه‌های تحقیقاتی مختلف در مورد ساختار، خواص و ریخت‌شناسی این نانو کامپوزیت‌ها صورت گرفته است. نتایج این مطالعات نشان می‌دهد که استفاده از GnPs در ماتریس PP می‌تواند موجب بهبود خواص مکانیکی مانند مدول کششی و استحکام خمشی و نیز بهبود پایداری گرمایی و نوری شود [۱۹-۲۵].

مطالعات نشان می‌دهد که خواص مکانیکی و گرمایی پلیمر PP وابستگی زیادی به رفتار بلوری شدن و ریخت‌شناسی بلور آن دارد و بنابراین، خواص نانو کامپوزیت‌های PP/GnPs نیز به رفتار بلوری شدن وابسته است. به‌طور کلی افزودن گرافن یا گرافیت لایه‌لایه شده موجب افزایش سرعت بلوری شدن و تسریع سینتیک بلورینگی PP می‌شود؛ چرا که دارای خاصیت هسته‌گذاری است [۲۶-۲۸]. همچنین تغییراتی در فرآیند رشد بلور صورت می‌گیرد بدین ترتیب که در حضور گرافن، فاز بلوری آلفا تشکیل می‌شود ولی چنانچه مقدار گرافن زیاد باشد، امکان تشکیل بلورهای بتا نیز وجود دارد [۲۹،۳۰]. فرآیند بلوری شدن هم‌دم با تحلیل‌های تئوری هم‌خوانی بیشتری دارد؛

ولی فرآیندهای عملی مانند ذوب‌ریسی و اکستروژن معمولاً در شرایط پویا و بلوری شدن غیر هم‌دم اجرا می‌شوند. از این‌رو، برای یافتن بهترین شرایط فرآورش در فرآیند صنعتی و تولید محصولات نهایی با کارایی بهتر، لازم است رفتار بلوری شدن پلیمرها در شرایط غیر هم‌دم با صورت کمی مورد بررسی قرار گیرد. از آنجایی که معادلات پیشنهادی برای فرآیندهای هم‌دم وابسته به زمان و جزء حجمی ماده تبدیل شده می‌باشند، استفاده از آنها برای فرآیندهای کاربردی که اکثراً غیر هم‌دم هستند مناسب نیست. در فرآیند تبلور غیر هم‌دم، دما در حال تغییر می‌باشد که این امر بر روی سرعت تشکیل هسته و رشد بلور تاثیرگذار می‌باشد؛ زیرا هر دو وابسته به دما می‌باشند [۳۱-۳۳].

تاکنون تحقیق جامعی در خصوص بلوری شدن نانو کامپوزیت‌های PP/GnPs در حالت غیر هم‌دم و بررسی مدل‌ها و تئوری‌های مختلف برای توصیف رفتار بلورینگی PP در حضور GnPs انجام نشده است. لذا در این پژوهش از مدل‌های اوزاوا و Mo برای بررسی سینتیک تبلور غیر هم‌دم و از روش Dobrova و Fillon برای تعیین فعالیت هسته‌زایی (ϕ) نانو کامپوزیت‌های PP/GnPs استفاده شده و همچنین انرژی فعال‌سازی موثر تبلور PP و نانو کامپوزیت‌های PP/GnPs نیز با استفاده از روش فریدمن تعیین شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد

برای اجرای فرآیند ذوب‌ریسی از PP گرید الیاف با نام تجاری 512P محصول شرکت سایبک عربستان استفاده شد که شاخص جریان مذاب آن ۲۵ g/10min است. از GnPs نوع M محصول شرکت XG Sciences آمریکا استفاده شد که حاوی نانو صفحات گرافن بوده و ضخامت و قطر آن به ترتیب ۸-۶ نانومتر و ۵ میکرون می‌باشد. آمیزه PP/GnPs حاوی ۱۰٪ درصد وزنی از این GnPs در شرکت Ovation Polymers آمریکا تهیه شد.

۲-۲- تهیه آمیزه برای ذوب‌ریسی

جهت تهیه آمیزه برای فرآیند ذوب‌ریسی، اختلاط گرانول‌های PP و آمیزه تجاری PP/GnPs در اکسترودر دو ماریپچه همسانگرد مدل ZSK-25 ساخت شرکت Coperion Werner & Pfeleiderer انجام شد. دمای نواحی حرارتی اکسترودر از بخش تغذیه تا انتهای اکسترودر به ترتیب ۱۷۵، ۱۸۵، ۱۹۵ و ۲۰۰ درجه سانتیگراد و سرعت ماریپچ 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. برای یکسان‌سازی تاریخچه گرمایی، گرانول‌های PP خالص نیز تحت شرایط مشابه اکسترودر شدند. آمیزه‌های تولیدی حاوی ۱/۸٪، ۵/۱۰٪ و ۱٪ GnPs تولید شده و به ترتیب با کدهای PP/G-0.1، PP/G-0.5 و PP/G-1 نامگذاری شده‌اند.

۲-۳- ذوب‌رسی

برای تولید الیاف از واحد ذوب‌رسی آزمایشگاهی Fourne Spintes- ter استفاده شد. الیاف تک فیلامنت از PP خالص و آمیزه‌های PP/GnPs با استفاده از یک رشته‌ساز تک روزنه با قطر ۱۰۰۰ میکرون و در سرعت برداشت ۱۰۰ m/min تهیه شدند.

۲-۴- روش‌ها

جهت بررسی سینتیک تبلور غیر همدمای ۵-۷ mg از الیاف تک‌فیلامنتی ریز شده در دستگاه گرماسنج پوشی تفاضلی (DSC) مدل ۲۰۱۰ ساخت شرکت TA Instrument آمریکا از دمای محیط تا دمای ۲۰۰ °C با سرعت حرارت‌دهی ۱۰ °C/min و تحت جریان نیتروژن حرارت داده شده و به منظور از بین بردن تاریخچه حرارتی به مدت ۵ دقیقه در این دما نگه داشته شدند. سپس با سرعت‌های ۵، ۱۰ و ۲۰ °C/min تا دمای محیط سرد شدند.

۳- نتایج و بحث

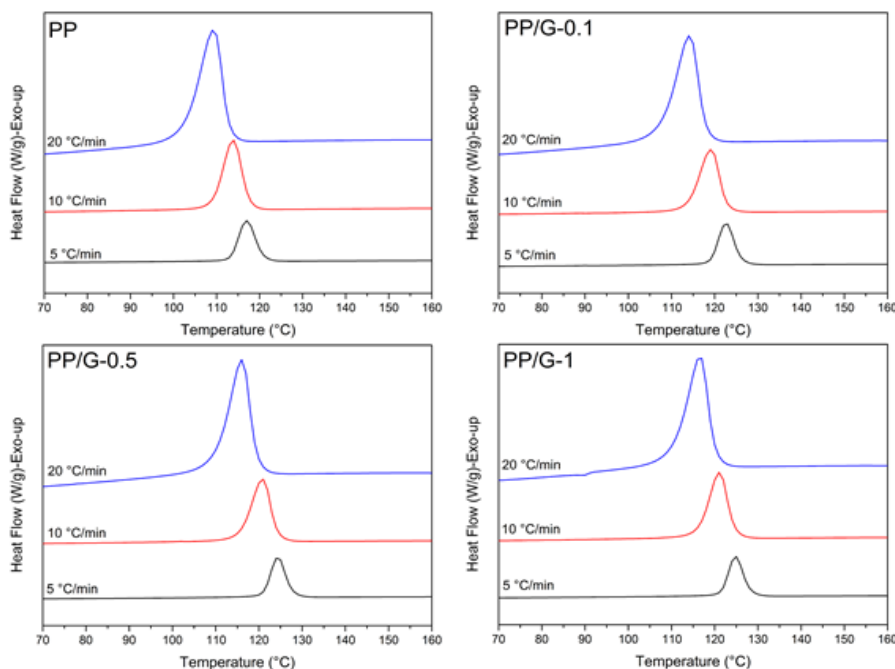
۳-۱- تبلور نسبی

در شکل‌های ۱ و ۲ منحنی‌های گرماسنج پوشی تفاضلی الیاف PP خالص و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs در سرعت‌های سرمایش مختلف نشان داده شده‌است. دمای شروع تبلور (T_c) و دمای پیک تبلور (T_p) الیاف PP خالص و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs از منحنی‌های گرماسنج پوشی تفاضلی استخراج شده و در جدول ۱ نشان داده شده‌اند.

با افزایش سرعت سرمایش، پیک تبلور در منحنی‌های گرمایی همه نمونه‌ها به دماهای پایین‌تر انتقال یافته و پهن‌تر شده‌اند. نتایج

جدول ۱ نشان می‌دهد که با افزایش سرعت سرمایش، دماهای T_c و T_p کاهش می‌یابند. دمای پیک تبلور الیاف PP با افزایش سرعت سرمایش از ۵ تا ۲۰ °C/min، حدود ۷ °C کاهش یافته است. همچنین رفتار مشابهی برای الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs مشاهده شده است. پایین‌تر بودن سرعت سرمایش، سیالیت و نفوذ بهتری را برای مولکول‌ها به دلیل گرانشی پایین ایجاد کرده و زمان بیشتری را برای فعال نمودن هسته‌ها در دمای بالا فراهم می‌کند. در سرعت‌های سرمایش پایین‌تر، زنجیرهای پلیمری زمان کافی برای انتقال از مذاب به سطح بلور را داشته و تبلور در دمای بالاتر اتفاق می‌افتد. در مقابل در سرعت‌های سرمایش بالاتر، فعال‌سازی هسته‌ها در دمای پایین‌تر رخ می‌دهد. در طی فرآیند سرمایش سریع، زنجیرهای مولکولی زمان کافی جهت چیدمان در فاز بلوری را نداشته و در نتیجه در دماهای پایین‌تری متبلور می‌شوند. در سرعت سرمایش بالا، حرکت زنجیرهای پلیمری نمی‌تواند از سرعت سرمایش پیروی کند بنابراین سرمایش بیشتری برای تبلور مورد نیاز بوده و منجر به افزایش سطح زیر پیک در سرعت‌های سرمایش بالاتر می‌شود [۳۴].

همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود افزودن GnPs به الیاف PP منجر به افزایش دمای پیک تبلور در همه سرعت‌های سرمایش شده‌است. این رفتار دلالت بر آن دارد که GnPs در ماتریس PP به‌عنوان مواد هسته‌زا عمل نموده و تبلور PP را تسهیل و سرعت بلورینگی الیاف PP را در طی فرآیند تبلور غیر همدمای افزایش می‌دهند. زنجیرهای پلیمری ممکن است از طریق فعل و انفعالات بین مولکولی بین PP و GnPs به سطوح نانو صفحات متصل شوند و در نتیجه انرژی سطحی هسته‌زایی PP کاهش یافته و در طی فرآیند تبلور غیر همدمای دماهای بالاتر متبلور می‌شود [۳۲]. نتایج مشابهی توسط

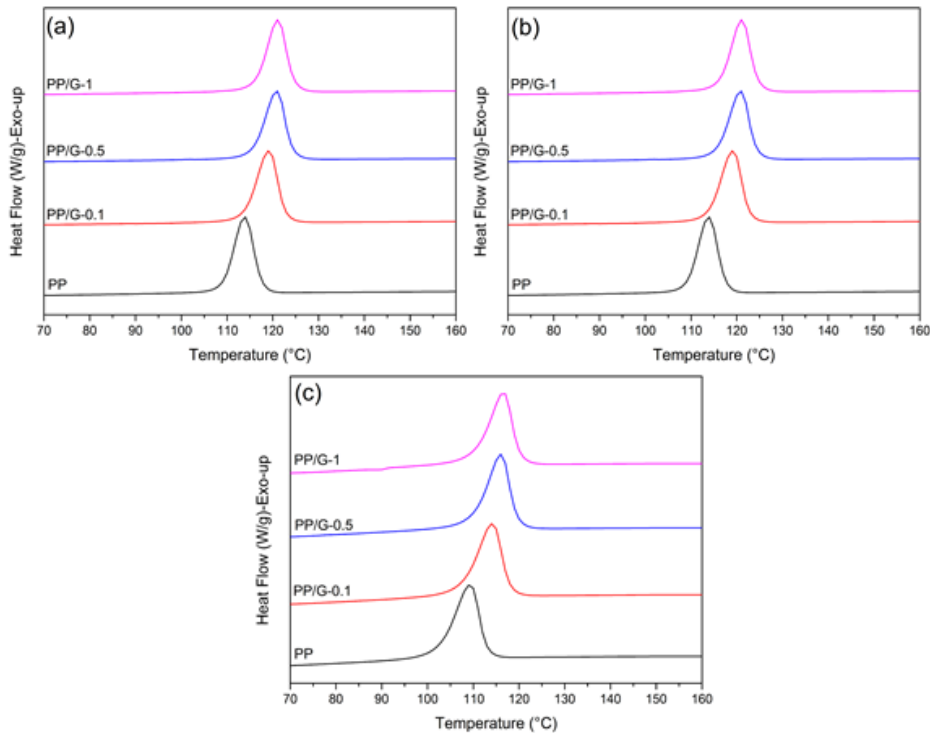


شکل ۱: منحنی‌های گرماسنج پوشی تفاضلی برای تبلور غیرهمدمای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs در سرعت‌های سرمایش مختلف

$$X_T = \frac{\int_{T_0}^{T_c} \left[\frac{dH}{dt} \right] dT}{\int_{T_0}^{T_c} \left[\frac{dH}{dt} \right] dT} \quad (1)$$

شکل ۳ میزان تبلور نسبی را به صورت تابعی از دما برای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs در سرعت‌های سرمایش متفاوت نشان می‌دهد. شکل همه منحنی‌ها به صورت S برعکس

محققان دیگر در این زمینه گزارش شده است [۲۹،۳۳،۳۴]. مقادیر تبلور نسبی از داده‌های گرماسنج پویایی تفاضلی و از طریق انتگرال‌گیری از پیک‌های گرمازا در طی اسکن غیرهم‌دما بدست می‌آید [۳۵]. تبلور نسبی به‌عنوان تابعی از دما با رابطه (۱) بیان می‌شود. در این رابطه dH آنتالپی تبلور، TC دمای تبلور لحظه‌ای و T_0 و T_e به ترتیب دمای شروع و پایان تبلور می‌باشد:



شکل ۲: منحنی‌های گرماسنج پویایی تفاضلی برای تبلور غیرهمدمای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs در سرعت‌های سرمایش مختلف (a) ۵، (b) ۱۰ و (c) ۲۰ °C/min

جدول ۱: پارامترهای حاصله از فرآیند تبلور غیر همدمای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs در سرعت‌های سرمایش مختلف

کد نمونه	سرعت سرمایش (°C/min)	دمای پیک تبلور (T _p) (°C)	دمای شروع تبلور (T _c) (°C)	آنتالپی تبلور (J/g)	زمان نیمه عمر تجربی تبلور t _{50% Exp} (sec)
PP	۵	۱۱۶/۹۹	۱۲۵	۹۲/۴۵	۸۷
	۱۰	۱۱۳/۸۳	۱۲۲	۹۰/۸۱	۴۹
	۲۰	۱۰۹/۲۸	۱۱۷	۱۲۱/۷	۲۷
PP/G-0.1	۵	۱۲۲/۶۲	۱۳۱	۹۷/۴۵	۹۱
	۱۰	۱۱۹/۱۲	۱۲۷	۹۴/۰۸	۵۹
PP/G-0.5	۲۰	۱۱۴/۱۴	۱۲۲	۱۲۱/۱	۲۷
	۵	۱۲۴/۴۲	۱۳۲	۸۷/۰۷	۸۹
PP/G-1	۱۰	۱۲۰/۰۸	۱۲۹	۸۶/۳۶	۵۲
	۲۰	۱۱۵/۹۸	۱۲۴	۱۱۹	۲۷
PP/G-1	۵	۱۲۴/۸۵	۱۳۳	۸۶/۷۸	۸۹
	۲۰	۱۱۶/۵۸	۱۲۵	۸۷/۹۲	۲۹

همان‌طور که ملاحظه می‌شود همه منحنی‌ها S شکل می‌باشند و انحناهای بخش‌های ابتدایی و انتهایی منحنی‌ها بترتیب مربوط به تشکیل هسته‌ها و برخورد گویچه‌ها در مراحل بعدی بلورینگی می‌باشد. تحلیل منحنی‌ها نشان می‌دهد که با افزایش سرعت سرمایش منحنی‌ها به سمت چپ (دماهای پایین‌تر) انتقال یافته و زمان مورد نیاز برای تکمیل بلورینگی کاهش می‌یابد. از این منحنی‌ها پارامتر مهم زمان نیمه عمر تبلور ($t_{1/2}$) بعنوان شاخص سرعت تبلور را می‌توان استخراج نمود که در جدول ۱ گزارش شده‌است. بررسی داده‌ها نشان می‌دهد که با افزایش سرعت سرمایش زمان نیمه عمر تبلور کاهش می‌یابد و نشان‌دهنده آن است که تبلور الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs می‌تواند در سرعت‌های سرمایش بالاتر، سریعتر رخ دهد. با افزایش سرعت سرمایش، هسته‌زایی آسانتر شده و زنجیرهای مولکولی در زمان کوتاه‌تر و دمای پایین‌تری به بلور تبدیل می‌شوند و بدین ترتیب سرعت بلورینگی افزایش می‌یابد [۳۶،۳۷].

بررسی زمان نیمه عمر تبلور نمونه‌های مختلف در سرعت سرمایش یکسان نشان می‌دهد که $t_{1/2}$ الیاف PP در مقایسه با الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs کمتر بوده و سرعت تبلور ماتریس PP در حضور GnPs کاهش یافته است. در حقیقت همان‌طور که قبلاً اشاره شد حضور GnPs منجر به تشکیل تعداد زیادی از هسته‌ها شده‌است ولی سرعت رشد بلور در الیاف نانو کامپوزیت کاهش یافته‌است. بنابراین علی‌رغم آنکه در نانو کامپوزیت‌ها بلورهای

است. زمان القاء می‌تواند از بخش اولیه منحنی‌ها در نقطه‌ای که هسته‌زایی بلورها رخ می‌دهد بدست آید. پس از هسته‌زایی، بلورها شروع به رشد می‌نمایند که این مرحله به‌عنوان دوره بلورینگی تسریع شده شناخته شده و مربوط به بخش خطی منحنی‌ها می‌باشد. این دوره بلورینگی تا زمانی که بلورها به یکدیگر برخورد کنند ادامه می‌یابد. پس از آن بلورینگی به کندی ادامه یافته و سرعت تبلور کاهش می‌یابد. این رفتار در بخش انحناهای انتهایی منحنی مشاهده شده و تبلور ثانویه نامیده می‌شود. در سرعت‌های سرمایش بالاتر، بلورینگی نمونه‌ها در محدوده دمایی پایین‌تری آغاز می‌شود که علت آن وابستگی هسته‌زایی و رشد بلور به درجه سوپرکولینگ (سرد کردن) می‌باشد [۳۵].

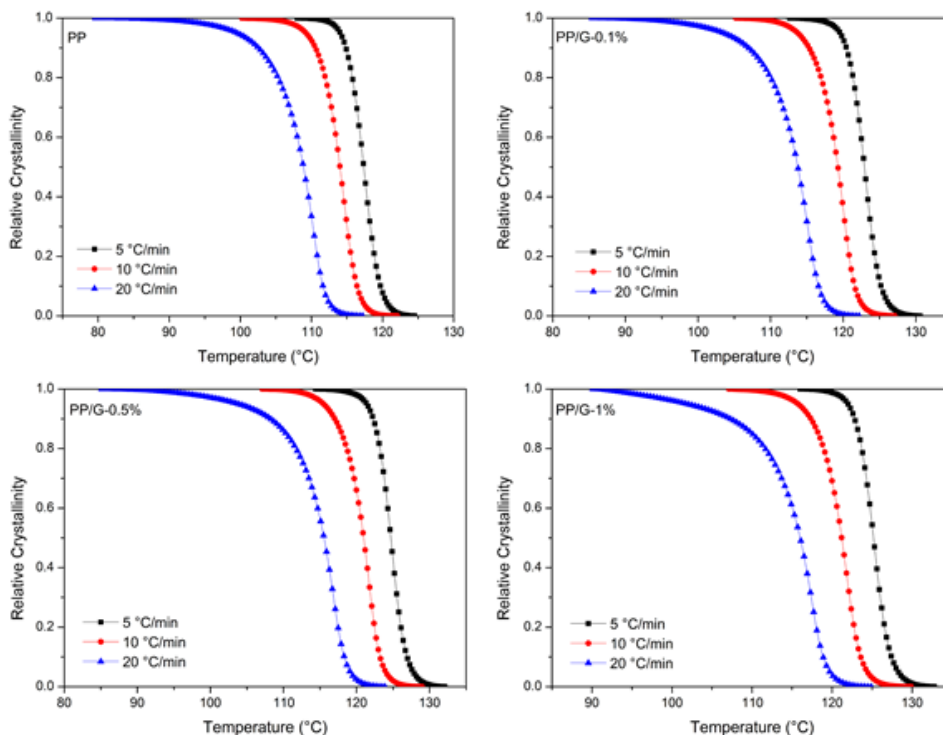
دمای تبلور لحظه‌ای (T_c) برای فرآیند تبلور غیر همدم با سرعت سرمایش ثابت را می‌توان با استفاده از رابطه (۲) به زمان تبلور t تبدیل نمود [۳۵]. زمان تبلور، زمان مورد نیاز برای کاهش دما از دمای ذوب تا دمای تبلور می‌باشد:

$$t = \frac{T_0 - T_c}{\phi} \quad (2)$$

در این رابطه ϕ سرعت سرمایش می‌باشد. تبلور نسبی بعنوان تابعی از زمان X_t با رابطه (۳) بیان می‌شود:

$$X_t = \frac{\int_{t_0}^{t_c} \left[\frac{dH}{dt} \right] dt}{\int_{t_0}^{t_c} \left[\frac{dH}{dt} \right] dt} \quad (3)$$

بنابراین با استفاده از معادله (۳) محور x در شکل ۳ می‌تواند به محور زمان تبدیل شود که در شکل ۴ نشان داده شده‌است.



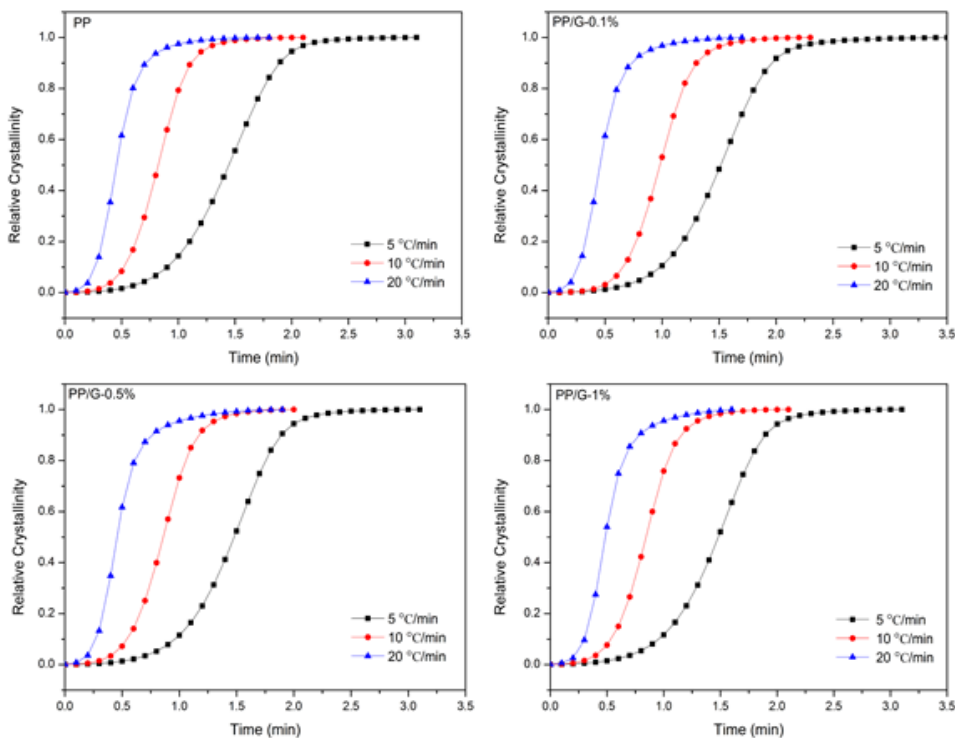
شکل ۳: تبلور نسبی در برابر دما در سرعت‌های سرمایش مختلف برای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs

زمان و جزء حجمی ماده تبدیل شده می باشد، لذا استفاده از آن برای فرآیندهای کاربردی که اکثراً غیر همدم می باشند مناسب نیست. برای بررسی سینتیک تبلور غیر همدم از مدل اوزاوا استفاده شده است و در آن فرض می شود که فرآیند تبلور غیر همدم از بی نهایت تبلور همدمای کوچک تشکیل شده است. تاثیر سرعت

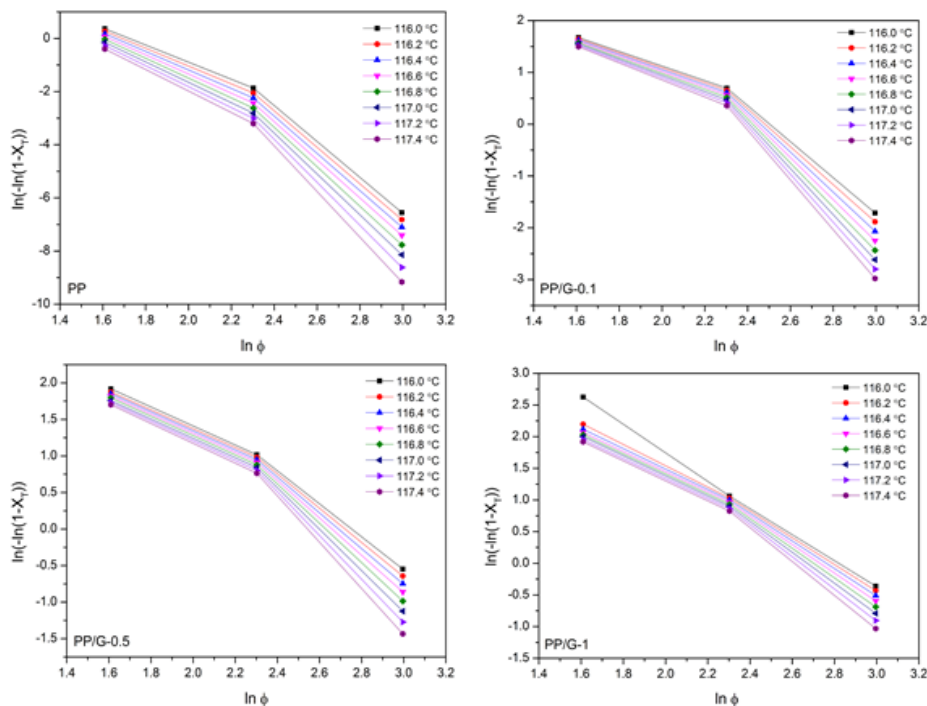
بیشتری در حال رشد می باشند ولی سرعت رشد آنها پایین تر است که این امر موجب کاهش سرعت کلی بلورینگی شده است [۲۸].

۳-۲- مدل اوزاوا

معادله آوامی برای فرآیندهای همدم پیشنهاد شده و وابسته به



شکل ۴: تبلور نسبی در برابر زمان در سرعت های سرمایش مختلف برای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs



شکل ۵: منحنی های محاسبه شده بر طبق مدل اوزاوا برای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs

همه نمونه‌ها از جمله الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs از حالت خطی انحراف داشته و بنابراین نمی‌توان پارامترهای مدل اوزاوا را از طریق برازش خطی بدست آورد. نتایج حاصله نشان می‌دهد که معادله اوزاوا جهت توصیف رفتار بلورینگی غیرهمدمای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs مناسب نیست. عدم موفقیت مدل اوزاوا در توصیف تبلور غیر همدمای این نمونه‌ها ممکن است ناشی از چشم‌پوشی از تبلور ثانویه و وابستگی طول زنجیر به دما در این مدل باشد. به نظر می‌رسد به کارگیری این مدل برای توصیف فرآیند تبلور غیر همدمای نانو کامپوزیت‌های PP با مواد نانو مختلف، بدلیل پیچیدگی فرآیند تبلور در حضور مواد ناهمگن تحت شرایط غیرهمدمای مناسب نمی‌باشد [۳۹،۴۰].

۳-۳- مدل Mo

Mo و همکارانش [۴۱] روش جدیدی را برای مطالعه دقیق‌تر تبلور غیر همدمای پلیمرها پیشنهاد داده‌اند. مدل Mo بر اساس ترکیب مدل‌های آورامی و اوزاوا بوده و با معادله (۶) بیان می‌شود که با ساده‌سازی به معادله (۷) تبدیل می‌شود. در این مدل درجه تبلور مرتبط با سرعت سرمایش و زمان تبلور است:

$$n \ln(t) + \ln(k) = \ln(K(T)) - m \ln(\phi) \quad (6)$$

$$\ln(\phi) = \ln(F(T)) - a \ln(t) \quad (7)$$

در این معادله $F(T) = [K(T)/k]^{1/m}$ و $a = n/m$ نسبت توان آورامی به توان اوزاوا است. اگرچه اهمیت فیزیکی دقیق $F(T)$ هنوز

سرمایش و تغییرات دمایی با زمان در مدل آورامی مورد توجه قرار نگرفته است. اوزاوا با در نظر گرفتن سرعت سرمایش معادله آورامی را تغییر داده است که در معادله (۴) نشان داده می‌شود:

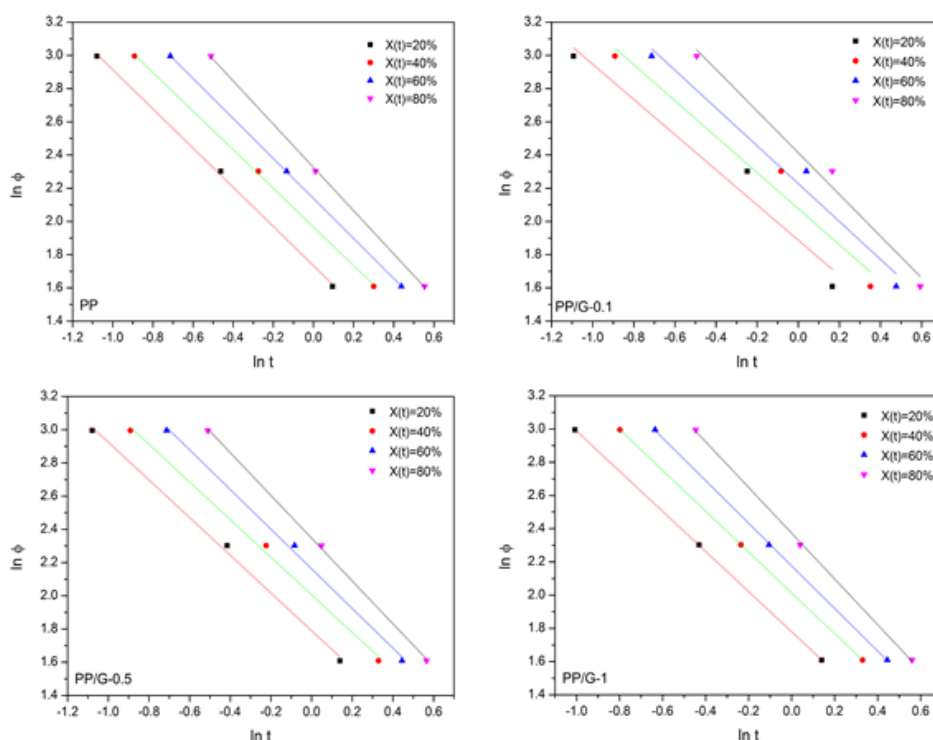
$$1 - X_t = \exp(-K(T)/\phi^m) \quad (4)$$

در این معادله تبلور با تابع سرمایش $(K(T))$ ، سرعت سرمایش (ϕ) و توان اوزاوا m مرتبط می‌باشد. تابع سرمایش $(K(T))$ مرتبط با سرعت کلی تبلور بوده و m وابسته به ابعاد رشد بلور است. بر طبق تئوری اوزاوا، فرآیند تبلور غیر همدمای نتیجه تعداد نامحدودی از مراحل تبلور همدمای کوچک می‌باشد. با لگاریتم‌گیری از (۴) معادله نهایی حاصل می‌شود:

$$\ln(-\ln(1 - X_t)) = \ln(K(T)) - m \ln(\phi) \quad (5)$$

بر طبق معادله (۵)، اگر مدل اوزاوا به درستی رفتار تبلور پلیمر را شرح دهد از رسم منحنی $(\ln(-\ln(1 - X_t)))$ در مقابل $\ln(\phi)$ یک دمای معین باید خط مستقیمی بدست آید که بتوان از شیب آن m و از عرض از مبدا آن $\ln(K(T))$ را محاسبه نمود. در تئوری اوزاوا از تبلور ثانویه آهسته و وابستگی طول تاخوردگی (ضخامت لاملا) به دما چشم‌پوشی شده است [۳۸].

شکل ۵ منحنی‌های مدل اوزاوا را برای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs نشان می‌دهد. این منحنی‌ها از طریق محاسبه میزان تبلور در دمای خاص و رسم آن در مقابل سرعت سرمایش مربوطه بدست می‌آیند. همانطور که مشاهده می‌شود این منحنی‌ها برای سرعت‌های سرمایش از ۵ تا ۲۰ °C/min برای



شکل ۶: منحنی‌های محاسبه شده بر طبق مدل Mo برای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs

نمود. نتایج حاصله با نتایج زمان نیمه عمر تبلور توافق دارد.

۳-۴- فعالیت هسته‌زایی

فعالیت هسته‌زایی (ϕ) بعنوان معیاری از کاهش کار هسته‌زایی سه بعدی با افزودن مواد خارجی می‌باشد که برای فرآیند غیر همدم از روش Dobreva محاسبه می‌شود [۴۲]. در این مدل پارامتر فعالیت هسته‌زایی به منظور بررسی تاثیرات هرگونه افزودنی بعنوان ماده هسته‌زا بدست می‌آید. فعالیت هسته‌زایی ماده افزودنی بعنوان نسبت بین فاکتور B در مذاب با و بدون ماده افزودنی بوده و از معادله (۸) محاسبه می‌شود:

$$\phi = \frac{B^*}{B} \quad (۸)$$

در این رابطه، B^* و B به ترتیب پارامترهای محیط ناهمگن و همگن می‌باشند. در صورتی که مواد افزودنی برای هسته‌زایی فعال باشد مقدار ϕ برابر با صفر و در صورتی که بعنوان ماده هسته‌زا عمل نکند مقدار ϕ برابر با یک خواهد بود. پارامتر B از معادله (۹) محاسبه می‌شود:

$$B = \frac{A_{K3} \Delta T_p^2}{k T n} \quad (۹)$$

در این معادله $\Delta T_p = T_m - T_p$ تفاوت دمای ذوب (T_m) و دمای پیک تبلور (T_p) است. A_{K3} کار هسته‌زایی سه بعدی، k ثابت بولتزمن و n توان آورامی می‌باشد. همچنین پارامتر B می‌تواند از داده‌های آزمایشگاهی با استفاده از معادله (۱۰) بدست آید:

$$\log \phi = C - \left(\frac{B}{2.3 \Delta T_p^2} \right) \quad (۱۰)$$

در این معادله ϕ نرخ سرمایش و C ثابت می‌باشد. فعالیت هسته‌زایی از نسبت بین شیب منحنی‌های $\log \phi$ در برابر $1/(2.3 \Delta T_p^2)$ بدست می‌آید.

شکل ۷ منحنی‌های فعالیت هسته‌زایی الیاف PP و الیاف نانو

مشخص نیست ولی از لحاظ نظری می‌تواند به سرعت سرمایش مورد نیاز برای رسیدن به درجه معین تبلور در واحد زمان نسبت داده شود. در مقادیر $F(T)$ پایین‌تر، تبلور آسانتر رخ خواهد داد و بنابراین می‌توان با مقایسه مقدار $F(T)$ در درصد تبلورهای مختلف سرعت‌های تبلور را مقایسه نمود.

بر طبق معادله (۷) در صورت معتبر بودن مدل Mo، باید با رسم منحنی $\ln(\phi)$ در مقابل $\ln(t)$ برای مقدار معینی از تبلور، خط مستقیمی بدست آید که از عرض از مبدا و شیب آن به ترتیب مقادیر $F(T)$ و a محاسبه می‌شود. منحنی‌های مدل Mo برای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs در شکل ۶ نشان داده شده و نتایج حاصله در جدول ۲ گزارش شده است. از بررسی شکل ۶ آشکار است که مدل Mo به خوبی می‌تواند تبلور غیر همدمای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs را توصیف کند.

تغییرات کم در مقدار a برای هر نمونه و رابطه خطی بین $\ln(\phi)$ و $\ln(t)$ حاکی از آن است که روش Mo برای توصیف رفتار بلورینگی غیر همدمای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs مناسب است. از بررسی نتایج حاصله در جدول ۲ مشاهده می‌شود که مقدار $F(T)$ برای همه نمونه‌ها با افزایش میزان تبلور نسبی افزایش می‌یابد. این بدان معناست که در یک زمان تبلور واحد، برای رسیدن به میزان تبلور بالاتر باید از سرعت‌های سرمایش بالاتر استفاده شود. برای یک تبلور نسبی معین، $F(T)$ برای الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs در مقایسه با الیاف PP بالاتر است که نشان می‌دهد سرعت تبلور الیاف نانو کامپوزیت در مقایسه با الیاف PP خالص آهسته‌تر می‌باشد. نتیجه حاصله را می‌توان با این حقیقت که GnPs در مراحل بعدی بلورینگی به‌عنوان موانع فیزیکی در مقابل حرکت زنجیرهای پلیمری عمل می‌کنند توجیه

جدول ۲: پارامترهای سینتیکی تبلور غیر همدمای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs به‌دست آمده از مدل Mo

F(T)	a	درصد تبلور نسبی $(X(t))$	کد نمونه
۵/۶۶۴۴	۱/۱۷۹۷	۲۰	PP
۷/۱۴۹۲	۱/۱۶۲۸	۴۰	
۸/۴۸۷۵	۱/۲۰۳۸	۶۰	
۱۰/۲۳۲۹	۱/۳۰۱۸	۸۰	
۶/۵۹۹۵	۱/۰۵۹۶	۲۰	PP/G-0.1
۷/۹۸۲۱	۱/۰۸۳۲	۴۰	
۹/۲۷۶۶	۱/۱۳۸۷	۶۰	
۱۱/۱۷۰۸	۱/۲۵۵۶	۸۰	
۵/۹۹۱۲	۱/۱۳۴۷	۲۰	PP/G-0.5
۷/۴۳۵۰	۱/۱۳۲۱	۴۰	
۸/۶۹۲۸	۱/۱۹۴۰	۶۰	
۱۰/۴۵۳۱	۱/۲۸۷۵	۸۰	
۵/۹۲۷۵	۱/۲۰۸	۲۰	PP/G-1
۷/۴۹۱۷	۱/۲۲۹۲	۴۰	
۸/۸۱۱۹	۱/۲۸۴	۶۰	
۱۰/۷۲۵۲	۱/۳۷۷۶	۸۰	

کامپوزیت PP/GnPs را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود برای هر نمونه خط مستقیمی بدست آمده و مقادیر B و B* برای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs از شیب این خطوط محاسبه می‌شوند. فعالیت هسته‌زایی محاسبه شده برای الیاف نانو کامپوزیت حاوی ۰/۱، ۰/۵ و ۱ درصد GnPs به ترتیب برابر با ۰/۷، ۰/۶۳ و ۰/۶۲ می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود GnPs نقش ماده هسته‌زای موثری را در بلورینگی الیاف PP ایفا نموده است. به نظر می‌رسد ارتباط ضعیفی بین فعالیت هسته‌زایی و مقدار GnPs وجود دارد. محققان دیگر نیز رفتار مشابهی را در مورد نانو کامپوزیت‌های PP/exfoliated graphite و PP/SiO₂ گزارش نموده‌اند که بعد از بکارگیری مقدار معینی از افزودنی‌ها افزایش چشمگیری در فعالیت هسته‌زایی مشاهده نمی‌شود [۲۸،۴۳].

Fillon و همکارانش [۴۴] روش دیگری را برای بررسی کارایی هسته‌زایی ارائه نموده‌اند که جهت بررسی تاثیر هسته‌زایی GnPs بر روی رفتار بلورینگی غیر هم‌دمای ماتریس PP مورد استفاده قرار گرفته است. در این روش برای محاسبه کارایی هسته‌زایی از رابطه ۱۱ استفاده می‌شود:

$$NE = \frac{T_{c,NA} - T_{c,l}}{T_{c,max} - T_{c,l}} \quad (11)$$

در این رابطه $T_{c,NA}$ ، $T_{c,l}$ و $T_{c,max}$ به ترتیب دمای پیک تبلور الیاف نانو کامپوزیت حاوی GnPs، الیاف PP و مذاب PP خود هسته‌زا می‌باشد. برای دستیابی به دمای $T_{c,max}$ بر اساس روش Fillon پلیمر تا حالت نیمه مذاب با سرعت ۱۰ °C/min حرارت داده شده و به مدت ۵ دقیقه در این دما نگه داشته می‌شود. سپس با همان سرعت تا دمای ۳۰ °C خنک شده و دمای پیک تبلور بعنوان $T_{c,max}$ ثبت می‌شود. در این تحقیق $T_{c,max}$ بر طبق مطالعات قبلی ۱۴۰ °C انتخاب شده است [۴۵]. کارایی هسته‌زایی الیاف نانو کامپوزیت با استفاده از این رابطه محاسبه شده و تغییرات آن در

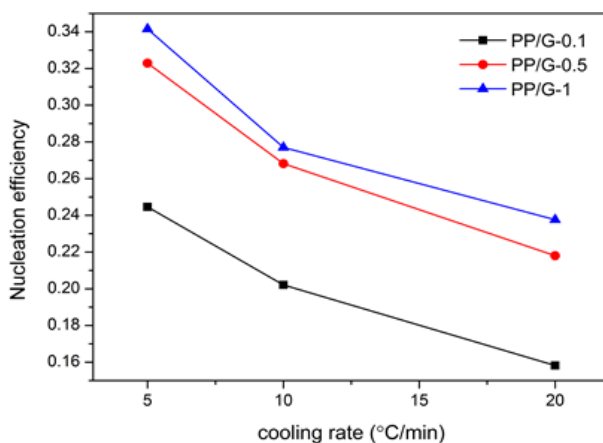
مقابل نرخ سرمایش در شکل ۸ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود نمونه PP/G-0.1 کمترین کارایی هسته‌زایی و PP/G-1 بیشترین کارایی هسته‌زایی را در همه سرعت‌های سرمایش نشان می‌دهد. بنابراین با افزایش میزان GnPs کارایی هسته‌زایی افزایش یافته‌است. کارایی هسته‌زایی الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs با تغییرات دمای پیک تبلور در فرآیند سرمایش مطابقت دارد. بالا بودن کارایی هسته‌زایی GnPs را می‌توان به مساحت سطحی پایین و نسبت ابعاد بالای آن نسبت داد. چنین خصوصیتی به کاهش سد انرژی آزاد هسته‌زایی کمک کرده و منجر به شروع بلورینگی در دماهای بالاتر می‌شود.

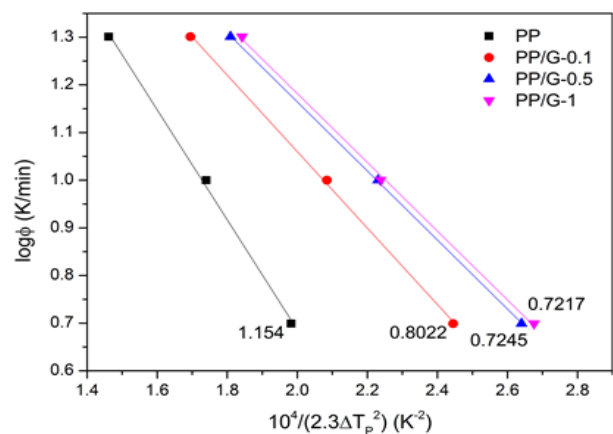
۳-۵- انرژی فعال‌سازی موثر

تبلور پلیمرها توسط دو فاکتور کنترل می‌شود؛ فاکتور اول انرژی فعال‌سازی است که فاکتور دینامیکی کنترل‌کننده تبلور پلیمرها است و مرتبط با انرژی مورد نیاز برای انتقال زنجیرهای بلوری در کل فاز می‌باشد و دیگری فاکتور استاتیکی است که مرتبط با سد انرژی آزاد هسته‌زایی می‌باشد. در این تحقیق برای ارزیابی وابستگی انرژی فعال‌سازی الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs به تبلور و دما از روش فریدمن [۴۶] استفاده شد و انرژی‌های فعال‌سازی برای هر مقدار تبلور در محدوده ۰/۱ تا ۰/۹ محاسبه شده است.

رابطه سینتیک برای یک فرآیند معین می‌تواند با معادله $dx/dt=k(T)f(x)$ بیان شود که در آن $k(T)$ ثابت آرنیوس، x درجه تبدیل و $f(x)$ تابع توصیف‌کننده مکانیسم واکنش می‌باشد. هنگام تحلیل داده‌های گرماسنج پویایی تفاضلی، درجه تبدیل می‌تواند به صورت $x=H/Q$ تعریف شود که H مقدار حرارت موجود در یک واکنش در یک درجه تبدیل x و Q مقدار کل حرارت موجود در واکنش کلی می‌باشد. معادله فریدمن مطابق معادله ۱۲



شکل ۸: تغییرات کارایی هسته‌زایی الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs در سرعت‌های سرمایش مختلف



شکل ۹: منحنی‌های $\log \phi$ در مقابل $1/(2.3AT_p^2)$ برای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs (اعداد نمایش داده شده شیب خط را نشان می‌دهند).

GnPs در شکل ۹ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می شود برای هر نمونه یک سری خطوط مستقیم حاصل شده است که از شیب این خطوط مقادیر انرژی فعال سازی برای هر تبلور نسبی معین بدست آمده است.

شکل ۱۰ وابستگی انرژی فعال سازی و دمای متوسط را به میزان تبلور نسبی (از ۰/۱ تا ۰/۹ درصد) برای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs نشان می دهد. داده های انرژی فعال سازی همه نمونه ها در درجات تبدیل مختلف نیز در جدول ۳ نشان داده شده است.

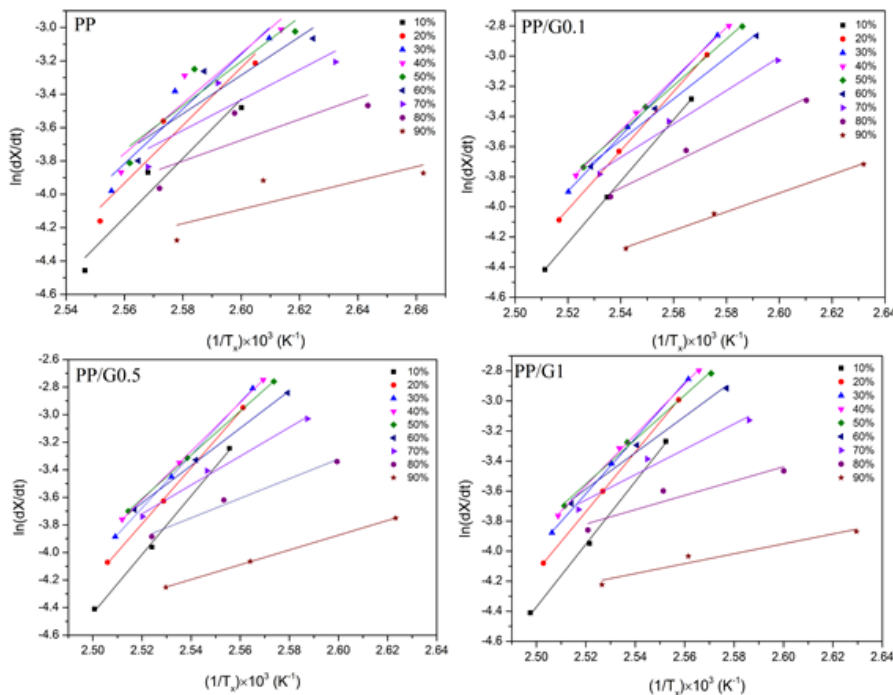
همان طور که در شکل ۱۰ مشاهده می شود با کاهش دما بلورینگی افزایش یافته و برای همه نمونه ها ΔE با افزایش تبدیل مذاب نسبی (تبلور نسبی) افزایش می یابد. نتایج حاصله نشان می دهد که

بیان می شود:

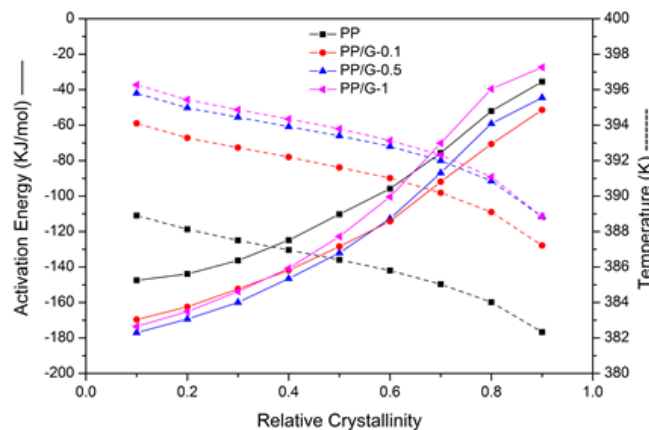
$$\ln\left(\frac{dX_t}{dt}\right)_{X_t} = C - \frac{\Delta E_{X_t}}{RT_{X_t}} \quad (12)$$

در این معادله dX_t/dt سرعت تبلور لحظه ای به عنوان تابعی از زمان برای یک مقدار معینی از تبلور نسبی (X_t) ، R ثابت عمومی گازها و ΔE_{X_t} سد انرژی موثر فرآیند برای یک مقدار معین X_t و C ثابت می باشد. با رسم $\ln(dX_t/dt)_{X_t}$ در برابر $1/T_{X_t}$ خط مستقیمی به دست می آید که از شیب آن مقدار $-\Delta E_{X_t}/R$ محاسبه می شود. برای دستیابی به این هدف، در سرعت های سرمایش مختلف، مقادیر dX_t/dt در یک X_t معین و متناظر با دمای تبلور T_{X_t} در آن X_t معین محاسبه شده است. سپس انرژی فعال سازی محاسبه شده از شیب خطوط در مقابل میزان تبلور نسبی رسم می شود.

آنالیز رابطه فریدمن برای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/



شکل ۹: منحنی های $\ln(dX_t/dt)$ در برابر $1/T_{X_t}$ برای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs براساس معادله فریدمن



شکل ۱۰: وابستگی انرژی فعال سازی موثر و دمای متوسط به میزان تبلور نسبی برای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs

جدول ۳: انرژی فعال سازی موثر در تبلور نسبی‌های مختلف برای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs محاسبه شده براساس معادله فریدمن

انرژی فعال سازی ΔE (kJ/mol)				میزان تبلور
PP/G-1	PP/G-0.5	PP/G-0.1	PP	نسبی
-۱۷۳/۵۲	-۱۷۷/۰۵	-۱۶۹/۶۴	-۱۴۷/۴۸	۰/۱
-۱۶۵/۱۷	-۱۶۹/۳۵	-۱۶۲/۴۹	-۱۴۳/۹۴	۰/۲
-۱۵۳/۸۴	-۱۵۹/۹۵	-۱۵۲/۳۷	-۱۳۶/۳۲	۰/۳
-۱۴۰/۷۵	-۱۴۶/۵۳	-۱۴۱/۸۵	-۱۳۴/۹	۰/۴
-۱۲۲/۸	-۱۳۲/۰۳	-۱۲۸/۴۷	-۱۱۰/۳۶	۰/۵
-۱۰۰/۴۸	-۱۱۲/۷۱	-۱۱۴/۲۳	-۹۵/۸۳	۰/۶
-۷۰/۱۹	-۸۶/۹۵	-۹۱/۹۴	-۷۵/۶۴	۰/۷
-۳۹/۶۲	-۵۹/۱	-۷۰/۶۴	-۵۲/۰۳	۰/۸
-۲۷/۴۱	-۴۴/۵۵	-۵۱/۴۴	-۳۵/۵۴	۰/۹

در یک تبلور نسبی معین، F(T) برای الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs در مقایسه با الیاف PP بالاتر است که نشان می‌دهد سرعت تبلور الیاف نانو کامپوزیت در مقایسه با الیاف PP خالص آهسته‌تر می‌باشد. نتیجه حاصله را می‌توان با این حقیقت که GnPs در مراحل بعدی بلورینگی به‌عنوان موانع فیزیکی در مقابل حرکت زنجیرهای پلیمری عمل می‌کنند توجیه نمود. نتایج حاصله نشان می‌دهد که برای همه نمونه‌ها بلوری شدن در شروع تبلور آسان‌تر بوده و با پیشرفت بلورینگی، میزان تبلور افزایش یافته و بلورینگی سخت‌تر می‌شود. از این‌رو، GnPs پخش شده در ماتریس PP در طی بلورینگی الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs به‌عنوان مواد هسته‌زای ناهمگن عمل نموده و قابلیت تبلور الیاف نانو کامپوزیت را بهبود می‌بخشد. ولی از سوی دیگر می‌تواند بعنوان مانع در برابر حرکت مولکولی عمل کرده و سرعت رشد را کاهش دهد.

برای همه نمونه‌ها بلوری شدن در شروع تبلور آسان‌تر بوده و با پیشرفت بلورینگی، میزان تبلور افزایش یافته و بلورینگی سخت‌تر می‌شود. با پیشرفت فرآیند بلورینگی، نفوذ بخش‌های مولکولی از مذاب به زنجیرهای در حال رشد بدلیل ممانعت فضایی توسط زنجیرهای در حال رشد امکان‌پذیر نیست. همچنین مشاهده می‌شود که با افزودن GnPs انرژی فعال سازی کاهش یافته است. انرژی فعال سازی پایین‌تر نشان‌دهنده قابلیت تبلور بالاتر سیستم پلیمری می‌باشد. بنابراین روند یاد شده نشان می‌دهد که GnPs پخش شده در ماتریس PP در طی بلورینگی الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs به‌عنوان مواد هسته‌زای ناهمگن عمل نموده و قابلیت تبلور الیاف نانو کامپوزیت را بهبود بخشیده است. ولی از سوی دیگر می‌تواند بعنوان مانع در برابر حرکت مولکولی عمل کرده و سرعت رشد را کاهش دهد. نتایج مشابهی در مورد نانو کامپوزیت‌های PP/exfoliated HDPE/Graphene و نانو کامپوزیت‌های graphite گزارش شده است [۲۸، ۳۴].

۴- نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که افزودن GnPs به الیاف PP منجر به افزایش دمای پیک تبلور در همه سرعت‌های سرمایش شده است. این رفتار دلالت بر آن دارد که GnPs در ماتریس PP به‌عنوان مواد هسته‌زا عمل نموده و تبلور PP را تسهیل و سرعت بلورینگی الیاف PP را در طی فرآیند تبلور غیر هم‌دما افزایش می‌دهند. بررسی داده‌ها حاکی از آن است که با افزایش سرعت سرمایش، زمان نیمه عمر تبلور کاهش می‌یابد و نشان‌دهنده آن است که تبلور الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs می‌تواند در سرعت‌های سرمایش بالاتر، سریع‌تر رخ دهد. نتایج حاصله بیانگر این مطلب هستند که معادله اوزاوا جهت توصیف رفتار بلورینگی غیرهمدمای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs مناسب نیست ولی مدل Mo به خوبی می‌تواند تبلور غیر همدمای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs را توصیف کند.

۵- مراجع

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 306 (2004), 666-669.
- [2] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science*, 321 (2008), 385-388.
- [3] A. Hussein, B. Kim. Graphene/polymer nanocomposites: The active role of the matrix in stiffening mechanics, *Compos. Struct.*, 202 (2018), 170-181.
- [4] K. Hu, D.D. Kulkarni, I. Choi, V.V. Tsukruk. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications, *Prog. Polym. Sci.*, 39 (2014), 1934-1972.
- [5] Y. Cui, S.I. Kundalwal, S. Kumar. Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites, *Carbon*, 98 (2016), 313-333.
- [6] M. Silva, N.M. Alves, M.C. Paiva. Graphene-polymer nanocomposites for biomedical applications, *Polym. Adv. Technol.*, 29 (2018), 687-700.
- [7] M. Giulio. Graphene-based Polymer Nanocomposites: Recent Advances and Still Open Challenges, *Current Graphene Science*, 1 (2017), 16-25.
- [8] H. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko. Graphene/Polymer Nanocomposites, *Macromolecules*, 43 (2010), 6515-6530.
- [9] J.R. Potts, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff. Graphene-based polymer nanocomposites, *Polymer*, 52 (2011), 5-25.
- [10] E. Erbas Kiziltas, A.J. Duguay, A. Kiziltas, B. Nazari, J.W. Nader, D.J. Gardner, T.S. Rushing. Rheological and thermal properties of exfoliated graphite nanoplatelets-filled impact modified polypropylene nanocomposites, *Polym. Compos.*, 39 (2018), E1512-E1519.
- [11] F. Wang, L.T. Drzal, Y. Qin, Z. Huang. Mechanical properties and thermal conductivity of graphene nanoplatelet/epoxy composites, *J. Mater. Sci.*, 50 (2015), 1082-1093.
- [12] J. Xing, Z. Xu, F. Ruan, B. Deng. Nonisothermal crystallization kinetics, morphology, and tensile properties of polyphenylene sulfide/functionalized graphite nanoplatelets composites, *High Perform. Polym.*, 31 (2019), 282-293.
- [13] R.J. Young, M. Liu, I.A. Kinloch, S. Li, X. Zhao, C. Vallés, D.G. Papageorgiou. The mechanics of reinforcement of polymers by graphene nanoplatelets, *Compos. Sci. Technol.*, 154 (2018), 110-116.
- [14] A. Hussein, B. Kim. Micromechanics based FEM study on the mechanical properties and damage of epoxy reinforced with graphene based nanoplatelets, *Compos. Struct.*, 215 (2019), 266-277.
- [15] S.M. Hamidinejad, R.K.M. Chu, B. Zhao, C.B. Park, T. Filleter. Enhanced Thermal Conductivity of Graphene Nanoplatelet-Polymer Nanocomposites Fabricated via Supercritical Fluid-Assisted in Situ Exfoliation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10 (2018), 1225-1236.
- [16] U. Kilic, S.M. Daghash, O.E. Ozbulut, Mechanical Characterization of Polymer Nanocomposites Reinforced with Graphene Nanoplatelets. Springer International Publishing, Cham, 2018, 689-695.
- [17] T. Xia, D. Zeng, Z. Li, R.J. Young, C. Vallés, I.A. Kinloch. Electrically conductive GNP/epoxy composites for out-of-autoclave thermoset curing through Joule heating, *Compos. Sci. Technol.*, 164 (2018), 304-312.
- [18] B. Mayoral, E. Harkin-Jones, P.N. Khanam, M.A. AlMaadeed, M. Ouederni, A.R. Hamilton, D. Sun. Melt processing and characterisation of polyamide 6/graphene nanoplatelet composites, *RSC Adv.*, 5 (2015), 52395-52409.
- [19] S.V. Polschikov, P.M. Nedorezova, A.N. Klyamkina, A.A. Kovalchuk, A.M. Aladyshev, A.N. Shchegolikhin, V.G. Shevchenko, V.E. Muradyan. Composite materials of graphene nanoplatelets and polypropylene, prepared by in situ polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, 127 (2013), 904-911.
- [20] M.C. Mistretta, L. Botta, A.D. Vinci, M. Ceraulo, F.P. La Mantia. Photo-oxidation of polypropylene/graphene nanoplatelets composites, *Polym. Degrad. Stab.*, 160 (2019), 35-43.
- [21] A.P. Bafana, X. Yan, X. Wei, M. Patel, Z. Guo, S. Wei, E.K. Wujcik. Polypropylene nanocomposites reinforced with low weight percent graphene nanoplatelets, *Compos. Part B Eng.*, 109 (2017), 101-107.
- [22] J.-Z. Liang. Effects of tension rates and filler size on tensile properties of polypropylene/graphene nano-platelets composites, *Compos Part B Eng.*, 167 (2019), 241-249.
- [23] J.-Z. Liang. Effects of graphene nano-platelets size and content on tensile properties of polypropylene composites at higher tension rate, *J. Compos. Mater.*, 52 (2018), 2443-2450.
- [24] S.M. Park, D.S. Kim. Preparation and physical properties of polypropylene nanocomposites with dodecylated graphene nanoplatelets, *Compos. Interface.*, 24 (2017), 1-11.
- [25] M.-Y. Shen, T.-Y. Chang, T.-H. Hsieh, Y.-L. Li, C.-L. Chiang, H. Yang, M.-C. Yip. Mechanical Properties and Tensile Fatigue of Graphene Nanoplatelets Reinforced Polymer Nanocomposites, *J. Nanomater.*, 2013 (2013), 1-9.
- [26] P. Song, Z. Cao, Y. Cai, L. Zhao, Z. Fang, S. Fu. Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties, *Polymer*, 52 (2011), 4001-4010.
- [27] M. El Achaby, F.-E. Arrakhiz, S. Vaudreuil, A. el Kacem Qaiss, M. Bousmina, O. Fassi-Fehri. Mechanical, thermal, and rheological properties of graphene-based polypropylene nanocomposites prepared by melt mixing, *Polym. Compos.*, 33 (2012), 733-744.
- [28] 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*, 553 (2013), 40-48.
- [29] J.-Z. Xu, Y.-Y. Liang, H.-D. Huang, G.-J. Zhong, J. Lei, C. Chen, Z.-M. Li. Isothermal and nonisothermal crystallization of isotactic polypropylene/graphene oxide nanosheet nanocomposites, *J. Polym. Res.*, 19 (2012), 9975.
- [30] S. Zhao, F. Chen, Y. Huang, J.-Y. Dong, C.C. Han. Crystalliza-

- tion behaviors in the isotactic polypropylene/graphene composites, *Polymer*, 55 (2014), 4125-4135.
- [31] S. Chen, Y. Liu, C. He, X. Yin, L. Wang, H. Wang, C. Xu, J. Kang, Y. Zhang. Non-Isothermal Crystallization Behavior of β -Nucleated Isotactic Polypropylene/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites with Different Melt Structures, *Polym. Sci. Series A*, 60 (2018), 81-89.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] F. Shehzad, S.P. Thomas, M.A. Al-Harthi. Non-isothermal crystallization kinetics of high density polyethylene/graphene nanocomposites prepared by in-situ polymerization, *Thermochim. Acta*, 589 (2014), 226-234.
- [35] M. Kodal, H. Sirin, G. Ozkoc. Non-isothermal crystallization kinetics of PEG plasticized PLA/G-POSS nanocomposites, *Polym. Compos.*, 38 (2017), 1378-1389.
- [36] M. Run, H. Song, C. Yao, Y. Wang. Crystal morphology and nonisothermal crystallization kinetics of short carbon fiber/poly(trimethylene terephthalate) composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 106 (2007), 868-877.
- [37] M. He, S. Zong, Y. Zhou, H. Guo, Q. Fan. Non-isothermal crystallization kinetics of reactive microgel/nylon 6 blends, *Chin. J. Chem. Eng.*, 23 (2015), 1403-1407.
- [38] Y.N. Gupta, S.M. Abbas, R.B. Sharma, D.K. Setua. Crystallization kinetics of polyurethane nanocomposites, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 119 (2015), 1393-1405.
- [39] W. Hao, W. Yang, H. Cai, Y. Huang. Non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene/silicon nitride nanocomposites, *Polym. Testing*, 29 (2010), 527-533.
- [40] Q. Yuan, S. Awate, R.D.K. Misra. Nonisothermal crystallization behavior of polypropylene-clay nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, 42 (2006), 1994-2003.
- [41] T. Liu, Z. Mo, H. Zhang. Nonisothermal crystallization behavior of a novel poly(aryl ether ketone): PEDEKMK, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67 (1998), 815-821.
- [42] A. Dobrev, I. Gutzow, Activity of substrates in the catalyzed nucleation of glass-forming melts. I. Theory, *J. Non-Cryst. Solids*, 162 (1993), 1-12.
- [43] G.Z. Papageorgiou, D.S. Achilias, D.N. Bikiaris, G.P. Karayannidis. Crystallization kinetics and nucleation activity of filler in polypropylene/surface-treated SiO₂ nanocomposites, *Thermochim. Acta*, 427 (2005), 117-128.
- [44] B. Fillon, J.C. Wittmann, B. Lotz, A. Thierry. Self-nucleation and recrystallization of isotactic polypropylene (α phase) investigated by differential scanning calorimetry, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 31 (1993), 1383-1393.
- [45] C. Marco, G. Ellis, M.A. Gómez, J.M. Arribas. Comparative study of the nucleation activity of third-generation sorbitol-based nucleating agents for isotactic polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 84 (2002), 2440-2450.
- [46] H.L. Friedman. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Sympos.*, 6 (1964), 183-195.