



# اثر نانولوله های کربنی تک جداره بر سینتیک تبلور ناهم دمای پلی پروپیلن: مقایسه روش های اوزاوا و کازه - چوا

محمد رضوی نوری

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

دریافت: ۸۷/۱۰/۹ پذیرش: ۸۷/۱۲/۲۷

## چکیده

سینتیک تبلور ناهم دمای پلی پروپیلن حاوی ۰/۵ درصد وزنی از نانولوله های کربنی تک جداره (PP/SWNT) در سرعت های سرمادهی مختلف به کمک روش گرماسنجی پویا تفاضلی مطالعه شد. داده های به دست آمده از تبلور مذاب در حالت ناهم دما بر اساس مدل های اوزاوا و کازه-چوا تحلیل شدند. اگر چه تبلور ناهم دمای پلی پروپیلن به کمک مدل اوزاوا به خوبی توصیف شد، اما عدم توانایی آن در تشریح نانوکامپوزیت PP/SWNT مشخص شد. نتایج به دست آمده از مدل کازه - چوا حاکی از قابلیت این مدل در توصیف خوب رفتار هر دو ماده است. در ضمن، با استفاده از روشی که توسط Dobrev و Gutzow گسترش داده شده است، مقدار فعالیت هسته سازی نانولوله های کربنی تک جداره بر تبلور پلی پروپیلن ۰/۶۵ به دست آمد. این مسئله بر این حقیقت دلالت دارد که ماده مزبور نقش عامل هسته ساز را برای پلی پروپیلن ایفا کرده است.

## واژه های کلیدی

پلی پروپیلن،  
نانولوله های کربنی،  
فعالیت هسته سازی،  
سینتیک تبلور،  
نانوکامپوزیت

\* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

[m.razavi@ippi.ac.ir](mailto:m.razavi@ippi.ac.ir)

## Effect of Single-walled Carbon Nanotubes on Non-isothermal Crystallization Kinetics of Polypropylene: Comparison of Ozawa and Cazé-Chuah Methods

M. Razavi-Nouri

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

Received 29 December 2008, accepted 17 March 2009

## Abstract

Non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene (PP) and PP containing 0.5 wt% single-walled carbon nanotubes (PP/SWNT) were studied at various cooling rates using differential scanning calorimetry technique. The non-isothermal melt crystallization data were analyzed according to Ozawa and Cazé-Chuah models. Although Ozawa model was successful in describing the non-isothermal crystallization of PP, it failed to do so for PP/SWNT nanocomposite. The results obtained from Cazé-Chuah model show that the model was successful in describing non-isothermal crystallization kinetics of the nanocomposite and the pristine polymer. Using a method developed by Dobrev and Gutzow, it was found that the nucleation activity of SWNT on PP crystallization was around 0.65. This is consistent with the fact that SWNT acted as nucleating agents for PP.

## Key Words

polypropylene,  
carbon nanotube,  
nucleation activity,  
crystallization kinetics,  
nanocomposite

(\* ) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [m.razavi@ippi.ac.ir](mailto:m.razavi@ippi.ac.ir)

## مقدمه

توسط اوزاوا و کازه - چوا (Cazé-Chuah) ارائه شده‌اند، تحلیل و بررسی شده‌اند. مطالعات مؤلف نشان می‌دهد، تاکنون از مدل کازه - چوا برای مطالعه پلیمرهای حاوی نانولوله‌های کربنی استفاده نشده است. در ضمن، فعالیت هسته‌سازی نانولوله کربنی مورد استفاده در پلی‌پروپیلن هم محاسبه شد.

## تجربی

## مواد

هموپلیمر پلی‌پروپیلن با نام تجاری Poliran PI0800 از پتروشیمی بندر امام خریداری شد. این ماده به ترتیب دارای شاخص جریان مذاب  $8\text{ g}/10\text{ min}$  و چگالی  $0.902\text{ g}/\text{cm}^3$  بود. نانولوله کربنی تک جداره از پژوهشگاه صنعت نفت تهیه شد. حداکثر طول این ماده بنا به گزارش تولیدکننده برابر  $10\text{ }\mu\text{m}$ ، قطر آن ۱ تا  $2\text{ nm}$  و خلوص آن ۹۵ درصد بود. برای تولید این ماده گاز متان به عنوان منبع حاوی کربن به کار رفته و از سامانه کاتالیزوری کبالت و مولیبدن استفاده شده است.

## دستگاه‌ها

در این پژوهش، مخلوط‌کن داخلی Haake Rheomix مدل HBI SYS 90، دستگاه پرس هیدرولیک از نوع Toyoseiki Mini Test ساخت ژاپن برای قالب‌گیری فشاری و گرماسنج پویشی تفاضلی Perkin Elmer مدل Pyris I برای بررسی تبلور مواد به کار گرفته شد.

## روش‌ها

## تهیه کامپوزیت

نانولوله‌های کربنی تک جداره زیر خلاء و در دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت ۱۲ h برای اطمینان از عدم وجود رطوبت احتمالی پیش از اختلاط با پلی‌پروپیلن خشک شدند. اختلاط مذاب اجزا برای ساخت کامپوزیت (PP/SWNT) درون مخلوط‌کن داخلی انجام شد. سرعت تیغه  $120\text{ rpm}$  و دمای اختلاط برابر  $180^\circ\text{C}$  در نظر گرفته شد. پس از آن که دانه‌های پلی‌پروپیلن با ۰/۵ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی تک جداره با یک دیگر به حالت خشک درون کیسه‌ای مخلوط شدند. مخلوط وارد دستگاه اختلاط شده و به مدت  $10\text{ min}$  عمل اختلاط در حالت مذاب ادامه یافت. برای مقایسه رفتار تبلور این کامپوزیت با شاهد (پلی‌پروپیلن دست نخورده)، نمونه‌ای از پلی‌پروپیلن با تاریخچه دمایی و برشی یکسان با کامپوزیت یادشده تهیه شد. این نمونه شاهد در مقاله به نام

Iijima اولین کسی بود که در سال ۱۹۹۱ گزارشی را درباره نانولوله‌های کربنی ارائه کرده است و بدین وسیله تغییری تاریخی را در مسیر علم کربن به وجود آورد [۱،۲]. Ajayan [۳] نیز اولین کسی بود که در سال ۱۹۹۴ استفاده از این مواد را در پلیمرها گزارش کرده و کامپوزیت تقویت شده با نانولوله‌های کربنی را تولید کرد. از آن زمان تاکنون کاربرد این مواد در پلیمرها توجه بسیاری از دانشمندان و پژوهشگران را به خود جلب کرده و بررسی استفاده از این مواد در پلیمرها از موضوعات به روز پژوهش‌ها به شمار می‌آید. نانولوله‌های کربنی از خواص فیزیکی و مکانیکی منحصر به فردی برخوردار هستند. بنابراین، می‌توان از اختلاط آنها با پلیمرها کامپوزیت‌هایی تولید کرد که قابلیت زیادی داشته باشند [۴-۱۵].

مطالعه روی سینتیک تبلور ناهم‌دمای اهمیت زیادی در شبیه‌سازی فرایندهای ساخت و نیز در به دست آوردن پارامترهای سینتیکی مدل‌هایی دارد که برای تبلور پلیمرها پیشنهاد شده‌اند. تاکنون چند معادله و روش برای بررسی سینتیک تبلور ناهم‌دمای ارائه شده است. Ziabicki [۱۶] پیشنهاد کرد، تابع سرعت تبلور را می‌توان به شکل تابع گوسی توصیف کرد. با انتگرال‌گیری از این تابع در محدوده دمایی که ماده قابلیت تبلور دارد، کمیتی به دست می‌آید که قابلیت تبلور یک پلیمر را برای شرایط سرمایشی مشخص معین می‌کند. Harnisch و Muschik [۱۷] معادله‌ای را بر پایه نظریه آورامی (Avrami) پیشنهاد کردند. در این معادله توان آورامی را می‌توان از مقادیری به دست آورد که از روش گرماسنجی پویشی تفاضلی حاصل می‌شوند. در این حالت روش یاد شده باید حداقل برای دو سرعت سرمایش مختلف اجرا شود. Jeziorny [۱۸] از معادله آورامی برای بررسی تبلور ناهم‌دمای استفاده کرد و همکاران [۱۹،۲۰] دو معادله اوزاوا (Ozawa) و آورامی را در هم ادغام کردند. از این معادله جدید می‌توان نسبت توان آورامی به توان اوزاوا و نیز تابع سرمایش را به دست آورد. ضریب سرعت تبلور توسط Khana [۲۱] معرفی شد. این پارامتر را می‌توان از شیب نمودار سرعت سرمایش در برابر دمای قله تبلور معین کرد. هم‌چنین، Zhang و همکاران [۲۲] پارامتر سرعت تبلور را تعریف کردند. این کمیت از روی شیب نمودار عکس نیمه عمر تبلور در برابر سرعت سرمایش به دست می‌آید.

این مقاله به مطالعه سینتیک تبلور ناهم‌دمای پلی‌پروپیلن دست نخورده و نیز پلی‌پروپیلن حاوی ۰/۵ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی تک جداره (SWNT) به عنوان نانوکامپوزیت مدل اختصاص دارد. داده‌های به دست آمده از گرماسنجی پویشی تفاضلی با مدل‌هایی که

جدول ۱ - داده های به دست آمده از گرماسنجی پویایی تفاضلی برای پلی پروپیلن و کامپوزیت حاوی نانولوله های کربنی تک جداره.

کامپوزیت			پلی پروپیلن			سرعت سرمایش (Kmin <sup>-1</sup> )
T <sub>ed</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>on</sub> (°C)	T <sub>ed</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>on</sub> (°C)	
۱۲۶/۳	۱۳۰/۴	۱۳۴/۰	۱۱۹/۶	۱۲۲/۲	۱۲۷/۲	۲/۵
۱۲۷/۷	۱۲۷/۸	۱۳۱/۶	۱۱۵/۳	۱۱۹/۵	۱۲۴/۴	۵
۱۱۶/۰	۱۲۴/۵	۱۲۹/۲	۱۱۰/۲	۱۱۵/۸	۱۲۲/۲	۱۰
۱۱۰/۴	۱۲۰/۹	۱۲۷/۵	۱۰۲/۸	۱۱۷/۹	۱۱۸/۸	۲۰
۱۰۳/۳	۱۱۶/۱	۱۲۳/۷	۹۵/۹	۱۰۶/۶	۱۱۷/۱	۴۰

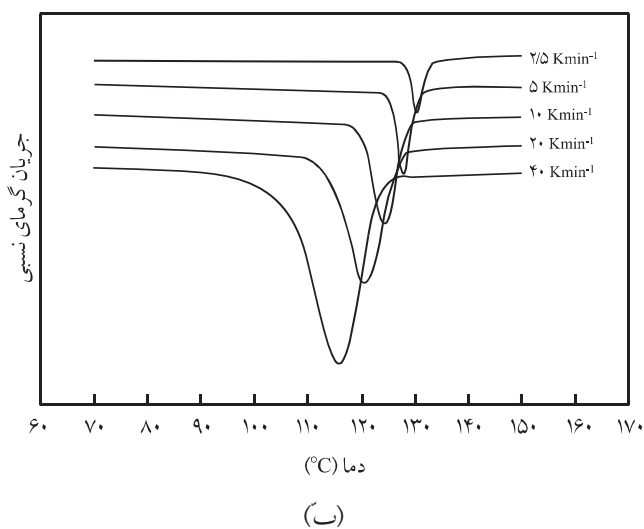
آورده شده است. نتایج نشان می دهد که مقادیر این سه دما برای کامپوزیت به طور قابل ملاحظه ای بیشتر از پلی پروپیلن است. این مسئله حاکی از آن است که نانولوله های کربنی مورد استفاده نقش مکان های هسته ساز را برای تبلور پلی پروپیلن ایفا می کنند.

#### سینتیک تبلور ناهم دما

اوزاوا [۲۳] معادله آورامی را برای تفسیر داده های به دست آمده از تبلور ناهم دمای پلیمرها بسط داد. او معادله زیر را برای سرد شدن پلیمر مذاب با سرعت سرمایش ثابت پیشنهاد کرد:

$$1 - X_t = \exp\left[\frac{-K(T)}{\phi^m}\right] \quad (1)$$

یا



پلی پروپیلن معرفی می شود. پس از اختلاط، دو ماده در دمای ۱۹۰°C و به مدت ۵ min زیر فشار ۱۰ MPa به کمک پرس قالب گیری شدند و به شکل ورقه ایی به ضخامت ۰/۵ mm در آمدند. ورق ها پس از قالب گیری به طور مستقیم درون آب با دمای محیط، سرد شدند.

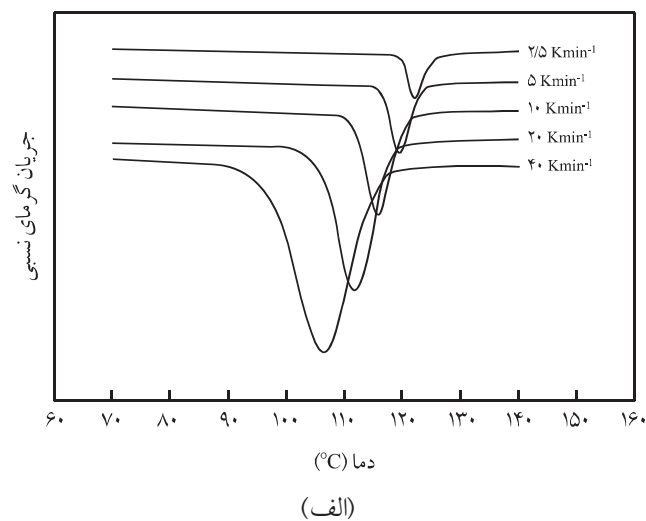
#### تحلیل گرمایی

بررسی تبلور مواد با استفاده از گرماسنج پویایی تفاضلی انجام شد. این دستگاه به رایانه شخصی متصل بود. از دمای ذوب ایندیم برای کالیبره کردن دما استفاده شد. وزن تمام نمونه ها ۵±۰/۲ mg بود که درون ظرفی از جنس آلومینیم قرار داشتند. از ظرف خالی آلومینیمی دیگری نیز به عنوان مرجع استفاده شد. در ابتدا نمونه ها تا ۲۱۰°C گرم شدند و به مدت ۵ min در این دما باقی ماندند تا تاریخچه گرمایی خود را از دست بدهند. آن گاه، تمام نمونه ها با سرعت های سرمایش ۲/۵، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ K/min تا دمای ۵۰°C سرد شدند. مقادیر حاصل از تبلور ناهم دمای این نمونه ها ثبت و از آنها برای تحلیل داده ها بر اساس معادلات اوزاوا و کازه - چوا استفاده شد.

#### نتایج و بحث

##### رفتار تبلور

شکل ۱ - الف و ب به ترتیب نمودارهای گرمای ناشی از تبلور پلی پروپیلن و کامپوزیت را نشان می دهند. دمای آغاز (T<sub>on</sub>) و پایان تبلور (T<sub>ed</sub>) و دمای قله (T<sub>p</sub>) برای پلی پروپیلن و کامپوزیت در جدول ۱



شکل ۱ - نمودارهای گرمای ناشی از تبلور ناهم دما: (الف) پلی پروپیلن و (ب) کامپوزیت.

کامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی حاصل نمی‌شود. تغییر در مقدار شیب برای این ماده نشان می‌دهد که مقدار  $m$  در خلال فرایند تبلور با دما تغییر می‌کند. انحنایی که در **شکل ۲** - ب دیده می‌شود، محاسبه مقدار  $K(T)$  را نیز ناممکن می‌سازد. در ضمن مؤلف دریافته است، که وقتی از معادله آورامی برای تحلیل نتایج به دست آمده از تبلور ناهم‌دمای این مواد استفاده می‌شود، با افزایش سرعت سرمایش مقدار درجه تبلور نسبی در پایان مرحله تبلور اولیه برای کامپوزیت مورد مطالعه بیشتر از پلی‌پروپیلن به مقادیر کمتر انتقال می‌یابد [۲۶]. این امر حاکی از آن است که برای کامپوزیت مزبور نسبت به پلی‌پروپیلن بخش بیشتری از تبلور به مرحله ثانویه منتقل می‌شود. اما باید به این نکته توجه کرد، که معادله اوزاوا فرایند تبلور ثانویه را در نظر نمی‌گیرد. بنابراین، می‌توان این نکته را دلیل آن دانست که چرا این معادله در توصیف تبلور ناهم‌دمای کامپوزیت مورد مطالعه در این مقاله عاجز بوده و به کار نمی‌آید.

مقادیر  $m$  و  $K(T)$  برای پلی‌پروپیلن در **جدول ۲** آورده شده‌اند. در گستره دمایی مورد مطالعه ( $110^{\circ}\text{C}$  تا  $124^{\circ}\text{C}$ )، مقدار  $m$  با افزایش دما افزایش پیدا می‌کند. در این کار دیده می‌شود، مقدار  $m$  در  $120^{\circ}\text{C}$  حدود ۳ است که این مقدار با تبلور از راه هسته‌سازی ناهمگن و نیز رشد گویچه‌ای بلورها منطبق است. این مسئله با نتایجی که توسط Assouline و همکاران [۲۷] برای پلی‌پروپیلن گزارش شده هماهنگ است. اما، با کاهش دما از مقدار  $m$  کاسته می‌شود. این مسئله به منزله آن است که با کاهش دما از رشد بلور از حالت سه بعدی به دو بعدی تغییر کرده است. این امر را می‌توان ناشی از آن دانست که با کاهش دما گویچه‌های تولید شده حین تبلور در یک دیگر فرو رفته و در این حالت درجه آزادی برای رشد که به مقدار  $m$  وابسته است، کاهش پیدا می‌کند. در ضمن، مشاهده می‌شود که  $K(T)$  با کاهش دما (در محدوده مورد مطالعه) افزایش یافته که بیان‌گر ازدیاد سرعت تبلور پلی‌پروپیلن با کاهش دماست.

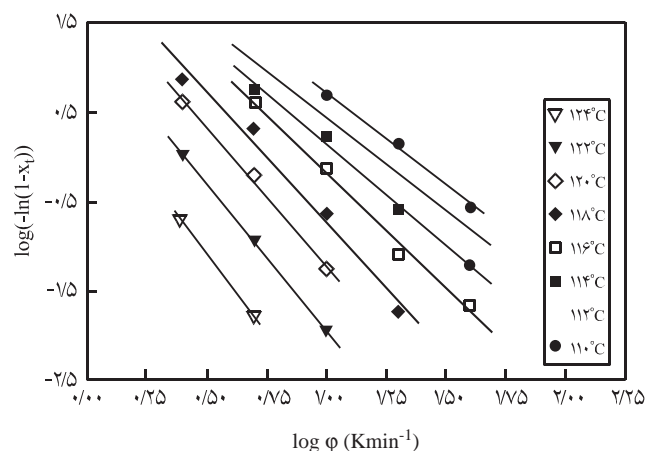
جدول ۲ - مقادیر  $m$  و  $K(T)$  برای پلی‌پروپیلن در دماهای مختلف.

$m$	$K(T)$	دما ( $^{\circ}\text{C}$ )
۳/۵۶	۵/۰۶	۱۲۴
۳/۲۷	۲۲/۰۸	۱۲۲
۳/۰۸	۷۳/۱۰	۱۲۰
۲/۹۱	۱۴۸/۰۲	۱۱۸
۲/۵۸	۲۵۰/۲۲	۱۱۶
۲/۲۴	۲۳۸/۲۷	۱۱۴
۲/۰۶	۳۱۲/۹۳	۱۱۲
۲/۰۸	۶۲۰/۳۴	۱۱۰

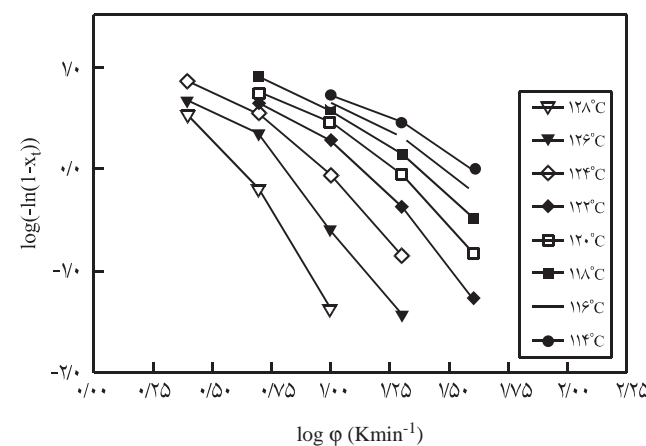
$$\log[-\ln(1 - X_t)] = \log K(T) - m \log \phi \quad (۲)$$

که  $X_t$  درجه تبلور نسبی،  $\phi$  سرعت سرمایش،  $K(T)$  تابع سرمایش و  $m$  توان اوزاواست و به ابعاد رشد بلور بستگی دارد [۲۴]. اگر مدل اوزاوا برای تبلور یک پلیمر معتبر باشد، از رسم  $\log[-\ln(1 - X_t)]$  بر حسب  $\log \phi$  در دمایی معین، خطی به دست می‌آید که از شیب و عرض از مبدا آن می‌توان به ترتیب مقادیر  $m$  و  $K(T)$  را معین کرد.

نتایج به دست آمده از تحلیل مدل اوزاوا برای پلی‌پروپیلن و کامپوزیت به ترتیب در **شکل ۲** - الف و ب آمده است. خطوط مستقیم به دست آمده در دماهای مختلف نشان می‌دهد که مدل اوزاوا برای تبلور پلی‌پروپیلن معتبر است. این مسئله به خوبی با نتایج گزارش شده توسط Xu و همکاران [۲۵] توافق دارد. اما، مشاهده می‌شود که خط مستقیمی برای



(الف)



(ب)

شکل ۲ - نمودار  $\log[-\ln(1 - X_t)]$  بر حسب  $\log \phi$ : (الف) پلی‌پروپیلن و (ب) کامپوزیت.

که در آن  $n$  توان آورامی است. بنابراین، از ادغام معادلات (۱)، (۶) و (۷) معادله (۸) به دست می‌آید:

$$\ln[-\ln(1 - X_v)] = \alpha(T - T_p) \quad (۸)$$

از رسم  $\ln[-\ln(1 - X_v)]$  برحسب تابعی از  $T$  باید خطی به دست آید که از شیب آن مقدار  $\alpha$  و عرض از مبدا آن  $\alpha T_p$  - محاسبه شود. معادله دیگری نیز از ادغام معادلات (۷) و (۸) به وجود می‌آید که به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$T_p = \frac{n}{\alpha} \ln \phi + T_1 \quad (۹)$$

که  $T_1$  مقدار  $T_p$  در سرعت سرمایش  $1 \text{ Kmin}^{-1}$  است. از رسم نمودار  $T_p$  در برابر  $\ln \phi$  مقادیر  $n$  و  $T_1$  مطابق معادله (۹) به دست می‌آیند. تغییرات  $X_v$  با دما برای تبلور پلی‌پروپیلن و کامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی تک‌جداره به ترتیب در شکل ۳- الف و ب نشان داده شده‌اند. تمام این منحنی‌ها به شکل معکوس  $S$  هستند. نمودار تغییرات  $\ln[-\ln(1 - X_v)]$  برحسب  $T$  به ترتیب برای پلی‌پروپیلن و کامپوزیت در چند سرعت سرمایش مختلف در شکل ۴- الف و ب آورده شده‌اند. مقادیر  $\alpha$  و  $T_p$  را می‌توان به طور مستقیم از این خطوط محاسبه کرد. همان‌طور که چوا و همکاران [۳۰] گزارش کرده‌اند، دامنه مناسب و مفید برای استفاده از  $X_v$  حساس به سرعت سرمایش است و هم‌چنین مقدار  $|\alpha|$  با افزایش سرعت سرمایش کاهش می‌یابد.

شکل ۵ رابطه بین  $T_p$  و  $\ln \phi / \alpha$  را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، دو خط که به خوبی برازش شده‌اند، محصول این شکل است. این مسئله نمایان می‌سازد که مدل کاز - چوا قابلیت توصیف تبلور هر دو ماده مورد مطالعه را با موفقیت داراست. مقادیر  $n$  و  $T_1$  به ترتیب برای پلی‌پروپیلن  $2/5 \pm 0/2$  و  $124/0 \pm 0/4^\circ\text{C}$  و نیز برای کامپوزیت  $2/6 \pm 0/2$  و  $137/3 \pm 0/6^\circ\text{C}$  به دست آمدند. توان آورامی که برای این دو ماده محاسبه شد، نشان داد که ساز و کار تبلور، رشد گویچه‌ای (سه بعدی) از هسته‌های ناهمگن است.

### فعالیت هسته‌سازی

روشی که توسط Dobrova و Gutzow [۳۲، ۳۳] برای ارزیابی فعالیت هسته‌سازی مواد خارجی برای تبلور ماده پلیمری گسترش یافته است، برای بررسی اثر نانولوله‌های کربنی بر تبلور پلی‌پروپیلن استفاده شد. برای هسته‌سازی همگن از مذاب، سرعت سرمایش را می‌توان به شکل

کاز و همکاران [۲۸] پیشنهاد کردند که در معادله اوزاوا مقدار  $K(T)$  بر اثر سرمایش به شکل نمایی با دما ( $T$ ) افزایش می‌یابد. بر اساس گفته این پژوهشگران  $T_p$  و دو نقطه عطف در منحنی گرمای ناشی از تبلور که به شکل گوسی اریب‌دار (skew Gaussian shape) در نظر گرفته شده است، به شکل خطی با  $\log \Phi$  مرتبط هستند و  $n$  را می‌توان به دست آورد.

کسر وزنی تبلور ( $X_w$ ) را می‌توان با انتگرال‌گیری از سطوح مناسب به دست آمده از گرماسنجی پویایی تفاضلی به کمک معادله زیر معین کرد [۲۹]:

$$X_w = \frac{\int_{T_0}^T \frac{dH}{dT} \cdot dT}{\int_{T_0}^{\infty} \frac{dH}{dT} \cdot dT} \quad (۳)$$

که  $dH/dT$  سرعت رهایش گرما و  $T_0$  و  $T_\infty$  به ترتیب دماهای شروع و خاتمه تبلور است. کسر حجمی تبلور ( $X_v$ ) را نیز می‌توان از معادله (۴) تخمین زد [۳۰]:

$$X_v = X_w \left( \frac{\rho_a}{\rho_c} \right) [1 - (1 - \frac{\rho_a}{\rho_c}) X_w]^{-1} \quad (۴)$$

زیر نیز می‌توان برای در نظر گرفتن اثر دما بر  $\rho_a/\rho_c$  استفاده کرد [۳۱]:

$$\frac{\rho_a}{\rho_c} = \left( \frac{\rho_{a0}}{\rho_{c0}} \right) \exp\left[ (T - T_r) \left( \frac{0.11}{T_m^0} - \frac{0.16}{T_g} \right) \right] \quad (۵)$$

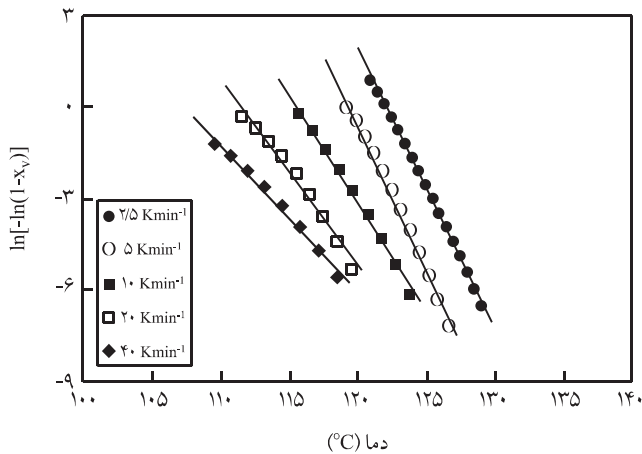
$T_g$  دمای انتقال شیشه‌ای،  $T_m^0$  دمای ذوب تعادلی و  $T_r$  دمای مرجع است که مساوی ۲۹۸ کلون در نظر گرفته شده و  $\rho_{a0}$  و  $\rho_{c0}$  نیز به ترتیب چگالی این پلیمر در حالت بی‌شکل و بلوری در دمای مرجع هستند. برای پلی‌پروپیلن فرض شد که در دمای مرجع مقادیر  $\rho_{a0}$ ،  $\rho_{c0}$ ،  $T_m^0$  و  $T_g$  به ترتیب برابر با  $0/853 \text{ g cm}^{-3}$ ،  $0/936 \text{ g cm}^{-3}$ ،  $444/2 \text{ K}$  و  $256/2 \text{ K}$  است [۳۰].

چوا و همکاران [۳۱] پیشنهاد کردند:

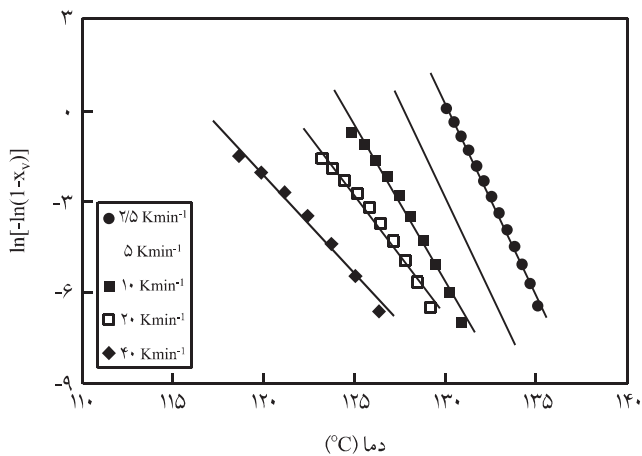
$$\ln K(T) = \alpha(T - T_1) \quad (۶)$$

که  $\alpha$  و  $T_1$  ثابت‌های تجربی هستند. بنابه گفته پژوهشگران یاد شده  $(\partial^2 X_v / \partial T^2)_{T_p} = 0$  و بنابراین:

$$K(T) \Big|_{T_p} = \phi^n \quad (۷)$$



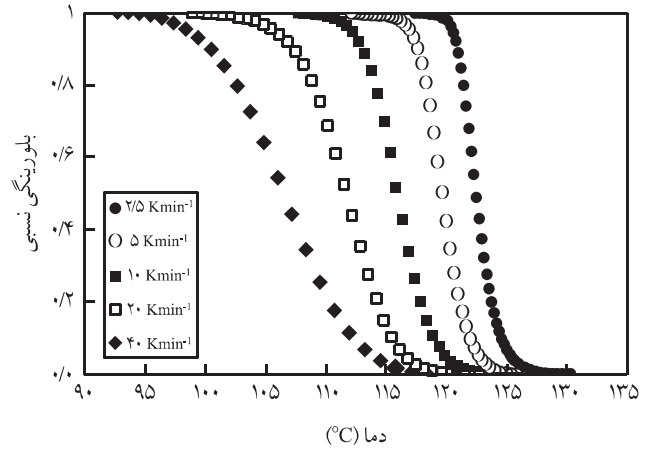
(الف)



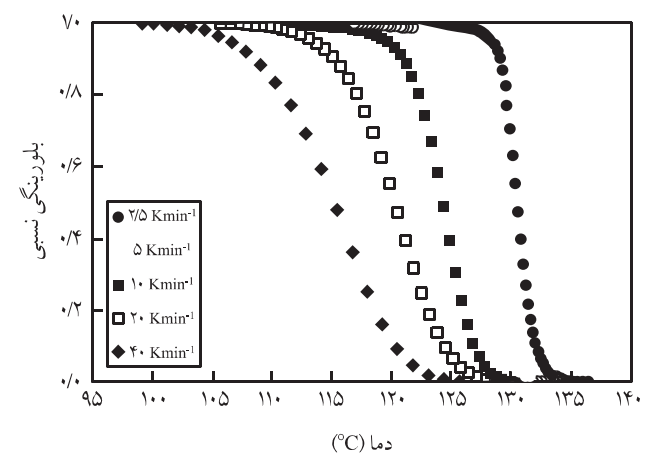
(ب)

شکل ۴ - تغییرات  $\ln[-\ln(1-X_v)]$  با دما در سرعت‌های سرمایش مختلف: (الف) پلی‌پروپیلن و (ب) کامپوزیت.

به صفر نزدیک‌تر است و اگر ماده خارجی به عنوان ماده‌ای کاملاً بی‌اثر در پلیمر عمل کند، این نسبت مساوی یک است. این مقدار را می‌توان از رسم نمودار  $\ln \phi$  در برابر  $\sqrt{\Delta T_p^2}$  به دست آورد. این نمودار برای پلیمر تنها و نیز برای پلیمر حاوی ماده افزودنی ترسیم می‌شود. شکل ۶ دو خط مستقیم را نشان می‌دهد که از مقادیر مربوط به دو ماده گفته شده حاصل شده‌اند. نسبت  $B^*/B$  برای کامپوزیت مورد مطالعه در این پژوهش برابر ۰/۶۵ به دست آمد. این مقدار نشان می‌دهد که نانولوله‌های کربنی تک‌جداره نقش عامل هسته‌ساز را در پلی‌پروپیلن ایفا می‌کنند. Assouline و همکاران [۲۷] گزارش کرده‌اند، مقدار فعالیت هسته‌ساز برای پلی‌پروپیلنی که دارای ۱ درصد وزنی از نانولوله‌های کربنی چندجداره است، برابر ۰/۵ است. Lesser و همکاران [۳۴]



(الف)



(ب)

شکل ۳ - تغییرات بلورینگی نسبی  $(X_v)$  با دما در سرعت‌های سرمایش مختلف: (الف) پلی‌پروپیلن و (ب) کامپوزیت.

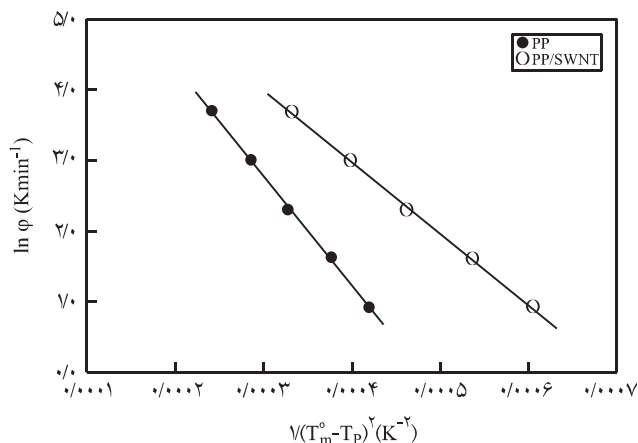
زیر نوشت:

$$\ln \phi = -\frac{B}{\Delta T_p^2} + A \quad (10)$$

که  $\Delta T_p = T_m^0 - T_p$  و  $A$  و  $B$  ثابت هستند. سرعت سرمایش را می‌توان در حالتی که هسته‌ساز از نوع ناهمگن است به شکل زیر تعریف کرد:

$$\ln \phi = -\frac{B^*}{\Delta T_p^2} + A \quad (11)$$

که  $B^*$  مقدار ثابت است. نسبت  $B^*/B$  را فعالیت هسته‌ساز در نظر می‌گیرند. هر چه ماده خارجی فعال‌تر باشد، مقدار فعالیت هسته‌ساز

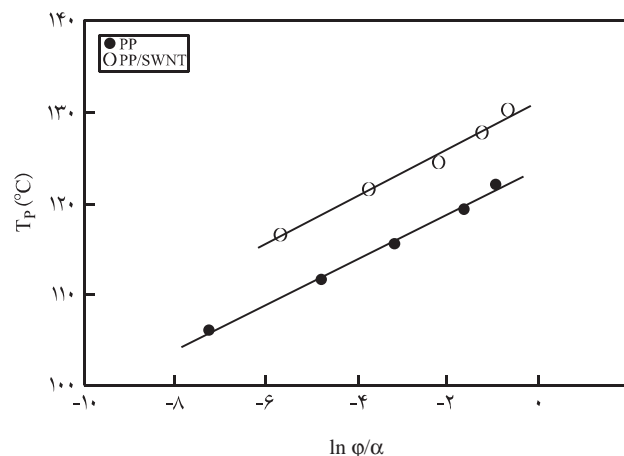


شکل ۶- نمودار  $\ln \phi$  بر حسب  $\sqrt{\Delta T_p}$  برای پلی پروپیلن و کامپوزیت.

به دست آمده از تحلیل معادله اوزاوا نشان داد که گرچه این مدل در توصیف سینتیک تبلور ناهم‌دمای پلی پروپیلن تواناست، اما مدل مناسبی برای کامپوزیت مورد مطالعه محسوب نمی‌شود. اما مدل کازه - چوا توانست سینتیک تبلور ناهم‌دما را برای دو ماده گفته شده به خوبی توصیف کند. توان آورامی که از این مسیر برای پلی پروپیلن و کامپوزیت مزبور به دست آمد، بیان‌کننده این حقیقت است که تبلور در هر دو ماده از راه رشد گویچه‌ای (سه بعدی) انجام شده و هسته‌سازی نیز از نوع ناهمگن است. با استفاده از روشی که توسط Dobrea و Gutzow توسعه یافته است، مقدار فعالیت هسته‌سازی برابر  $0.65$  محاسبه شد. این امر بیان می‌کند که نانولوله‌های کربنی تک‌جداره به کار رفته در این پژوهش، نقش عامل هسته‌ساز را در پلی پروپیلن ایفا می‌کنند.

## مراجع

- Iijima S., Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature*, **354**, 56-58, 1991.
- Grobert N., Carbon Nanotubes-becoming Clean, *Materialstoday*, **10**, 28-35, 2007.
- Ajayan P.M., Stephan O., Colliex C., and Tranth D., Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin-Nanotube Composite, *Science*, **265**, 1212-1214, 1994.
- Valentini L., Biagiotti J., Kenny J.M., and Lopéz-Manchado M.A., Physical and Mechanical Behavior of Single-walled Carbon Nanotube/Polypropylene/Ethylene-Propylene-Diene Rubber Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 2657-2663, 2003.
- Du F., Fischer J.E., and Winey K.I., Coagulation Method for Preparing Single-walled Carbon Nanotube/Poly(methyl methacrylate) Composite and their Modulus, Electrical Conductivity, and Thermal Stability, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**, 3333-3338, 2003.
- Probst O., Moore E.M., Resasco D.E., and Grady B.P., Nucleation of Polyvinyl Alcohol Crystallization by Single-walled Carbon Nanotubes, *Polymer*, **45**, 4437-4443, 2004.
- Mitchell C.A. and Krishnamoorti R., Non-isothermal Crystallization of In Situ Polymerized Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Functionalized-SWNT Nanocomposites, *Polymer*, **46**, 8796-8804, 2005.



شکل ۵ - نمودارهای خطی  $T_p$  بر حسب  $\ln \phi/\alpha$  برای پلی پروپیلن و کامپوزیت.

فعالیت هسته‌سازی را برای پلی تری‌متیلن ترفتالات (PTT) حاوی نانوخاک رس اصلاح شده و نشده بررسی کردند که در آنها غلظت خاک رس اصلاح شده به کار رفته از مقدار مساوی برخوردار بود. آنها پی بردند که فعالیت هسته‌سازی برای خاک رس اصلاح نشده ( $0.73$ ) بیشتر از نوع اصلاح شده ( $0.52$ ) است.

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش، سینتیک تبلور ناهم‌دمای پلی پروپیلن و کامپوزیت حاوی  $0.5$  درصد وزنی نانولوله‌های کربنی تک‌جداره مطالعه شد. نتایج

8. Seo M.K., Lee J.R., and Park S.J., Crystallization Kinetics and Interfacial Behaviors of Polypropylene Composites Reinforced with Multi-walled Carbon Nanotubes, *Mater. Sci. Eng. A*, **404**, 79-84, 2005.
9. Chen W. and Tao X., Self-organizing Alignment of Carbon Nanotubes in Thermoplastic Polyurethane, *Macromol. Rapid. Commun.*, **26**, 1763-1767, 2005.
10. Ramanathan T., Liu H., and Brinson L.C., Functionalized SWNT/Polymer Nanocomposites for Dramatic Property Improvement, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **43**, 2269-2279, 2005.
11. Wang B., Sun G., Liu J., He X., and Li J., Crystallization Behavior of Carbon Nanotubes-Filled Polyamide 1010, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 3794-3800, 2006.
12. Eitan A., Fisher F.T., Andrews R., Brinson L.C., and Schadler L.S., Reinforcement Mechanisms in MWCNT-filled Polycarbonate, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 1159-1170, 2006.
13. Li J., Fang Z., Tong L., Gu A. and Liu F., Effect of Multi-walled Carbon Nanotubes on Non-isothermal Crystallization Kinetics of Polyamide 6, *Eur. Polym. J.*, **42**, 3230-3235, 2006.
14. Xiao K.Q., Zhang L.C., and Zarudi I., Mechanical and Rheological Properties of Carbon Nanotube-reinforced Polyethylene Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 177-182, 2007.
15. Kim J.Y., Park H.S., and Kim S.H., Multiwall-carbon-nanotube-reinforced Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposites by Melt Compounding, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 1450-1457, 2007.
16. Ziabicki A., Theoretical Analysis of Oriented and Non-isothermal Crystallization II. Extension of the Kolmogoroff-Avrami-Evans Theory onto Processes with Variable Rates and Mechanisms, *Colloid Polym. Sci.*, **252**, 433-447, 1974.
17. Harnisch K. and Muschik H., Determination of the Avrami Exponent of Partially Crystallized Polymers by DSC-(DTA)-Analysis, *Colloid Polym. Sci.*, **261**, 908-913, 1983.
18. Jeziorny A., Parameters Characterizing the Kinetics of the Non-isothermal Crystallization of Poly(ethylene terephthalate) Determined by DSC, *Polymer*, **19**, 1142-1144, 1978.
19. Liu T., Mo Z., Wang S., and Zhang H., Nonisothermal Melt and Cold Crystallization Kinetics of Poly(aryl ether ether ketone ketone), *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 568-575, 1997.
20. An Y., Dong L., Mo Z., Liu T., and Feng Z., Nonisothermal Crystallization Kinetics of Poly ( $\beta$ -hydroxybutyrate), *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **36**, 1305-1312, 1998.
21. Khanna Y.P., A Barometer of Crystallization Rates of Polymeric Materials, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1615-1619, 1990.
22. Zhang U., Zheng H., Lou X., and Ma D., Crystallization Characteristics of Polypropylene and Low Ethylene Content Polypropylene Copolymer with and without Nucleating Agents, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 51-56, 1994.
23. Ozawa T., Kinetics of Non-isothermal Crystallization, *Polymer*, **12**, 150-158, 1971.
24. Xu W., Ge M., and He P., Nonisothermal Crystallization Kinetics of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **40**, 408-414, 2002.
25. Xu W., Liang G., Wang W., Tang S., He P., and Pan W.P., Poly(propylene)-Poly(propylene)-grafted Maleic Anhydride-organic Montmorillonite (PP-PP-g-MAH-Org-MMT) Nanocomposite. II. Nonisothermal Crystallization Kinetics, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 3093-3099, 2003.
26. Razavi-Nouri M., Study of Non-isothermal Crystallization Kinetics of Single-walled Carbon Nanotubes Filled Polypropylene Using Avrami and Mo Models, *Iran. Polym. J.*, **18**, 167-178, 2009.
27. Assouline E., Lustiger A., Barber A.H., Cooper C.A., Klein E., Wachtel E., and Wagner H.D., Nucleation Ability of Multiwall Carbon Nanotubes in Polypropylene Composites, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**, 520-527, 2003.
28. Cazé C., Devaux E., Crespy A., and Cavrot J.P., A New Method to Determine the Avrami Exponent by DSC Studies of Non-isothermal Crystallization from the Molten State, *Polymer*, **38**, 497-502, 1997.
29. Gao J., Wang D., Yu M., and Yao Z., Nonisothermal Crystallization, Melting Behavior, and Morphology of Polypropylene/Metallocene-catalyzed Polyethylene Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 1203-1210, 2004.
30. Wang J. and Dou Q., Non-isothermal Crystallization Kinetics and Morphology of Isotactic Polypropylene (iPP) Nucleated with Rosin-based Nucleating Agents, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **46**, 987-1001, 2007.
31. Chuah K.P., Gan S.N., and Chee K.K., Determination of Avrami Exponent by Differential Scanning Calorimetry for Non-isothermal Crystallization of Polymers, *Polymer*, **40**, 253-259, 1998.



32. Dobrea A. and Gutzow I., Activity of Substrates in the Catalyzed Nucleation of Glass-Forming Melts. I: Theory, *J. Non-Cryst. Solids*, **162**, 1-12, 1993.
33. Dobrea A. and Gutzow I., Activity of Substrates in the Catalyzed Nucleation of Glass-Forming melts. II: Experimental Evidence, *J. Non-Cryst. Solids*, **162**, 13-25, 1993.
34. Hu X. and Lesser A., Non-isothermal Crystallization of Poly(trimethylene terephthalate) (PTT)/Clay Nanocomposites, *J. Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 574-580, 2004.