

## Crystal Morphology of Polypropylene/Graphene Nanoplatelets (PP/GnPs) Fibers in Isothermal and Non-isothermal Crystallization

Rouhollah Semnani Rahbar<sup>1</sup>, Bahareh Kalantari<sup>2</sup>, and Mohammad Reza Mohaddes Mojtahedi<sup>2</sup>

1. Department of Textile and Leather, Chemistry and Petrochemistry Research Center, Standard Research Institute (SRI),  
Karaj, Iran

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

Received: 18 October 2020, Accepted: 9 May 2021

### Abstract

Crystallization behavior of polypropylene (PP) crystals including nucleation, growth, and morphology is significantly affected in the presence of graphene nanoplatelets (GnPs). In the present work, spherulites formation and their growth in the PP/GnPs nanocomposite fibers have been investigated by hot-stage polarized optical microscopy at isothermal and non-isothermal conditions. The results show that the crystallization rate of PP/GnPs nanocomposite fibers is higher than that of neat PP fiber whereas the spherulites with smaller size and more irregular shape are formed in the PP/GnPs samples. Moreover, nucleation time decreases with the addition of GnPs since they have a nucleating effect. The results obtained from non-isothermal crystallization suggest that the more nucleating sites are formed in the presence of GnPs, resulting in PP crystallization at higher temperatures. Furthermore, most spherulites are firstly formed around GnPs. Nucleation density of neat PP is significantly lower than that of PP/GnPs samples due to heterogeneous nucleation of GnPs. By increasing the GnPs content from 0.5 wt% to 1 wt%, no appreciable changes are observed in nucleation density, suggesting that the nucleating effect of GnPs is saturated at 0.5 wt%.

**Keywords:** polypropylene/graphene nanoplatelets nanocomposite fiber, spherulite, nucleation, crystal growth

(\* To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: [semnani@standard.ac.ir](mailto:semnani@standard.ac.ir)

## ریخت‌شناسی بلور الیاف نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن-نانوصفحه‌های گرافن در بلورشی هم‌دما و ناهم‌دما

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

۱- کرج، پژوهشگاه استاندارد، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، گروه پژوهشی نساجی و چرم، صندوق پستی ۳۱۷۴۵-۱۳۹

۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۱۵۸۱۷۵-۴۴۱۳

دریافت: ۱۳۹۹/۰۷/۲۷، پذیرش: ۱۴۰۰/۰۲/۱۹

### چکیده

بوده که علت آن پدیده هسته‌زایی ناهمگن ناشی از وجود GnPs و اثر آن بر بلورشی اولیه PP است. با افزایش مقدار GnPs از ۰/۵٪ wt تا ۱٪ wt، تغییرات درخورد ملاحظه‌ای در چگالی هسته‌زایی الیاف PP/GnPs رخ نمی‌دهد که ممکن است نشانگر اشباع شدن اثر هسته‌زایی GnPs در ۰/۵٪ wt GnPs باشد.

**واژه‌های کلیدی:** الیاف نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن-نانوصفحه‌های گرافن، گویچه، هسته‌زایی، رشد بلور

### ۱ مقدمه

نانوصفحه‌های گرافن (GnPs) از چند لایه گرافن قرار گرفته روی هم تشکیل شده‌اند. استفاده از مقادیر بسیار کم GnPs در تهیه نانوکامپوزیت‌ها نیز می‌تواند اثرهای درخورد ملاحظه‌ای بر بسیاری از ویژگی‌های پلیمرها بگذارد. با استفاده از این مواد، می‌توان خواص مکانیکی، مقاومت گرمایی و خواص الکتریکی ماتریس پلیمر را اصلاح کرد که بخش عمده این عملکرد به زیاده‌بودن سطح مخصوص GnPs مربوط است [۹-۱].

از پلیمرهای استفاده‌شده در تهیه نانوکامپوزیت‌های GnPs، پلی‌پروپیلن (PP) است. این پلیمر با توجه به کم‌بودن هزینه تولید

رفتار بلورشی از قبیل هسته‌زایی، رشد و ریخت‌شناسی بلورهای پلی‌پروپیلن (PP)، در مجاورت نانوصفحه‌های گرافن (GnPs) به‌میزان درخورد ملاحظه‌ای تحت تأثیر قرار می‌گیرد. در این پژوهش، چگونگی تشکیل گویچه‌ها و رفتار رشد آن‌ها در مذاب نانوکامپوزیت PP/GnPs در حالت هم‌دما و ناهم‌دما با استفاده از میکروسکوپ نوری قطبیده مجهز به صفحه داغ ارزیابی شده است. مقایسه رفتار بلورشی هم‌دمای الیاف PP با الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs نشان می‌دهد، سرعت بلورشی در نمونه‌های PP/GnPs بیشتر است. همچنین، گویچه‌های تشکیل‌شده در نمونه‌های PP/GnPs کوچک‌تر بوده و دارای شکل نامنظم‌تری نسبت به گویچه‌های تشکیل‌شده در نمونه PP خالص هستند. افزون بر این، زمان شروع بلورشی برای نمونه‌های حاوی GnPs در مقایسه با PP خالص کاهش یافته که این مسئله ناشی از ماهیت هسته‌زایی GnPs است. نتایج حاصل از بلورشی ناهم‌دما نشان می‌دهد، وجود GnPs موجب شکل‌گیری تعداد زیادی از مکان‌های هسته‌زایی در ماتریس PP می‌شود که به شروع هسته‌زایی در PP در دماهای بیشتر منجر می‌شود. همچنین، هسته‌زایی در اطراف GnPs آغاز می‌شود. افزون بر این، چگالی هسته‌زایی PP خالص به‌طور درخورد توجهی کمتر از نمونه‌های PP/GnPs

قابلیت هسته‌زایی نانوکامپوزیت‌های PP/GnPs بررسی و ارزیابی شود [۲۹-۳۳].

با وجود انجام پژوهش‌های گسترده درباره ریخت‌شناسی، ظهور ساختار و خواص مکانیکی و الکتریکی نانوکامپوزیت‌های PP/GnPs، مطالعات زیادی درباره فرایند بلورش نانوکامپوزیت‌های PP/GnPs انجام نگرفته است. در عین حال، تاکنون پژوهش‌های جامع در زمینه چگونگی هسته‌زایی و رشد بلورهای PP در مجاورت افزودنی GnPs با استفاده از تصاویر میکروسکوپی انجام نگرفته است. بنابراین، در این پژوهش تلاش شده است تا هسته‌زایی و رشد بلور در الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs در حالت هم‌دما و ناهم‌دما به وسیله میکروسکوپ نور قطبیده ارزیابی شوند.

## ۲ تجربی

### ۲-۱ مواد

گرانول استفاده‌شده در این طرح، PP نوع الیاف با نام تجاری 512P محصول شرکت ساییک عربستان بود. این گرانول دارای شاخص جریان مذاب ۲۵ g/10min (در دمای ۲۳۰ °C) است. از GnPs نوع M محصول شرکت XG Sciences آمریکا برای تهیه آمیخته PP/GnPs استفاده شد. ضخامت و قطر این نوع GnPs به ترتیب ۸-۶ nm و ۵ μm است. برای تهیه برخی از نمونه‌ها، از پلی‌پروپیلن پیوندخورده با مالئیک انیدرید (PP-g-MA) با نام تجاری Polybond® 3150، محصول شرکت Chemtura آمریکا به‌عنوان سازگارکننده استفاده شد.

### ۲-۲ روش‌ها

#### ۲-۲-۱ تهیه آمیخته مذاب‌ریسی

برای اختلاط و پراکنش بهتر GnPs در ماتریس PP، ابتدا آمیخته PP/GnPs حاوی ۱۰٪ وزنی GnPs تهیه شد. سپس برای تهیه آمیخته نهایی مذاب‌ریسی، فرایند اختلاط گرانول‌های PP و آمیخته ZSK-25 در اکسترودر دومارپیچی همسان‌گرد مدل Coperion Werner & Pfeleiderer انجام شد. گرانول‌های PP خالص و PP/MA نیز به دلیل داشتن تاریخچه گرمایی یکسان با شرایط مشابه اکسترودر شدند.

#### ۲-۲-۲ مذاب‌ریسی

مذاب‌ریسی الیاف تک‌فیلامنت از PP خالص و آمیخته‌های PP/GnPs

آن و نیز دست‌یابی به خواص کاربردی گوناگون، به میزان درخور ملاحظه‌ای در صنایع پلاستیک و نساجی استفاده می‌شود. در پژوهش‌های متعددی، نانوکامپوزیت‌های PP/GnPs مطالعه و ارزیابی شده‌اند. نتایج نشان داده است، استفاده از GnPs می‌تواند موجب بهبود خواص مکانیکی و الکتریکی و نیز پایداری گرمایی و نوری پلیمر PP شود. همچنین، می‌توان از نانوکامپوزیت‌های PP/GnPs در مصارف الکترونیک، هوافضا، خودرو، نظامی و فناوری سبز استفاده کرد [۲۰-۵,۷,۱۰].

پلی‌پروپیلن مذاب به هنگام سردشدن، بلوری می‌شود و زنجیرهای بلندمولکول آن در بلورچه‌های بسیار کوچک قرار می‌گیرند. اگر مذاب پلی‌پروپیلن به آرامی و در شرایطی سرد شود که هیچ‌گونه تنش به آن وارد نشود، بلورچه‌ها ساختاری به نام گویچه را شکل می‌دهند. گویچه‌ها تجمعی از نواحی بلوری و غیربلوری هستند، در نتیجه یک جزء بلوری کامل به‌شمار نمی‌روند. رشد هر گویچه از یک هسته و به‌طور شعاعی انجام می‌گیرد. ساختار بلوری در گویچه از ورقه‌هایی تشکیل شده است که کوچک بوده و در آن زنجیرها به‌طور نامنظم تاخوردند [۲۱].

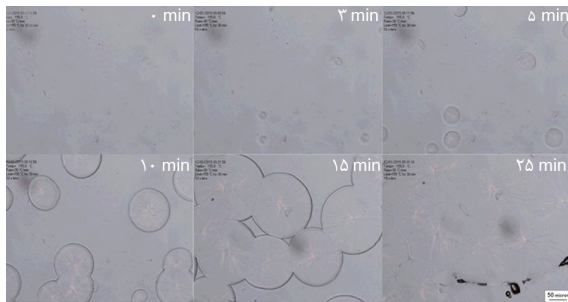
رفتار بلورش ماتریس پلیمری که از نظر فراوری صنعتی اهمیت بسزایی دارد، می‌تواند تحت تأثیر افزودنی‌های نانو قرار گیرد. از این رو، بسیاری از پژوهشگران به این موضوع پرداخته‌اند. نتایج پژوهش‌های انجام‌شده در این حوزه نشان می‌دهد، افزودنی‌های نانو در فرایند بلورش پلیمر دو نقش اصلی را بازی می‌کنند، از یک سو به‌عنوان ماده هسته‌زای ناهمگن عمل می‌کنند و بلورش پلیمر را افزایش می‌دهند، از سوی دیگر می‌توانند به‌عنوان بازدارنده عمل کنند و رشد بلور پلیمر را به تأخیر اندازند. به‌طور کلی، این اثرها به مقدار، هندسه و نحوه پراکنش افزودنی‌های نانو در پلیمر و نیز دمای بلورش بستگی دارد. زمانی که مذاب پلیمری تا کمتر از دمای ذوب خنک شود، فرایند بلورش پس از طی مدت زمان معینی که به آن زمان القا می‌گویند، با تشکیل هسته‌ها آغاز می‌شود و در ادامه مولکول‌ها روی بلور در حال رشد تجمع می‌کنند [۲۸-۲۱].

مطالعات انجام‌شده درباره رفتار بلورش نانوکامپوزیت‌های PP/GnPs در حالت هم‌دما و ناهم‌دما نشان می‌دهد، GnPs سینتیک بلورش PP را به‌میزان درخور ملاحظه‌ای شتاب می‌دهد و به‌عنوان یک افزودنی هسته‌زا، موجب رشد هم‌بافته (epitaxial growth) فاز بلوری آلفا می‌شود. همچنین، GnPs می‌تواند موجب بروز تغییرات شایان توجهی در دما و سرعت بلورش و نیز مقدار بلورش شود. در این باره تلاش شده است، با بهره‌گیری از مدل‌هایی مانند Dobрева و Friedmann, Ozawa, Mo, Avrami و رفتار بلورش و

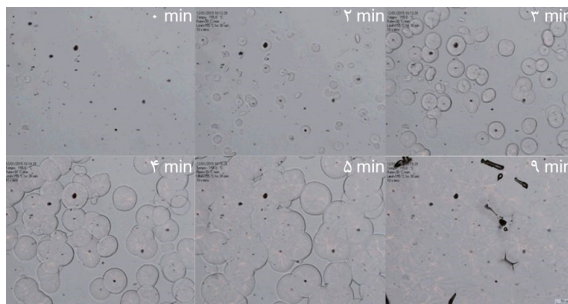
### ۳ نتایج و بحث

#### ۳-۱ بلورش در شرایط هم‌دما

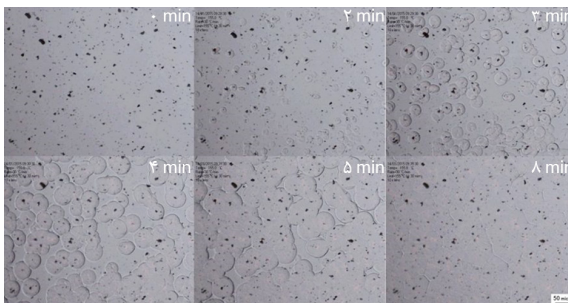
در شکل ۱ چگونگی بلورش مذاب PP و مذاب نانوکامپوزیت در دمای ۱۵۵ °C که کمتر از دمای



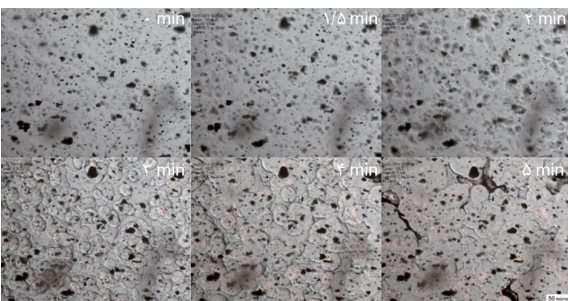
(الف)



(ب)



(پ)



(ت)

شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ نور قطبیده از مراحل تکامل بلورش مذاب: (الف) PP، (ب) PP/G0.01، (پ) PP/G0.1 و (ت) PP/G0.2 در شرایط هم‌دما (۱۵۵ °C).

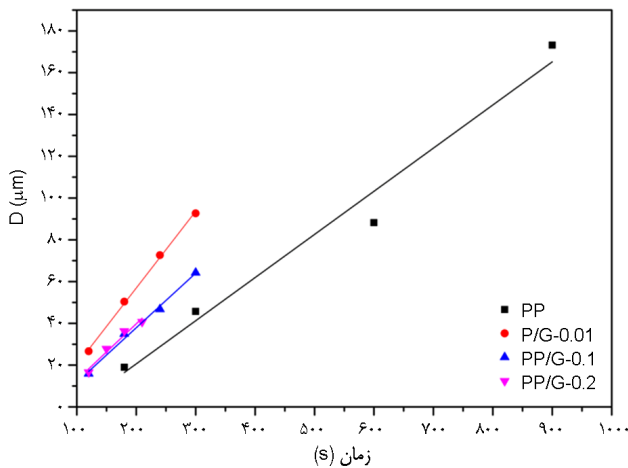
جدول ۱- کد الیاف تک‌فیلامنتی تهیه‌شده و درصد وزنی مواد تشکیل‌دهنده آن‌ها.

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/G0.05	۹۹/۹۵	۰/۰۵	-
PP/G0.1	۹۹/۹	۰/۱	-
PP/G0.2	۹۹/۸	۰/۲	-
PP/G0.5	۹۹/۵	۰/۵	-
PP/G0.1	۹۹	۱	-
PP/MA/G0.1	۹۸/۹	۰/۱	۱
PP/MA/G0.5	۹۸/۵	۰/۵	۱

در دمای ۲۵۰ °C، با استفاده از رشته‌ساز تک‌روزنه با قطر ۱۰۰۰ μm و سرعت برداشت ۱۰۰ m/min انجام گرفت. در جدول ۱، کد الیاف تولیدشده و درصد وزنی مواد تشکیل‌دهنده آن‌ها نشان داده شده است. عدد نشان داده‌شده در کنار G در کد نمونه‌ها نمایانگر درصد وزنی GnPs در الیاف نهایی است.

#### ۳-۲-۳ ارزیابی نمونه‌ها

برای ارزیابی رفتار رشد گویچه‌ها در مذاب به‌طور هم‌دما از میکروسکوپ نور قطبیده (Leica Microsystems) LEICA DMRX (USA) مجهز به صفحه داغ مدل LTS 350 استفاده شد. روش کار بدین ترتیب بود که نمونه الیاف بین دو صفحه شیشه‌ای قرار داده و روی صفحه داغ با نرخ گرمایش ۱۰ °C/min از دمای محیط تا دمای ۲۳۰ °C گرمادهی شد. پس از نگاه‌داشتن نمونه به مدت ۵ min به‌طور هم‌دما در دمای ۲۳۰ °C، فرایند سردکردن با نرخ ۳۰ °C/min تا دماهای بلورش (T<sub>b</sub>) متفاوت انجام و تا کامل شدن فرایند بلورش زمان داده شد. دماهای بلورش انتخابی ۱۴۵ و ۱۵۵ °C بودند. میکروسکوپ نور قطبیده (MPL-1, BEL Engineering, Italy) برای ارزیابی رفتار رشد گویچه‌ها در مذاب به‌طور ناهم‌دما استفاده شد. برای آماده‌سازی، مقدار کمی از الیاف بین دو صفحه شیشه‌ای قرار گرفت و روی گرم‌کن، گرمادهی شد. پس از ذوب کامل، گرم‌کن خاموش و اجازه داده شد تا دمای نمونه‌ها به دمای محیط کاهش یابد. پس از آماده‌سازی، نمونه‌ها زیر میکروسکوپ بررسی شدند.



شکل ۲- تغییر قطر گویچه‌ها در برابر زمان بلورش در دمای  $155^{\circ}\text{C}$ .

شده است. زمان شروع بلورش  $t_0$  که مربوط به زمان القای بلورش است، از برون‌یابی منحنی‌های قطر در برابر زمان به دست می‌آید. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نرخ بلورش گویچه‌ها در مذاب نانوکامپوزیت PP/GnPs نسبت به مذاب PP خالص بیشتر است. نرخ بلورش گویچه‌ها برای نمونه‌های PP/G0.1 و PP/G0.2 تقریباً یکسان بوده و نسبت به نمونه PP/G0.01 کمتر است. افزودن GnPs با وجود اینکه اثر هسته‌زایی را بهبود می‌بخشد و به افزایش تعداد گویچه‌ها منجر می‌شود، ولی در نمونه‌های PP/G0.1 و PP/G0.2 به دلیل وجود تعداد زیاد گویچه‌ها در همسایگی یکدیگر و برخورد زود هنگام آن‌ها با هم، در فرایند رشد اختلال ایجاد شده و موجب کاهش نرخ بلورش گویچه‌ها شده است. تصاویر میکروسکوپ نوری قطبیده در شکل ۱ مؤید این مطلب است.

در فرایند بلورش نمونه‌های PP و PP/GnPs به‌ویژه در مرحله رشد، زنجیره‌های PP به مرز در حال رشد بلور نفوذ می‌کنند. به دلیل کم‌تر بودن دمای سرمایش از دمای ذوب، زنجیره‌های PP به‌منظور کاهش انرژی آزاد، تا می‌خورند و درون ورقه جای می‌گیرند. بنابراین، گویچه‌ها یا بلورهای PP به تدریج تشکیل شده و در نهایت فرایند بلورش کامل می‌شود. بررسی تصاویر میکروسکوپ نور قطبیده نشان می‌دهد، در زمان‌های ابتدایی آغاز

ذوب الیاف بوده، نشان داده شده است. فاصله‌های زمانی ذکر شده در شکل ۱ نشان‌دهنده مدت زمان نگه‌داری نمونه در دمای  $155^{\circ}\text{C}$  است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در نمونه PP خالص در زمان  $t=0$  ذرات ناهمگن (از قبیل ناخالصی‌ها یا باقی‌مانده‌های کاتالیزگر) در مذاب وجود دارند. با پیشرفت زمان گویچه‌ها در اطراف این نقاط هسته‌زا شکل می‌گیرند و رشد می‌یابند و هسته‌زایی ثانویه مشاهده نمی‌شود. در نمونه‌های PP/GnPs، گویچه‌ها در اطراف GnPs تشکیل شده و رشد می‌کنند که این موضوع نشانگر قابلیت این نانوصفحه‌ها به عنوان مواد هسته‌زاست. با مقایسه رفتار بلورش مذاب PP با مذاب نانوکامپوزیت PP/GnPs، چند تفاوت درخور توجه مشاهده می‌شود. یکی از این تفاوت‌ها سرعت بلورش است که نمایانگر مدت زمانی است که طول می‌کشد تا گویچه‌ها صفحه ریزنگار را پر کنند [۳۰]. این مدت زمان برای مذاب نانوکامپوزیت PP/GnPs در مقایسه با مذاب PP کوتاه‌تر است. به طوری که برای مذاب PP زمان مورد نیاز برای پر شدن صفحه  $25\text{ min}$  و برای مذاب نانوکامپوزیت‌های PP/G0.01، PP/G0.1 و PP/G0.2 به ترتیب ۹، ۸ و ۵ min است. تفاوت دیگری که از مقایسه تصاویر میکروسکوپ نوری قطبیده PP و نانوکامپوزیت PP/GnPs مشاهده می‌شود، آن است که گویچه‌های تشکیل شده در نمونه‌های PP/GnPs کوچک‌تر و دارای شکل نامنظم‌تری نسبت به گویچه‌های موجود در نمونه PP هستند. با افزایش مقدار GnPs، تعداد نقاط هسته‌زا و در نتیجه تعداد گویچه‌ها افزایش یافته، در حالی که اندازه آن‌ها کوچک‌تر شده است.

شکل ۲ نمودار تغییرات قطر گویچه‌ها در نمونه‌های مذاب PP و نانوکامپوزیت‌های PP/G0.01، PP/G0.1 و PP/G0.2 را در دمای  $155^{\circ}\text{C}$  در برابر زمان نشان می‌دهد. در محدوده زمانی انتخاب شده برای همه نمونه‌ها، رشد خطی قطر مشاهده می‌شود و اندازه گویچه‌های تشکیل شده در نمونه‌های نانوکامپوزیت کوچک‌تر از نمونه PP خالص است.

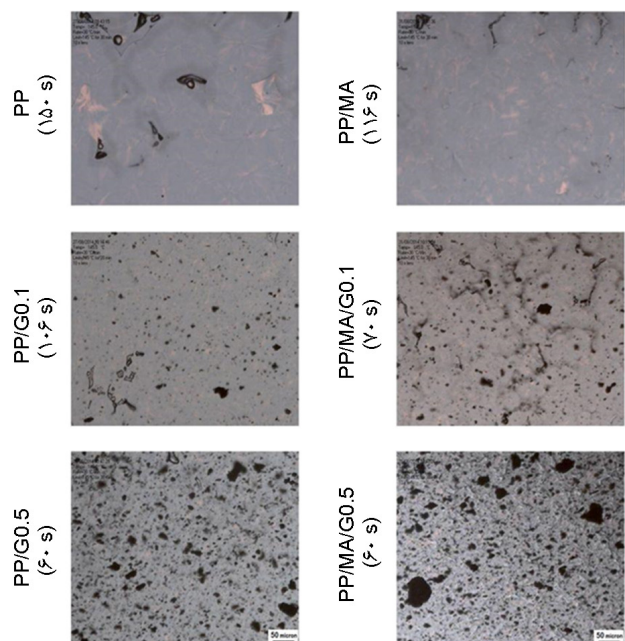
جدول ۲ مقادیر نرخ بلورش (القای بلورش) و زمان شروع آن را برای نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد. نرخ بلورش (G) از شیب منحنی‌های تغییرات زمانی قطر گویچه‌ها (شکل ۲) محاسبه

جدول ۲- نرخ بلورش و زمان شروع بلورش مذاب‌های PP و نانوکامپوزیت PP/GnPs.

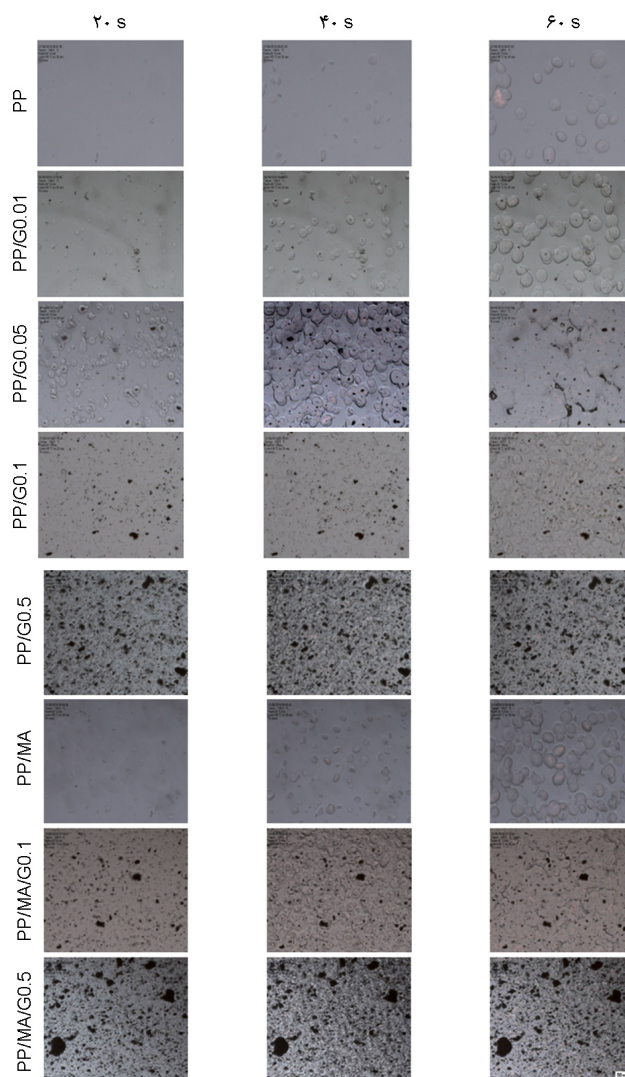
مشخصه	PP	PP/G0.01	PP/G0.1	PP/G0.2
سرعت رشد خطی، $G$ ( $\mu\text{ms}^{-1}$ )	۰/۲۰۶۶	۰/۳۶۷۴	۰/۲۶۱۳	۰/۲۶۹۷
زمان شروع بلورش، $t_0$ (s)	۱۰۰/۳۸	۴۵/۱	۵۵/۰۶	۵۲/۵۱

ماهیت GnPs به‌عنوان ماده هسته‌زاست. نتایج مشابهی توسط سایر پژوهشگران برای نانوکامپوزیت‌های PP-خاک رس گزارش شده است [۳۴].

شکل ۳، ریخت‌شناسی بلورهای PP و نانوکامپوزیت PP/GnPs را در دمای  $145^{\circ}\text{C}$  و در فاصله‌های زمانی ۲۰، ۴۰، و ۶۰ s نشان می‌دهد. این فاصله‌ها نشانگر قرارگرفتن نمونه در دمای  $145^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۰، ۴۰، و ۶۰ s است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، برای مذاب سردشده نمونه PP، پس از ۲۰ s تعداد معدودی هسته ظاهر می‌شود. در حالی که برای نمونه‌های حاوی GnPs تعداد هسته‌ها بسیار بیشتر است و با افزایش مقدار نانوصفحه‌های افزایش می‌یابد. در زمان ۴۰ s، گویچه‌های بیشتر با اندازه کوچک‌تر در نمونه‌های PP/G0.05، PP/G0.1 و PP/G0.5 ظاهر شده‌اند. در حالی که در زمان مشابه در نمونه‌های PP و PP/G0.01، گویچه‌های کمتری تشکیل شده‌اند. در نمونه‌های PP، PP/G0.01 و PP/G0.05 به راحتی می‌توان مشاهده کرد، گویچه‌ها به تدریج رشد کرده و تعداد بیشتری در میدان دید ظاهر شده‌اند. ولی برای نمونه‌های PP/G0.1 و PP/G0.5 مشاهده فرایند تشکیل و رشد گویچه‌ها با میکروسکوپ نوری دشوار است. زیرا به دلیل ایجاد هسته‌های متعدد، تعداد بسیار زیادی گویچه کوچک تشکیل شده است و سرعت بلورش اصولاً به دلیل اثر هسته‌زایی ناهمگن قوی GnPs در مذاب نانوکامپوزیت افزایش می‌یابد. در نمونه‌های PP/GnPs



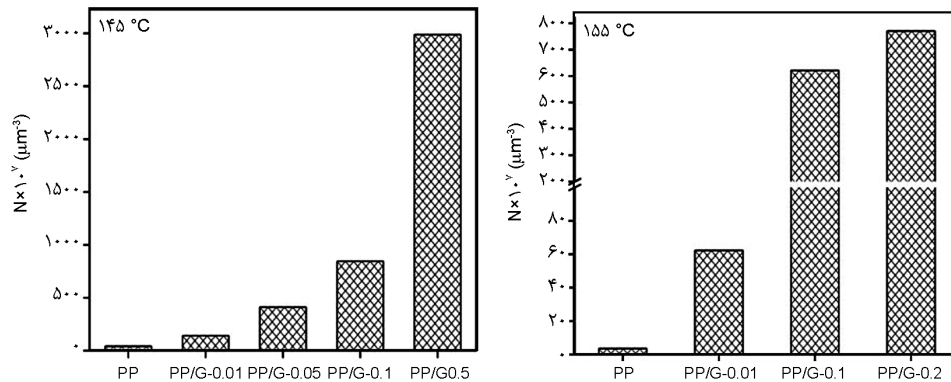
شکل ۴- زمان پرشدن صفحه ریزنگار طی سرمایش مذاب‌های PP و نانوکامپوزیت PP/GnPs با و بدون سازگارکننده در دمای  $145^{\circ}\text{C}$ .



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ نور قطبیده از مراحل تکامل بلورش مذاب PP و مذاب نانوکامپوزیت PP/GnPs در شرایط هم‌دمای  $(145^{\circ}\text{C})$ .

بلورش، گویچه‌ها به‌ویژه در الیاف نانوکامپوزیت حاوی درصد‌های کمتر GnPs قابل تشخیص هستند. اما با پیشرفت مرحله رشد، گویچه‌های تشکیل شده با یکدیگر برخورد می‌کنند. در نمونه‌های نانوکامپوزیت، به دلیل تعداد بیشتر هسته‌های موجود، این برخوردها سریع‌تر رخ می‌دهند و در نتیجه رشد بلورها متوقف می‌شود. از این رو، اندازه متوسط گویچه‌ها با افزایش مقدار GnPs کاهش می‌یابد. هنگامی که مقدار GnPs افزایش می‌یابد، برخورد گویچه‌ها سریع‌تر شده و اندازه گویچه‌ها در مقایسه با نمونه‌های حاوی مقادیر کمتر GnPs، کوچک‌تر می‌شود.

جدول ۲ نشان می‌دهد که زمان شروع بلورش برای نمونه‌های حاوی GnPs در مقایسه با PP خالص کاهش یافته است. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، کاهش زمان شروع بلورش ( $t_0$ ) ناشی از



شکل ۵- چگالی هسته‌زایی طی سرمایش مذاب‌های PP و نانوکامپوزیت PP/GnPs در دماهای ۱۴۵ °C و ۱۵۵ °C.

برخورد است.

جدول ۳ نیز داده‌های  $D_m$  و چگالی هسته‌زایی نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار GnPs در مذاب نانوکامپوزیت PP/GnPs، قطر متوسط گویچه‌ها کاهش و چگالی هسته‌زایی افزایش یافته است. این افزایش در نمونه‌های دارای درصد‌های بیشتر GnPs بسیار درخور ملاحظه است. مقایسه داده‌های چگالی هسته‌زایی نمونه‌های مختلف در دماهای ۱۴۵ و ۱۵۵ °C اثر دما را بر بلورش نشان می‌دهد. برای مذاب‌های PP خالص و PP/G-0.01، چگالی هسته‌زایی در دمای ۱۴۵ °C به ترتیب ۱۲ و ۲ برابر چگالی هسته‌زایی در دمای ۱۵۵ °C است. بنابراین با کاهش دمای بلورش، چگالی هسته‌زایی افزایش یافته است. نتایج حاصل بیانگر این است که غلظت GnPs و دمای بلورش از مؤلفه‌های اثرگذار بر چگالی هسته‌زایی هستند.

بلورش PP در مذاب نانوکامپوزیت PP/GnPs، تحت تأثیر مقدار افزودنی و دمای بلورش قرار دارد. فرایند هسته‌زایی ناهمگن و رشد بلور در نمونه‌هایی که در دمای بیشتر (۱۵۵ °C) تحت سرمایش

مقادیر بیش از ۰/۰۵٪ wt مرز گویچه‌ها نامشخص است.

شکل ۴ زمان پرشدن صفحه ریزنگار را در دمای ۱۴۵ °C برای مذاب‌های PP و نانوکامپوزیت PP/GnPs با و بدون سازگارکننده PP-g-MA نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، با وجود GnPs، زمان پرشدن صفحه ریزنگار کاهش یافته و این مسئله در مجاورت سازگارکننده PP-g-MA تشدید شده است.

شکل ۵ چگالی هسته‌زایی (nucleation density) محاسبه‌شده برای مذاب‌های PP و نانوکامپوزیت PP/GnPs را در دماهای ۱۴۵ و ۱۵۵ °C نشان می‌دهد. چگالی هسته‌زایی از حداکثر قطر قابل دست‌یابی گویچه‌ها و طبق معادله (۱) محاسبه شده است. قطر متوسط گویچه‌ها از اندازه‌گیری قطر حداقل ۲۰ گویچه حاصل شده است [۳۹].

$$N = \frac{3}{4\pi} \left( \frac{D_m}{2} \right)^{-3} \quad (1)$$

که در آن،  $D_m$  حداکثر قطر قابل دست‌یابی گویچه‌ها پیش از

جدول ۳- حداکثر قطر گویچه و چگالی هسته‌زایی طی سرمایش مذاب PP خالص و مذاب نانوکامپوزیت PP/GnPs در دماهای مختلف.

چگالی هسته‌زایی، $N$ ( $\mu\text{m}^{-3}$ )		حداکثر قطر گویچه، $D_m$ ( $\mu\text{m}$ )		کد نمونه
۱۵۵ °C	۱۴۵ °C	۱۵۵ °C	۱۴۵ °C	
$3/48 \times 10^{-7}$	$4/12 \times 10^{-6}$	۱۷۶	۷۷	PP
$6/22 \times 10^{-6}$	$1/41 \times 10^{-5}$	۶۷	۵۱	PP/G-0.01
-	$4/13 \times 10^{-5}$	-	۳۵	PP/G-0.05
$6/21 \times 10^{-5}$	$8/45 \times 10^{-5}$	۳۱	۲۸	PP/G-0.1
$7/71 \times 10^{-5}$	-	۲۹	-	PP/G-0.2
-	$2/99 \times 10^{-4}$	-	۱۸	PP/G-0.5

قرار گرفته‌اند، بهتر قابل مشاهده است.

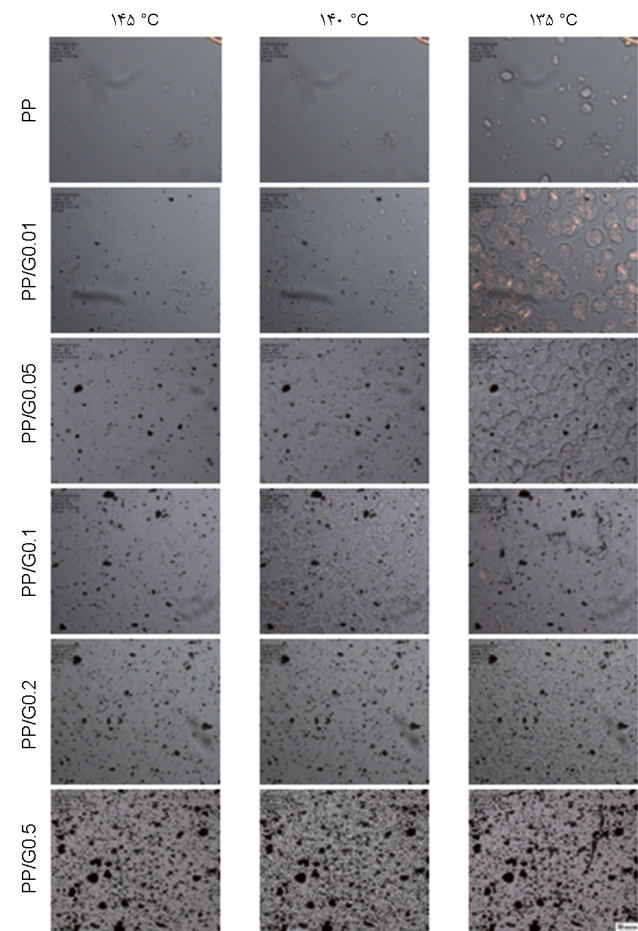
### ۲-۳ بلورش در شرایط ناهم‌دما

برای بررسی تعداد و رشد بلورهای تشکیل‌شده در PP خالص و نانوکامپوزیت PP/GnPs با و بدون سازگارکننده PP-g-MA طی فرایند سرمایش ناهم‌دمای مذاب از تصاویر میکروسکوپ نور قطبیده استفاده شده است. شکل‌های ۶ و ۷، این تصاویر را نشان می‌دهند که در دماهای ۱۳۵، ۱۴۰ و ۱۴۵ °C ثبت شده‌اند.

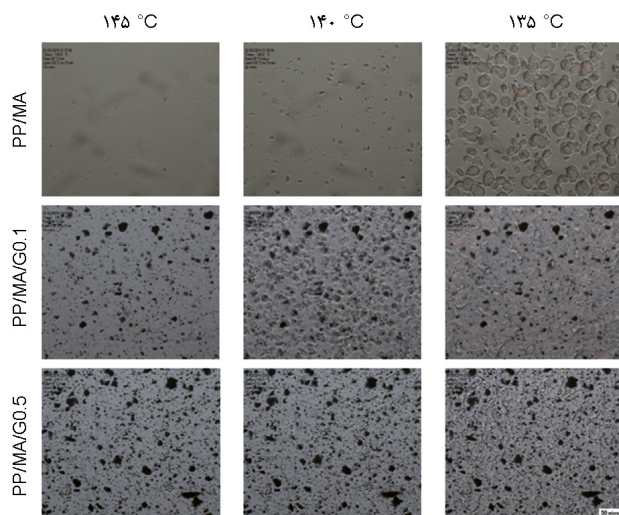
بررسی تصاویر PP در دماهای ۱۴۰ و ۱۴۵ °C نشان می‌دهند، هیچ گویچه‌ای تشکیل نشده است. در حالی که با کاهش دما به ۱۳۵ °C تعدادی گویچه شکل گرفته‌اند. رفتار مشابهی برای الیاف PP/MA در دمای ۱۴۵ °C مشاهده می‌شود، اما در دماهای کمتر تعداد گویچه‌ها نسبت به PP خالص بیشتر است که نشانگر قابلیت هسته‌زایی PP-g-MA است. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، گویچه‌های تشکیل‌شده PP خالص بزرگ‌تر بوده و دارای

ساختار کروی بهتری هستند. در حالی که تصاویر میکروسکوپی نانوکامپوزیت PP/GnPs تجمعی از تعداد زیادی گویچه‌های کوچک را نشان می‌دهند که از حالت مذاب بلور شده‌اند. در نانوکامپوزیت PP/GnPs، در هر سه دمای بلورش، تصاویر مملو از گویچه‌های کوچک هستند. مشاهده گویچه‌هایی با ساختار معین و تعریف‌شده و مرزهای مشخص حتی در نانوکامپوزیت PP/G0.1 مشکل بوده که بیانگر بیشتر بودن قابلیت هسته‌زایی و برخورد بیشتر گویچه‌ها در نانوکامپوزیت PP/GnPs در مقایسه با PP خالص است. نتایج مشابهی برای ریخت‌شناسی بلورهای PP در مجاورت گرافیت ورقه‌ای شده [۳۵، ۳۰] یا سایر مواد هسته‌زا [۳۶، ۳۷] توسط پژوهشگران گزارش شده است. نکته درخور توجه شروع هسته‌زایی در اطراف GnPs در نانوکامپوزیت PP/GnPs است که با نتایج Kalaitzidou و همکاران مطابقت دارد [۳۸].

نتایج نشان می‌دهد، وجود GnPs موجب شکل‌گیری تعداد زیادی از مکان‌های هسته‌زایی در ماتریس PP می‌شود که به شروع هسته‌زایی PP در دماهای بیشتر منجر می‌شود. مقایسه تصاویر میکروسکوپی الیاف PP خالص و الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs حاکی از آن است که در نانوکامپوزیت، بلورها در دماهای بیشتر تشکیل شده‌اند. به نظر می‌رسد، رسانندگی گرمایی بیشتر GnPs، القای گرمایی بهتری را در ماتریس PP ایجاد کرده است که موجب بهبود رفتار بلورش زنجیرهای PP شده است. در الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs حاوی سازگارکننده، چگالی گویچه‌ها



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ نور قطبیده از گویچه‌های شکل‌گرفته طی سرمایش مذاب PP خالص و نانوکامپوزیت PP/GnPs در دماهای ۱۳۵، ۱۴۰ و ۱۴۵ °C.

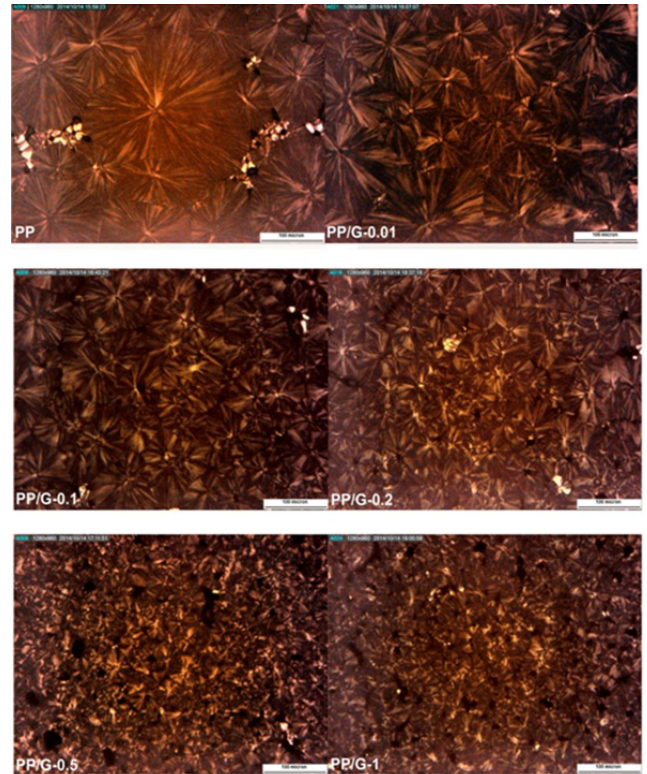


شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ نور قطبیده از گویچه‌های شکل‌گرفته طی سرمایش مذاب‌های PP خالص و مذاب نانوکامپوزیت PP/GnPs در مجاورت سازگارکننده PP-g-MA در دماهای ۱۳۵، ۱۴۰ و ۱۴۵ °C.



گویچه‌های PP را نشان می‌دهد که به‌خوبی شکل گرفته‌اند و این حالت معمولاً در PP تک‌آرایش مشاهده می‌شود. ابعاد گویچه‌ها در نمونه‌های حاوی GnPs با افزایش مقدار افزودنی به‌طور درخور توجهی کاهش یافته و ساختار سه‌بعدی گویچه‌ای به‌تدریج مختل شده است. این کاهش به‌دلیل افزایش هسته‌زایی و ممانعت از نفوذ زنجیرهای پلیمری به بلورهای در حال رشد است. نتایج حاصل، اثر هسته‌زایی GnPs را حتی با وجود ۰/۱٪ از این افزودنی نشان می‌دهد.

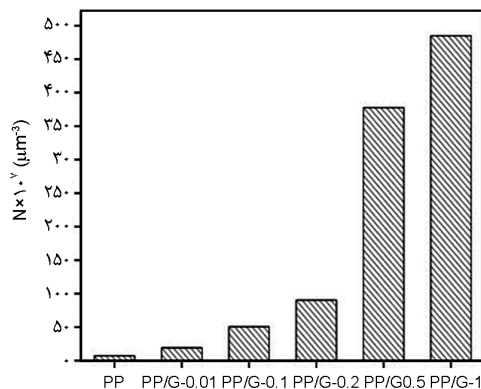
اندازه متوسط گویچه‌ها در واحد سطح و چگالی هسته‌زایی (N) نمونه‌های مختلف در شکل ۹ نشان داده شده است. با افزایش مقدار GnPs حداکثر قطر قابل دستیابی در نمونه‌های الیاف نانوکامپوزیت کاهش می‌یابد که نشانگر تغییرات درخور توجه در ریزساختار پلیمر در مجاورت نانوصفحه‌های است. کاهش اندازه متوسط گویچه‌ها از  $138/24 \pm 13/83 \mu\text{m}$  در PP خالص به  $34/03 \pm 1/55 \mu\text{m}$  در نانوکامپوزیت PP/G-1، نشانگر سازوکار هسته‌زایی ناهمگن GnPs است. در نمونه‌هایی که چگالی هسته‌زایی بیشتر است، رشد گویچه‌ها به‌خوبی انجام نمی‌شود. ولی در نمونه‌هایی با چگالی هسته‌زایی کمتر، گویچه‌ها به‌خوبی رشد کرده و ساختار بزرگ‌تر و کامل‌تری حاصل شده است. چگالی هسته‌زایی PP به‌طور درخور توجهی کمتر از نمونه‌های PP/GnPs بوده و بدیهی است که علت آن پدیده هسته‌زایی ناهمگن ناشی از وجود GnPs و اثر آن بر بلورش اولیه PP است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اندازه گویچه‌ها در الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs با افزایش مقدار GnPs از ۰/۵٪ wt تا ۱٪ wt تغییر چشمگیری را نشان نمی‌دهد. تغییرات چگالی هسته‌زایی این الیاف با افزایش مقدار GnPs از ۰/۵٪ wt تا ۱٪ wt کمتر بوده که ممکن است،



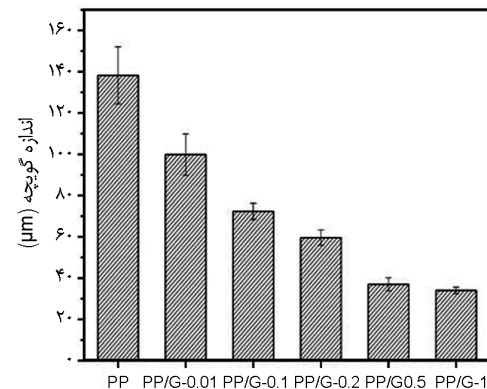
شکل ۸- ریخت‌شناسی گویچه‌های شکل‌گرفته طی سرمایش مذاب‌های PP خالص نانوکامپوزیت PP/GnPs در شرایط ناهم‌دما.

بیش از نمونه‌های بدون آن است. نتایج نشان می‌دهد، حتی ۰/۱٪ از GnPs در مجاورت سازگارکننده، غلظت زیادی در الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs به‌شمار می‌رود، زیرا گویچه‌های PP در این الیاف برای مشاهده با میکروسکوپ نور قطبیده به اندازه کافی بزرگ نبودند.

شکل ۸ تصاویر گویچه‌های تشکیل‌شده از خنک‌کردن نمونه‌های PP و PP/GnPs تا دمای محیط را نشان می‌دهد. تصاویر ثبت‌شده،



(ب)



(الف)

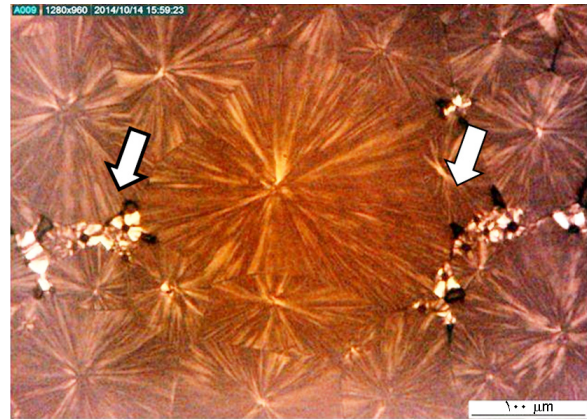
شکل ۹- (الف) قطر متوسط گویچه و (ب) چگالی هسته‌زایی PP خالص و نانوکامپوزیت PP/GnPs طی سرمایش مذاب در حالت ناهم‌دما.

نیست. پژوهشگران پیشنهاد کرده‌اند، این سازوکار افزون بر نحوه پراکنش مواد هسته‌زا، تحت تأثیر برهم‌کنش‌های پلیمر-ماده هسته‌زا نیز قرار دارد. این برهم‌کنش‌ها می‌توانند شیمیایی یا فیزیکی یا حتی مرتبط با نیروهای جاذبه و اندروالس باشند. افزودنی‌های نانو مانند GnPs سرعت بلورش را از طریق افزایش مکان‌های هسته‌زایی افزایش می‌دهند که موجب افزایش دمای بلورش PP می‌شود. مطالعات نشان داده است، احتمالاً بزرگ‌مولکول‌های PP روی سطح افزودنی نانو در مذاب جذب می‌شوند که می‌تواند به دلیل برهم‌کنش‌های گروه‌های متیل PP با لایه گرافیتی GnPs باشد، در نتیجه هسته‌های پایدار تشکیل می‌شوند. افزودنی‌های نانو افزون بر نقش هسته‌زایی می‌توانند سرعت بلورش را نیز افزایش دهند. سرعت بلورش PP متأثر از دو فرایند هسته‌زایی و رشد بوده که نتیجه رقابت این دو فرایند تعیین‌کننده افزایش یا کاهش سرعت بلورش در فرایندهای بلورش هم‌دما و ناهم‌دماست [۴۰].

Zhao و همکاران [۲۹] در بررسی هسته‌زایی اولیه و ریخت‌شناسی بلورها در نانوکامپوزیت‌های PP حاوی گرافن بدین نتیجه رسیدند، هسته‌های بلورها بیشتر در لبه‌ها و چین‌های روی سطح صفحه‌های گرافن ایجاد می‌شوند. در این مکان‌ها به دلیل موانع فضایی ضعیف و نقص‌های موجود، سد انرژی هسته‌زایی کمتر بوده و در نتیجه زنجیرهای PP بیشتری نسبت به سطوح صاف روی آن‌ها قرار می‌گیرند، که به هسته‌زایی آسان‌تر و تشکیل مقادیر بیشتری از هسته‌ها در این نواحی منجر می‌شوند. نتایج پژوهش پیشین نویسندگان این مقاله [۱۱] نشان می‌دهد، براساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به دست آمده از سطح مقطع الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs، صفحه‌های گرافن دارای چین و موج بوده و صاف نیستند، بنابراین هسته‌زایی می‌تواند در این مکان‌ها به راحتی انجام شود.

#### ۴ نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از آزمایش‌های انجام شده درباره بلورش هم‌دما در نمونه‌های PP/GnPs نشان می‌دهد، گویچه‌ها در اطراف GnPs تشکیل شده و رشد می‌کنند که نشانگر قابلیت این نانوصفحه‌های به عنوان مواد هسته‌زاست. نتایج نشان می‌دهد، حتی با وجود مقادیر کم GnPs (در حدود ۰/۱٪)، سرعت بلورش نمونه‌های PP/GnPs نسبت به PP تقریباً سه برابر افزایش می‌یابد. افزون بر این، با افزایش مقدار GnPs سرعت بلورش و تعداد نقاط هسته‌زا و در نتیجه تعداد



شکل ۱۰- تصویر میکروسکوپ نور قطبیده از گویچه‌های شکل‌گرفته طی سرمایش مذاب PP خالص (پیکان گویچه‌های کوچک ایجادشده در میان گویچه‌های بزرگ را نشان می‌دهد).

نشانگر اشباع شدن اثر هسته‌زایی GnPs در ۰/۵٪ wt باشد. این رفتار بیانگر آن است که پس از رسیدن به یک غلظت بحرانی، افزایش بیشتر در مقدار GnPs باعث افزایش اثر هسته‌زایی آن نمی‌شود.

با توجه به شکل ۱۰ می‌توان ملاحظه کرد، در تصویر میکروسکوپ نور قطبیده PP خالص در میان گویچه‌های بزرگ، گویچه‌هایی با اندازه کوچک‌تر نیز مشاهده می‌شوند که در شکل با پیکان سفید نشان داده شده‌اند. وجود این گویچه‌ها به بلورش ترکیبات با بلورش دشوارتر، ناخالصی‌های شرکت داده نشده در فرایند رشد گویچه‌های بزرگ و نیز عدم وجود زنجیرهای پلیمری کافی مربوط است [۳۹].

پژوهشگران درباره نقش هسته‌زایی افزودنی‌های نانو بر این باورند که سطح این مواد می‌تواند به کاهش سد انرژی مورد نیاز برای هسته‌زایی بلورش پلیمر کمک کند. این موضوع ناشی از برهم‌کنش‌های نانومواد با بزرگ‌مولکول‌های PP است. بلورش پلی‌پروپیلن فرایندی دینامیکی است و همان‌طور که در تصاویر میکروسکوپ نور قطبیده مشاهده شد، وابسته به دما و زمان است. به‌طور کلی تصاویر ارائه شده در شکل‌های ۱، ۳ و ۶ مؤید این مطلب بودند که در نانوکامپوزیت PP/GnPs عمدتاً هسته‌زایی پلی‌پروپیلن، ابتدا در سطح GnPs آغاز شده است. این هسته‌زایی در نانوکامپوزیت نسبت به الیاف PP خالص زودتر شروع می‌شود که نشانگر قابلیت هسته‌زایی زیاد GnPs نسبت به ماتریس پلی‌پروپیلن است. با گذشت زمان بلورش، هسته‌زایی در ماتریس PP خالص نیز ایجاد می‌شود و فرایند رشد گویچه‌ها ادامه می‌یابد. در نهایت، برخورد گویچه‌های مجاور با یکدیگر مانع از ادامه فرایند رشد گویچه‌ها می‌شود. سازوکار هسته‌زایی ناهمگن دقیقاً مشخص

می‌دهد، در نمونه نانوکامپوزیت PP/GnPs حاوی سازگارکننده، چگالی گویچه‌ها بیش از نمونه‌های بدون سازگارکننده است و وجود حتی ۰/۱٪ GnPs در مجاورت سازگارکننده، غلظت زیادی در الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs به‌شمار می‌رود. همچنین، کاهش اندازه متوسط گویچه‌ها از  $138/24 \pm 13/83 \mu\text{m}$  در PP خالص به  $34/03 \pm 1/55 \mu\text{m}$  در نانوکامپوزیت PP/G-1 نشانگر سازوکار هسته‌زایی ناهمگن GnPs است.

گویچه‌ها افزایش می‌یابد، در حالی که اندازه آن‌ها کوچک‌تر شده و اشکال نامنظم‌تری پیدا می‌کنند. در حالت بلورش هم‌دما، سرعت رشد خطی گویچه‌ها در نانوکامپوزیت PP/GnPs نسبت به PP خالص بیشتر است، در حالی که سرعت رشد خطی گویچه‌ها برای نمونه‌های PP/G0.1 و PP/G0.2 تقریباً یکسان بوده و نسبت به نمونه PP/G0.01 کمتر است. براساس نتایج به‌دست‌آمده می‌توان گفت، غلظت GnPs و دمای بلورش از مؤلفه‌های اثرگذار بر چگالی هسته‌زایی هستند. نتایج آزمون بلورش ناهم‌دما نشان

## مراجع

- [1] N.S. Korivi, *Manufacturing of Nanocomposites with Engineering Plastics*, V. Mittal Ed., Woodhead, 2015.
- [2] S. Li, Z. Li, T.L. Burnett, T.J.A. Slater, T. Hashimoto, and R.J. Young, "Nanocomposites of graphene nanoplatelets in natural rubber: microstructure and mechanisms of reinforcement", *J. Mater. Sci.*, vol. 52, pp. 9558-9572, 2017.
- [3] N. Mohamad, K.I. Karim, M. Mazliah, H.E. Ab Maulod, J. Abd Razak, M.A. Azam, M.S. Kasim, and R. Izamshah, "Fatigue and mechanical properties of graphene nanoplatelets reinforced Nr/Epdm nanocomposites", *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1082, pp. 012050, 2018.
- [4] J. Kim, J. Cha, G.H. Jun, S.C. Yoo, S. Ryu, and S.H. Hong, "Fabrication of graphene nanoplatelet/epoxy nanocomposites for lightweight and high-strength structural applications", *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 35, no. 6, pp. 1700412, 2018.
- [5] B. Li and W.-H. Zhong, "Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites", *J. Mater. Sci.*, vol. 46, pp. 5595-5614, 2011.
- [6] M.-Y. Shen, T.-Y. Chang, T.-H. Hsieh, Y.-L. Li, C.-L. Chiang, H. Yang, and M.-C. Yip, "Mechanical properties and tensile fatigue of graphene nanoplatelets reinforced polymer nanocomposites", *J. Nanomater.*, vol. 2013, no. 1, pp. 9, 2013.
- [7] F.P. La Mantia, M. Ceraulo, M.C. Mistretta, and L. Botta, "Effect of the elongational flow on morphology and properties of polypropylene/graphene nanoplatelets nanocomposites", *Polym. Test.*, vol. 71, pp. 10-17, 2018.
- [8] C.-F. Kuan, C.-L. Chiang, S.-H. Lin, W.-G. Huang, W.-Y. Hsieh, and M.-Y. Shen, "Characterization and properties of graphene nanoplatelets/XNBR nanocomposites", *Polym. Polym. Compos.*, vol. 26, no. 1, pp. 59, 2018.
- [9] R. Scaffaro, L. Botta, A. Maio, M.C. Mistretta, and F.P. La Mantia, "Effect of graphene nanoplatelets on the physical and antimicrobial properties of biopolymer-based nanocomposites", *Materials*, vol. 9, no. 5, pp. 351, 2016.
- [10] Y.-S. Jun, J.G. Um, G. Jiang, G. Lui, and A. Yu, "Ultra-large sized graphene nano-platelets (GnPs) incorporated polypropylene (PP)/GnPs composites engineered by melt compounding and its thermal, mechanical, and electrical properties", *Compos. Part B: Eng.*, vol. 133, pp. 218-225, 2018.
- [11] B. Kalantari, M.R. Mohaddes Mojtahedi, F. Sharif, and R. Semnani Rahbar, "Investigation on microstructure, morphology, and tensile properties of polypropylene/graphene nanoplatelets nanocomposite fiber in the presence of compatibilizer", *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, vol. 76, pp. 203, 2015.
- [12] B. Galindo, A. Benedito, E. Gimenez, and V. Compañ, "Comparative study between the microwave heating efficiency of carbon nanotubes versus multilayer graphene in polypropylene nanocomposites", *Compos. Part B: Eng.*, vol. 98, pp. 330-338, 2016.
- [13] M.C. Mistretta, L. Botta, A.D. Vinci, M. Ceraulo, and F.P. La Mantia, "Photo-oxidation of polypropylene/graphene nanoplatelets composites", *Polym. Degrad. Stabil.*, vol. 160, pp. 35-43, 2019.
- [14] A.P. Bafana, X. Yan, X. Wei, M. Patel, Z. Guo, S. Wei, and E.K. Wujcik, "Polypropylene nanocomposites reinforced with low weight percent graphene nanoplatelets", *Compos. Part B: Eng.*, vol. 109, pp. 101-107, 2017.
- [15] Y. Ren, Y. Zhang, H. Fang, T. Ding, J. Li, and S.-L. Bai, "Simultaneous enhancement on thermal and mechanical properties of polypropylene composites filled with graphite platelets and graphene sheets", *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, vol. 112, pp. 57-63, 2018.
- [16] B. Kalantari, M.R. Mohaddes Mojtahedi, F. Sharif, and

- R. Semnani Rahbar, "Effect of graphene nanoplatelets presence on the morphology, structure, and thermal properties of polypropylene in fiber melt-spinning process", *Polym. Compos.*, vol. 36, no. 2, pp. 367-375, 2015.
- [17] W. Wen, D. Hongliang, Z. Zikuan, and S. Lie, "Preparation and properties of graphene nanoplatelets/PP thermal conductive composites", *AMCS*, vol. 30, no. 6, pp. 14-20, 2013.
- [18] P.C. Hsu and I.S. Tsai, "Fabrication and mechanical properties of low-loading graphene nanosheets encapsulated on the surface of graphene nanosheets/polypropylene composites", *Micro Nano Lett.*, vol. 10, no. 9, pp. 439-442, 2015.
- [19] B.M. Cromer, S. Scheel, G.A. Luinstra, E.B. Coughlin, and A.J. Lesser, "In-situ polymerization of isotactic polypropylene-nanographite nanocomposites", *Polymer*, vol. 80, pp. 275-281, 2015.
- [20] R. Semnani Rahbar, B. Kalantari, M.R. Mohaddes Mojtahedi, and F. Sharif, "The effect of elongation flow on the formation and emergence of structure in polypropylene/composite graphene nanofibers", *Nanomaterials (Persian)*, vol. 30, pp. 91-106, 2017.
- [21] R.R. Hegde, J.E. Spruiell, and G.S. Bhat, "Different crystallization mechanisms in polypropylene-nanoclay nanocomposite with different weight percentage of nanoclay additives", *J. Mater. Res.*, vol. 27, no. 10, pp. 1360, 2012.
- [22] Y. Chen, Q. Yin, X. Zhang, X. Xue, and H. Jia, "The crystallization behaviors and rheological properties of polypropylene/graphene nanocomposites: the role of surface structure of reduced graphene oxide", *Thermochim. Acta*, vol. 661, pp. 124-136, 2018.
- [23] B. Kim, S.-H. Lee, D. Lee, B. Ha, J. Park, and K. Char, "Crystallization kinetics of maleated polypropylene/clay hybrids", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 19, pp. 6082-6089, 2004.
- [24] I.A. Ahmad, H.-K. Kim, S. Deveci, and R.V. Kumar, "Non-isothermal crystallisation kinetics of carbon black-graphene-based multimodal-polyethylene nanocomposites", *Nanomaterials*, vol. 9, no. 1, pp. 110, 2019.
- [25] B. Chang, K. Schneider, G. Heinrich, Y. Li, G. Zheng, L. Häußler, C. Liu, and C. Shen, "Competition effect of shear-induced nuclei and multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) on  $\beta$ -isotactic polypropylene (iPP) formation in preshear injection-molded iPP/MWCNT nanocomposites", *Polym. Compos.*, vol. 39, no. S2 (Special Issue: Carbon Nanotube Composites), pp. E1149-E1158, 2018.
- [26] D. Tang, S. Li, J. Yang, J. Su, Q. Yang, M. Kong, Y. Huang, and X. Liao, "Nonisothermal and isothermal crystallization behavior of isotactic polypropylene/chemically reduced graphene nanocomposites", *Polym. Compos.*, vol. 38, no. S1 (Special Issue: Nanocomposites), pp. E342-E350, 2017.
- [27] I. Petrova, E. Ivanov, R. Kotsilkova, C. Chatzimanolis-Moustakas, A. Kyritsis, S. Cimmino, D. Duraccio, M. Pezzuto, and C. Silvestre, "Rheology, crystallization behavior, and dielectric study on molecular dynamics of polypropylene composites with multiwalled carbon nanotubes and clay", *Polym. Compos.*, vol. 37, no. 9, pp. 2599-2915, 2016.
- [28] R.K. Sahoo, S. Mohanty, and S.K. Nayak, "Effect of nanoclay on the nucleation, crystallization and melting behaviour of polypropylene: a study on non-isothermal crystallization kinetics", *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 29, no. 11, pp. 1554-1572, 2016.
- [29] S. Zhao, F. Chen, Y. Huang, J.-Y. Dong, and C.C. Han, "Crystallization behaviors in the isotactic polypropylene/graphene composites", *Polymer*, vol. 55, no. 16, pp. 4125-4135, 2014.
- [30] C.I. Ferreira, C. Dal Castel, M.A.S. Oviedo, and R.S. Mauler, "Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene/exfoliated graphite nanocomposites", *Thermochim. Acta*, vol. 553, pp. 40-48, 2013.
- [31] Q. Beuguel, S.A.E. Boyer, D. Settipani, G. Monge, J.-M. Haudin, B. Vergnes, and E. Peuvrel-Disdier, "Crystallization behavior of polypropylene/graphene nanoplatelets composites", *Polymer Crystallization*, vol. 1, no. 3, pp. e10024, 2018.
- [32] J.-Z. Xu, C. Chen, Y. Wang, H. Tang, Z.-M. Li, and B.S. Hsiao, "Graphene nanosheets and shear flow induced crystallization in isotactic polypropylene nanocomposites", *Macromolecules*, vol. 44, no. 8, pp. 2808-2818, 2011.
- [33] M.A. Milani, D. González, R. Quijada, N.R.S. Basso, M.L. Cerrada, D.S. Azambuja, and G.B. Galland, "Polypropylene/graphene nanosheet nanocomposites by in situ polymerization: synthesis, characterization and fundamental properties", *Compos. Sci. Technol.*, vol. 84, pp. 1-7, 2013.
- [34] P. Maiti, P.H. Nam, M. Okamoto, N. Hasegawa, and A. Usuki, "Influence of crystallization on intercalation, morphology, and mechanical properties of polypropylene/clay nanocomposites", *Macromolecules*, vol. 35, no. 6, pp. 2042-2049, 2002.
- [35] J.E. An, G.W. Jeon, and Y.G. Jeong, "Preparation and properties of polypropylene nanocomposites reinforced with exfoliated graphene", *Fiber. Polym.*, vol. 13, pp. 507-514, 2012.
- [36] M. Razavi-Nouri, M. Ghorbanzadeh-Ahangari, A. Fereidoon, and M. Jahanshahi, "Effect of carbon nanotubes content on crystallization kinetics and morphology of polypropylene", *Polym. Test.*, vol. 28,

- no. 1, pp. 46-52, 2009.
- [37] J. Tang, Y. Wang, H. Liu, and L.A. Belfiore, "Effects of organic nucleating agents and zinc oxide nanoparticles on isotactic polypropylene crystallization", *Polymer*, vol. 45, pp. 2081-2091, 2004.
- [38] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, P. Askeland, and 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.*, vol. 43, no. 8, pp. 2895-2907, 2008.
- [39] R.R. Hegde, J.E. Spruiell, and G.S. Bhat, "Investigation of the morphology of polypropylene-nanoclay nanocomposites", *Polym. Int.*, vol. 63, no. 6, pp. 1112-1121, 2014.
- [40] D. Bikiaris, "Microstructure and properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites", *Materials*, vol. 3, no. 4, pp. 2884-2946, 2010.

