

Effect of Nucleating Agent Concentration on Non-Isothermal Melt Crystallization Kinetics of β -Nucleated Impact Polypropylene Copolymer

Mina Farahani and Yousef Jahani*

Department of Plastics, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute,
P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 1 October 2020, accepted: 5 July 2021

ABSTRACT

Hypothesis: β -Nucleation in synergy to rubbery phase of impact polypropylene copolymer (β -IPC) leads to enhanced impact strength at low temperature. The extent of crystallinity is a major factor affecting the mechanical performance and impact strength. An important step to develop the application of this polymer on industrial scale is to study its crystallization kinetics especially in non-isothermal mode which is more closely related to industrial processes. For this purpose, the effect of beta nucleating agent concentration on the non-isothermal crystallization kinetics of β -IPC has been investigated in this article by theoretical models.

Methods: Non-isothermal melt crystallization kinetics of β -IPC samples with two different amounts of calcium pimelate as the beta nucleating agent, prepared in solution blending method, was investigated at various heating rates of 1, 10 and 25°C/min using differential scanning calorimetry.

Findings: The results showed that the total crystallinity improved by increasing the content of β -nucleating agent (β -NA). Also, increasing the cooling rate and increasing the concentration of the nucleating agent were in favor of beta crystal formation. On the other hand, the results of calculating the half-time for crystallization, changes in conversion rate with relative crystallization, Mo's analysis and the evaluated activation energy based on Kissinger method showed that the higher the share of beta crystal and the lower the share of alpha, the crystallization kinetics of β -IPC slowed down. Therefore, increasing the concentration of beta nucleating agent reduces the rate of crystallization of β -IPC. The Ozawa model was not accurate enough due to the presence of secondary crystallization, while the Mo's analysis was well able to elucidate the effect of the concentration of the nucleating agent on the crystallization kinetics.

Keywords:

polypropylene impact
copolymer,
 β -nucleating agent,
non-isothermal
crystallization kinetics,
differential scanning
calorimetry,
Mo's analysis

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: Y.Jahani@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Farahani M. and Jahani Y., Effect of Nucleating Agent Concentration on Non-Isothermal Melt Crystallization Kinetics of β -Nucleated Impact Polypropylene Copolymer, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 191-202, 2021.

اثر غلظت عامل هسته‌زا بر سینتیک بلورش مذاب ناهم‌دمای کوپلیمر ضربه‌ای پلی‌پروپیلن در هسته‌زایی β

مینا فراهانی، یوسف جهانی*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه پلاستیک، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۹/۷/۱۰، پذیرش: ۱۴۰۰/۴/۱۴

چکیده

فرضیه: هسته‌زایی β در هم‌افزایی به فاز لاستیکی کوپلیمر ضربه‌ای پلی‌پروپیلن (IPC- β) موجب افزایش استحکام ضربه‌ای در دمای کم می‌شود. مقدار بلورش عامل اصلی مؤثر بر عملکرد مکانیکی و استحکام ضربه‌ای است. گام مهم در توسعه کاربرد این پلیمر در مقیاس صنعتی، مطالعه سینتیک بلورش آن به‌ویژه در حالت ناهم‌دماست که با فرایندهای صنعتی ارتباط بیشتری دارد. بدین‌منظور، در این مقاله اثر غلظت عامل هسته‌زای β بر سینتیک بلورش ناهم‌دمای IPC- β با مدل‌های نظری بررسی شده است.

روش‌ها: سینتیک بلورش مذاب ناهم‌دمای نمونه‌های IPC- β با دو مقدار مختلف کلسیم پیملات به‌عنوان عامل هسته‌زای β که با روش اختلاط محلولی تهیه شده بودند، در سرعت‌های مختلف سرمایش (۱، ۱۰ و $25^\circ\text{C}/\text{min}$) به‌کمک گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) بررسی شد. همچنین، برای تأیید تشکیل فاز بلوری β ، الگوی پراش پرتو X برای کوپلیمر ضربه‌ای پلی‌پروپیلن دارای عامل هسته‌زای β تهیه شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، با افزایش غلظت عامل هسته‌زا β ، مقدار بلورش کلی نمونه افزایش یافت. همچنین، افزایش سرعت سرمایش و غلظت عامل هسته‌زا به نفع تشکیل بلور β بود. از سوی دیگر، نتایج محاسبه زمان نیمه‌عمر بلورش، تغییرات سرعت تبدیل با بلورش نسبی، تحلیل سینتیکی Mo و ارزیابی انرژی فعال‌سازی براساس روش Kissinger نشان داد، هر چقدر سهم بلور β بیشتر و سهم α کمتر باشد، سینتیک بلورش IPC- β کندتر می‌شود. بنابراین، افزایش غلظت عامل هسته‌زای β سبب کاهش سرعت بلورش IPC- β می‌شود. مدل سنتیکی Ozawa به‌دلیل وجود عامل هسته‌زا و نیز بلورش ثانویه، ناکارآمد بود، درحالی‌که تحلیل Mo به‌خوبی توانست اثر غلظت عامل هسته‌زا را بر سینتیک بلورش روشن سازد.

واژه‌های کلیدی

کوپلیمر ضربه‌ای پلی‌پروپیلن،
عامل هسته‌زای β ،
سینتیک بلورش ناهم‌دمای،
گرماسنجی پویایی تفاضلی،
تحلیل Mo

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

Y.Jahani@ippi.ac.ir

مقدمه

پلی‌پروپیلن به‌عنوان یکی از پرمصرف‌ترین پلاستیک‌های جهان، پلیمری نیمه‌بلوری است که می‌تواند در سه حالت بلوری α ، β و γ بلوری شود. در حالت ترمودینامیکی، بلور فاز α پایدار و بلور فاز β نیمه‌پایدار است. بدین دلیل دست‌یابی به پلی‌پروپیلن بلوری شونده در فاز β (پلی‌پروپیلن β) در شرایط نرمال فرایند امکان‌پذیر نیست [۱]. فاز γ نیز به‌دلیل آرایش غیرموازی زنجیرها ایجاد می‌شود که تشکیل آن به شرایط فرایند وابسته است و در فشارهای زیاد رخ می‌دهد [۲]. مقایسه خواص پلی‌پروپیلن بلوری‌شده در دو فاز α و β نشان می‌دهد، پلی‌پروپیلن β به‌طور چشمگیری استحکام ضربه‌ای، چقرمگی، تغییر طول تا نقطه شکست و کشش‌پذیری بیشتری نسبت به پلیمر α دارد. افزون بر این، پلی‌پروپیلن β مقاومت گرمایی بیشتر و گستره دمای تغییر شکل گسترده‌تری دارد. این ویژگی سبب می‌شود، برخلاف پلی‌پروپیلن α ، قابلیت تغییر شکل به روش گرمایی را داشته باشد. ویژگی خاص دیگر پلی‌پروپیلن β این است که وقتی ورقه‌ای اکستروود می‌شود، اگر در کمتر از دمای ذوب بلور β کشیده شود، ریزحفره‌هایی در آن ایجاد شده که موجب کاهش چگالی ورقه کشیده‌شده می‌شود. در نتیجه، امکان دست‌یابی به فیلم با تخلخل مطلوب از راه کنترل مقدار و جهت کشش اعمال‌شده وجود دارد. همچنین، این ریزحفره‌ها نور را پراکنده می‌کنند و موجب می‌شوند، ورقه پلیمری سفیدرنگ باشد. بدین دلیل زمانی که پلی‌پروپیلن β به روش گرمایی شکل داده می‌شود، بدون نیاز به رنگ‌دانه، سفید به‌نظر می‌رسد. در نتیجه، از یک سو به‌دلیل حذف تیتانیم اکسید به‌عنوان رنگدانه سفید به‌مقدار زیادی در هزینه صرفه‌جویی شده، از سوی دیگر بازیافت آن نیز آسان می‌شود [۳، ۴].

همان‌طور که اشاره شد، بلورهای β در پلی‌پروپیلن از لحاظ ترمودینامیکی نیمه‌پایدار است و فقط در شرایط فرایندی متفاوت از جمله بلورش مستقیم در گرادیان دمایی، سردکردن مذاب پلی‌پروپیلن تا محدوده دمایی ویژه، بلورش القاشده با برش یا افزودن عوامل هسته‌زای ویژه، امکان تولید آن وجود دارد. افزودن عامل هسته‌زا، مناسب‌ترین راهکار برای دست‌یابی به پلی‌پروپیلن β است [۵]. افزون بر هوموپلیمرهای پلی‌پروپیلن، ایجاد بلور β در کوپلیمرهای پلی‌پروپیلن نیز موضوع مطالعات مختلف بوده است [۶-۸]. کوپلیمر ضربه‌ای پلی‌پروپیلن به‌دلیل داشتن نواحی لاستیکی، استحکام ضربه‌ای بیشتری نسبت به هوموپلیمر بلوری‌شده در فاز α نشان می‌دهد اما، این افزایش استحکام ضربه‌ای در دماهای کم چندان شایان توجه نیست. در حقیقت، وجود هم‌زمان نواحی بلوری β و نواحی لاستیکی می‌تواند به‌صورت هم‌افزایی استحکام ضربه‌ای پلی‌پروپیلن را در دماهای کم، تقویت کند [۹، ۱۰].

سینتیک بلورش ناهم‌دمای

برای طراحی محصولات پلیمری از پلیمرهای نیمه‌بلوری، مطالعه رفتار بلورینگی آن‌ها در شرایط مختلف بلورش بسیار مهم است. زیرا، خواص فیزیکی آن‌ها به‌شدت به شرایط بلورش حین فرایند وابسته است. بررسی بلورش پلیمرهای مختلف در دو حالت هم‌دمای و ناهم‌دمای، موضوع مقاله‌های بسیاری بوده است. اگرچه سینتیک بلورش به‌طور کلی به‌صورت هم‌دمای مطالعه می‌شود، اما بررسی سینتیک بلورش در حالت ناهم‌دمای نیز در درک و بهینه‌سازی خواص نهایی محصول پلیمری اهمیت زیادی دارد. در بلورش هم‌دمای به‌دلیل اینکه سرعت بلورش در دماهای خیلی زیاد و خیلی کم اختلاف زیادی پیدا می‌کند، بازه دمایی برای مطالعه محدود است. بنابراین، به‌منظور تکمیل اطلاعات سینتیکی بلورش، نیاز است که مطالعه در حالت ناهم‌دمای نیز انجام شود [۱۱]. از سوی دیگر، بیشتر فرایندهای تولید محصولات پلیمری مثل ریسندگی مذاب الیاف سنتزی در شرایط ناهم‌دمای رخ می‌دهد. بنابراین، مطالعه سینتیک بلورش در حالت ناهم‌دمای دیدگاه صنعتی نیز حائز اهمیت است. در چند سال اخیر، نظریه‌های مختلفی مانند Avrami اصلاح‌شده، Ozawa و Mo برای مطالعه سینتیکی بلورش ناهم‌دمای در پلی‌پروپیلن و نانوکامپوزیت‌های آن به‌کار گرفته شده‌اند [۱۲-۱۴]. مدل‌های سینتیکی بدین دلیل اهمیت زیادی دارند که می‌توانند به‌عنوان ابزارهای تحلیلی قوی در فرایندهای صنعتی به‌کار گرفته شوند.

در این پژوهش، سینتیک بلورش ناهم‌دمای کوپلیمر ضربه‌ای پلی‌پروپیلن دارای عامل هسته‌زای β مطالعه شد. به‌منظور بررسی اثر غلظت عامل هسته‌زای β ، نمونه‌هایی با دو غلظت مختلف از عامل هسته‌زای β تهیه و رفتار بلورش آن‌ها طی سه سرعت سرمایش متفاوت بررسی شد. همچنین، روش Kissinger برای محاسبه انرژی فعال‌سازی فرایند بلورش، به‌کار گرفته شد.

تجربی

مواد

کوپلیمر پلی‌پروپیلن استفاده‌شده در این پژوهش با شاخص جریان مذاب $g/10min$ ۵۰ (در دمای $230^{\circ}C$ و $2/16$ kg) از شرکت پلی‌پروپیلن جم با نام تجاری EP548T بود. مواد شیمیایی برای سنتز عامل هسته‌زای β شامل پمپلیک اسید ($C_7H_{12}O_4$)، کلسیم هیدروکسید ($Ca(OH)_2$) و اتانول (C_2H_6O) از شرکت Merck تهیه شدند.

$$X_{\alpha} = \Delta H_{\alpha} / \Delta H_{\alpha}^{\circ} \quad (1)$$

$$X_{\beta} = \Delta H_{\beta} / \Delta H_{\beta}^{\circ} \quad (2)$$

در این معادله‌ها، ΔH_{β} و ΔH_{α} به ترتیب گرمای ذوب بلور α و β (بر واحد گرم) نمونه آزمون و گرمای ذوب پلی‌پروپیلن ۱۰۰٪ بلوری شده در بلور β و ΔH_{β}° و $\Delta H_{\alpha}^{\circ}$ گرمای ذوب پلی‌پروپیلن ۱۰۰٪ بلوری شده در بلور β است که به ترتیب مقادیرهای ۱۷۷ و ۱۶۸/۵ J/g برای آن‌ها گزارش شده است. سهم فاز β از معادله (۳) محاسبه شد [۱۷]:

$$K_{\beta} = X_{\beta} / (X_{\beta} + X_{\alpha}) \quad (3)$$

در این پژوهش، سطح زیر پیک بلورش به‌عنوان آنتالپی بلورش برحسب زمان در نظر گرفته شد و بر اساس آن بلورش نسبی به‌عنوان تابعی از زمان از معادله (۴) به‌دست آمد:

$$x(t) = \frac{\int_{t_0}^t (dHc/dt') dt'}{\int_{t_0}^{t_{\infty}} (dHc/dt') dt'} \quad (4)$$

در این معادله، dHc آنتالپی بلورش ثبت‌شده با DSC و t_0 و t_{∞} زمان آغازی و پایانی پیک بلورش است. $x(t)$ مقدار بلورش نسبی را در هر زمان مشخص می‌کند که مقدار آن می‌تواند از ۰ تا ۱ تغییر کند.

پراش پرتو X

الگوی پراش XRD در محدوده زاویه تابش 4° تا 70° با پراش‌سنج پرتو X (XRD) مدل X'Pert PRO MPD ساخت شرکت PANalytical هلند اندازه‌گیری شد. ساختار سلول واحد برای بلورهای α و β متفاوت است. بنابراین، در پراش پرتو β الگوهای متفاوتی ایجاد می‌کنند. مشخصه بلور β پیک مربوط به صفحه (۳۰۰) است که در زاویه پراش $8/1^{\circ}$ ظاهر می‌شود. در حالی که پیک‌های مربوط به بلور α ناشی از وجود صفحه‌های (۱۱۰)، (۰۴۰) و (۱۳۰) است که به ترتیب در زاویه‌های $7/1$ ، $5/7$ و $9/4^{\circ}$ ظاهر می‌شوند [۱۸]. Jones معادله تجربی (۵) را برای محاسبه مقدار بلور β پیشنهاد داده است [۳]:

$$K = I(300)_{\beta} / [I(300)_{\beta} + I(110)_{\alpha} + I(130)_{\alpha} + I(040)_{\alpha}] \quad (5)$$

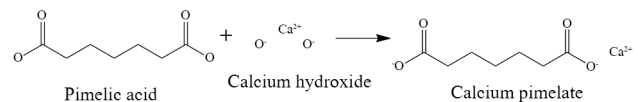
اگرچه با استفاده از پرتو X می‌توان مقدار مطلق بلور β را محاسبه کرد، اما روش متداول در صنعت استفاده از آزمون DSC است.

دستگاه‌ها و روش‌ها

سنتز عامل هسته‌زای β

در این مطالعه برای تشکیل بلور β در مرحله بلورش پلی‌پروپیلن، از نمک کلسیم پیمالات به‌عنوان عامل هسته‌زای β استفاده شد. این نمک با داشتن تشابه ساختاری با بلور β پلی‌پروپیلن، قابلیت بلورش زنجیرهای پلیمری را به‌شکل بلور β دارد [۱۵]. کلسیم پیمالات از واکنش پیملیک اسید با کلسیم هیدروکسید، کلسیم کربنات یا کلسیم استئارات دست‌یافتنی است (واکنش (۱)). برای سنتز این ترکیب، پیملیک اسید و کلسیم هیدروکسید با نسبت مولی ۱ به ۱ به مخلوط آب و اتانول (با نسبت حجمی ۱ به ۱) اضافه شدند. مخلوط واکنش به مدت ۱ h در شرایط اختلاط تا دمای 80°C گرمادهی شد. در نهایت، رسوب حاصل از واکنش پس از جداسازی، درون گرم‌خانه خلأ تا رسیدن به وزن ثابت خشک شد.

(۱)



آماده‌سازی نمونه‌ها

نمونه‌ها برای آزمون با روش اختلاط محلولی تهیه شدند [۱۶]. بدین منظور، کولیمر پلی‌پروپیلن با مقدار مشخصی از عامل هسته‌زا در زایلن جوشان به مدت ۲ h، بازروانی شد. پس از سرد شدن محلول، رسوب تشکیل شد. در مرحله بعد حلال تبخیر شده و نمونه‌ها تا رسیدن به وزن ثابت درون گرم‌خانه خلأ خشک شدند. در این مطالعه، نمونه‌ها به‌صورت BICP-X-X' نام‌گذاری شدند که X سرعت سرمایش (K/min) است و می‌تواند مقدارهای ۱، ۱۰ و ۲۵ باشد. X' درصد وزنی عامل هسته‌زای β (wt.%) را نشان می‌دهد و می‌تواند ۰/۰۲ یا ۱ باشد.

گرماسنجی پویسی تفاضلی

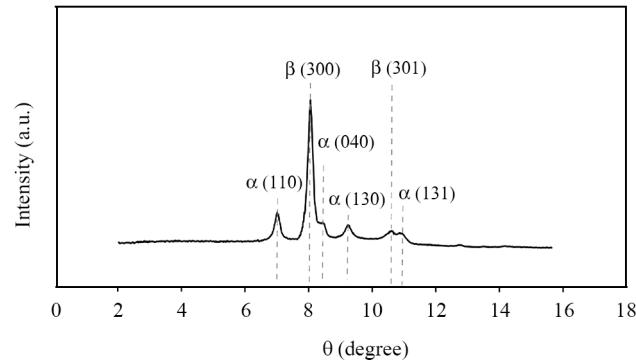
برای بررسی رفتار گرمایی و بلورش نمونه‌ها از دستگاه Netzsch 200F3، استفاده شد. نمونه‌ها از دمای محیط (25°C) تا 220°C به‌منظور حذف تاریخچه گرمایی، گرم شدند و ۵ min در آن دما نگه داشته شدند. سپس، به‌منظور بررسی سینتیک بلورش ناهم‌دمای، نمونه‌ها در آزمون DSC با سه سرعت سرمایش متفاوت ۱، ۱۰ و $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ سرد و دوباره تا دمای 220°C گرمادهی شدند. درصد بلورش در فاز α و β از معادله‌های (۱) و (۲) به‌دست آمدند:

نتایج و بحث

بلورینگی

الگوی پراش پرتو X برای کوپلیمر دارای ۱ wt% عامل هسته‌زا در شکل ۱، نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، پیک‌های مشخصه بلور β با شدت بیشتری نسبت به پیک‌های مربوط به بلور α ظاهر شده‌اند. بدین دلیل که تشکیل بلور β به شدت به سرعت مرحله سرمایش وابسته است، مقایسه مقدار کمی به دست آمده برای مقدار بلور β با استفاده از معادله (۵) با مقادیر به دست آمده از آزمون DSC صحیح نیست. زیرا، در مرحله تهیه نمونه برای آزمون XRD، سرعت سرمایش کنترل نشده است. اگر چه امکان مقایسه کمی وجود ندارد. اما بدین دلیل که ظهور پیک‌های شاخص بلور β می‌تواند گواهی بر تشکیل این بلور در نمونه‌های مطالعه شده باشد، این نتیجه حائز اهمیت است.

آزمون DSC روی کوپلیمر پلی‌پروپیلن دارای دو غلظت متفاوت از عامل هسته‌زای β انجام شد. شکل ۲ منحنی‌های مربوط به مرحله سرمایش و گرمایش دوباره در آزمون DSC را برای نمونه‌های مطالعه شده نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، با افزایش سرعت سرمایش، بازه دمایی بلورش گسترده‌تر شده و نیز پیک بلورش به دماهای کمتر منتقل شده است. هر چقدر سرعت سرمایش کمتر باشد، زنجیرها فرصت کافی برای غلبه بر سد انرژی هسته‌زایی و تکمیل بلورها را دارند [۱۹]. به معنای دیگر زمانی که کاهش دما سریع باشد، تحرک و نفوذ زنجیرها نیز کاهش می‌یابد و

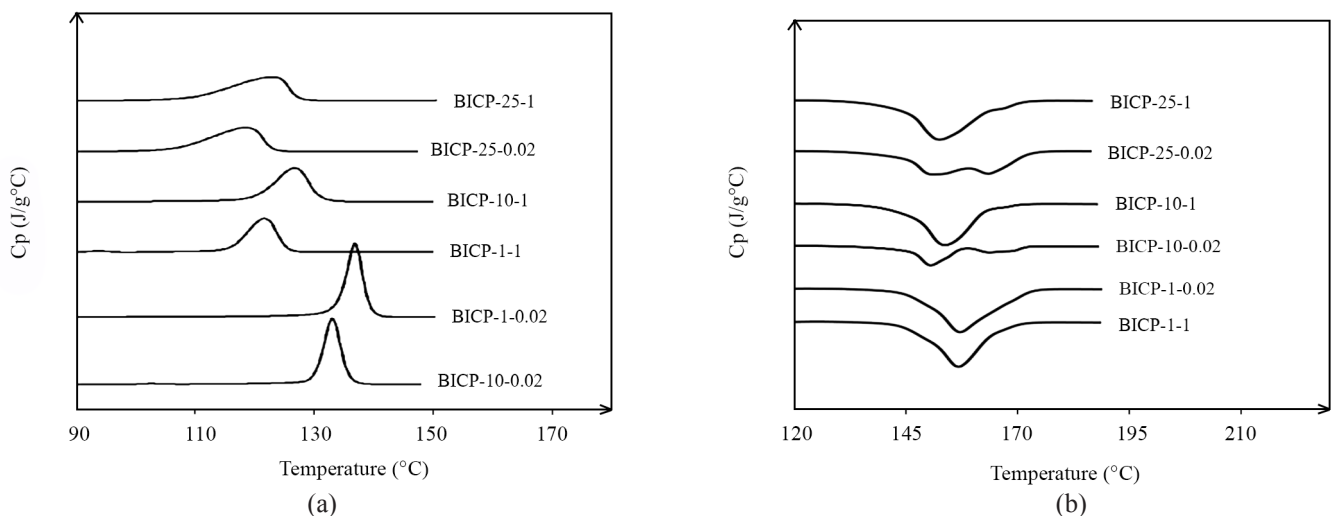


شکل ۱- الگوی پراش پرتو X کوپلیمر ضربه‌ای پلی‌پروپیلن دارای عامل هسته‌زای β .

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of IPC/ β -NA.

سخت‌تر می‌توانند وارد بلور پلیمری شوند [۱۱،۲۰]. از سوی دیگر دیده می‌شود، در هر سرعت سرمایش، با افزایش غلظت عامل هسته‌زا پیک بلورش به دمای بیشتر منتقل شده است. این رفتار به معنی تشکیل سریع‌تر هسته و آغاز بلورش است. تشابه روند تغییرات Cp در سرعت سرمایش مشابه، برای هر دو غلظت ۱ و ۰/۰۲ wt% نشان می‌دهد، افزایش غلظت عامل هسته‌زا فقط بر دمای شروع و انتهای بلورش اثر دارد و رفتار بلورش را تغییر نمی‌دهد.

وابستگی رقابت میان بلورش در دو فاز α و β به غلظت و سرعت سرمایش با بررسی رفتار ذوب نمونه‌ها قابل مشاهده است. همان‌طور که در شکل ۲ (b) دیده می‌شود، دو پیک در منحنی ذوب ظاهر شدند. پیک ظاهر شده در محدوده دمایی 150°C متعلق به ذوب فاز بلوری β است، در حالی که ذوب بلور α در محدوده دمایی 170°C رخ داده



شکل ۲- دمانگشت‌های DSC برای IPC/ β -NA: (a) سرمایش و (b) گرمایش دوباره.

Fig. 2. DSC thermograms of IPC/ β -NA: (a) cooling (b) reheating.

نیمه‌عمر بلورن

نیمه‌عمر بلورن زمانی است که مقدار بلورن نسبی به ۵۰٪ برسد. مقایسه مقادیر محاسبه‌شده برای زمان نیمه‌عمر نمونه‌های مطالعه‌شده (جدول ۱) نشان می‌دهد، با افزایش غلظت عامل هسته‌زای β ، نیمه‌عمر بلورن افزایش یافته است. یعنی زمان بیشتری نیاز است تا ۵۰٪ بلورن کل حاصل شود. دلیل این رفتار، تفاوت در محدوده دمای بلورن α و β است [۲۲]. با بیشتر شدن سهم بلورن در بلور β ، زمان نیمه‌عمر افزایش یافته است. این رفتار را می‌توان با تغییر سرعت سرمایش نیز دید. همان‌طور در بخش پیشین بیان شد، کاهش سرعت سرمایش به نفع تشکیل بلور β است، پس انتظار می‌رود، با افزایش سرعت سرمایش و کاهش سهم بلورن در β زمان نیمه‌عمر کوتاه‌تر شود. در این مطالعه، با افزایش غلظت عامل هسته‌زای β از ۰/۰۲ wt% به ۱ wt%، زمان نیمه‌عمر بلورن در حالتی که سرعت سرمایش کم و معادل ۱°C/min است، حدود ۲۴٪ افزایش یافته است. این در حالی است که برای سرعت سرمایش ۱۰°C/min، زمان نیمه‌عمر فقط ۴٪ افزایش یافته و در سرعت سرمایش ۲۵°C/min این مقدار به صفر رسیده است. می‌توان انتظار داشت، در سرعت‌های سرمایش بیشتر، به دلیل غلبه بلورن α بر β روند دیده‌شده معکوس شده و زمان نیمه‌عمر کوتاه‌تر شود [۲۲]. در مجموع می‌توان گفت، هر چقدر سهم بلور β بیشتر باشد، زمان نیمه‌عمر بزرگ‌تر و هرچقدر سهم بلور α بیشتر باشد، زمان نیمه‌عمر کوتاه‌تر است. همچنین می‌توان گفت، در سرعت سرمایش کمتر، اثر تغییر غلظت عامل هسته‌زا بر زمان نیمه‌عمر بیشتر است [۲۳].

سرعت تبدیل

سرعت تبدیل در اینجا به معنی تغییرات بلورن نسبی به زمان است که برای دو غلظت مختلف از عامل هسته‌زای β و سه سرعت سرمایش متفاوت نسبت به بلورن نسبی در شکل ۴ رسم شده است.

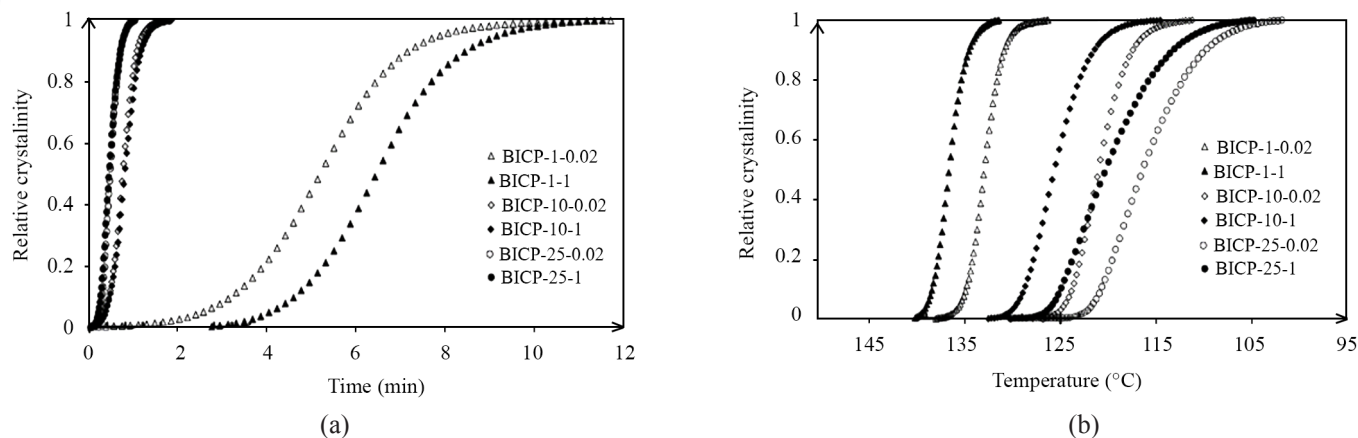
است. با محاسبه سطح زیر پیک ذوب و تفکیک آنتالپی ذوب α و β ، مقدار کمی بلورینگی β با به‌کارگیری معادله‌های (۱) تا (۳) برای همه نمونه‌ها محاسبه و در جدول ۱ آمده است. با مقایسه منحنی‌های ذوب نمونه‌های مطالعه‌شده می‌توان گفت، سرعت سرمایش کمتر و غلظت بیشتر از عامل هسته‌زا به نفع تشکیل بلور β است [۲۱]. همچنین دیده می‌شود، برای نمونه‌هایی که با سرعت کمتری سرد شدند، ذوب در دماهای بیشتری رخ داده است که می‌تواند بیانگر تشکیل بلور بزرگ‌تر باشد.

برای داشتن مقایسه بهتری از روند تکمیل شدن بلورن در نمونه‌های مطالعه‌شده، تغییرات بلورن نسبی نمونه‌ها نسبت به دما و زمان رسم شد (شکل ۳). بلورن نسبی به معنی نسبت بلورن در هر لحظه به مقدار کل بلورن در پایان زمان بلورن است. از تغییرات بلورن نسبی با دما می‌توان نتیجه گرفت، در سرعت سرمایش مشخص، افزایش غلظت عامل هسته‌زا موجب تکمیل فرایند بلورن در دماهای بیشتر می‌شود. همچنین، در غلظت ثابت عامل هسته‌زای β ، با افزایش سرعت سرمایش، بازه دمایی بلورن به دماهای کمتر منتقل می‌شود. شیب تغییرات بلورن نسبی با زمان، با افزایش سرعت سرمایش افزایش یافته است. با توجه به اینکه منحنی تغییرات بلورن نسبی برای سرعت‌های سرمایش ۱۰ و ۲۵°C/min بسیار به یکدیگر نزدیک است، می‌توان گفت، هر چقدر سرعت سرمایش افزایش یابد، حساسیت سرعت بلورن به سرعت سرمایش کمتر می‌شود. مقایسه منحنی‌های رسم‌شده برای همه نمونه‌ها نشان می‌دهد، برای نمونه دارای ۰/۰۲ wt% عامل هسته‌زا، سرعت بلورینگی بیشتر است، یا به عبارتی بلورن در آن سریع‌تر تکمیل شده و مقدار بلورن نسبی معادل ۱ می‌شود. همچنین، اختلاف زمان تکمیل فرایند بلورن برای غلظت‌های مختلف عامل هسته‌زای β ، زمانی که سرعت سرمایش کم بوده محسوس است و با بیشتر شدن سرعت سرمایش این اختلاف به حداقل می‌رسد.

جدول ۱- نتایج DSC نمونه‌ها.

Table 1. The DSC results of samples.

Sample	T_c (°C)	X_t (%)	X_b (%)	K_b (%)	$T_{1/2}$ (min)
BICP-1-0.02	133.0	50.1	47.3	92.3	5.18
BICP-1-1	136.8	56.5	53.4	94.3	6.44
BICP-10-0.02	121.5	48.4	43.0	93.2	0.70
BICP-10-1	126.7	50.8	48.1	96.2	0.74
BICP-25-0.02	118.8	48.3	34.7	70.6	0.43
BICP-25-1	123.0	55.7	49.2	89.4	0.43



شکل ۳- بلورش نسبی IPC/β-NA به‌عنوان تابعی از: (a) زمان و (b) دما.
 Fig. 3. Relative crystallinity of IPC/β-NA as a function of: (a) time and (b) temperature.

به‌کار می‌رود. در این معادله فرض می‌شود، بلورش نسبی $x(t)$ در زمان t طبق معادله (۶) حاصل می‌شود:

$$x(t) = 1 - \exp(-k_t t^n) \quad (6)$$

در اینجا n توان Avrami است و به ماهیت هسته‌زایی و هندسه بلور وابسته بوده و k_t ثابت سرعت است. معادله را می‌توان به‌شکل لگاریتمی بازنویسی کرد:

$$\ln[-\ln(1-x(t))] = \ln(k_t) + n \ln t \quad (7)$$

با رسم $\ln[-\ln(1-x(t))]$ برحسب $\ln(t)$ می‌توان مقادیر n و k_t را محاسبه کرد. به‌منظور کاربرد مدل Avrami برای حالت ناهم‌دمای، با فرض ثابت بودن سرعت سرمایش، پارامتر سینتیکی k_t به‌شکل معادله (۸) اصلاح شد [۲۴]:

$$\ln k_c = \ln k_t / \phi \quad (8)$$

در این معادله، k_c ثابت سرعت بلورش و ϕ سرعت سرمایش است.

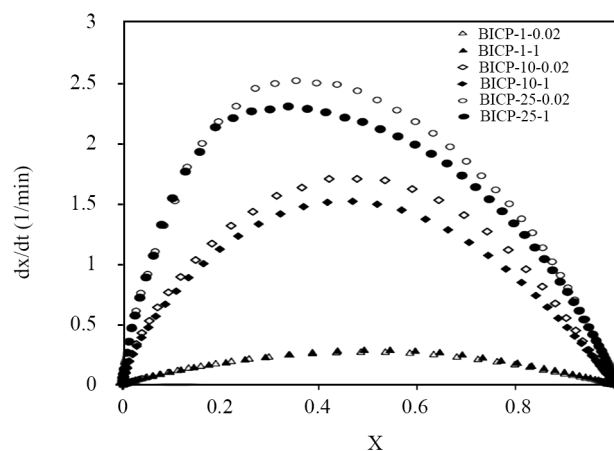
$$\ln[-\ln(1-x(t))] = \ln(k_c) + n_c \ln(t) \quad (9)$$

k_c و n_c تفسیر فیزیکی نداشته و ارتباطی میان آن‌ها و k_t و n در معادله Avrami، وجود ندارد. با رسم مقادیر $\ln[-\ln(1-x)]$ برحسب $\ln t$ برای نمونه‌های مطالعه‌شده، تغییرات پارامترهای سینتیکی ناهم‌دمای قابل بررسی است.

بدیهی است، با افزایش سرعت سرمایش، سرعت تبدیل از حالت مذاب به بلوری نیز افزایش می‌یابد. در شکل ۴ دیده می‌شود، برای سرعت‌های سرمایش ۱۰ و ۲۵°C/min، به‌ازای هر مقدار بلورش نسبی، مقدار سرعت تبدیل برای نمونه دارای ۰/۰۲ wt% عامل هسته‌زا، بیشتر از نمونه دارای ۱ wt% عامل هسته‌زا است. همچنین، با بررسی تقارن منحنی تغییرات dx/dt با مقدار بلورش دیده می‌شود، با افزایش سرعت سرمایش، انحراف از تقارن بیشتر شده و بیشینه سرعت تبدیل در مقادیر کمتر از بلورش نسبی ظاهر شده است.

روش Avrami اصلاح‌شده

معادله معروف Avrami برای تحلیل سینتیک بلورش در حالت هم‌دمای



شکل ۴- تغییر سرعت تبدیل با بلورش نسبی در نمونه‌های IPC/β-NA.
 Fig. 4. The variation of conversion rate with relative crystallinity for IPC/β-NA samples.

جدول ۲- پارامترهای سینتیکی بلورش ناهم‌دمای برای IPC/ β -NA حاصل از مدل Avrami اصلاح‌شده.

Table 2. Non-isothermal crystallization kinetic parameters of BICP by the modified Avrami theory.

	Primary stage		Secondary Stage	
	n_{c1}	$\ln k_{c1}$ ($\text{min}^{-n}/^\circ\text{C}$)	n_{c2}	$\ln k_{c2}$ ($\text{min}^{-n}/^\circ\text{C}$)
BICP-1-0.02	2.09	3.32	2.46	3.94
BICP-1-1	2.61	3.81	2.23	3.25
BICP-10-0.02	3.02	0.70	2.07	0.82
BICP-10-1	2.89	0.39	2.35	0.54
BICP-25-0.02	3.82	2.62	2.83	1.85
BICP-25-1	3.58	2.74	2.64	1.79

در ارتباط است [۲۵]. وجود پارامتر وابسته به دما در مدل Ozawa این مدل را در میان سایر مدل‌های سینتیکی ناهم‌دمای متمایز ساخته است. از آنجا دمای بررسی شده به سرعت سرمایش وابسته است، برای سرعت‌های انتخابی در این مطالعه، امکان انتخاب دمایی که در هر سه سرعت سرمایش در بازه بلورش باشد، وجود نداشت. این مسئله می‌تواند به دلیل گستردگی بازه سرعت سرمایش باشد. از سوی دیگر مدل Ozawa بلورش ثانویه را در نظر نمی‌گیرد و در اینجا به دلیل وجود عامل هسته‌زا لحاظ‌نشده بلورش ثانویه امکان‌پذیر نیست. بدین دلیل می‌توان گفت، مدل Ozawa نمی‌تواند فرایند بلورش را برای این پلیمر به درستی توصیف کند [۲۷].

تحلیل Mo

به منظور دستیابی به مدلی دقیق‌تر برای توصیف سینتیک بلورش ناهم‌دمای، Mo و همکاران ترکیب دو معادله Avrami و Ozawa را پیشنهاد دادند [۲۸]:

$$\ln k_1 + n \ln t = \ln \kappa(T) - m \ln \phi \quad (11)$$

$$\ln \phi = \ln F(T) - a \ln t \quad (12)$$

در این معادله، $a = n/m$ و $F(T) = [\kappa(T)/kt]^{1/m}$ است. طبق معادله (۱۲)، با رسم $\ln \phi$ برحسب $\ln t$ به شکل خط مستقیم به دست می‌آید. مقدار $F(T)$ ثابت سرعت بلورش است و پارامتر a معادل نسبت توان Avrami به توان (m) Ozawa است. هرچقدر مقدار $F(T)$ کوچک‌تر باشد، سرعت بلورش بیشتر است. $F(T)$ سرعت سرمایش است که

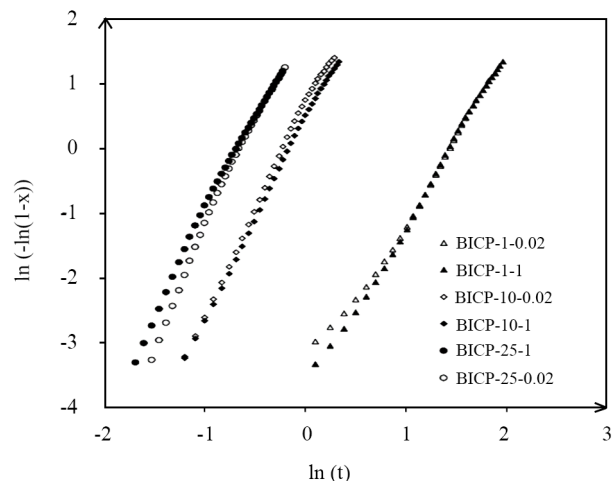
همان‌طور که در شکل ۵ مشخص است، انحراف داده‌ها از حالت خطی و تغییر شیب برای همه نمونه‌ها واضح است. بنابراین می‌توان گفت، فرایند بلورش طی دو مرحله رخ داده است. بدین معنی که در مرحله اول بلورش رشد بلورها انجام شده و در مرحله بعد بلورها تکمیل می‌شوند. در اینجا وجود عامل هسته‌زا سبب وقوع بلورش ثانویه شده است [۲۵]. وجود عامل هسته‌زای β موجب سرعت یافتن بلورش شده و در نتیجه بلورها سریع‌تر و با ساختارهای ناقص‌تر تشکیل می‌شوند. بنابراین نیاز است، طی مرحله ثانویه ساختار این بلورها تکمیل شود. پارامترهای سینتیکی برای بلورش IPC/ β -NA از مذاب، با استفاده از مدل Avrami اصلاح‌شده، در بازه $0.97 < x < 0.3$ در جدول ۲ آمده است. مقدار میانگین n_{c1} برای کوپلیمر ضربه‌ای پلی‌پروپیلن β حدود ۳ و n_{c2} حدود ۲/۴ به دست آمد.

تحلیل Ozawa

تحلیل Ozawa از سینتیک بلورش ناهم‌دمای، بر این فرض استوار است که بلورش در سرعت سرمایش ثابت رخ داده و از توزیع هسته‌های کروی آغاز می‌شود که در دمای داده‌شده مقدار رشد شعاع آن‌ها ثابت است. معادله Avrami را Ozawa به شکل معادله (۱۰) اصلاح کرد [۲۶]:

$$x(T) = 1 - \exp(-\kappa \phi^m) \quad (10)$$

در این معادله، m توان Ozawa مدل و وابسته به ابعاد رشد بلور است. $\kappa = \kappa(T)$ تابع سرمایش یا گرمایش بوده که با سرعت کلی بلورش



شکل ۵- نمودارهای Avrami اصلاح‌شده برای بلورش ناهم‌دمای نمونه‌های IPC/ β -NA.

Fig. 5. Modified Avrami plots for non-isothermal crystallization of IPC/ β -NA samples.

استفاده می‌شود. با فرض تغییرات ثابت دمایی به صورت آرنیوسی، تغییرات بلورش نسبی (x) به زمان به شکل معادله (۱۳) تعریف شد:

$$dx/dt = A \exp(-E_a/RT) f(x) \quad (13)$$

در این معادله، E_a انرژی فعال‌سازی و R ثابت جهانی گازهاست. با در نظر گرفتن سرعت گرمادهی به صورت $\phi = dT/dt$ معادله (۱۳) به شکل معادله (۱۴) بازنویسی شد:

$$dx/dt = A \phi \exp(-E_a/RT) f(x) \quad (14)$$

از آنجا که نقطه بیشینه تغییرات بلورش نسبی (x)، دمای بلورش است (T_p)، با صفر قرار دادن مشتق سرعت واکنش در این نقطه، معادله‌ای برای محاسبه انرژی فعال‌سازی به دست می‌آید:

$$d^2x/dt^2 = (\phi Ea/RT_p^2 + Af'(x_p) \exp(-E_a/RT_p)) (dx/dt)_p = 0 \quad (15)$$

$$\phi Ea/RT_p^2 = -Af'(x_p) \exp(-E_a/RT_p) \quad (16)$$

با بازنویسی معادله به شکل لگاریتمی، معادله (۱۷) حاصل می‌شود:

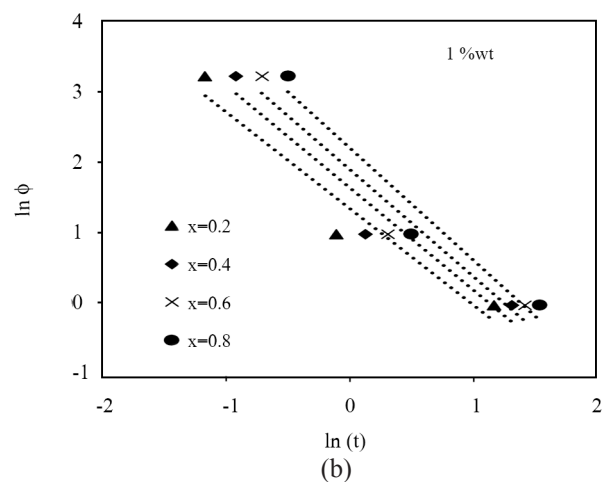
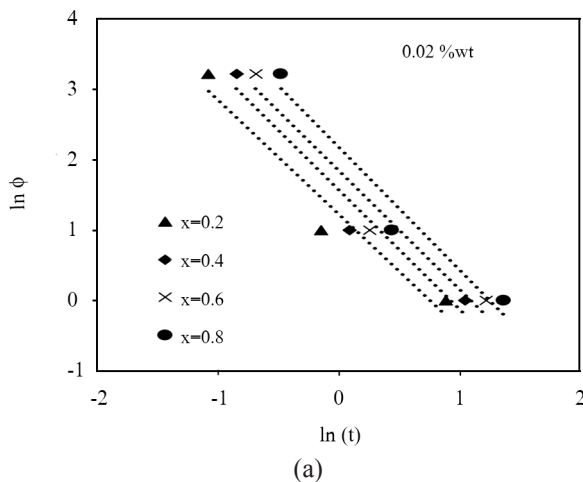
$$\ln(\phi/T_p^2) = (-E_a/RT_p) + \text{constant} \quad (17)$$

برای رسیدن به درجه بلورش ویژه، در مدت زمان مشخصی به سامانه اعمال می‌شود. بنابراین می‌توان گفت $F(T)$ دارای مفهوم فیزیکی است. مدل Mo که در واقع ترکیبی از مدل Avrami و Ozawa است، در مقادیر مختلف بلورش نسبی برای سه سرعت سرمایش مختلف رسم شد (شکل ۶). با استفاده از عرض از مبدأ و شیب خطوط رسم شده، $F(T)$ و مقدار a محاسبه شد که در جدول ۳ آمده است.

دیده می‌شود، با افزایش غلظت عامل هسته‌زا مقدار $F(T)$ برای همه مقادیر x از ۰/۲ تا ۰/۸، افزایش یافته است. افزایش مقدار $F(T)$ نشان می‌دهد، برای دست‌یابی به مقدار بلورینگی بیشتر در واحد زمانی بلورش، به سرعت سرمایش بیشتری نیاز است [۲۹]. از آنجا که $F(T)$ برای پلی‌پروپیلن β بزرگ‌تر از $F(T)$ برای پلی‌پروپیلن α است [۲۲]، می‌توان نتیجه گرفت، افزایش سهم بلورینگی در فاز β که در اثر افزایش غلظت هسته‌زای β ایجاد شده است، دلیل کاهش مقدار $F(T)$ برای نمونه دارای ۱٪wt از عامل هسته‌زای β است. بنابراین می‌توان گفت، با غالب شدن بلورینگی β ، $F(T)$ کاهش و با غلبه بلورش بلورینگی در فاز α این مقدار افزایش می‌یابد. این نتایج با تغییرات زمان نیمه‌عمر تطابق دارد و می‌توان گفت هر دو روش توانسته‌اند به خوبی رفتار سینتیکی نمونه را توصیف کنند.

انرژی فعال‌سازی

یکی از روش‌های متداول برای محاسبه انرژی فعال‌سازی (E_a)، روش Kissinger است [۳۰]. در این روش از مفهوم بلورش نسبی (x)



شکل ۶- لگاریتم طبیعی سرعت سرمایش بر حسب لگاریتم زمان حاصل از ترکیب معادلات Avrami و Ozawa برای بلورش ناهم‌دمای نمونه IPC/ β -NA دارای عامل هسته‌زای β : (a) ۰/۰۲٪wt و (b) ۱٪wt.

Fig. 6. $\ln \phi$ versus $\ln t$ from the combined Avrami and Ozawa equation for non-isothermal crystallization of IPC/ β -NA containing β -NA: (a) 0.02 wt% and (b) 1 wt%.

نتیجه‌گیری

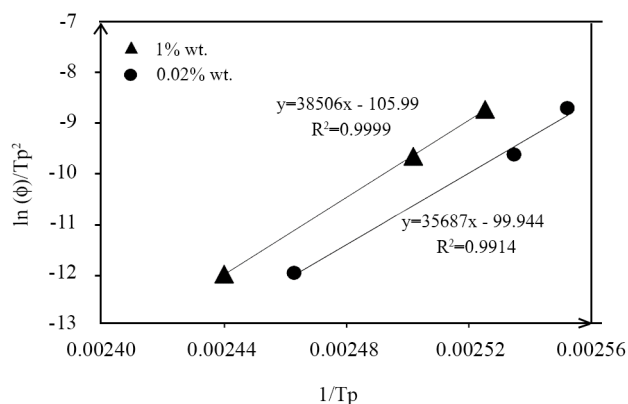
در این پژوهش، رفتار بلورینگی کوپلیمر ضربه‌ای پلی‌پروپیلن دارای دو غلظت مختلف از عامل هسته‌زای β به‌کمک گرماسنجی پویایی تفاضلی با سرعت‌های سرمایش مختلف، مطالعه شده است. همچنین، برای تأیید تشکیل بلور β ، الگوی پراش پرتو X برای کوپلیمر ضربه‌ای دارای کلسیم پیمالات به‌عنوان عامل هسته‌زای β بررسی شد. برای نشان‌دادن اثر غلظت عامل هسته‌زای β بر سرعت بلورینگی از روش‌های نظری مختلفی از جمله زمان نیمه‌عمر بلورش، رسم تغییرات سرعت تبدیل برحسب درجه بلورش، نظریه‌های سینتیکی Avrami اصلاح‌شده و مدل‌های Ozawa و Mo استفاده شد. همچنین، انرژی فعال‌سازی بلورش از روش Kissinger محاسبه شد. ظهور پیک ذوب در محدوده دمایی 150°C و نیز پیک θ برابر 1° در الگوی پراش X، تشکیل بلور β را در نمونه‌ها تأیید کرد. مقایسه مقادیر کمی محاسبه‌شده برای مقدار بلورینگی نمونه‌های مختلف نشان داد، با ازدیاد غلظت عامل هسته‌زای β ، در سرعت سرمایش ثابت، مقدار بلورینگی کل و بلور β افزایش یافت. از سوی دیگر نتایج نشان داد، کاهش سرعت سرمایش به‌نفع تشکیل بلور β و افزایش سرعت سرمایش به‌نفع تشکیل بلور α است. زمان نیمه‌عمر بلورش، با افزایش غلظت عامل هسته‌زای β افزایش یافت. این افزایش در سرعت‌های سرمایش کم، محسوس‌تر بود. تفاوت در زمان نیمه‌عمر بلورش برای بلور α و β این رفتار را رقم می‌زند. زمان نیمه‌عمر بلورش برای بلور β بزرگ‌تر است. بنابراین هر عاملی که سبب افزایش بلور β شود، زمان نیمه‌عمر بلورش را افزایش می‌دهد. تغییرات سرعت تبدیل نسبت به بلورش نسبی نیز برای نمونه‌های دارای $0.02\ \text{wt}\%$ سرعت بیشتری را نشان می‌دهد. معادله Avrami اصلاح‌شده بلورش ثانویه را برای همه نمونه‌ها نشان داد. مدل Mo نیز به‌خوبی توانسته است، به‌کمک مقدار رفتار سینتیکی کوپلیمر ضربه‌ای پلی‌پروپیلن را در مجاورت عامل هسته‌زای β و شرایط بلورش ناهم‌دما توصیف کند. $F(T)$ برای پلی‌پروپیلن β نسبت به پلی‌پروپیلن بلوری‌شده در فاز α بزرگ‌تر است و با افزایش سهم بلورینگی در فاز β ، $F(T)$ افزایش می‌یابد و به بیانی دیگر سینتیک بلورش کند می‌شود. این نتیجه با مقدار انرژی فعال‌سازی محاسبه‌شده از روش Kissinger نیز سازگار است. بنابراین، همه روش‌های به‌کارگرفته شده به‌جز مدل Ozawa توانستند رفتار کوپلیمر ضربه‌ای پلی‌پروپیلن را در غلظت‌های مختلف عامل هسته‌زای β ، به‌خوبی توصیف کنند.

جدول ۳- پارامترهای سینتیکی بلورش ناهم‌دما برای IPC/ β -NA حاصل از تحلیل Mo.

Table 3. Non-isothermal crystallization kinetic parameters of BICP by the Mo's analysis.

X	0.02 wt%		1 wt%	
	F (T)	a	F (T)	a
0.20	3.59	-1.62	3.93	-1.35
0.40	4.52	-1.69	4.80	-1.43
0.60	5.41	-1.68	5.69	-1.5
0.80	6.61	-1.73	6.95	-1.57

در این معادله، T_p دمای پیک بلورش، α سرعت سرمایش و R ثابت جهانی گازهاست. انرژی فعال‌سازی از رسم $\ln(\phi/T_p^2)$ برحسب $1/T_p$ قابل محاسبه است. برای کوپلیمر ضربه‌ای پلی‌پروپیلن با غلظت‌های $0.02\ \text{wt}\%$ و $1\ \text{wt}\%$ از عامل هسته‌زای β ، انرژی فعال‌سازی با رسم $\ln(\phi/T_p^2)$ برحسب $1/T_p$ محاسبه شد (شکل ۷). این مقدار برای نمونه دارای $1\ \text{wt}\%$ از عامل هسته‌زای β ، حدود $320\ \text{kJ/mol}$ است، در حالی که برای نمونه دارای $0.02\ \text{wt}\%$ از هسته‌زای β این مقدار حدود $296\ \text{kJ/mol}$ است. از دیدگاه سینتیکی انرژی فعال‌سازی می‌تواند با سرعت بلورش مرتبط باشد. هرچه مقدار انرژی فعال‌سازی بیشتر باشد، سینتیک بلورش کندتر است. بنابراین، با توجه به مقادیر محاسبه‌شده، انرژی فعال‌سازی Kissinger نیز تأیید می‌کند، سینتیک بلورش زمانی که غلظت عامل هسته‌زای β معادل $0.02\ \text{wt}\%$ بوده سریع‌تر است. این نتیجه با نتایج بخش‌های پیشین به‌خوبی سازگار است.



شکل ۷- نمودار Kissinger برای محاسبه انرژی فعال‌سازی در بلورش مذاب IPC/ β -NA.

Fig.7. Kissinger plots for the calculation of activation energy for melt crystallization of IPC/ β -NA.

مراجع

- Varga J., Mudra I., and Ehrenstein G.W., Highly Active Thermally Stable β -Nucleating Agents for Isotactic Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2357-2368, 1999.
- Perez E., Zucchi D., Sacchi M.C., Forlini F., and Bello A., Obtaining the γ Phase in Isotactic Polypropylene: Effect of Catalyst System and Crystallization Conditions, *Polymer*, **40**, 675-681, 1999.
- Jacoby P., *Beta Nucleation of Polypropylene*, William Andrew, Boston, **1**, 1-55, 2013.
- Jacoby P., Bersted B.H., Kissel W.J., and Smith C.E., Studies on the β -Crystalline form of Isotactic Polypropylene, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **24**, 461-491, 1986.
- Papageorgiou D.G., Chrissafis K., and Bikiaris D.N., β -Nucleated Polypropylene: Processing, Properties and Nanocomposites, *Polym. Rev.*, **55**, 596-629, 2015.
- Luo F., Zhu Y., Wang K., Deng H., Chen F., Zhang Q., and Fu Q., Enhancement of β -Nucleated Crystallization in Polypropylene Random Copolymer via Adding Isotactic Polypropylene, *Polymer*, **53**, 4861-4870, 2012.
- Qiu B., Chen F., Shangguan Y., Lin Y., Zheng Q., and Wang X., Toughening Mechanism in Impact Polypropylene Copolymer Containing a β -Nucleating Agent, *RSC Adv.*, **6**, 23117-23125, 2016.
- Fu J., Li X., Zhou M., Hong R., Zhang J., The α -, β -, and γ -Polymorphs of Polypropylene-Polyethylene Random Copolymer Modified by Two Kinds of β -Nucleating Agent, *Polymer*, **76**, 865-881, 2019.
- Kotek J., Scudla J., Slouf M., and Raab M., Combined Effect of Specific Nucleation and Rubber Dispersion on Morphology and Mechanical Behavior of Isotactic Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 3539-3546, 2007.
- Luo F., Xu C., Wang K., Deng H., Chen F., and Fu Q., Exploring Temperature Dependence of the Toughening Behavior of β -Nucleated Impact Polypropylene Copolymer, *Polymer*, **53**, 1783-1790, 2012.
- Liu G. and Zhao M., Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Cationic Vinyl Monomer with Quaternary Ammonium Group Grafted Polypropylene/Polypropylene Blends, *Iran. Polym. J.*, **109**, 581-592, 2009.
- Layachi A., Makhlouf A., Frihi D., Satha H., Belaadi A., and Seguela R., Non-Isothermal Crystallization Kinetics and Nucleation Behavior of Isotactic Polypropylene Composites with Micro Talc, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **138**, 1081-1095, 2019.
- Rasana N., Jayanarayanan K., and Pegoretti A., Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Polypropylene/Short Glass Fibre/Multi-walled Carbon Nanotube Composites, *RSC Adv.*, **8**, 39127-39139, 2018.
- Luo J.H., Han S.H., Wang J., Liu H., Zhu X.D., and Chen S.H., Effects of Boric Acid Ester Modified Magnesium Borate Whisker on the Mechanical Properties and Crystallization Kinetics of Polypropylene Composites, *Materials*, **13**, 1698, 2020.
- Li X., Hu K., Ji M., Huang Y., and Zhou G., Calcium Dicarboxylates Nucleation of β -Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 633-638, 2002.
- Kalaizidou K., Fukushima H., and Drzal L.T., A New Compounding Method for Exfoliated Graphite-Polypropylene Nanocomposites with Enhanced Flexural Properties and Lower Percolation Threshold, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 2045-2051, 2007.
- Zhou P.Z., Zhang Y.F., and Lin X.F., Thermal Stability of Nucleation Effect of Different β -Nucleating Agents in Isotactic Polypropylene, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **132**, 1845-1852, 2018.
- Yue Y., Hu D., Zhang Q., Lin J., and Feng J., The Effect of Structure Evolution Upon Heat Treatment on the Beta-Nucleating Ability of Calcium Pimelate in Isotactic Polypropylene, *Polymer*, **149**, 55-64, 2018.
- 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.
- Kourtidou D., Tarani E., Chrysafi I., Menyhard A., Bikiaris D.N., and Chrissafis K., Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Graphite Reinforced Crosslinked High Density Polyethylene Composites, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **142**, 1849-1861, 2020.
- Farahani M. and Jahani Y., An Approach for Prediction Optimum Crystallization Conditions for Formation of Beta Polypropylene by Response Surface Methodology (RSM), *Polym. Test.*, **93**, 106921, 2021.
- Xu L., Zhang X., Xu K., Lin S., and Chen M., Variation of Non-

- Isothermal Crystallization Behavior of Isotactic Polypropylene with Varying β -Nucleating Agent Content, *Polym. Int.*, **59**, 1441-1450, 2010.
23. Ries A., Canedo E.L., Souto C.R., and Wellen R.M.R., Non-Isothermal Cold Crystallization Kinetics of Poly(3-hydroxybutyrate) Filled with Zinc Oxide, *Thermochim. Acta*, **637**, 74-81, 2016.
24. Jeziorny A., Parameters Characterizing the Kinetics of the Non-Isothermal Crystallization of Poly(ethylene terephthalate) Determined by DSC, *Polymer*, **19**, 1142-1144, 1978.
25. Papageorgiou D.G., Papageorgiou G.Z., Bikiaris D.N., and Chrissafis K., Crystallization and Melting of Propylene-Ethylene Random Copolymers. Homogeneous Nucleation and β -Nucleating Agents, *Eur. Polym. J.*, **49**, 1577-1590, 2013.
26. Ozawa T., Kinetics of Non-Isothermal Crystallization, *Polymer*, **12**, 150-158, 1971.
27. Chen L. and Dou Q., Influence of the Combination of Nucleating Agent and Plasticizer on the Non-Isothermal Crystallization Kinetics and Activation Energies of Poly(lactic acid), *J. Therm. Anal. Calorim.*, **139**, 1069-1090, 2020.
28. Liu T., Mo Z., Wang S., and Zhang H., Non Isothermal Melt and Cold Crystallization Kinetics of Poly(aryl ether ether ketone ketone), *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 568-575, 1997.
29. Qiao Y., Jalali A., Yang J., Chen Y., Wang S., Jiang Y., Hou J., Jiang J., Li Q., and Park C.B., Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Polypropylene/Polytetrafluoroethylene Fibrillated Composites, *J. Mater. Sci.*, **56**, 3562-3575, 2021.
30. Augis J.A. and Bennett J.E., Calculation of the Avrami Parameters for Heterogeneous Solid State Reactions Using a Modification of the Kissinger Method, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **13**, 283-292, 1978.