

Polymer Crystallization in the Presence of Carbon Nanofillers

Farshad Cheram^{1*}, Mitra Tavakoli²

1- Department of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology,
P.O Box 84156-83111, Isfahan, Iran

2- Department of Chemical and Polymer Engineering, Faculty of Engineering,
Yazd University, P.O. Box 89195-741, Yazd, Iran

Received: 27 November 2017, Accepted: 10 April 2018

Abstract

Carbonaceous nanofillers, i.e., fullerene, carbon nanofiber, carbon nanotube, and graphene have emerged as a new class of functional nanomaterials world-wide due to their exceptional electrical, thermal, optical, and mechanical properties. One of the most promising applications of LDCNs is in polymer nanocomposites; these materials endow the polymer matrix with significant physical reinforcement and/or multi-functional capabilities. The relations between properties, structure and morphology of polymers in the nanocomposites offer an effective pathway to obtain novel and desired properties through structural manipulation, wherein the interfacial crystallization and the crystalline structure with the matrix are critical factors. By now, extensive studies have reported that LDCNs are highly effective nucleating agents that can significantly accelerate their crystallization kinetics and/or induce unique crystalline morphologies in nanocomposites. In this paper, a general overview of current sources for polymer induced crystallization in the presence of two-dimensional LDCN in isotactic polypropylene (ipp) and polyethylene is provided by a detail account of the LDCN two-dimensional and derivative, the crystallization kinetics LDCNs with/without flow fields, crystalline modification and interpolar crystalline morphology, the origin of polymer crystal presence in LDCNs on the basis of molecular simulations and experimental practices.

Key Words

nanocomposite,
semi-crystalline polymer,
carbon nanotubes,
graphene,
crystallization

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: farshad.cheram@gmail.com

بلوری شدن پلیمرها در مجاورت نانوپرکننده های کربنی

فرشاد چرام^{۱*}، میترا توکلی^۲

۱- اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۸۳۱۱۱-۸۴۱۵۶

۲- یزد، دانشگاه یزد، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی و پلیمر، صندوق پستی ۷۴۱-۸۹۱۹۵

دریافت: ۱۳۹۶/۹/۶، پذیرش: ۱۳۹۷/۱/۲۱

نانوپرکننده های کربنی نظیر فولرن، نانوالیاف کربن، نانولوله کربن و گرافن به دلیل خواص منحصر به فرد الکتریکی، گرمایی، نوری و مکانیکی به عنوان دسته جدیدی از نانومواد در سراسر جهان مطرح شده اند. از مفیدترین کاربردهای آنها تهیه نانوکامپوزیت های پلیمری است. این مواد موجب بهبود خواص فیزیکی و افزایش کارکرد ماتریس پلیمری می شوند. ارتباط میان خواص، ساختار و شکل شناسی پلیمرها در نانوکامپوزیت ها مسیر موثری را برای دستیابی به خواص جدید و مطلوب ساختاری از راه دستکاری ساختار در اختیار می گذارد که در آن بلوری شدن بین سطحی و ساختار بلوری ماتریس از عوامل بحرانی به شمار می روند. نانوپرکننده های کربنی کم بعد (LDCNs) از عوامل هسته زای بسیار موثری هستند که موجب شتاب یافتن درخور توجه سینتیک بلوری شدن و القای شکل شناسی های بلوری منحصر به فرد در نانوکامپوزیت ها می شوند. در این مقاله، پس از مرور LDCN دوبعدی و مشتقات آن، درباره سینتیک بلوری شدن ناشی از LDCNs با و بدون میدان های جریان، اصلاح بلوری و شکل شناسی بلوری بین قطبی، منشا بلوری شدن پلیمر با وجود LDCNs و اساس شبیه سازی مولکولی و مطالعات تجربی، منابع فعلی درباره بلوری شدن القایی پلیمر در مجاورت LDCN دوبعدی در پلی پروپیلن تک نظم (iPP) و پلی اتیلن بحث می شود.

بسیار ش

فصلنامه علمی- ترویجی

سال هشتم، شماره ۳،

صفحه ۲۵-۱۴، ۱۳۹۷

ISSN: 2252-0449

چکیده



فرشاد چرام



میترا توکلی

واژگان کلیدی

نانوکامپوزیت،
پلیمر نیمه بلوری،
نانولوله های کربنی،
گرافن،
بلوری شدن

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

farshad.cheram@gmail.com

مقدمه

نانوپرکننده‌های کربنی کم‌بعد (LDCNs) دگرشکل‌های (allotropes) کربنی با ساختارهای غیرمعمول با کمتر از سه بعد (دوبعدی) هستند که به دلیل خواص فیزیکی منحصر به فرد و خارق‌العاده توجه ویژه‌ای به آن‌ها جلب کرده‌اند [۱]. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، گرافن ورقه دوبعدی از اتم‌های کربن در پیکربندی شش ضلعی (لانه‌زنبوری) است. اتم‌های کربن در گرافن با هیبرید sp^2 به هم متصل شده‌اند. از مهم‌ترین کاربردهای LDCN‌ها استفاده از آن‌ها در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری است. به دلیل سطح ویژه منحصر به فرد و زیاد LDCN‌ها و خواص فیزیکی خاص نانوکامپوزیت‌ها، افزودن مقدار کمی از این مواد می‌تواند خواص مکانیکی، مقاومت گرمایی، خواص سدگرگازی (gas barrier)، رسانندگی گرمایی و الکتریکی ماتریس پلیمر را بهبود قابل ملاحظه‌ای بخشد. مطالعات گسترده اثبات کرده‌است، LDCN می‌تواند پلیمرهای نیمه‌بلوری مختلف نظیر پلی‌بوتیلن سوکسینات (PBS)، پلی (L-لاکتیک اسید) (PLLA)، پلی‌اتیلن (PE)، پلی‌اتیلن ترفتالات (PET)، پلی‌وینیلیدن فلوئورید (PVDF)، پلی‌آمید (PA)، پلی‌وینیل الکل (PVA) و پلی‌کاپرولاکتون (PCL) را هسته‌دار کند. در این موارد LDCN‌ها به عنوان عوامل هسته‌زای ناهمگن عمل می‌کنند. از این رو برای تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری-LDCN‌ها، آگاهی از بلوری شدن پلیمر در مجاورت LDCN، بی‌شک گام مهمی است. شکل ۲ نشان‌دهنده نمودار تعداد مقالات منتشرشده درباره نانولوله‌های کربنی و گرافن است [۲]. به‌طور کلی از نظر ویژگی‌های بُعدی، LDCN را می‌توان به سه نوع تقسیم کرد: بی‌بعد، یک‌بعدی و دوبعدی (شکل ۱) [۱].

LDCN دوبعدی مانند گرافن، تک‌لایه‌ای دوبعدی از اتم‌های کربن است که در شبکه شش‌وجهی قرار گرفته و نازک‌ترین ماده دوبعدی است که ضخامت لایه‌های منفرد آن از ۰/۳۵ nm تا ۱ nm متغیر است.

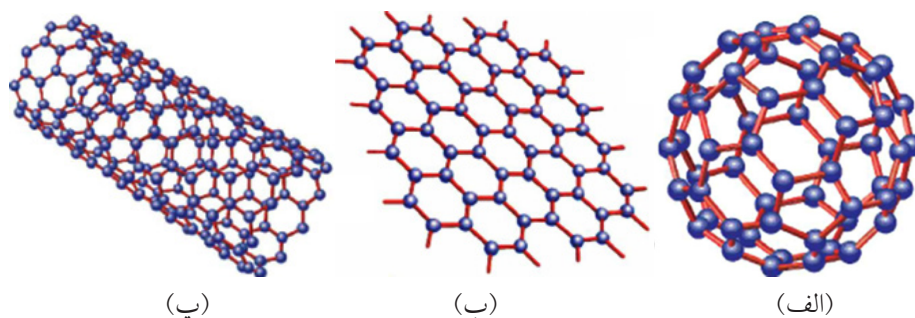
از طرفی، سنتز موفقیت‌آمیز گرافن موجب افزایش توجه جوامع علمی به آن شده است. جایزه فیزیک نوبل ۲۰۱۰ به Andre Geim و Konstantin Novoselov به سبب انجام آزمایش‌هایی درباره گرافن دوبعدی تعلق یافت که کاربرد بالقوه آن شامل تولید ابزارهای ذخیره انرژی، شناسایی گازی مولکولی، حسگرهای الکتروشیمیایی، زیست‌حسگرها و نانوکامپوزیت‌هاست [۳].

چند روش و مسیر را می‌توان برای سنتز گرافن اتخاذ کرد، از جمله:

- ۱- رسوب‌دهی شیمیایی بخار (CVD) و رشد هم‌بافته،
- ۲- لایه‌برداری میکرومکانیکی از گرافیت،
- ۳- رشد هم‌بافته در سطوح الکتریکی عایق‌مانند سیس و
- ۴- ایجاد تعلیق کلئیدی از گرافن ساخته‌شده از گرافیت، مشتقات گرافیت (مانند گرافیت اکسید) و ترکیبات بین‌لایه‌ای گرافیت. ورقه‌های گرافن کلوخه‌های برگشت‌ناپذیر تشکیل می‌دهند که این موضوع تحت تأثیر برهم‌کنش‌های بین مولکولی قوی نظیر برهم‌کنش $\pi-\pi$ است. افزون بر این، ماهیت آب‌گریزی ذاتی گرافن موجب سخت‌شدن پراکنش آن در حلال‌ها و ماتریس پلیمر شده و در نتیجه، به شدت خواص فیزیکی آن را کاهش می‌دهد. گرافن اکسید (GO) با طیف گسترده‌ای از گروه‌های آب‌دوست نظیر اپوکسی، هیدروکسیل و کربوکسیل پوشانده شده است. بنابراین، به‌آسانی در آب ورقه‌ورقه شده و در محیط‌های آبی پراکنده می‌شود. همچنین، سنتز GO معمولاً با استفاده از لایه‌برداری میکرومکانیکی و معمولاً با روش هامر (Hummers method) انجام می‌شود [۴-۶].

سینتیک بلوری شدن در اثر LDCN

افزودن پرکننده‌های ناهمگن یا عوامل هسته‌ساز درون پلیمرهای نیمه‌بلوری موجب کاهش هسته‌سازی شده و به‌موجب آن، دوره القا کوتاه و بلوری‌شدن تسریع می‌شود. به دلیل نسبت زیاد سطح به جذب، بلوری‌شدن پلیمر القایی LDCN از مباحث مهم است. به‌طور

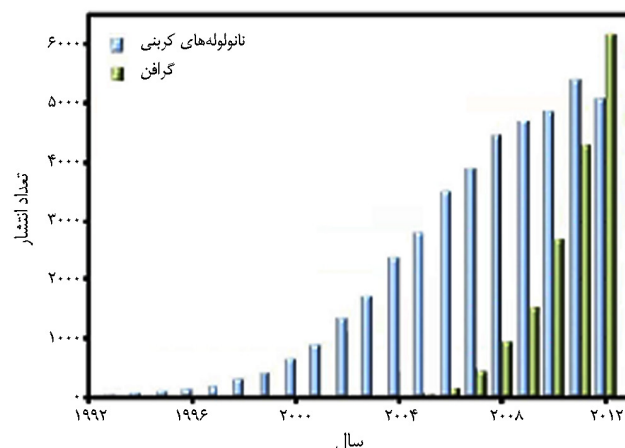


شکل ۱- تصویری از: (الف) فولرن بی‌بعد، (ب) نانولوله‌های کربنی یک‌بعدی و (پ) گرافن دوبعدی [۱].

مستلزم تعداد واکنش‌های مختلف در شبکه بلوری تحت تاریخچه سرمایش متفاوت هستند. سرعت سرمایش استاندارد $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ است که در اغلب منابع مشاهده می‌شود. برای پلی پروپیلن تک‌نظم (iPP)، افزایش 6°C تا 10°C دمای بلوری شدن زمانی اتفاق می‌افتد که مقدار LDCN در دامنه 0.5% تا 1% وزنی قرار دارد. از طرفی، افزایش 25% وزنی نانولوله‌های کربنی تک‌جداره (SWNTs) موجب افزایش تقریبی 5°C در این دما برای iPP می‌شود. به گونه‌ای که حداکثر دمای بلوری شدن (T_p) در iPP با افزودن 1% وزنی نانولوله‌های کربنی چندجداره (MWNT) تا 8°C افزایش پیدا می‌کند (فعالیت هسته‌زایی MWNTها در مقادیر کم حتی بیش از تالک بود). به تازگی، افزایش T_p به مقدار 8°C تا 9°C در مجاورت تنها 0.5% وزنی نانورقه‌های گرافن اکسید مشاهده شده است. LDCN دو نقش متفاوت و متناقض را در بلوری شدن پلیمر ایفا می‌کند. بدین معنا که LDCN به عنوان بلورهای ناقص یا هسته برای هسته‌زایی ناهمگن عمل کرده و در عین حال سیالیت زنجیرهای پلیمری را برای رشد بلور محدود می‌کند [۵،۷،۸].

بلوری شدن پلیمر دارای LDCN در شرایط ناهم‌دما

تاکنون مطالعات بسیاری برای بررسی رفتار بلوری شدن نانوکامپوزیت‌های پلیمر-LDCN انجام شده است. زیرا LDCNها عوامل هسته‌زای کارآمدی برای انواع پلیمرهای نیمه‌بلوری نظیر PE، P3HT، PLLA، PVDF، PA، PET، PBT، PP و PBS هستند [۹]. شکل ۳ نشان‌دهنده شکل‌شناسی عامل هسته‌زای β در مذاب iPP در حین سرمایش است که با میکروسکوپ نوری در شرایط ساکن، بلافاصله پس از رسیدن به دمای 138°C ، گرفته شده است. در شکل ۳-الف به نظر می‌رسد، عامل هسته‌زای β کاملاً در مذاب پلیمر محلول است و نقطه‌های سیاه و سفید نشان‌دهنده ناخالصی‌ها هستند. در شکل ۳-ب بلورهای سوزن‌مانند با نسبت ابعاد در حدود ۱۰ تشکیل شده‌اند که باید در حین سرمایش دوباره بلوری شوند.



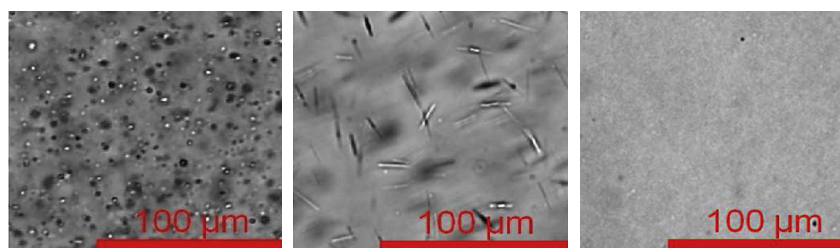
شکل ۲- تعداد مقالات منتشر شده سالانه درباره نانولوله‌های کربنی و گرافن [۲].

کلی LDCN در مقایسه با سایر مواد پرکننده، قابلیت هسته‌سازی درخور توجهی برای پلیمرهای نیمه‌بلوری دارد. همچنین، نانوکامپوزیت‌های پلیمر-LDCN رفتار بلوری شدن پیچیده‌ای دارند [۴].

هسته‌زایی ناهمگن در اثر LDCN

مواد پرکننده می‌توانند به عنوان مکان‌های هسته‌زا در پلیمرهای نیمه‌بلوری عمل کنند. این اثر هسته‌زایی که حتی در بارگذاری‌های اندک LDCN وجود دارد، موجب افزایش درخور توجه دمای آغازی و پیک دمای بلوری شدن، طی بلوری شدن ناهم‌دما می‌شود. همچنین، این اثر باعث کاهش شایان توجه زمان القا و اندازه گویچه هنگام بلوری شدن هم‌دما می‌شود. شایان توجه است، تنها بلوری شدن ناهم‌دما نانوکامپوزیت‌های LDCN-پلیمر در این مبحث بررسی شده است.

گرماسنجی پوششی تفاضلی (DSC) رایج‌ترین روش استفاده شده برای ارزیابی قابلیت هسته‌زایی است و هرگونه مقایسه بدون در نظر گرفتن سرعت سرمایش، بی‌معناست. زیرا زنجیرهای مولکولی



(پ)

(ب)

(الف)

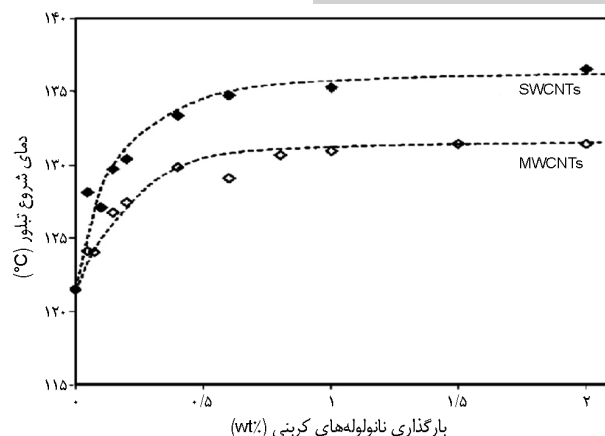
شکل ۳- شکل‌شناسی عامل هسته‌زای β در غلظت‌های مختلف در مذاب iPP با درصد وزنی: (الف) 0.1% ، (ب) 0.3% و (پ) 0.1% [۹].

پلی‌وینیلیدین فلوروئید شد و هسته‌زایی ناهمگن قوی‌تری را در مقایسه با GO شیمیایی نشان داد [۱۴].

سیتیک بلوری شدن هم‌دما در اثر LDCN

سرعت بلوری شدن معمولاً با روش DSC اندازه‌گیری می‌شود. نیمه‌عمر بلوری شدن که از معادله آورامی (Avrami) گرفته شده است، تکامل بلورها را نشان می‌دهد. رشد گویچه را می‌توان با استفاده از طیف‌سنج نوری قطبیده مجهز به صفحه داغ مشاهده کرد. با وجود این تعداد درخور توجهی از مطالعات، آثار تسریعی LDCN‌ها را بر سیتیک بلوری شدن هم‌دما گزارش کرده‌اند [۱۵]. در میان این گزارش‌ها، بدون شک بلوری شدن iPP ناشی از LDCN‌ها توجه ویژه‌ای را به‌خود جلب کرده است. دلیل این موضوع نیز کاربردهای زیاد، فراورش آسان و رفتار پلیمری قوی آن است. در سایر بررسی‌ها مشخص شد، SWNT‌ها موجب هسته‌زایی در بلوری شدن iPP می‌شود. در نتیجه، زمان نیمه‌عمر ($t_{1/2}$) برای iPP با وجود SWNT‌ها کاهش معناداری یافت. حتی زمانی که مقدار SWNT‌ها کمتر از ۰/۶٪ وزنی بود، تغییر برجسته‌ای در سرعت بلوری شدن در نانوکامپوزیت‌های iPP/MWNT مشاهده شد و این سرعت با افزایش مقدار MWNT افزایش یافت. با این حال، مقدار نمایی آورامی در نانوکامپوزیت‌ها اشاره بدین داشت که افزایش MWNT‌ها موجب رشد ناهمگن بلور در سه‌بعد شده است. نانورقه‌های گرافن دارای قابلیت هسته‌زایی بیشتری هستند. در نتیجه، هنگامی که نانوکامپوزیت‌های حاوی ۰/۵٪ و ۰/۱٪ وزنی در دمای ۱۴۵°C بلوری شدند، $t_{1/2}$ در iPP حداقل تا ۵۰٪ کاهش پیدا کرد. زمان آغاز بلوری شدن که با اندازه‌گیری تغییر در مدول ذخیره‌سازی تعیین شد تا سه برابر در نانوکامپوزیت HDPE/MWNT نسبت به HDPE خالص کاهش یافت. همچنین، افزایش ۱٪ وزنی SWNT‌ها موجب کاهش $t_{1/2}$ تا ۷٪ در دمای ۱۲۲°C شد [۱۷-۱۵].

به‌طور نظام‌دار، رابطه بین غلظت MWNT و بلوری شدن iPP بررسی شد. نتیجه این که، در iPP/MWNT شبکه ژلی وجود داشت که در اثر آن مقدار بحرانی MWNT به ۷/۴٪ وزنی رسید و سرعت بلوری شدن iPP/MWNT به زیر مقدار بحرانی MWNT کاهش یافت. زیرا MWNT به‌عنوان عامل هسته‌زا عمل کرد. در مقادیر MWNT بیشتر از غلظت بحرانی، اثر هسته‌زایی MWNT تقریباً ثابت شد. با این حال، اثر محدودکننده شبکه MWNT بر انتشار زنجیرهای iPP غالب بود و موجب ایجاد تغییرات خفیف در سرعت رشد بلور شد [۱۸].



شکل ۴- نمودار دمای آغاز بلوری شدن iPP در نانوکامپوزیت‌های CNT/iPP در برابر مقدار بارگذاری واقعی با SWNT و MWNT‌ها [۱۱].

در شکل ۳-پ به‌نظر می‌رسد، ذرات ناهمسانگرد حل‌شده فراوانی در مذاب وجود دارد [۱۰].

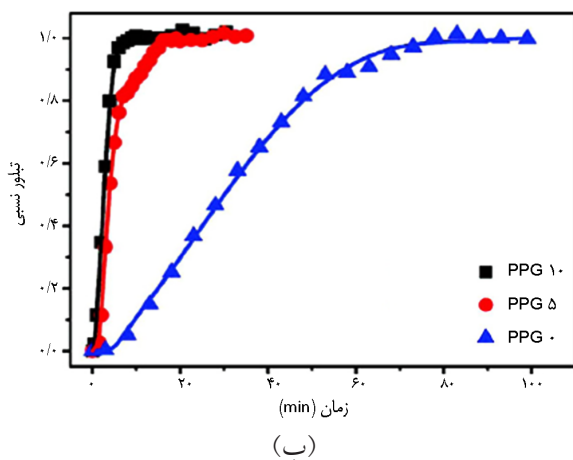
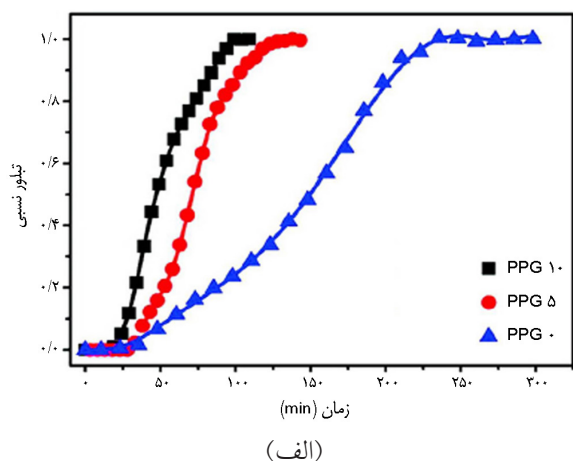
اغلب گزارش‌ها درباره PE نشان دادند، LDCN‌ها موجب ۲°C تا ۶°C افزایش دما می‌شوند [۱۱]. SWNT‌ها بیش از MWNT‌ها موجب هسته‌زایی iPP می‌شوند. به‌طوری که در مقدار بارگذاری یکسان در iPP دمای شروع بلوری شدن (T_{on}) در SWNT‌ها حدود ۵°C بیش از MWNT‌ها بوده است (شکل ۴). چنین اختلافی را می‌توان به نسبت سطح ویژه SWNT‌ها به MWNT‌ها نسبت داد. نسبت (S_{SWNT}/S_{MWNT}) عدد ۲۰ محاسبه شد. به‌بیان دیگر، SWNT‌ها سطح خارجی موجود را برای هسته‌زایی، در نسبت وزنی یک‌بیستم، ۲۰ برابر MWNT‌ها اشغال کردند. همین پدیده در ارتباط با MWNT‌ها با قطره‌های متفاوت صادق بود. MWNT‌ها با قطر کوچک سطح ویژه زیادی را اشغال کرده و موجب تشدید اثر هسته‌زایی شدند [۱۲، ۱۳]. از طرفی، قابلیت هسته‌زایی MWNT‌ها با استفاده از فنون مختلف شامل نانولوله‌های رشدیافته قوسی (arc-grown nanotubes, AGNTs)، نانولوله‌های رشدیافته ردیف‌شده کاتالیزی (aligned catalytically grown nano-tubes, aCGNTs) و نانولوله‌های رشدیافته گره‌خورده کاتالیزی (entangled catalytically grown nanotubes, eCGNTs) انجام شد. صرف‌نظر از استحکام ساختاری ($eCGNTs < aCGNTs < AGNTs$)، قابلیت هسته‌زایی انواع MWNT‌ها، بیشتر تحت تاثیر سطح در غلظت خاصی بود ($eCGNT > aCGNT > AGNT$). در نتیجه eCGNT‌ها بیشترین مقدار هسته‌زایی را نشان دادند.

افزون بر این، گرافن اکسید (GO) تولیدشده گرمایی با ساختار لایه‌ای ضعیف، موجب جذب بهتر زنجیرهای مولکولی

نوسانات الکترونی ناهمسان ناشی از آرایش SWNTهاست که آثار بعد در آن‌ها نقش مهمی ایفا می‌کند. در بررسی دیگری مشخص شد، SWNTهای یک‌بعدی در مقایسه با نانوپرکننده‌های همسان، در بهبود آرایش قطعات زنجیر و نیز در افزایش طول شیش تحت شرایط برشی موثر است. افزون بر این، جهت‌گیری مولکولی با افزایش مقدار نانوپرکننده‌های همسان به دلیل انحلال پیش‌ماده‌های بسیار پایدار در دماهای اندک کاهش می‌یابد. استراحت ناشی از آنتروپی زنجیرهای بلند در نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن-نانوپرکننده‌های همسان غالب بود. با وجود این، در نانوکامپوزیت‌های PE/SWNT، سیگنال شیش بلافاصله پس از ایجاد جریان برشی مشاهده می‌شود، زیرا نسبت عرضی زیاد SWNTها موجب افزایش اتصال مولکولی می‌شود [۱۷].

اثر هم‌افزایی در بهبود سینتیک بلوری شدن

تحت جریان برشی، زنجیرهای مولکولی پلیمر و پرکننده‌های ناهمسان تمایل دارند تا در امتداد جهت جریان آرایش یابند.



شکل ۵- بلوری شدن نسبی نانوکامپوزیت‌های iPP/GNS به شکل: (الف) تابعی از زمان در شرایط ساکن ($T_c = 145^\circ\text{C}$) و (ب) با جریان برشی 20 s^{-1} برای 5°C در دمای 145°C [۱۶].

چندشکلی پلیمرهای نیمه‌بلوری در اثر LDCNها

چندشکلی (polymorphism) پدیده رایجی در پلیمرهاست. به دلیل تفاوت‌های شایان توجه در خواص فیزیکی، اشکال متعدد پلیمرهای بلوری توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. در iPP اصلاح شکل آلفا مرحله‌ای پایدار و از نظر ترمودینامیکی دارای مقاومت مکانیکی خوب است. در حالی که شکل بتا زبری و سختی بهتری را نشان می‌دهد. در مطالعه‌ای مشخص شد، MWNTها برای iPP بتا بهتر است. با این حال اغلب مطالعات نشان دادند، LDCNها موجب تشکیل iPP آلفا شدند. هیچ یک از عوامل هسته‌گذار سنتی، نوع بلورهای PP را تغییر نمی‌دهند. این نوع بلور با نام فاز آلفا شناخته می‌شود. از طرفی، PP می‌تواند به شکل دیگری بلوری شود. این خاصیت با عنوان چندشکلی شناخته شده است، مانند کربن که می‌تواند به شکل گرافیت یا الماس بلوری شود. بلورهای بتا دارای چند تفاوت با بلورهای آلفا هستند. اول اینکه فاز بتا از نظر ترمودینامیکی پایداری کمتری دارد و دمای ذوب آن $12-15^\circ\text{C}$ کمتر از فاز آلفاست. همچنین، اگر ورق اکستروژده شده دارای بلورهای بتا برای ساخت فیلم جهت‌یافته کشیده شود، بلورهای بتا به آلفا تبدیل می‌شوند. فاز بتا تفاوت‌های زیادی با فاز آلفا طی عملیات کشیده‌شدن نشان می‌دهد. تنش تسلیم کششی فاز بتا کمتر از فاز آلفا بوده و چگالی فاز بتا بیشتر از فاز آلفاست که سبب کرنش شکست زیادی می‌شود. به دلیل چگالی زیاد، استحکام ضربه‌ای PP به شدت افزایش می‌یابد، بدون اینکه مدول خمشی آن تغییر کند [۶، ۹، ۱۰، ۱۹].

پایدارسازی پیش‌ماده‌های دارای جریان القایی (پیش‌ماده‌های جریانی)

پیش‌ماده‌های جریانی موجب تشدید سینتیک بلوری شدن و کنترل بهتر ساختارهای ایجادشده می‌شوند. طول عمر پیش‌ماده محدود است، زیرا پیش‌ماده‌های جریانی به دلیل انعطاف‌پذیری زیاد زنجیرهای پلیمری از ناپایداری ذاتی برخوردارند. در نتیجه، اگر نمونه برشی در دمای کم به مدت طولانی سرد نگه‌داشته شود، برهم‌کنش‌های قوی بین LDCNها و ماتریس پلیمر یا تشکیل شبکه، موجب افزایش زمان استراحت زنجیرهای جهت‌دار می‌شود. پیش‌ماده‌های جهت‌دار با این اثر محدودکننده پایدار می‌شوند و انتشار ناهمسان در نانوکامپوزیت‌های PE/SWNT پس از یک مرحله برش رخ می‌دهد. با این حال، انتشار در PE به‌طور همسان است و پس از سرمایش سیگنالی قوی در الگوی 2D-SAXS برای PE/SWNT ایجاد می‌شود. در حالی که انتشار رگه‌مانند از PE خالص بسیار ضعیف است. این

افزون بر این بر اساس گفته آورامی، هسته‌های خارجی به صورت نقاط رشد فعال برای مکان‌های انشعاب روی لایه برای رشد گویچه عمل کرده و اشکال هندسی بلوری در نانوکامپوزیت‌های iPP/MWNT تولید می‌کنند. شایان توجه است که نقش LDCN ها به دلیل استراحت زنجیرهای جهت‌یافته مهم است در حالی که جریان برشی در سرعت زیاد و دمای کم اهمیت می‌یابد [۱۷].

شکل‌شناسی بلورهای ناشی از وجود LDCN

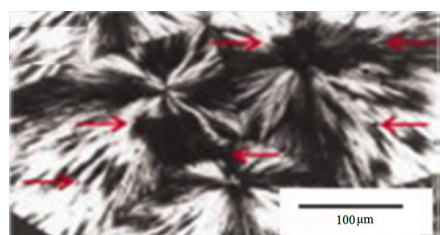
مشاهدات شکل‌شناسی اولیه با استفاده از میکروسکوپی نور قطبیده (PLM) انجام شده است. شکل ۶ ریزنگاشت‌های PLM پلیمرها و نانوکامپوزیت‌های LDCN را نشان می‌دهد. الگوی عرضی مالتز (Maltese) در گویچه‌ها با پلیمرهای اولیه متفاوت مشاهده شد. در حالی که استفاده از LDCN موجب کاهش اندازه گویچه‌ها شده است. برای مثال، گویچه‌های PE با اندازه‌های بزرگ $30\text{ }\mu\text{m}$ تا $50\text{ }\mu\text{m}$ با ساختار دولایه‌ای ایجاد شده‌اند. برعکس، افزایش $0/25\%$ وزنی SWNT ها موجب افزایش تعداد مواضع هسته‌زایی شده و اندازه گویچه را تا 1 nm کاهش داده است. عمده مطالعات درباره

افزایش فشار موضعی در ناحیه بین‌وجهی بین ماتریس و LDCN با گرادیان خاص به دلیل جذب زیاد LDCN رخ می‌دهد. در نتیجه وجود LDCN، موجب تشدید مقاومت برشی شده و تشکیل پیش‌ماده‌های بیشتر را سبب می‌شود. در این صورت دو نوع مکان هسته‌زایی وجود دارد:

۱- مکان‌های هسته‌زای ناهمگن به وسیله LDCN که در امتداد میدان جریان قرار می‌گیرند و

۲- مکان‌های خودهسته‌زا که ناشی از اثر برش هستند.

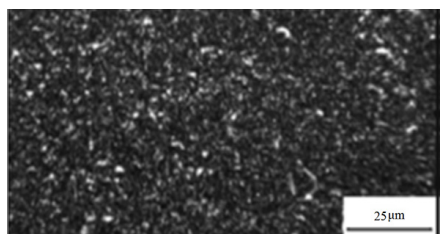
آثار هم‌افزایی بر سینتیک بلورشدن این دو مکان را با برهم‌کنش، به وجود می‌آورند. همچنین، سرعت بلورشدن نانوکامپوزیت‌های iPP/GNS در مقایسه با شرایط معمولی، تا ۱۸ برابر پس از اعمال برش نسبتاً ضعیف افزایش می‌یابد. در حالی که سرعت بلورشدن در iPP تنها تا ۵ برابر افزایش یافت (شکل ۵). به تازگی Chen و همکاران مفهوم برون‌هسته‌ای ناشی از برهم‌کنش‌های بین جریان برشی و پرکننده‌ها را بدین صورت ارائه کردند که اثر هم‌افزایی در شتاب‌دهی سینتیک بلورشدن به مکان‌های برون‌هسته‌ای نسبت داده شده که حاصل آثار متقابل بین جریان برشی و MWNT ها است.



(ب)



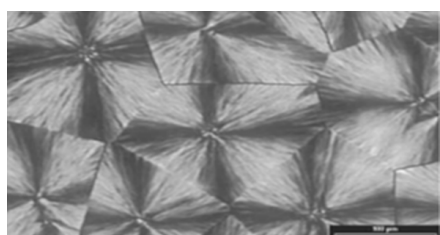
(الف)



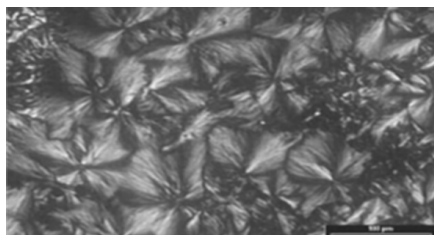
(ت)



(پ)



(ج)



(ث)

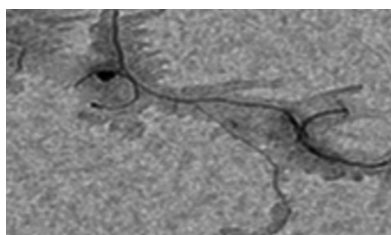
شکل ۶- ریزنگاشت‌های PLM پلیمرها و نانوکامپوزیت‌های LDCN: (الف و ب) PLLA و $0/1\text{ wt}\%$ PLLA، (پ و ت) HDPE و SWNT ها $0/25\text{ wt}\%$ HDPE و (ث و ج) PA6 و MWNT ها $0/1\text{ wt}\%$ PA6 [۸].

الیاف MWNT نفوذ کرد، لایه TC عمدتاً به صورت گاما بود. در این حالت، محدودیت‌های هندسی بر سرعت رشد بلور غالب بود، در حالی که iPP آلفا به بیش از iPP گاما رسید [۲۰]. همچنین، لایه‌ای از TC متشکل از iPP آلفا اطراف SWNT و MWNT قرار داشت. بر اساس شکل‌های ۷-الف و ب، تراکم زیاد هسته‌زاهای SWNT و MWNT با لایه متراکم اطراف سطوح تایید شد. اندازه‌گیری‌های شکست الکترونی نشان داد، لایه TC از جهت‌یافتگی زیاد برخوردار است. همچنین، محور بلورشناسی لایه بر محور طولی نانولوله‌های کربنی (CNTs) عمود است. شکل‌های ۷-پ و ت بلورشناسی محور c از لایه‌های عمود بر محور CNTهاست. Lee و همکاران ثابت کردند، پیش از تشکیل هسته، زنجیرهای iPP اطراف CNTها پیچ می‌خورند. همچنین، پیچش لایه دور محور در فاصله خاصی، دلیل آرایش عمودی زنجیرهای iPP است. از سویی نشان داده شد، تنها پوشش iPP همگن حول MWNTهاست. از سوی دیگر مشخص شد، گویچه‌های iPP روی سطح MWNTها ایجاد می‌شوند، ساختار مارپیچی iPP موجب افزایش قطر زنجیر شده و برهم‌کنش‌های بین گروه‌های متیل iPP و سامانه CNTها را افزایش

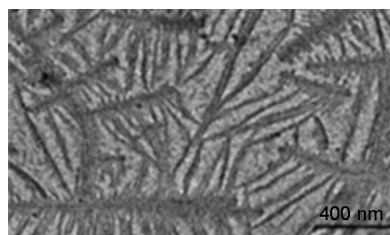
شکل‌شناسی بلوری روی سطح یک‌بعدی LDCNها نظیر بلورهای الیاف تاکید دارند، ساختار الیافی iPP در نانوکامپوزیت‌های iPP/MWNT مشاهده شده است [۹].

لی و همکاران شکل‌شناسی کروی را برای PA6 در امتداد MWNTها مشاهده کردند. آنها ادعا کردند، محل نمونه ارتباط نزدیکی با برخی ناخالصی‌ها در CNTها دارد. این موضوع می‌تواند ناشی از افزایش برهم‌کنش بین وجهی قوی باشد. در نتیجه، حالت کشسانی و استحکام خمشی PA6 دارای ۲٪ وزنی MWNTها به ترتیب ۲۱۴٪ و ۱۶۲٪ افزایش یافت. عموماً شناسایی شکل‌شناسی بین‌وجهی در تک‌تک CNTها به دلیل قطر کوچک آنها دشوار است.

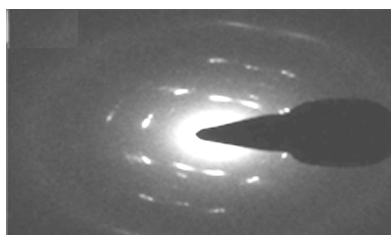
در بررسی دیگری الیاف MWNT تهیه و به طور مستقیم با بلوری شدن ترانس (TC)، iPP حول آنها مشاهده شد. بدین ترتیب، وجود هسته‌های متراکم ایجاد شده روی سطح MWNTها موجب افزایش رشد بلور شد. همچنین، توزیع ناهمسان در الگوهای WAXD دوبعدی نشان داد، دو ناحیه بلوری در لایه TC ایجاد شده است که هم TC آلفا و هم بتا ناشی از الیاف MWNT بوده و TC آلفا در ناحیه بین فازی غالب بود. با این حال، وقتی iPP به درون



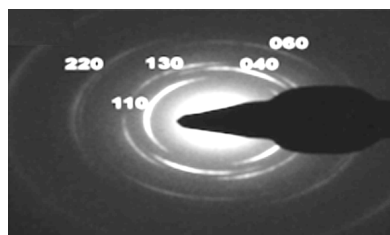
(ب)



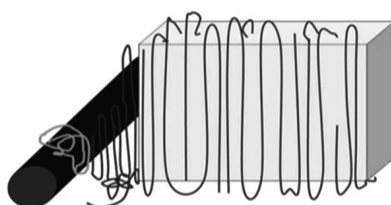
(الف)



(ت)

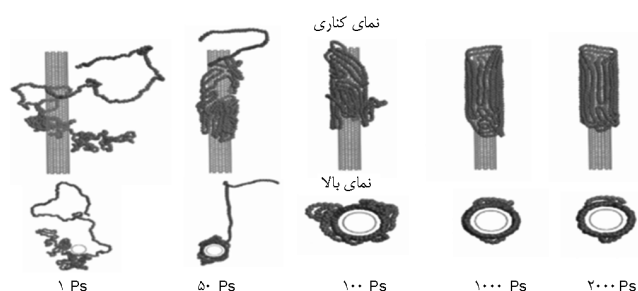


(پ)



(ث)

شکل ۷- تصاویر زمینه روشن TEM از جهت‌یافتگی TC اطراف: (الف) MWNT/iPPها و (ب) SWNT/iPPها، (پ و ت) بلورنگاری محور c از لایه‌های عمود بر محور CNTs (پیش از تشکیل هسته، زنجیرهای iPP اطراف CNTs پیچ می‌خورند) و (ث) پیچش لایه حول محور در یک فاصله خاص [۱۲].

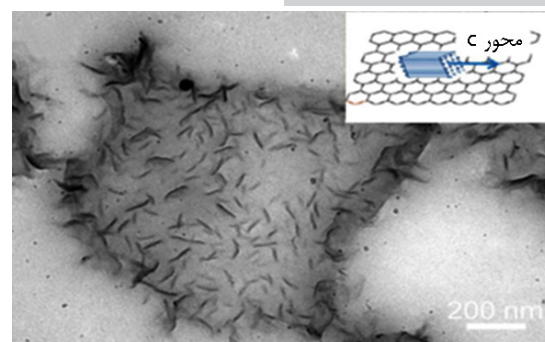


شکل ۹- نمای کناری و از بالا و شروع فرایند استراحت زنجیر ۵۰۰ PE با تاخوردگی تصادفی روی سطح SWNT (۱۰،۱۰) در ۳۰۰ K [۲۳].

جهت گیری مولکولی قوی و ساختار لایه‌ای دوره‌ای در امتداد محور CNT/x بودند. این نتایج با مطالعات شکل شناسی روی بلوری شدن PE با وجود CNT همخوانی دارد [۱۳،۲۲،۲۳].

مطالعات تجربی

تجزیه‌های تجربی می‌توانند شواهد مستقیمی برای کمک به درک بلوری شدن پلیمر ناشی از LDCN در اختیار بگذارند. طیف‌سنجی رامان روش مفیدی برای مطالعه ماهیت اتصال ماتریس پلیمر و LDCN‌ها بوده و می‌تواند آستانه بلوری شدن پلیمر LDCN باشد. این روش می‌تواند ارتعاشات CH_2 در iPP را تحت تاثیر نانوالیاف کربنی (CNF) و برهم‌کنش قوی CNF‌ها و iPP نشان دهد. نوارهای رامان در ۱۴۵، ۱۶۰ و 200 cm^{-1} به حالت دم‌زنی نسبت داده شده است. تغییر در نوارهای یادشده در نانوکامپوزیت‌های SWNT/iPP و بین‌لایه‌ای شدن زنجیرها در دسته‌های SWNT نشان داده شده است. افزون بر این، تک‌تک لوله‌های SWNT به دلیل پیچش پلیمر تحت فشار قرار گرفتند. بر اساس شواهد مربوط به فعل‌وانفعال بین پلیمرها و CNT‌ها در حالت ناحیه تانژانتی در نانوهیبریدهای PE/SWNT و PEO/SWNT گزارش شده است، در ناحیه زیرقرمز میانی طیف‌سنج زیرقرمز به محیط مولکولی پلیمرها حساس است و تغییر ناگهانی در نوارهای جذبی از ارتعاشات کششی گروه‌های C-O در PEO/C_{60} و PEO/SWNT را نشان می‌دهد. تغییر در برهم‌کنش بین و درون مولکولی و تغییرات ساختاری در پلیمرها با ردیابی کامل شدن نوارها شناخته می‌شود. پس از ایجاد تغییرات در نانوکامپوزیت‌ها، می‌توان بلوری شدن را منشایی کرد که تعدادی مطالعات در این باره انجام شده‌اند. این مطالعات نشان دادند، آرایش پلیمر یا بلورینگی دلیل مهمی برای بلوری شدن ناشی از LDCN پلیمرهاست. از این نظر می‌توان iPP را به‌صورت پلیمر حاوی نانورق‌های گرافن اکسید (GONSS)



شکل ۸- تصویر زمینه روشن TEM از رشد رونشستی بلورهای PE روی RGO. دمای بلوری شدن در نقاط تیره 100°C با نسبت PE:RGO ۱:۱ بود [۲۲].

می‌دهند. پدیده مشابهی با استفاده از ضدحلال کربن دی‌اکسید و با روش رونشستی (epitaxial) پلیمر مشاهده شده است. به‌تازگی Cheng و همکاران رشد رونشستی بلورهای PE را روی گرافن اکسید دوبعدی نشان دادند [۲۱،۱۲].

همان‌طور که در شکل ۸ دیده می‌شود، PE به‌طور عمده روی قاعده گرافن اکسید کاهش‌یافته (RGO) ایجاد می‌شود. تصویر آرایش زنجیرهای PE حول CNT نشان می‌دهد، مولکول‌های PE در میان لایه‌های CNT جمع شده و ساختاری با زاویه پیچش 60° تشکیل داده‌اند. این موضوع با فاصله $4/26$ نشان داده شده است. برعکس، برای قطره‌های کوچک‌تر، زنجیرهای PE دارای شکل‌های منظم بوده و ساختار منظم با زاویه پیچش 0° دیده شده است [۱۳،۲۲،۲۳].

Yang و همکاران در شبیه‌سازی انجام‌شده دیگری نشان دادند، فرایند تشکیل هسته‌های کوچک روی تک‌تک CNT‌ها، دارای دو مرحله جذب و جهت‌گیری است که سطح SWNT با بخش‌های PE لنگر انداخته است. سپس، بخش‌های PE بیشتر و بیشتر روی سطح SWNT کشیده می‌شوند. در این مرحله، جهت‌گیری به‌سرعت افزایش می‌یابد و تنها ساختار موضعی ایجاد می‌شود که ساختار پوششی ایجادشده و موجب تاخوردگی SWNT با زنجیرهای PE به موازات محور SWNT می‌شوند (شکل ۹) [۲۴]. بعد از LDCN‌ها به‌شدت بر جهت‌گیری و بلوری شدن پلیمر اثر می‌گذارد. Yang فرایند بلوری شدن را برای مولکول‌های آلکان در CNT‌ها شبیه‌سازی کرد و مرحله عبور از ناهمسان به نماتیک را با نظم دوبعدی عمود بر محور لوله نشان داد که مولکول‌های اولیه جهت‌گیری تصادفی را در حالت مایع نشان دادند. با کاهش دما مولکول‌ها نزدیکی زیادی را با CNT نشان داده و در امتداد محور لوله آرایش یافتند. ساختارهای نهایی منظم بیانگر دو ویژگی مهم

خواص چندعاملی نانوکامپوزیت‌های پلیمری است. هرچند ساختار مطلوب هنوز حاصل نشده است، ولی بلوری شدن پلیمر ناشی از LDCN‌ها نقش مهمی در بهینه‌سازی عملکرد ماکروسکوپی نظیر بهبود چسبندگی و انتقال تنش سطحی ایفا می‌کند. به‌طور کلی، پژوهشگران زیادی به بررسی بلوری شدن پلیمر در سال‌های اخیر پرداخته‌اند، اما باز هم چالش‌های زیادی وجود دارند که باید حل شوند:

۱- به‌عنوان چالش بلندمدتی در فیزیک پلیمر، نظریه بلوری شدن برای پلیمرها هنوز به‌تکامل نرسیده است. با وجود تلاش‌های فراوان در این باره، نظریه‌های موجود در حال حاضر نظیر لورترین-هافمن، فرایند چندمرحله‌ای، فرایند به‌کمک اسپینودال و نوسان جهت‌یابی نتوانسته‌اند کل فرایند شبیه‌سازی را از آرایش مولکولی تا ساخت بلورها توجیه کنند. توسعه نظریه بلوری شدن برای پلیمرها مزیت مهمی در کشف منشأ بلوری شدن پلیمرهای LDCN‌هاست.

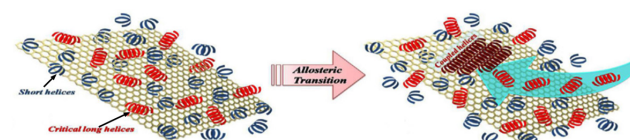
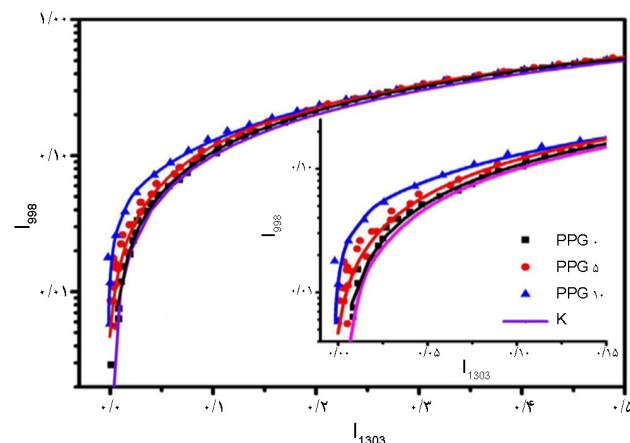
۲- تولید LDCN‌ها با اندازه یکنواخت مطلوب است، زیرا ارزیابی بهتر قابلیت LDCN‌ها را در بلوری شدن پلیمر امکان‌پذیر می‌سازد. به‌ویژه GO تهیه‌شده با تورق شیمیایی، توزیع گسترده‌ای از نظر ضخامت، اندازه و ترکیب نشان می‌دهد. از این‌رو، برای سنتز LDCN‌ها با اندازه کنترل‌شده باید روش‌های ترکیبی ایجاد شوند که امروزه روش CVD روش بسیار خوبی برای رفع این نیازهاست.

۳- کنترل پراکنش LDCN‌ها در ماتریس پلیمر مانع مهمی برای بهبود خواص نانوکامپوزیت‌هاست. جهت‌گیری، ارتباط و پیوند بین‌وجهی با ماتریس پلیمر، بر سینتیک بلوری شدن و شکل‌شناسی بلوری پلیمر اثر می‌گذارد.

۴- روش‌های پیشرفته برای کشف سازوکار و ریزنگاشت بلوری شدن پلیمر مهم هستند. روش‌های تشخیص در دسترس نمی‌توانند برای دست‌یابی به اهداف علمی کافی باشند. از این رو روش‌های نانومقیاس، نظیر تمرکز میکرو از تابش سنکروترون، AFM مجهز به مرحله گرم و طیف‌سنجی FTIR باید استفاده شوند. این روش‌ها به پژوهش درباره بلوری شدن پلیمرها، به‌ویژه در مطالعه برهم‌کنش بین‌وجهی میان زنجیرهای مولکولی و LDCN‌ها در مرحله بلوری شدن کمک می‌کنند.

۵- کنترل سلسله‌مراتب ساختار به‌ویژه شکل‌شناسی بلوری و جهت‌گیری برای فرایندهای کلی و نانوکامپوزیت‌ها مرحله بسیار دشواری است، زیرا ویژگی مهم فراوری پلیمر فرایند بلوری شدن ناهم‌دما شامل میدان‌های خارجی پیچیده است. تلاش‌های زیادی باید برای مطالعه آثار اتصال بر بلوری شدن پلیمر انجام شوند.

به‌طور خلاصه موضوع بلوری شدن پلیمر با LDCN‌ها موجب



شکل ۱۰- شدت معمولی نوار تطبیقی با تکامل نوار بلوری در نانوکامپوزیت‌های iPP/GONS بلوری شده به‌طور هم‌دما در 145°C : (الف) بزرگ‌نمایی از ناحیه ۰ تا ۰/۱۵، خط K نشان‌دهنده $I_{1303}=I_{998}$ و (ب) نمای بین‌لایه‌ای در آرایش iPP در نزدیکی GONSs، مارپیچ آرایشی و در نهایت مرحله اول بلوری شدن [۲۷].

دوبعدی در نظر گرفت. زیرا، بیشتر نوارهای جذبی iPP در ناحیه زیرقرمز میانی مربوط به نوارهای تنظیمی بوده و ارتعاشات در زنجیر نیز به آن نسبت داده شده است. از سوی دیگر نتایج FTIR نشان داد، نه تنها آرایش اتمی، بلکه بلوری شدن iPP به‌شدت با وجود GONS‌ها افزایش پیدا می‌کند. آرایش قطعات پیش از بلوری شدن با میکروسکوپ الکترونی ثبت شده است. همان‌طور که در شکل ۱۰ دیده می‌شود، بلوری شدن iPP ناشی از GONS به آرایش بین‌لایه‌ای ناشی از آن نسبت داده شده است. همچنین تصاویر میکروسکوپی با بزرگ‌نمایی زیاد نشان داد، پوشش همگن PE روی سطح MWNT نقش مهمی در بلوری شدن ایفا می‌کند. در سایر بررسی‌ها مشخص شد، تنها وقتی که پوشش به درجه خاصی می‌رسد، کنار هم گذاشتن PE به موازات محور CNT برای کاهش انرژی سطحی رخ می‌دهد. مشاهدات شکل‌شناسی نیز نشان داد، زنجیرهای مولکولی به موازات CNT آرایش می‌یابند [۲۵-۲۸].

نتیجه‌گیری

استفاده از LDCN‌ها در ماتریس پلیمر روش کارآمدی برای بهبود

بلوری‌شدن پلیمرها با وجود LDCN می‌تواند در علم مواد و زمینه‌های نانومقیاس چشم‌انداز جدیدی بگشاید.

افزایش مشاهدات علمی جالب، زمینه‌های کاربردی و چالش‌های اساسی شده است، به طوری که تبدیل به زمینه علمی مهمی در جوامع علمی و صنعتی شده‌است. تلاش‌های بین‌رشته‌ای برای

مراجع

1. Soldano C., Mahmood A., and Dujardin E., Production, Properties and Potential of Graphene, *Carbon*, **48**, 2127-2150, 2010.
2. Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B., Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., Piner R.D., Nguyen S.T., and Ruoff R.S., Graphene-based Composite Materials, *Nature*, **442**, 282-286, 2006.
3. Sun Y.Q. and Shi G.Q., Graphene/Polymer Composites for Energy Applications, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **51**, 231-253, 2013.
4. Yuan G.D., Zhang W.J., Yang Y., Tang Y.B., Li Y.Q., Wang J.X., Meng X.M., He Z.B., Wu C.M.L., Bello I., Lee C.S., and Lee S.T., Graphene Sheets via Microwave Chemical Vapor Deposition, *Chem. Phys. Lett.*, **467**, 361-364, 2009.
5. Suner S., Joffe R., Tipper J.L., and Emami N., Ultra High Molecular Weight Polyethylene/Graphene Oxide Nanocomposites, *Composites Part B*, **78**, 185-191, 2015.
6. Abdou J.P., Reynolds K.J., Pfau M.R., van Staden J., Braggin G.A., Tajaddod N., Minus M., Reguero V., Vilatela J.J., and Zhang S., Interfacial Crystallization of Isotactic Polypropylene Surrounding Macroscopic Carbon Nanotube and Graphene Fibers, *Polymer*, **91**, 136-145, 2016.
7. 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.
8. Xu J.Z., Liang Y.Y., Huang H.D., Zhong G.J., Lei J., Chen C., and Li Z.M., Isothermal and Nonisothermal Crystallization of Isotactic Polypropylene/Graphene Oxide Nanosheet Nanocomposites, *J. Polym. Res.*, **19**, 9975-9981, 2012.
9. Li D., Muller M.B., Gilje S., Kaner R.B., and Wallace G.G., Processable Aqueous Dispersions of Graphene Nanosheets, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 101-105, 2008.
10. Chen J., Schneider K., Kretzschmar B., and Heinrich G., Nucleation and Growth Behavior of B-nucleated iPP During Shear Induced Crystallization Investigated by In-situ Synchrotron WAXS and SAXS, *Polymer*, **55**, 5477-5487, 2014.
11. Lee S.H., Kim M.S., and Ogale A.A., Crystallization Behavior of Carbon Nanofiber/Linear Low Density Polyethylene Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 2605-2614, 2007.
12. Miltner H.E., Grossiord N., Lu K.B., Loos J., Koning C.E., and Van Mele B., Isotactic Polypropylene/Carbon Nanotube Composites Prepared by Latex Technology. Thermal Analysis of Carbon Nanotube-Induced Nucleation, *Macromolecules*, **41**, 5753-5762, 2008.
13. Lu K.B., Grossiord N., Koning C.E., Miltner H.E., Van Mele B., and Loos J., Carbon Nanotube/Isotactic Polypropylene Composites Prepared by Latex Technology: Morphology Analysis of CNT-Induced Nucleation, *Macromolecules*, **41**, 8081-8085, 2008.
14. Cong Y.H., Hong Z.H., Qi Z.M., Zhou W.M., Li H.L., Liu H., Chen W., Wang X., and Li L.B., Conformational Ordering in Growing Spherulites of Isotactic Polypropylene, *Macromolecules*, **43**, 9859-9864, 2010.
15. Farrukh S.h., Selvin P., Mamdouh A., and Harthi A.L., Non-Isothermal Crystallization Kinetics of High Density Polyethylene/Graphene Nanocomposites Prepared by In-situ Polymerization, *Thermochimica Acta*, **589**, 226-234, 2014.
16. Marco C., Naffakh M., Gomez M.A., Santoro G., and Ellis G., The Crystallization of Polypropylene in Multiwall Carbon Nanotube-based Composites, *Polym. Compos.*, **32**, 324-333, 2011.
17. Xu J.Z., Chen C., Wang Y., Tang H., Li Z.M., and Hsiao B.S., Graphene Nanosheets and Shear Flow Induced Crystallization in Isotactic Polypropylene Nanocomposites, *Macromolecules*, **44**, 2808-2818, 2011.
18. Xu D.H. and Wang Z.G., Role of Multi-Wall Carbon Nanotube Network in Composites to Crystallization of Isotactic Polypropylene Matrix, *Polymer*, **49**, 330-338, 2008.
19. Dondero W.E. and Gorga R.E., Morphological and Mechanical Properties of Carbon Nanotube/Polymer Composites via Melt Compounding, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **44**,

- 864-478, 2006.
20. Zhang S.J., Lin W., Zhu L.B., Wong C.P., and Bucknall D.G., Gamma form Trans Crystals of Poly(propylene) Induced by Individual Carbon Nanotubes, *Macromol. Chem. Phys.*, **211**, 1348-1354, 2010.
21. Misra R.D.K., Jia Z., Huang H.Z., Yuan Q., and Shah J.S., Tunable Nanometer-scale Architecture of Organic-inorganic Hybrid Nanostructured Materials for Structural and Functional Applications, *Macromol. Chem. Phys.*, **213**, 315-323, 2012.
22. Wei C., Structural Phase Transition of Alkane Molecules in Nanotube Composites, *Phys. Rev. B*, **76**, 134104 (10 pages), 2007.
23. Cheng S., Chen X., Hsuan Y.G., and Li C.Y., Reduced Graphene Oxide Induced Polyethylene Crystallization in Solution and Nanocomposites, *Macromolecules*, **45**, 993-1000, 2012.
24. Yang H., Chen Y., Liu Y., Cai W.S., and Li Z.S., Molecular Dynamics Simulation of Polyethylene on Single Wall Carbon Nanotube, *J. Chem. Phys.*, **127**, 094902 (6 pages), 2007.
25. Xu J.Z., Liang Y.Y., Zhong G.J., Li H.L., Chen C., Li L., and Li Z.M., Graphene Oxide Nanosheets Induced Intrachain Conformational Ordering in a Semicrystalline Polymer, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 530-535, 2012.
26. Hu X., An H.N., Li Z.M., Geng Y., Li L.B., and Yang C.L., Origin of Carbon Nanotubes Induced Poly(L-lactide) Crystallization: Surface Induced Conformational Order, *Macromolecules*, **42**, 3215-3218, 2009.
27. Zhang S.J., Lin W., Wong C.P., Bucknall D.G., and Kumar S., Nanocomposites of Carbon Nanotube Fibers Prepared by Polymer Crystallization, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 1642-1647, 2010.
28. Takasaki M., Motoyama Y., Higashi K., Yoon S.H., Mochida I., and Nagashima H., Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes with Carbon Nanofiber-supported Platinum and Palladium Nanoparticles, *Org. Lett.*, **10**, 1601-1604, 2008.