

# Investigation of Effective Parameters on Self-Nucleation Phenomenon in Semi-Crystalline Polymers

Polymerization  
Quarterly, 2022  
Volume 12, Number 2  
Pages 50-58  
ISSN: 2252-0449

Zahra Yagoobi<sup>1\*</sup>, Azam Jalali-Arani<sup>1</sup>, Kamal Afzali<sup>2</sup>, Abdolhanan Sepahi<sup>2</sup>,  
and Khosro Valieghbal<sup>2</sup>

1. Polymer and Color Technology Department, Amirkabir University of Technology,  
P.O. Box 15875-4413, Tehran, Iran
2. Research and Development Center, Jam Petrochemical Co., Postal Code 1434853114,  
Asalooyeh, Iran

Received: 5 August 2021, Accepted: 26 October 2021

## Abstract

The crystallinity of semi-crystalline polymers is affected by both nucleation and growth processes, and the nucleation phase controls the kinetics of crystallization. In general, there are two types of homogeneous and heterogeneous nucleation. Self-nucleation or memory effect is a type of homogeneous nucleation. This phenomenon occurs when the crystal nuclei of the remaining polymer due to insufficient melting temperature or melting time in the next cooling stage lead to the acceleration of nucleation. Despite many researches on self-nucleation, the exact concept and the factors affecting self-nucleation still need to be studied. In this article, after introducing the phenomenon of self-nucleation and its phenomenology, measurement and the method of determining the domains of self-nucleation are introduced. Then, the factors affecting self-nucleation such as molecular mass, topology, and the structural constraints are discussed. Molecular mass and topology affect the stability of the nuclei and the memory effect by means of constraints resulting from the polymer entanglements. The confinements in polymer/nano-particle system and block copolymers caused by reduction of chain diffusion. In these systems, tethering of the chains to the surface of the nanoparticles or the constraint implemented by the two-ended covalent bonds led to the disappearance of the self-nucleation domain (domain 2) and hampering of memory effect.

## Key Words

self-nucleation,  
memory effect,  
nucleation,  
molecular weight,  
topology

(\*) To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: z.yaqubi@aut.ac.ir

# بررسی پارامترهای مؤثر بر پدیده خودهسته‌زایی در پلیمرهای نیمه‌بلوری

بسیار ش  
فصلنامه علمی  
سال دوازدهم، شماره ۲  
صفحه ۵۸-۵۰، ۱۴۰۱  
ISSN: 2252-0449

زهرا یعقوبی<sup>۱\*</sup>، اعظم جلالی آرانی<sup>۱</sup>، کمال افضلی<sup>۲</sup>، عبدالحنان سپاهی<sup>۲</sup>، خسرو ولی اقبال<sup>۲</sup>  
۱- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، صندوق پستی ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳  
۲- عسلویه، شرکت پتروشیمی جم، واحد تحقیق و توسعه، کد پستی ۱۴۳۴۸۵۳۱۱۴

دریافت: ۱۴۰۰/۵/۱۴، پذیرش: ۱۴۰۰/۸/۴

بلورینگی پلیمرهای نیمه‌بلوری تحت تأثیر دو فرایند هسته‌گذاری و رشد بوده و مرحله هسته‌گذاری و اپایشگر سینتیک بلورینگی است. به‌طور کلی، دو نوع هسته‌گذاری همگن و ناهمگن وجود دارد. خودهسته‌زایی یا اثر حافظه، نوعی از هسته‌گذاری همگن است. این پدیده زمانی رخ می‌دهد که هسته‌های بلوری پلیمر باقی‌مانده ناشی از دما یا زمان ناکافی ذوب در مرحله سرمایش بعدی، به شتاب‌دهی هسته‌گذاری منجر شوند. با وجود پژوهش‌های بسیاری که در زمینه خودهسته‌زایی انجام گرفته است، هنوز مفهوم این پدیده و عوامل مؤثر بر آن نیاز به مطالعه و بررسی دارد. در این مقاله، پس از معرفی پدیده خودهسته‌زایی و پدیده‌شناسی آن، روش اندازه‌گیری و تعیین دامنه‌های خودهسته‌زایی معرفی می‌شود. سپس، به بررسی دقیق عوامل مؤثر بر این پدیده، مانند اثر جرم مولکولی، توپولوژی و اثر محدودیت ساختاری زنجیرهای پلیمری پرداخته می‌شود. جرم مولکولی و توپولوژی، با ایجاد ممانعت‌های حاصل از گره‌خوردگی‌های سامانه‌های پلیمری، پایداری خودهسته‌زاهای و اثر حافظه را افزایش می‌دهند. محدودیت‌های ساختاری در سامانه‌های دارای نانوذرات نیز همانند کولپلیمرهای دسته‌ای، تحت تأثیر محدودیت‌های ناشی از کاهش تحرک نفوذی زنجیرها هستند. در این سامانه‌ها، اتصال زنجیرها به سطح نانوذرات یا محدودیت‌های ناشی از اتصالات کووالانسی دو انتهای زنجیر به حذف دامنه خودهسته‌زایی (دامنه ۲) و کاهش اثر حافظه منجر می‌شود.

## چکیده



زهرا یعقوبی



اعظم جلالی آرانی



کمال افضلی



عبدالحنان سپاهی



خسرو ولی اقبال

## واژگان کلیدی

خودهسته‌زایی،  
اثر حافظه،  
هسته‌زایی،  
جرم مولکولی،  
توپولوژی

## مقدمه

هسته‌زایی در پلیمرها به دو بخش همگن و ناهمگن تقسیم‌بندی می‌شود. هسته‌زایی همگن، با انبوهش خودبه‌خود ناشی از افت و خیز چگالی اجزای مولکولی رخ می‌دهد. این انبوه‌ها سد انرژی زیادی دارند که تنها در دماهای ابرسرمايش (undercooling temperatures) به شکل هسته‌های سه‌بعدی، خودگردایش بسیار کم می‌یابند و هسته‌گذاری همگن اتفاق می‌افتد.

در هسته‌گذاری ناهمگن، زنجیرهای پلیمری تمایل به هسته‌زایی در فصل مشترک آن‌ها با سطوح خارجی دارند که از پیش در سامانه هستند. در این حالت، سد انرژی کمتر و دمای سرمايش بیشتر است. این سطوح خارجی می‌توانند اجزای باقی‌مانده کاتالیزگر، ناخالصی‌ها و افزودنی‌ها باشند [۱-۳].

هنگامی که پلیمر نیمه‌بلوری در دمای به اندازه کافی بیش از دمای مذاب تعادلی ( $T_m^0$ ) به مدت چند دقیقه گرم می‌شود، مذاب تعادلی یا کاملاً آسوده و همسان‌گرد به دست می‌آید. این مذاب، اگر تحت آزمون ناهم‌دمای گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) قرار گیرد، پیک گرمای بلورش را به دست می‌دهد که نشانگر هسته‌زایی آن بر سطوح ناهمگن (ناخالصی‌های سامانه) است. پیک گرمای تابعی از چگالی هسته‌گذاری بوده و مقدار آن کم و ثابت است [۴].

حال اگر پلیمر در دمایی (در اینجا  $T_g$  نامیده می‌شود) بین دمای مذاب مشاهده‌شده در آزمون DSC ( $T_m$ ) و  $T_m^0$  گرم شود، از آنجا که  $T_g$  بیش از  $T_m$  است، پس از سرمايش هیچ جزء بلوری در سامانه باقی نمی‌ماند تا به‌عنوان خودهسته‌زا عمل کند. بنابراین، حافظه باقی‌مانده ناشی از ساختار بلوری می‌تواند با فرایند ذوب در زمان طولانی از میان برود [۳]. البته در پاره‌ای از موارد، بسته به دمای  $T_g$  یا دمای هسته‌زایی، دمای بلورش بیش از دمای بلورش در حالت حذف تاریخچه گرمایی است که در این حالت، خودهسته‌زایی رخ می‌دهد [۴].

خودهسته‌زایی در منابع با تعابیر مختلفی چون حافظه بلوری [۵، ۶]، حافظه مذاب [۷، ۸] و اثر حافظه [۹] به کار برده شده است. علت این نام‌گذاری‌ها، عدم وجود اجزای بلوری در حالت مذاب و در زمان خودهسته‌زایی پلیمر است.

هسته‌هایی که در مرحله خودهسته‌زایی ایجاد می‌شوند یا خودهسته‌زها (self-nuclei)، نمی‌توانند از نظر منشأ ناهمگن باشند. چرا که هسته‌های ناهمگن هنگام سرمايش از فاز مذاب، تعداد هسته‌های کمی تولید می‌کنند. این موضوع را می‌توان از مقادیر ثابت  $T_g$  (دمای پیک بلورینگی) نیز نتیجه‌گیری کرد. اما خودهسته‌زایی، تابعی از دمای  $T_g$  است و با کاهش آن، چگالی

هسته‌گذاری افزایش می‌یابد.

منشأ هسته‌های اضافی ایجادشده در اثر حافظه، ناشی از ساختار ناهمسان‌گرد و ناهمگون مذاب است. در نتیجه، می‌توان فرایند خودهسته‌زایی را به‌عنوان نوعی خاص از هسته‌زایی همگن در نظر گرفت که در آن خودهسته‌زها از تجمع اجزای پلیمری در مذاب ناهمسان‌گرد به دست می‌آید. در منابع فرض شده است، این ساختار ناهمسان‌گرد می‌تواند ناشی از آرایش یابی زنجیرهای باقی‌مانده حاصل از صورت‌بندی درشت‌مولکولی بلورها باشد [۱۰-۱۲]. همچنین، برهم‌کنش‌ها و تماس‌های اجزای بین‌زنجیری مانند پیوندهای هیدروژنی یا سایر انواع نیروهای ضعیف بین‌مولکولی می‌تواند علت دیگر ایجاد این ساختار باشد [۸، ۱۳]. در نهایت، اگر  $T_g$  کمتر از  $T_m$  باشد، اجزای بلوری ذوب نشده، به‌عنوان هسته‌زای ناهمگن عمل می‌کنند که به آن‌ها خوددانه‌زا (self-seeds) گفته می‌شود. در این حالت، چگالی هسته‌گذاری به شدت افزایش می‌یابد.

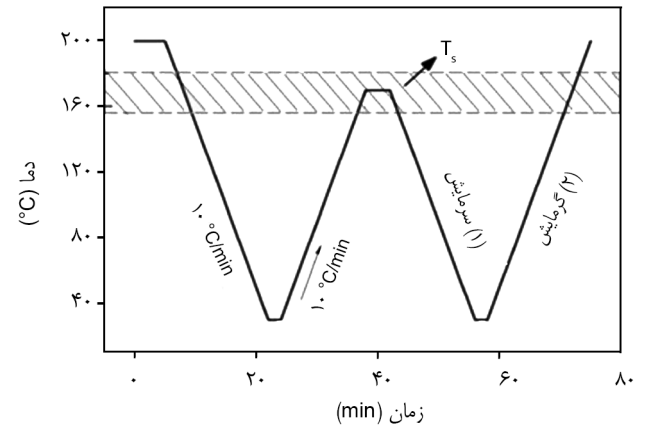
Blundell و همکاران [۱۴]، نخستین مطالعات را در زمینه ذوب ناکامل پلیمر و ایجاد خودهسته‌زایی برای واپایش هسته‌زایی تک‌بلور پلی‌اتیلن محلول انجام دادند. سپس، Fillon و همکاران [۱۴] و Michell و همکاران [۱۵]، با اعمال تاریخچه‌های گرمایی مشخص هسته‌های بلوری را در نزدیکی دمای مذاب پلیمر پلی‌پروپیلن تک‌سوارایش، ایجاد کردند. هسته‌های ناشی از بلورهای جزئی مذاب، می‌توانند دمای بلورینگی پلی‌پروپیلن تک‌سوارایش را تا  $25^\circ\text{C}$  و تعداد هسته‌ها را تا چند برابر افزایش دهند [۲]. آن‌ها روش DSC را پیشنهاد دادند که در آن خودهسته‌زایی پلیمر اندازه‌گیری می‌شود.

## روش آزمون خودهسته‌زایی

در آزمون خودهسته‌زایی، ابتدا ذوب جزئی بلورها (حالت استاندارد) رخ می‌دهد. سپس، بازبلورش به وسیله اجزای بلوری خودهسته‌زای تولیدشده در مرحله ذوب جزئی انجام می‌شود. شکل ۱، نمایی از روش خودهسته‌زایی را نشان می‌دهد. مراحل این آزمون که با سرعت پویایی ثابت (برای مثال،  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) انجام می‌شود، به شکل زیر است:

الف- حذف تاریخچه گرمایی و ایجاد مذاب همسان‌گرد با سرعت گرمایش ثابت تا دمای  $30-25^\circ\text{C}$  بیش از دمای پیک مذاب و زمان‌دهی به مدت ۵ min،

ب- سرمايش با سرعت  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  تا دمای  $25^\circ\text{C}$  و زمان‌دهی به مدت ۵ min برای دستیابی به دمای بلورش استاندارد. این دما به



شکل ۱- روش گرمایی خودهسته‌زایی [۲].

چگالی هسته‌های ناهمگن وابسته است.

پ- گرمایش نمونه‌ها تا دمای  $T_s$  و نگهداری در این دما به مدت ۵ min. این مرحله به ذوب جزئی و تاب کاری بلورهای ذوب‌نشده منجر می‌شود. در حالی که ممکن است، قسمتی از مذاب نیز به شکل هم‌دما به وسیله بلورهای ذوب‌نشده خودهسته‌زا بلوری شود.

ت- سرمایش از دمای  $T_s$  تا دمای  $25^\circ\text{C}$  و زمان دهی به مدت ۵ min. در این مرحله، اجزای بلوری ذوب‌شده در دمای  $T_s$ ، به وسیله اجزای بلوری ذوب‌نشده (خودهسته‌زاها) مرحله قبل (مرحله جزئی مذاب با دمای  $T_s$ ) بلور می‌شوند.

ث- گرمایش تا دمای  $180^\circ\text{C}$  و زمان دهی به مدت ۵ min. در این مرحله، امکان تاب کاری بلورهای ذوب‌نشده اثبات می‌شود. این بلورها دارای ضخامت بیشتری هستند و به طور معمول در دماهای بیشتری نسبت به بلورهای مرحله سرمایش ذوب می‌شوند [۲، ۱۶].

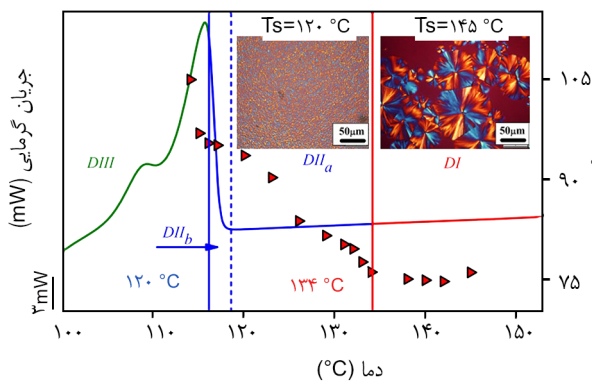
Fillon و Muller، روشی را برای اندازه‌گیری بهتر خودهسته‌زایی و تاب کاری، بلورش و رفتار مذاب پلیمرها به کمک DSC ابداع کردند. براساس تعریف آن‌ها، دمای ناحیه مذاب ( $T_s$ ) به ۳ دامنه تقسیم می‌شود. دامنه ۱، دامنه مذاب همسان‌گرد که در آن فرایند مذاب به طور کامل رخ می‌دهد و تنها ناهمگونی‌های مقاوم به دما در سامانه باقی می‌مانند. در این حالت، نمونه حافظه قبلی بلورها را در خود نگه نمی‌دارد [۳].

دامنه ۲ یا دامنه خودهسته‌زایی که در آن دما به اندازه‌ای زیاد است که تقریباً تمام بلورها ذوب می‌شوند. اما در این دما مقادیر کمی بلور یا ساختار آرایش‌یافته نیز برجای می‌مانند که می‌توانند به عنوان خودهسته‌زا عمل کنند. در نتیجه، دمای بلورش افزایش می‌یابد و خودهسته‌زایی رخ می‌دهد. در این دامنه، تغییرات کم در  $T_s$  به دلیل ایجاد تغییرات زیاد در غلظت هسته‌های برجای‌مانده و افزایش چگالی هسته‌گذاری، به افزایش درخور توجه دمای بلورش

پس از  $T_s$  منجر می‌شود [۲، ۳، ۱۶، ۱۷].

دامنه ۳ یا دامنه خودهسته‌زایی و تاب کاری، که در آن دمای  $T_s$  آن قدر کم است که تنها قسمتی از بلورها ذوب می‌شوند و بلورهای ذوب‌نشده در زمان  $T_s$  تاب کاری می‌شوند. تاب کاری، ضخامت لایه‌های ابتدایی را افزایش می‌دهد و پیک مذاب دوم در دمای مذاب بیشتر در منحنی گرمایش نهایی مشاهده می‌شود [۲، ۱۶، ۱۷]. در حالی که باقی‌مانده زنجیره‌های پلیمری در مرحله سرمایش پس از  $T_s$  دچار خودهسته‌زایی می‌شوند. دامنه ۳ از منحنی سرمایش پس از  $T_s$  نیز قابل شناسایی است. در این منحنی، بلورش به سرعت رخ می‌دهد و برخلاف بلورش در  $T_s$ ‌های بیشتر، خط پایه صاف مشخصی در منحنی سرمایش مشاهده نمی‌شود [۲، ۱۷]. تمایز این ۳ دامنه از یکدیگر با بررسی دقیق مراحل سرمایش و گرمایش نهایی پس از مرحله خودهسته‌زایی در دمای  $T_s$  رخ می‌دهد [۲، ۱۷].

شکل ۲، نتایج آزمون خودهسته‌زایی و دامنه‌های آن را برای پلیمر پلی‌(بوتیلن ساکسینات) (PBS) در منحنی استاندارد مذاب آن نشان می‌دهد. خط قرمز دامنه ۱ یا DI، رنگ آبی دامنه ۲ یا DII و رنگ سبز دامنه ۳ یا DIII را نشان می‌دهند. تغییرات  $T_g$  (پیک بلورش) برحسب دمای  $T_s$  نیز نشان داده شده است [۱۸]. با گذر از دامنه ۱ به دامنه ۲، افزایش شدیدی در  $T_g$  مشاهده می‌شود که ناشی از افزایش چگالی هسته‌گذاری است [۱۰، ۱۹]. Muller و همکاران [۱۰، ۱۳] عنوان کردند، دامنه ۲ می‌تواند به دو زیردامنه تقسیم شود. در دامنه DIIb، خودهسته‌زاهای ناشی از ذوب ناکامل می‌توانند به طور همگون‌روشنانی (homoeptaxy) هسته‌گذاری کنند. در دامنه DIIa، خودهسته‌زاها دارای ماهیت بلوری منظم نیستند، بلکه به دلیل دمای زیاد این ناحیه تنها دارای حافظه‌ای از جهت‌گیری زنجیره‌های باقی‌مانده هستند [۱۵]. دو تصویر کوچک در شکل ۲، نتایج آزمون میکروسکوپ نوری پس از سرمایش در دو دمای  $T_s = 145^\circ\text{C}$  و  $T_s = 116^\circ\text{C}$  را نشان می‌دهند. مشاهده می‌شود،



شکل ۲- نمودار دامنه‌های خودهسته‌زایی برای PBS [۱۸].

کردند. آن‌ها مشاهده کردند، با افزایش جرم مولکولی، دمای گذار میان ناحیه‌ها به دماهای بیشتر منتقل می‌شود. همچنین، محدوده دامنه ۲ نیز افزایش می‌یابد. تقویت اثر حافظه با افزایش جرم مولکولی، می‌تواند به دلیل افزایش اثر محدودیت گره‌خوردگی‌ها بر زنجیرها در انتقال به حالت مذاب باشد. بنابراین، نمونه برای رسیدن به دامنه ۱ باید در دمای بیشتری تحت گرما قرار گیرد و در نتیجه محدوده دامنه ۲ افزایش می‌یابد.

Reid و همکاران [۷]، نتایج مشابهی را برای کوپلیمر اتیلن/۱-بوتن به دست آوردند. آن‌ها مشاهده کردند، برای نمونه‌های با جرم مولکولی کمتر از  $4/5 \text{ kg/mol}$ ، دمای بلورش مستقل از  $T_g$  است. اما برای نمونه‌های با جرم مولکولی بیشتر، دمای گذار بین دامنه ۱ و ۲ افزایش می‌یابد. این دما، حتی برای نمونه‌های با جرم مولکولی بیش از  $13 \text{ kg/mol}$  از دمای مذاب تعادلی،  $T_m^0$ ، بیشتر می‌شود. جرم مولکولی  $13 \text{ kg/mol}$ ، جرم مولکولی بحرانی آغاز گره‌خوردگی در پلی‌اتیلن است. به عبارت دیگر، با افزایش جرم مولکولی و در نتیجه افزایش محدودیت حرکتی زنجیرها برای انتقال به فاز مذاب، نظم باقی‌مانده ناشی از حافظه بلوری زنجیرهای آرایش‌یافته به مدت طولانی‌تری در دمای بیش از دمای مذاب تعادلی باقی می‌مانند. این حافظه بلوری به حدی است که به افزایش دمای گذار بین دامنه ۱ و ۲ به دمای بیش از  $T_m^0$  منجر می‌شود. بنابراین، برای دستیابی به مذاب همگن تعادلی و بدون حافظه بلوری، باید زمان‌دهی طولانی‌تر شود.

Kang و همکاران [۲] مشاهده کردند، با کاهش جرم مولکولی نمونه‌های پلی‌پروپیلن، دامنه ۲ به دماهای کمتر انتقال می‌یابد که نشانگر اثر جرم مولکولی بر دمای خوددهسته‌زایی و تاب‌کاری است. آن‌ها علت کاهش دمای حد بالا و پایین دامنه ۲ را به دمای کمتر مذاب لایه‌های با جرم مولکولی کمتر و ضخامت لایه کمتر متناظر با آن نسبت دادند. علت را می‌توان این‌گونه توضیح داد، زنجیرهای کوچک‌تر، تحرک بیشتری دارند و در دماهای بیشتر می‌توانند بلوری شوند. بنابراین، پارامتر اصلی تعیین‌کننده امکان رخداد خوددهسته‌زایی و تاب‌کاری، قابلیت حفظ ساختارهای آرایش‌یافته در دماهای زیاد است. به عبارت دیگر، تشکیل لایه‌های ضخیم با دمای مذاب زیاد به وسیله بلورینگی ابتدایی و نه تحرک زنجیرها یا دمای بلورینگی پلیمر است. از آنجا که با کاهش جرم مولکولی پلیمر، امکان تشکیل لایه‌های ضخیم به مقدار درخور توجهی کاهش می‌یابد، بلورها و ساختارهای آرایش‌یافته کمتری در دماهای زیاد می‌توانند باقی بمانند. بنابراین با کاهش جرم مولکولی، حدهای بالا و پایین دما در دامنه ۲ به تدریج به دماهای کمتر جابه‌جا

نمونه‌ای که در دامنه DII قرار گرفته، دارای گویچه‌های بلوری بسیار کوچک‌تری نسبت به دامنه DI است [۱۸]. خوددهسته‌زایی به بسیاری از شرایط فرایند مانند سرعت گرمایش-سرمایش، دمای مذاب، زمان تاب‌کاری و غیره وابسته است. دمای مذاب، نقش مهمی در تعیین بلورینگی کلی دارد. سرعت بلورش با افزایش تعداد هسته‌های باقی‌مانده یا درجه بلورینگی اولیه افزایش می‌یابد. میزان بلورینگی کلی وابسته به سرعت رشد بلورها و شدت هسته‌گذاری اولیه است [۳]. همچنین، خوددهسته‌زایی به دلیل اثر مستقیم بر مقدار بلورینگی از جرم مولکولی، توپولوژی و محدودیت زنجیرها نیز تأثیر می‌پذیرد [۴]. با توجه به مقدمه‌ای که تاکنون راجع به ماهیت خوددهسته‌زایی و اثر حافظه گفته شد، در ادامه عوامل ساختاری مؤثر بر خوددهسته‌زایی براساس مفهوم آن بررسی می‌شود.

## عوامل مؤثر بر رفتار خوددهسته‌زایی

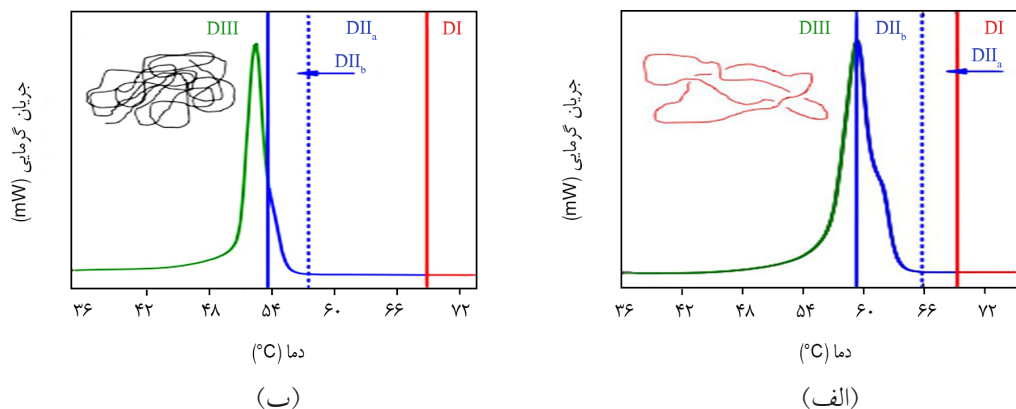
### اثر جرم مولکولی و توپولوژی زنجیر

از آنجا که مبحث خوددهسته‌زایی افزون بر اهمیت علمی، از اهمیت صنعتی نیز برخوردار است، بررسی پارامترهای مولکولی مانند وزن مولکولی بر رفتار خوددهسته‌زایی ضروری به نظر می‌رسد. وزن مولکولی از مهم‌ترین پارامترهای اثرگذار بر شکل‌شناسی پلیمر و خواص آن بوده که بر رفتار خوددهسته‌زایی و تاریخچه بلورش نیز اثرگذار است. اما تاکنون، گزارش‌های بسیار معدودی در این زمینه منتشر شده است [۲، ۱۵].

Blundell و Keller [۵]، اثر جرم مولکولی پلی‌اتیلن تک‌بلور در محدوده  $2/6 \times 10^6 - 6/8 \times 10^3$  را بر اثر حافظه بررسی کردند. آن‌ها پلی‌اتیلن را در زایلن حل کردند و دمای  $T_g$  لازم را برای دستیابی به اندازه مشخصی از بلور به دست آمده از محلول و در نتیجه تعداد هسته‌های ثابت اندازه‌گیری کردند. آن‌ها بدین نتیجه رسیدند، در پلی‌اتیلن با کمترین جرم مولکولی،  $T_g$  برابر با  $95^\circ\text{C}$  و در پلی‌اتیلن با بیشترین جرم مولکولی، برابر با  $105^\circ\text{C}$  است. این نتایج نشان می‌دهد، اثر حافظه با افزایش جرم مولکولی افزایش می‌یابد.

در پژوهش بعدی Keller و همکار [۲۰]، میزان حساسیت آزمون خوددهسته‌زایی به جزء با دنباله جرم مولکولی زیاد در یک توزیع جرم مولکولی را بررسی کردند. آن‌ها نیز بدین نتیجه رسیدند، وجود جزء با جرم مولکولی زیاد در پلی‌اتیلن، چگالی هسته‌گذاری را افزایش می‌دهد.

Lorenzo و همکاران [۲۱] و Perez و همکاران [۶]، اثر جرم مولکولی پلی‌کاپرولاکتون (PCL) را بر خوددهسته‌زایی بررسی



شکل ۳- منحنی مذاب PCL: (الف) حلقوی (C-PCL 7.5k) و (ب) خطی (L-PCL 7.5k) به دست آمده از DSC. خطوط عمودی دامنه‌های خودهسته‌زایی را نشان می‌دهند [۶].

حالت کوپلیمر دسته‌ای تعداد زیادی میکرو حبه دارد که دستیابی به مقادیر زیاد خودهسته‌زایی را با مشکل مواجه می‌کند. در نتیجه، در زیردامنه اول تنها تاب‌کاری و در زیردامنه دوم تاب‌کاری و خودهسته‌زایی اتفاق می‌افتد.

برای مثال Balsamo و همکاران [۱۷]، با بررسی رفتار خودهسته‌زایی پلی‌اتیلن کم‌چگالی (LDPE) مشاهده کردند، دامنه ۱ در LDPE با سرعت سرمایش  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  از دمای  $170^{\circ}\text{C}$  تا دمای  $110^{\circ}\text{C}$  ادامه می‌یابد. در این محدوده، دمای بلورش تغییر نمی‌کند و حافظه بلوری پاک می‌شود. دامنه ۲ نیز از دمای کمتر از  $110^{\circ}\text{C}$  تا دمای بیش از  $108^{\circ}\text{C}$  ادامه می‌یابد. از دمای  $108^{\circ}\text{C}$  و کمتر، دامنه ۳ شروع می‌شود. با کاهش  $T_s$  از دمای  $110^{\circ}\text{C}$ ، دمای بلورش افزایش می‌یابد (شکل ۴). دامنه‌های خودهسته‌زایی LDPE در یک منحنی مذاب استاندارد در شکل ۵ نشان داده شده است. Fillon و همکاران [۱۹]، موقعیت قرارگیری دامنه‌های LDPE

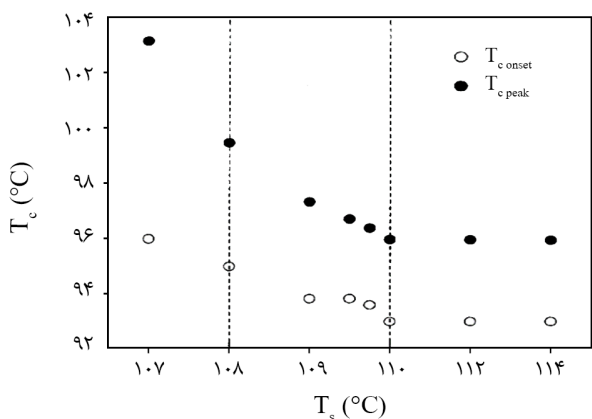
می‌شود که با قابلیت پلیمر در تشکیل لایه‌های ضخیم مرتبط است. افزون بر جرم مولکولی، توپولوژی زنجیرهای پلیمر نیز بر رفتار خودهسته‌زایی اثرگذار است. شکل ۳، نتایج خودهسته‌زایی را برای دو نوع PCL خطی (L-PCL) و حلقوی (C-PCL) با جرم مولکولی یکسان نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، محدوده دامنه ۲، DIIa در نمونه حلقوی نسبت به نمونه خطی کمتر است. علت آن، ناشی از عدم وجود انتهای زنجیر و چگالی گره‌خوردگی کمتر در نمونه حلقوی نسبت به نمونه خطی است. در واقع، نمونه حلقوی به دمای کمتری برای رسیدن به مذاب همسان‌گرد یا دامنه ۱، DI نیاز دارد و خودهسته‌زایی در آن با سرعت کمتری رخ می‌دهد [۶].

#### اثر محدودیت‌های زنجیر بر فرایند خودهسته‌زایی

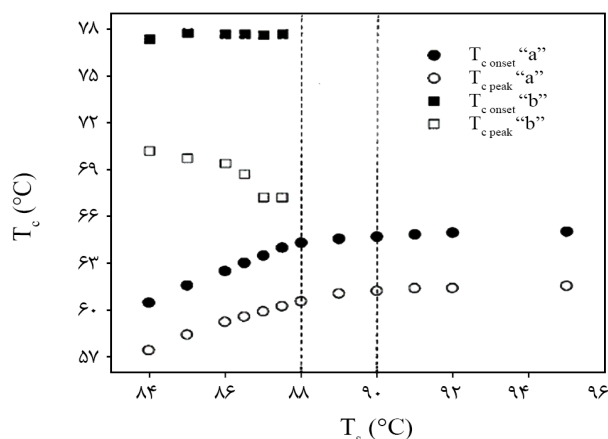
از آنجا که محصورسازی (confinement) زنجیرها بر فرایند بلورینگی اثر می‌گذارد، بی‌شک بر فرایند خودهسته‌زایی نیز اثرگذار است [۴، ۱۰، ۱۷، ۲۲]. کوپلیمرهای دسته‌ای از جمله سامانه‌های محدود هستند که رفتار خودهسته‌زایی در آنها، بسته به میزان محدودیت، به ۳ دسته تقسیم‌بندی می‌شوند [۱۰، ۱۷، ۲۳-۲۶]:  
الف- رفتار خودهسته‌زایی کلاسیک که در آن سه دامنه هسته‌زایی دیده می‌شود.

ب- حذف دامنه ۲ که در آن قطعه بلورش‌پذیر به وسیله میکرو حبه‌های (microdomains) استوانه‌ای یا کروی دو سر کوپلیمر محدود می‌شود. این میکرو حبه‌ها برای خودهسته‌زایی به مقادیر زیاد و مساوی از خودهسته‌زایی نیاز دارند. برای دستیابی بدین مقدار از خودهسته‌زایی، دما باید کاهش یابد. در نتیجه، بلورهای ذوب‌نشده دچار تاب‌کاری شده و تنها دامنه ۳ به دست می‌آید.

پ- حذف دامنه ۲ و تبدیل دامنه ۳ به دو زیردامنه که در این



شکل ۴- تغییرات دمای بلورش LDPE برحسب  $T_s$ ، خطوط عمودی تغییرات دامنه‌ها را نشان می‌دهند [۱۷].

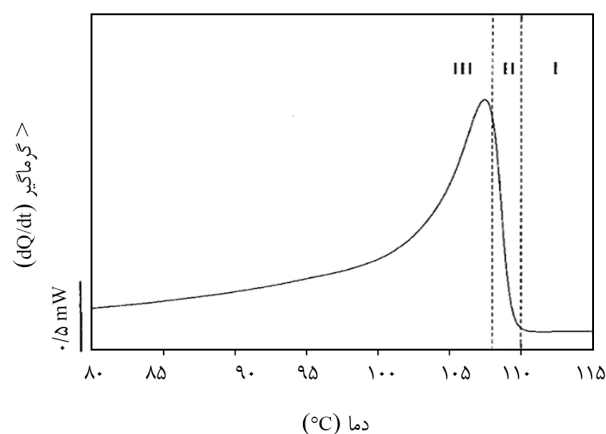


شکل ۷- تغییرات دمای گرمزای «a» و «b» برای پیک بلورینگی ( $T_{c\ peak}$ ) و شروع بلورینگی ( $T_{c\ onset}$ ) برحسب  $T_s$  [۱۷].

گرمزای b بلوری شده‌اند، می‌توانند دچار خوددهسته‌زایی شوند. علت کاهش  $T_c$  a و عدم خوددهسته‌زایی می‌تواند به علت بلورهای پلی‌اتیلنی باشد که نزدیک به سطح مشترک دسته پلی‌کاپرولاکتون و پلی‌استیرین هستند. در حالی که بلورهای قرارگرفته در میانه دسته، ممانعت نفوذی (diffusion hinderance) کمتری دارند و می‌توانند در دماهای کمتر و در دامنه ۳، خوددهسته‌زایی را تجربه کنند. بدین ترتیب، در SEC دامنه ۲ حذف شده و تنها دامنه ۳ مشاهده می‌شود [۱۶].

با افزایش مقدار دسته پلی‌اتیلن در کوپلیمر SEC، دامنه ۲ نیز مشاهده می‌شود و رفتار خوددهسته‌زایی به رفتار خوددهسته‌زایی کلاسیک هوموپلیمرها نزدیک می‌شود. البته با کاهش  $T_s$ ، تنها  $T_{c\ onset}$  افزایش می‌یابد و  $T_{c\ peak}$  این افزایش را نشان نمی‌دهد. این بدان معنی است، تنها زنجیره‌هایی که قابلیت تشکیل بلورهای ضخیم را دارند، دچار خوددهسته‌زایی در دامنه ۲ می‌شوند. دمای  $T_s$  گذار از دامنه ۲ به دامنه ۳ نیز برخلاف آنچه از نظریه خوددهسته‌زایی کلاسیک انتظار می‌رود، افزایش می‌یابد. افزون بر این در دامنه ۳،  $T_{c\ peak}$  در ابتدا به میزان کمی کاهش و سپس افزایش می‌یابد. این کاهش نشانگر نزدیکی زنجیرها به فصل مشترک و بلورش آنها در دمای کمتر است.

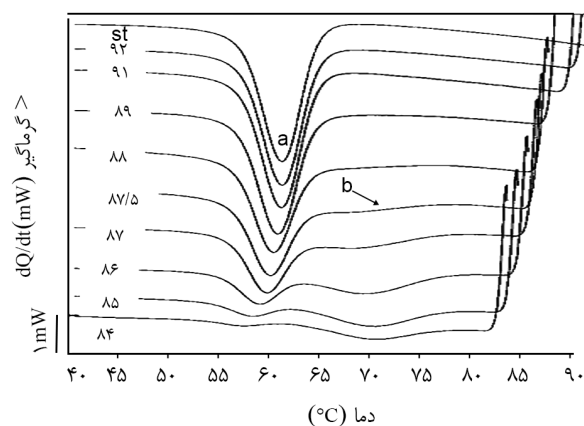
این پژوهشگران، با بررسی LDPE دارای اتصال عرضی (XLDPE)، نتایج مشابهی با مشاهدات خود برای SEC به دست آوردند. در XLDPE نیز محدودیت‌های زنجیر به وسیله نقاط اتصال عرضی ایجاد شده و XLDPE نمی‌تواند همانند زنجیرهای LDPE حرکت داشته باشد. سامانه‌های دارای نانوذرات از سامانه‌های محصور هستند که رفتار خوددهسته‌زایی در آنها متأثر از وجود



شکل ۵- دامنه‌های خوددهسته‌زایی LDPE در یک پیک مذاب استاندارد [۱۷].

را مشابه با PP گزارش کردند. این رفتار خوددهسته‌زایی که برای پلیمرهای نیمه‌بلوری پلی‌اولفینی انتظار می‌رود، به رفتار خوددهسته‌زایی کلاسیک شناخته می‌شود.

Balsamo و همکاران، رفتار خوددهسته‌زایی قطعه PE در کوپلیمر سه جزئی پلی‌استیرین-b-پلی(اتیلن-co-بوتیلن)-b-پلی(ε-کاپرولاکتون) (SEC) را نیز بررسی کردند. در شکل ۶ در محدوده دمایی  $T_s$  برابر ۸۸-۹۵ °C فقط یک پیک بلورش مشاهده می‌شود که دمای آن تا ۹۲ °C تغییری نمی‌کند. با کاهش دمای  $T_s$  از ۸۸-۹۲ °C کمتر از ۱ °C کاهش پیدا می‌کند. این کاهش برخلاف روند معمولی بوده که تاکنون گزارش شده است. از دمای ۸۷/۵ °C و کمتر، ۲ پیک بلورش مشاهده می‌شود که با افزایش  $T_s$ ، پیک اول ( $T_c$  a) به طور شدید کاهش و پیک دوم ( $T_c$  b) افزایش می‌یابد (شکل ۷). در این حالت، تنها جزئی از بلورها که در پیک



شکل ۶- منحنی DSC سرمایش پس از خوددهسته‌زایی در دماهای مختلف  $T_s$  [۱۷].

نانو ذرات بوده و نبود دامنه ۲ برای تعدادی از آن‌ها گزارش شده است [۳۰-۲۷، ۳].

Trujillo و همکاران [۲۷، ۲۸]، رفتار خودهسته‌زایی پلی‌اتیلن پرچگالی (HDPE) و نانوکامپوزیت نانولوله‌های کربن HDPE-(CNT) سنتز شده به روش پلیمر شدن درجا را بررسی کردند. HDPE، به دلیل وجود ناهمگونی ذاتی زیاد ناشی از ذرات به جای مانده از کاتالیزورها، تنها دو دامنه ۱ و ۳ را نشان می‌دهد. به عبارت دیگر، وجود چگالی هسته‌گذاری ناهمگن زیاد در HDPE، از وجود خودهسته‌زاهای بیشتر در سامانه ممانعت می‌کند. برای نانوکامپوزیت‌های HDPE-CNT نیز دامنه ۲ وجود ندارد و دامای  $T_g$  گذار از دامنه ۱ به دامنه ۲ و از دامنه ۲ به دامنه ۳ نسبت به HDPE افزایش می‌یابد. این پژوهشگران، افزایش حدوداً ۳۰٪ در بازده هسته‌گذاری را برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی گزارش کردند. افزایش درخور توجه بازده هسته‌گذاری برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی اثر ابرهسته‌زایی (supernucleation) نامیده می‌شود و به علت رشد زنجیرها روی سطح CNT است. حذف دامنه ۲ برای سایر نمونه‌های نانوکامپوزیتی به روش پلیمر شدن درجا که در آن زنجیر پلیمری به سطح نانوذرات پیوندخورده نیز گزارش شده است [۲۹].

## نتیجه‌گیری

در این مقاله، پس از بررسی انواع هسته‌زایی، ابتدا به مفهوم خودهسته‌زایی یا اثر حافظه پرداخته شد. سپس، روش گرمایی اندازه‌گیری آن معرفی شد. در اندازه‌گیری‌هایی که با توجه به

آزمون خودهسته‌زایی انجام می‌شود، ۳ دامنه خودهسته‌زایی، دامنه ۱ یا مذاب همسان‌گرد، دامنه ۲ یا خودهسته‌زایی و دامنه ۳ یا دامنه خودهسته‌زایی و تاب‌کاری معرفی شده‌اند. وجود هر سه دامنه در سامانه پلیمری، رفتار خودهسته‌زایی کلاسیک را نشان می‌دهد. نبود یکی از دامنه‌ها (برای مثال دامنه ۲) نشانگر پیروی از رفتارهای دیگری هستند که در سامانه‌های پلیمری مختلف گزارش شده‌اند. خودهسته‌زایی که ناشی از وجود اجزای بلوری ذوب نشده است از عوامل ساختاری مختلف مانند جرم مولکولی، توپولوژی و محصورسازی زنجیرهای پلیمری تأثیر می‌پذیرد. این عوامل، به ویژه اهمیت نقش برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی در میزان ایجاد خودهسته‌زایی را نشان می‌دهند. با بررسی اثر جرم مولکولی و توپولوژی، نقش ممانعت‌های حاصل از توپولوژی مانند گره‌خوردگی‌ها در میزان پایداری خودهسته‌زاهای یا از میان رفتن اثر حافظه مشخص می‌شود. همچنین، با بررسی پلیمرهای دارای جرم مولکولی کم مشخص شد، حداقل مقدار معینی از جرم مولکولی برای رخداد پدیده خودهسته‌زایی لازم است. با مقایسه نتایج خودهسته‌زایی در کوپلیمرهای دسته‌ای SEC نیز می‌توان عنوان کرد، میزان خودهسته‌زایی بستگی به مقدار PE موجود در کوپلیمر دارد. با کاهش مقدار PE، شدت خودهسته‌زایی نیز کاهش می‌یابد که ناشی از ایجاد محدودیت بیشتر ایجاد شده به وسیله اتصالات کووالانسی دو انتهای زنجیر و کاهش تحرک نفوذی زنجیرهای آن است. خودهسته‌زایی سامانه‌های پلیمری حاوی نانوذرات نیز مانند پلیمرهای دسته‌ای، تحت تأثیر محدودیت‌های ایجاد شده ناشی از اتصال زنجیرها به سطح نانوذرات است. در این سامانه‌ها نیز مانند کوپلیمرهای دسته‌ای، دامنه ۲ حذف شده و در حالت‌های خاصی که اثر محدودیت کمتر است، محدوده دمایی دامنه ۲ افزایش می‌یابد.

## مراجع

- Xu J., Reiter G., and Alamo R.G., Concepts of Nucleation in Polymer Crystallization, *Crystals*, **11**, 1-19, 2021.
- Kang J., Zhengfang C., and Jinyao C., Investigation on the Self-Nucleation Behavior of Controlled-Rheology Polypropylene, *J. Macromol. Sci. Part B Phys*, **54**, 127-142, 2015.
- Yazdi M., Haddadi Asl V., Pourmohammadi M., and Roghani-Mamaqani H., Mechanical Properties, Crystallinity, and Self-Nucleation of Carbon Nanotube-Polyurethane Nanocomposites, *Polym. Test.*, **79**, 1-11, 2019.
- Sangroniz L., Cavallo D., and Müller A.J., Self-Nucleation Effects on Polymer Crystallization, *Macromolecules*, **53**, 4581-4604, 2020.
- Blundell D.J. and Keller A., Nature of Self-Seeding Polyethylene Crystal Nuclei, *J. Macromol. Sci. Part B*, **2**, 301-336, 1968.
- Pérez R.A., Córdova M.E., López J.V., and Hoskins J.N., Nucleation, Crystallization, Self-Nucleation and Thermal Fractionation of Cyclic and Linear Poly( $\epsilon$ -caprolactone)s, *React. Funct. Polym.*, **80**, 71-82, 2014.
- Reid B.O., Madhavi V., Mamun A., Janani H., Gao H., Hu W., and Rufina G., Strong Memory Effect of Crystallization above the Equilibrium Melting Point of Random Copolymers, *Macromolecules*, **46**, 6485-6497, 2013.



8. Sangroniz L., Cavallo D., Santamaria A., Müller A.J., and Alamo R.G., Thermorheologically Complex Self-Seeded Melts of Propylene-Ethylene Copolymers, *Macromolecules*, **50**, 642-651, 2017.
9. Luo C. and Sommer J.U., Role of Thermal History and Entanglement Related Thickness Selection in Polymer Crystallization, *ACS Macro Lett.*, **5**, 30-34, 2015.
10. Michell R.M., Mugica A., Zubitur M., and Mu A.J., Self-Nucleation of Crystalline Phases within Homopolymers, Polymer Blends, Copolymers, and Nanocomposites, *Adv. Polym. Sci.*, **276**, 215-256, 2015.
11. Cavallo D., Gardella L., Portale G., Müller A.J., and Alfonso G.C., The Morphology and Polymorphism of Self-Nucleated Trigonal Isotactic Poly(1-butene) Studied by Synchrotron IR Microspectroscopy, *CryStEngComm*, **18**, 816-828, 2016.
12. Zhang C.S., Shao H., Kong C., Wang W., Cao Y., and Liu W., Memory Effect on the Crystallization Behavior of Poly(lactic acid) Probed by Infrared Spectroscopy, *Eur. Polym. J.*, **50**, 642-651, 2017.
13. Sangroniz L., Alamo R.G., and Cavallo D., Differences between Isotropic and Self-Nucleated PCL Melts Detected by Dielectric Experiments, *Macromolecules*, **51**, 3663-3671, 2018.
14. Fillon B., Wittmann J.C., Lotz B., and Thierry A., Self-Nucleation and Recrystallization of Isotactic Polypropylene (A Phase) Investigated by Differential Scanning Calorimetry, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **31**, 1383-1393, 1993.
15. Michell R.M., Mugica A., Zubitur M., and Muller A.J., Self-Nucleation of Crystalline Phases within Homopolymers, Polymer Blends, Copolymers, and Nanocomposites, *Adv. Polym. Sci.*, **276**, 215-256, 2017.
16. Arnal M.L., Balsamo V., Ronca G., Snchez A., and Müller A.J., Applications of Successive Self-Nucleation and Annealing (SSA) to Polymer Characterization, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **59**, 451-470, 2000.
17. Balsamo V., Paolini Y., Ronca G., and Müller A.J., Crystallization of the Polyethylene Block in Polystyrene-*b*-Polyethylene-*b*-Polycaprolactone Triblock Copolymers: Self-Nucleation Behavior, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2711-2720, 2000.
18. Arandia I., Agurtzane M., Zubitur M., Arantxa A., Liu G., Wang D., Rosica M., Dubois P., and Müller A.J., How Composition Determines the Properties of Isodimorphic Poly(butylene succinate-ran-butylene azelate) Random Biobased Copolymers: From Single to Double Crystalline Random Copolymers, *Macromolecules*, **48**, 43-57, 2014.
19. Fillon B., Wittmann J.C., Lotz B., and Thierry A., Self-Nucleation and Recrystallization of Isotactic Polypropylene (A Phase) Investigated by Differential Scanning Calorimetry, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **31**, 1383-1393, 1993.
20. Keller A. and Willmouth F.M., Self-Seeded Crystallization and Its Potential for Molecular Weight Characterization. I. Experiments on Broad Distributions, *J. Polym. Sci. Part A-2: Polym. Phys.*, **8**, 1443-1456, 1970.
21. Lorenzo A.T., Arnal M.L., Sánchez J.J., and Müller A.J., Effect of Annealing Time on the Self-Nucleation Behavior of Semicrystalline Polymers, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **44**, 1738-1750, 2006.
22. Li C.Y., The Rise of Semicrystalline Polymers and Why are they Still Interesting, *Polymer*, **211**, 1-13, 2020.
23. Wang M., Li J., Shi G., Liu G., Mu A.J., and Wang D., Suppression of the Self-Nucleation Effect of Semicrystalline Polymers by Confinement, *Macromolecules*, **54**, 3810-3821, 2021.
24. Arnal M.L., López-Carrasquero F., Laredo E., and Müller A.J., Coincident or Sequential Crystallization of PCL and PEO Blocks within Polystyrene-*b*-poly(ethylene oxide)-*b*-poly( $\epsilon$ -caprolactone) linear Triblock Copolymers, *Eur. Polym. J.*, **40**, 1461-1476, 2004.
25. Müller A.J., Balsamo V., and Arnal M.L., Nucleation and Crystallization in Diblock and Triblock Copolymers, *Adv. Polym. Sci.*, **190**, 1-63, 2005.
26. Bessif B., Pfohl T., and Reiter G., Self-Seeding Procedure for Obtaining Stacked Block Copolymer Lamellar Crystals in Solution, *Polymers*, **13**, 1-10, 2021.
27. Trujillo M., Arnal M.L., and Mu A.J., Thermal and Morphological Characterization of Nanocomposites Prepared by In-Situ Polymerization of High-Density Polyethylene on Carbon Nanotubes, *Macromolecules*, **40**, 6268-6276, 2007.
28. Müller A.J., Arnal M.L., Trujillo M., and Lorenzo A.T., Super-Nucleation in Nanocomposites and Confinement Effects on the Crystallizable Components within Block Copolymers, Miktoarm Star Copolymers and Nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, **47**, 614-629, 2011.
29. Colonna S., Pérez-Camargo R.A., Chen H., Liu G., Wang D., Müller A.J., and Fina A., Supernucleation and Orientation of Poly(butylene terephthalate) Crystals in Nanocomposites Containing Highly Reduced Graphene Oxide, *Macromolecules*, **50**, 9380-9393, 2017.
30. Wen X., Su Y., Shui Y., Zhao W., Müller A.J., and Wang D., Correlation between Grafting Density and Confined Crystallization Behavior of Poly(ethylene glycol) Grafted to Silica, *Macromolecules*, **52**, 1505-1516, 2019.