

The Effect of LDPE Presence in Grain Boundaries on HDPE/CNT Nanocomposite with Segregate Structure on Electrical Conductivity and Mechanical Properties

Research Article

Reyhaneh.Rezania¹, Samaneh.Sahebian² , Abolfazl.Babakhani³

DOI: [10.22067/jmme.2023.79715.1087](https://doi.org/10.22067/jmme.2023.79715.1087)

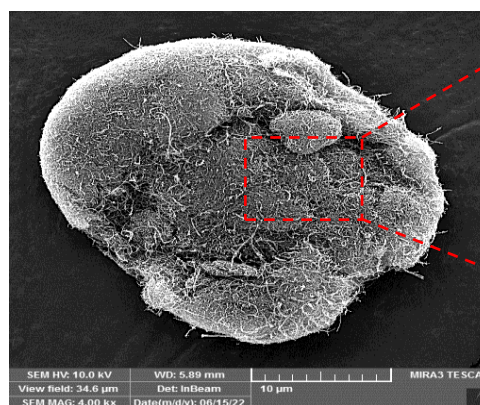
1. Introduction

Nowadays, humans are significantly exposed to the radiation of electromagnetic waves. Tools such as TV antenna, microwave, X-ray, light and heat, cosmic rays, wireless remote-control units, radio frequency interference, electronic equipment such as laptops, mobile phones, etc., are capable of producing electromagnetic waves in a wide range of Frequency. Radiation of electromagnetic waves can cause noise pollution, heat or breakdown of electrical equipment. In addition, the radiation of electromagnetic waves has harmful effects on human health. Conductive polymer composites (CPC) have favorable electrical conductivity, electromagnetic interference shielding effect, ease of manufacturing, flexibility in design, suitable corrosion resistance and low density, compared to metal protective materials. This category is considered in the field of protection against electromagnetic wave. In segregated composite, a conductive phase is coated on the surface of polymer granules. This non-uniform distribution causes a low percolation threshold in CPCs, but in these structures, the surface separation of the conductive filler prevents the diffusion of filler between the polymer granules and also the conductive fillers accumulate on the granule surface, which will be one of the factors of mechanical properties drop. Adding a small amount of low molecular weight polymer while adding conductive fillers increases the adhesion of the conductive phase and polymer granules.

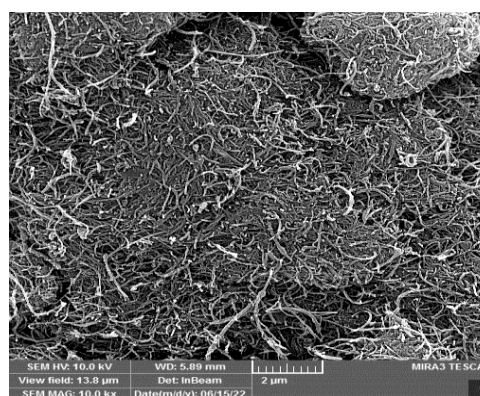
2- Materials

Multi-walled carbon nanotube powder (MWCNT) prepared by Vera Carbon Nanomaterials Company, high molecular weight polyethylene powder (HDPE) HD 52505 UV grade prepared from petrochemical jam and low molecular weight polyethylene powder (LDPE), LFI2575 grade prepared from Ariassol Polymer Company was used. Results Composite specimens were produced by mixer milling of HDPE powder and 0.5, 3, 2, 1, 4, and 6 percent by weight, of CNT powder. Nanocomposite samples featuring a segregated structure were fabricated by using

hot press machine operating at a temperature of 122 degrees Celsius under a pressure of 16 tons. Subsequently, 1 wt. % LDPE was added to the composite powders to explore the variation of conductivity within the segregated structure.



(a)



(b)

*Manuscript received: November 28, 2022, Revised July 30, 2022, Accepted, September 27, 2022.

¹ M.sc Student Department of material science and engineering, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad, Iran.

² Corresponding Author. Assistant professor, Department of Material science and Engineering, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad, Iran. **Email:** s.sahebian@um.ac.ir

³ Professor, Department of material science and engineering, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad, Iran.

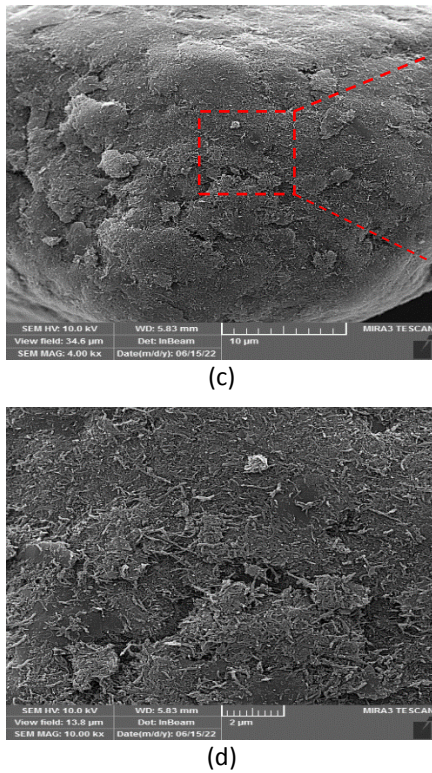


Fig 1. Composite powder scanning electron microscope pictures: a and b) H-4CNT c and d) L-4CNT

The HDPE/MWCNT and HDPE/LDPE/MWCNT composites were named as H-xCNT and L-xCNT, respectively. In which the variable x denotes the weight percentage of CNT in the structure, accompanied by the incorporation of 1 weight percent of the LDPE phase.

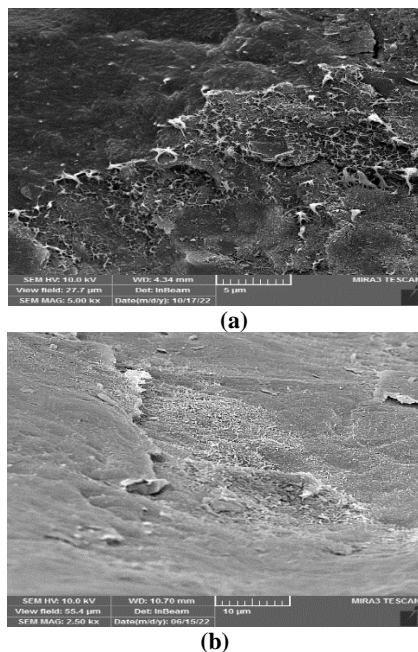


Fig 2. Fracture surface images: a) H-2CNT, b) L-2CNT.

The FESEM images of composite powders (Figure 1) is presented the coating of polymer granules by CNT and also CNT bundle in some areas. By increasing the weight percentage of CNT in the structure, the uniformity of the carbon nanotube coating on the surface of the granules is

observed. As seen in Figure 2, the fracture surface of the composite samples show the formation of segregated structure, in which the carbon nanotubes have created a conductive path around the polymer granules.

The local melting of the LDPE phase during the processing of the composite sample causes the creation of a fluid phase between the CNTs and improves the adhesion of the conductive phase, improves the conductive paths, and also reduces the structural defects such as micro cracks and holes, and improves the conductivity and mechanical properties as well. If LDPE phase is added to the structure with a high percentage of weight, it will act as a diluent in the interface between the two phases of HDPE and MWCNT and will cause better adhesion of these two phases and ultimately improve the mechanical properties and conductivity in the structure (Fig. 3).

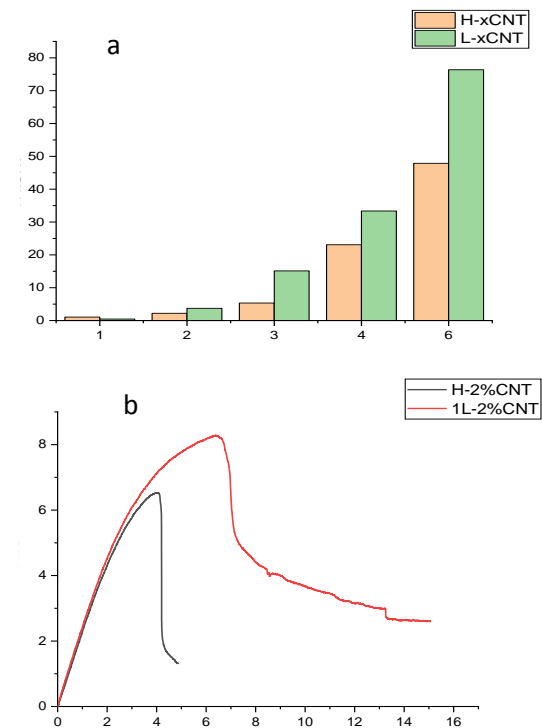


Fig 3. a) Conductivity changes of isolated HDPE/CNT structures in the presence and absence of LDPE in terms of carbon nanotube weight percentage, b) Stress-strain curve of two H-2CNT and L-2CNT composites



تاثیر حضور LDPE در مرزخانه بر رسانایی الکتریکی و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت HDPE/CNT با ساختار جدایش یافته*

مقاله پژوهشی

ریحانه رضانیا^(۱) سمانه صاحبیان^(۲) ابوالفضل باباخانی^(۳)

DOI: 10.22067/jmme.2023.79715.1087

چکیده نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری رسانا انتخاب مناسبی به عنوان یک ماده رسانا هستند. کامپوزیت‌های پلیمری رسانا با ساختار جدایش یافته، آستانه نفوذ کمتری از کامپوزیت‌های رندوم دارند، زیرا ذرات به جای توزیع تصادفی در کل سیستم، تنها در سطح مشترک ذرات - زمینه پلیمری قرار دارند. در این پژوهش، به منظور دستیابی به رسانایی قابل توجه در درصد‌های وزنی کم فاز رسانا، نانوکامپوزیت‌های HDPE/CNT با ساختار جدایش یافته به روش اختلاط در حالت خشک تولید شدند. به منظور بهبود خواص مکانیکی، فاز پلیمری دوم، که دارای وزن مولکولی کمتر از پلیمر اول است، به این کامپوزیت‌ها، اضافه شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روموشی، وجود CNTها را در مرزهای گرانول‌های پلیمری تایید کرد. میزان رسانایی در یک درصد وزنی فاز CNT در کامپوزیت فاقد فاز پلیمری دوم ۱/۰۴۹۱ S/m و در کامپوزیت دارای فاز پلیمری دوم ۰/۴۵۱۸ S/m و حد آستانه در حضور فاز LDPE برابر ۰/۰۷۹۹۹ Vol% و در صورت عدم وجود این فاز برابر ۰/۰۷۹۹۰ Vol% گزارش شد. نتایج آزمون کشش نیز بهبود خواص مکانیکی را در کامپوزیت L-2CNT نسبت به H-2CNT نشان داد. تنش تسلیم و کرنش شکست در حضور فاز LDPE به ترتیب ۲۶/۱۱٪ و ۲۰۸/۶۲٪ درصد افزایش داشته است.

واژه‌های کلیدی ساختار سگ‌رگیت، پلی اتیلن با دانسیته بالا، نانولوله کربنی، رسانایی، خواص مکانیکی.

The Effect of LDPE Presence in Grain Boundaries on HDPE/CNT Nanocomposite with Segregate Structure on Electrical Conductivity and Mechanical Properties

Reyhaneh.Rezania Samaneh.Sahebian Abolfazl.Babakhani

Abstract Conductive polymer matrix nanocomposites are suitable choice as a conductive material. Conductive polymer composites with segregated structure has lower percolation threshold than random composites. Reinforcement in Segregated structure composites are only located at polymers matrix particles interface instead of being distributed randomly throughout the system. In this study, HDPE/CNT nanocomposites with segregated structure were fabricated by dry mixing method in order to achieve significant conductivity at low weight percentage of conductive phase, due to improvement of mechanical properties, the second polymer phase, which a lower molecular weight polymer matrix, was added to composites structure. SEM images confirms that the presence of CNTs at polymer granules boundaries. The conductivity in 1%wt of CNT phase for composite without second polymer phase equal 1.0491 S/m and composite with second polymer phase was 0.4518 S/m and In case of LDPE phase, the threshold was reported as 0.07999 Vol% and in the absence of this phase as 0.07999 Vol%. Tensile test results also show that improved mechanical properties for L-2CNT composite compared to H-2CNT. The yield stress and fracture strain in the presence of LDPE phase have increased by 26.11% and 208.62%, respectively.

Keywords Segregate structure, High density polyethylene, Carbon nanotube, Conductivity, Mechanical properties.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۹/۷ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۷/۱ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، گرایش شناسایی و انتخاب مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۲) نویسنده مسئول، استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۳) استاد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

Email: s.sahebians@um.ac.ir

مقدمه

در زندگی روزمره، انسان‌ها، به‌طور قابل توجهی در معرض تابش امواج الکترومغناطیس قرار دارند. ابزارهایی چون آنتن تلویزیون، مایکروویو، اشعه ایکس، نور و گرما، پرتوهای کیهانی، واحدهای کنترل از راه دور بی سیم، تداخل فرکانس رادیویی، تجهیزات الکترونیکی نظیر لپ‌تاپ، تلفن همراه و غیره قابلیت تولید امواج الکترومغناطیس را در گستره بزرگی از فرکانس ایجاد می‌کنند [1,2]. بیشتر مشکلات ناشی از انرژی در دامنه فرکانس رادیویی است که از حدود ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱ گیگاهرتز می‌باشد. تابش‌های امواج الکترومغناطیس (مانند تابش‌های فرکانس بالا) می‌تواند سبب ایجاد آلودگی‌های صوتی، حرارتی و یا خرابی تجهیزات الکتریکی شوند. علاوه بر این، تابش امواج مذکور تاثیرات زیان‌باری بر سلامتی انسان‌ها دارد [2-7]. در پژوهش صورت گرفته توسط ژانگ (Lu Zhang) نشان داده شد که امواج الکترومغناطیس منتشر شده با فرکانس ۳۰۲ مگاهرتز توسط گوشی‌های همراه زمان پاسخگویی مغز را به کارهای ساده افزایش می‌دهد [7].

از آنجایی که امواج الکترومغناطیس دارای میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی هستند، ماده جاذب امواج بایستی قابلیت جذب هر دو نوع موج الکتریکی و مغناطیسی را دارا باشد. امواج الکترومغناطیس کاربردهای زیادی در ناحیه بسامد گیگاهرتز در تلفن همراه، شبکه ارتباطات، سامانه‌های رادار و غیره را دارد، بنابراین محافظت در برابر امواج در این محدوده، برای بشر اهمیت بیشتری پیدا کرده است. سازگاری الکترومغناطیسی (EMC) (Electromagnetic Compatibility) از رشته‌های علمی و مهندسی است و به طراحی و کار سیستم‌های الکترونیکی و دستگاه‌های الکتریکی به گونه‌ای که مقادیر خاصی از تداخل الکترومغناطیسی (EMI) (Electromagnetic Interference) را ایمن سازد، مرتبط می‌شود. نانوکامپوزیت‌های حاوی مواد رسانای الکتریسیته، دسته‌ای از مواد مناسب برای کاربرد در مواد جاذب امواج هستند. کامپوزیت‌های پلیمری رسانای الکتریکی (CPC) (Conductive Polymer Composites)، به دلیل نفوذ فوق‌العاده کم، هدایت الکتریکی مطلوب، اثر محافظتی تداخل الکترومغناطیسی، سهولت ساخت، انعطاف‌پذیری در طراحی، مقاومت مناسب در برابر خوردگی و چگالی کم، نسبت به مواد محافظ فلزی بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [4-6] و [8-10].

از نانولوله‌های کربنی، کربن سیاه، گرافن و سایر آلوتروپ-های کربنی به عنوان پرکننده‌های رسانا در این دسته از کامپوزیت-ها استفاده می‌شود [10]. در کامپوزیت‌هایی با توزیع رندوم مقدار پرکننده رسانای بیشتر از ۱۰ درصد وزنی برای محافظت در برابر امواج نیاز است تا از جنبه تجاری قابل استفاده باشد [6]. لازم به ذکر است که در مواد CPC با افزایش مقدار پرکننده رسانا به مقدار بحرانی، انتقال عایق / رسانا مشاهده می‌شود و رسانایی الکتریکی به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد، این کسر حجمی بحرانی به عنوان آستانه نفوذ (Percolation threshold) (ϕ_c) تعریف می‌شود [10].

در کامپوزیت با ساختار جدایش یافته (Segregated conductive polymer composite)، فاز رسانا به صورت پوشش بر سطح گرانول‌های پلیمری زمینه پوشش داده می‌شود. این نحوه توزیع غیریکنواخت سبب ایجاد آستانه نفوذ کم در CPC ها است که در آن پرکننده رسانا در نواحی بین گرانول‌های پلیمری قرار می‌گیرد تا مسیرهای رسانا تشکیل شود [6,9-11]. سه روش اصلی برای تهیه کامپوزیت سگرگیت (s-CPC) وجود دارد که شامل (الف) اختلاط خشک یا محلول: پلیمرهای استفاده شده در این روش ساخت بایستی ویسکوزیته مذاب نسبتاً زیادی داشته باشند تا شبکه‌های رسانا را در هنگام قالب‌گیری فشرده گرم حفظ نموده و میزان پرکننده به دلیل مشکلات پردازش نمی‌تواند به مقادیر نسبتاً بالایی برسد (معمولاً کمتر از ۱۰ درصد وزنی). (ب) فناوری لاتکس: مزیت این روش، توزیع مناسب پرکننده‌های رسانا در سطوح ذرات لاتکس، در مقایسه با مواد تهیه شده از طریق مخلوط کردن خشک یا محلول، است. (پ) روش‌های ترکیب ذوب: ترکیب مذاب از نظر تجاری جذاب‌ترین و جالب-ترین روش برای تولید s-CPC است زیرا نرخ تولید انبوه را با کاهش هزینه‌های تولید بدست می‌آورد. با این حال، تنظیم شبکه-های رسانای جدا شده در ترکیبات پلیمری در مقایسه با سایر روش‌ها دشوار است [12]. به دلیل ساختار ویژه کامپوزیت با ساختار جدایش یافته، در صورتی که موج الکترومغناطیس با کامپوزیت برخورد کند در داخل گرانول‌های پلیمری به دام افتاده و در اثر برخوردهای متعدد موج با جداره‌ها استهلاک انرژی موج اتفاق می‌افتد.

ساختار جدایش یافته کامپوزیت‌های رسانای پلی‌لاکتیک اسید (PLA) (polylactic acid) با عملکرد محافظ تداخل

رسانا به طور قابل توجهی باعث افزایش چسبندگی سطحی از طریق توزیع مابین زنجیره‌های پلیمری، می‌شود. مطالعات نشان می‌دهد که در مقایسه با ساختارهای جدایش یافته معمول، میکرو ترک های کمی در لایه‌های رسانا وجود دارند [12].

امروزه تحقیقاتی در زمینه کامپوزیت های رسانای الکتریکی جاذب موج الکترومغناطیس صورت گرفته است. با این حال، به دلیل پیچیدگی کنترل فرآیند، تشکیل شبکه رسانای جدا شده پایدار در سطح مشترک مخلوط‌های پلیمری، دشوار است. همچنین استفاده از پلیمری با وزن مولکولی کمتر از پلیمر زمینه، در ساختار کامپوزیت‌های جدایش یافته به منظور بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت، در کنار خاصیت جذب و رسانایی بالا، با چالش‌هایی همراه است. در این مقاله از پلی اتیلن با چگالی زیاد و تقویت کننده نانولوله کربنی برای ساخت کامپوزیت رسانای جدایش یافته به روش قالب‌گیری فشاری استفاده شد. به منظور بهبود خواص کامپوزیت ساخته شده از پلی اتیلن با چگالی کم در فصل مشترک استفاده شد و تاثیر آن بر میزان رسانایی و خواص مکانیکی ساختار مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش تحقیق

مواد

پودر نانولوله کربنی چندجداره (MWCNT) (Purity:) شده از شرکت نانو مواد کربنی ویرا، پودر پلی اتیلن با وزن مولکولی بالا (HDPE) (گرید HD 52505 UV ، دانسیته ۰/۹۵۲ gr/cm^3 ، نرخ جریان مذاب ۵ gr/10min تهیه شده از پتروشیمی جم و پودر پلی اتیلن با وزن مولکولی کم (LDPE)، گرید LFI2575 با نقطه ذوب $113/7^\circ\text{C}$ و دانسیته $0/926 \text{ gr/cm}^3$ تهیه شده از شرکت پلیمر آریاساسول استفاده شد.

تهیه نانو کامپوزیت HDPE/MWCNT

در ابتدا پودر HDPE (High Density Poly Ethylene) با مقادیر متغیر ۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۴ و ۶ درصد وزنی از پودر CNT برای ساخت نمونه‌های کامپوزیتی استفاده شد. پودر کامپوزیتی با استفاده از دستگاه میکسر میل Retsch ساخت ایران مدل NARYA-BM25 مخلوط شده (که جنس جار و گلوله‌های این دستگاه از جنس

الکترومغناطیسی (EMI) و خواص مکانیکی مطلوب به روش قالب‌گیری تزریقی از PLLA (L-lactid acid poly)، پلی لاکتیک اسید کریستالیت استریوکامپلکس (PLASC) (poly (lactic) stereocomplex crystallite) و نانولوله کربنی چندجداره (MWCNT) (Multiwalled carbon nanotubes) با آستانه نفوذ پذیری ۰/۴۴ درصد حجمی به روش اختلاط در حالت خشک، ساخته شد [5]. یو (Yu) و همکارانش از روش اکستروژن فاز جامد (SPE) (solid-phase extrusion)، برای ساخت کامپوزیت‌های جدایش یافته نانولوله کربنی (CNT) (carbon nanotubes) / پلی (فلوراید وینیلیدین) (poly(vinylidene fluoride)) با خواص مکانیکی مطلوب استفاده کردند که در نهایت منجر به آستانه نفوذ پذیری ۰/۰۹ درصد حجمی شد [6]. در ساختارهای جدایش یافته، تفکیک سطحی پرکننده رسانا از نفوذ بین گرانول‌های پلیمر جلوگیری می‌کند و همچنین پرکننده‌های رسانا به صورت تجمعی بر روی سطح گرانول‌ها قرار دارد که از عوامل افت خواص مکانیکی خواهد بود. علاوه بر این به سبب اینکه در حین فرآوری ساخت نمونه‌های کامپوزیتی، چگالش کامل نمونه به سبب دما و فشار کم، به منظور جلوگیری از نفوذ پلیمر در لایه پوششی فاز رسانا، میکرو حفرات در ساختار بسیار مشهود بوده و عوامل ذکر شده سبب افت قابل ملاحظه خواص مکانیکی در کنار رسانایی بسیار خوب این دسته از ساختارها می‌شود [6,10,11]. در کامپوزیت UHMWPE/CNT ساخته شده توسط یو (Yu) و همکاران افت خواص مکانیکی در ساختار کامپوزیت جدایش یافته مشاهده شد. نقص ساختار، مانند حفرات و ترک‌ها در امتداد مسیرهای CNT در کامپوزیت‌های دارای ساختار تفکیک شده معمول، مانع انتقال تنش شده و در نتیجه افت عملکرد مکانیکی را سبب می‌شود [9]. در کامپوزیت NR/MWCNTR (nanotubes prior to /Natural Rubber) (ultrasonication in order to get carboxylated MWCNTs) ساخته شده به روش فناوری لاتکس، شبکه نانولوله کربنی تشکیل شده در اطراف ذرات لاستیک، ماتریس NR را به واحدهای کوچک تقسیم کرده و ساختار سلولی را ایجاد می‌کند. ساختار سلولی (به دلیل محصور بودن لاستیک در داخل شبکه‌ها) در کامپوزیت NR/ MWCNTR تقویت‌کنندگی فوق‌العاده‌ای را ایجاد می‌کند [8]. اضافه کردن مقدار کمی پلیمر با وزن مولکولی کم به عنوان فازی با سیالیت بالا در هنگام بارگذاری پرکننده‌های

مشخصه یابی

بررسی ریزساختار

به منظور بررسی توپوگرافی سطح گرانول‌های پوشش داده شده با MWCNT و همچنین سطح شکست نمونه‌ها از FE-SEM ساخت شرکت Germany-LEO مدل VP استفاده شد. به منظور بررسی سطح شکست نمونه‌ها ابتدا در نیتروژن مایع قرار گرفت تا سطح شکست نمونه‌ها و تشکیل مسیر رسانا راحت تر مشاهده شود.

رسانایی الکتریکی

مقاومت الکتریکی نمونه‌های نانوکامپوزیتی با استفاده از دستگاه پروب چهار سر مجهز به الکترومتر ساخت شرکت Keithley مدل ۲۴۵۰، با دقت ۰/۵ میلی اهم اندازه گیری شد. در نهایت، مقاومت الکتریکی به رسانایی برحسب s/m تبدیل شده و برای هر یک از نمونه‌ها داده‌های بدست آمده از تمامی نقاط سطح میانگین گیری شده و داده اصلی به عنوان رسانایی کل نمونه معرفی شده است. این دستگاه قادر است مقاومت الکتریکی در محدوده ۰/۵ میلی اهم تا ۱۰۰ اهم را اندازه گیری کند. مقادیر مقاومت بدست آمده با استفاده از رابطه (۱) به رسانایی تبدیل شد:

$$\sigma = \frac{l}{R_e W t} \quad (1)$$

در این رابطه σ ، l ، R_e ، w و t به ترتیب رسانایی، طول، مقاومت، عرض و ضخامت نمونه می‌باشد.

خواص مکانیکی

برای رسم منحنی تنش-کرنش نمونه‌های کامپوزیتی از دستگاه کشش zwick z250 با تغییر لود سل (Load Cell) با ظرفیت ۲۰۰ کیلوگرم با فک‌های پنوماتیک ساخت کشور آلمان استفاده شد. نمونه‌ی کامپوزیتی بر اساس استاندارد تست کشش به صورت دمبلی تهیه و با نرخ کرنش ۰/۵ mm/min و با ۳ بار تکرار، تحت آزمون کشش قرار گرفت.

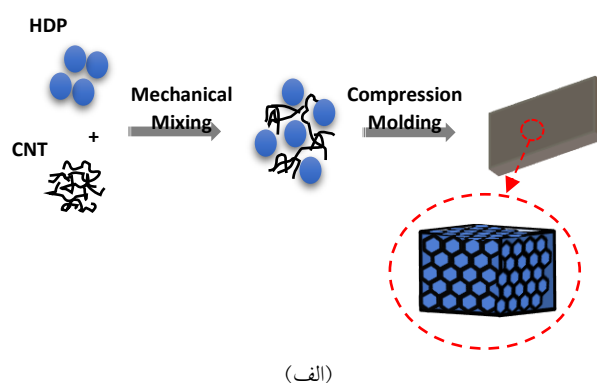
نتایج و بحث

میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی

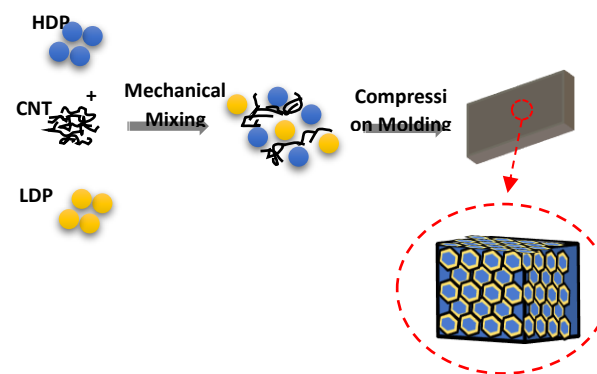
توپوگرافی سطح پودر HDPE، LDPE+CNT و MWCNT توسط میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی مورد بررسی قرار

فولاد زنگ نزن است) و با دستگاه پرس گرم در محدوده دمایی ۱۲۲ درجه سانتی گراد و فشار ۱۶ تن نمونه سازی انجام شد.

در ادامه مقدار ۱ درصد وزنی LDPE (Low Density Poly Ethylene) مشابه روند قبل، به پودرهای کامپوزیتی افزوده شد تا تغییرات رسانایی و خواص مکانیکی در ساختار جدایش یافته مورد بررسی قرار گیرد. (دمای فراوری کامپوزیت، بالاتر از دمای ذوب LDPE و پایین تر از دمای ذوب HDPE انتخاب شد تا در حین فراوری، فاز LDPE ذوب شده و در مرز چسبندگی را ایجاد نماید و فاز HDPE در حالت جامد باقی بماند تا ساختار جدایش یافته حفظ شود). در شکل (۱) شماتیک نحوه ساخت نمونه‌های کامپوزیتی با ساختار جدایش یافته نمایش داده شده است. در این پژوهش کامپوزیت HDPE/MWCNT به صورت H-xCNT و کامپوزیت HDPE/LDPE/MWCNT به صورت L-xCNT نامگذاری شده است که x درصد وزنی CNT در ساختار است و ۱ درصد وزنی فاز LDPE، به ساختار اضافه شده است.



(الف)



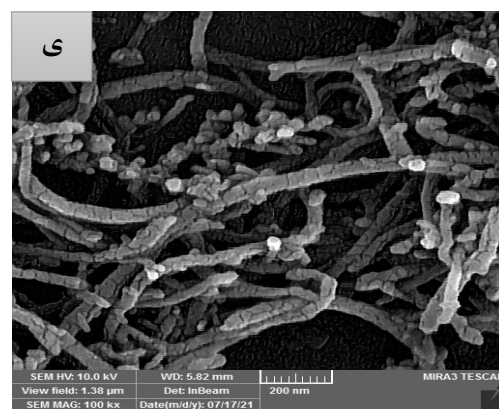
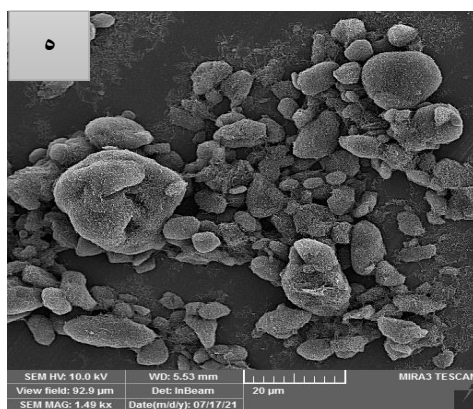
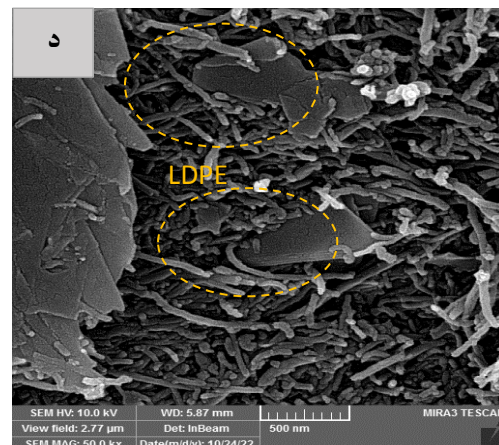
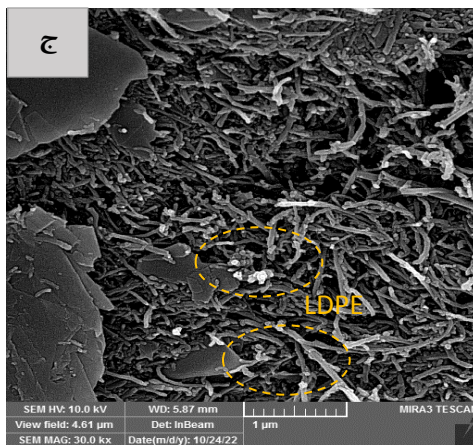
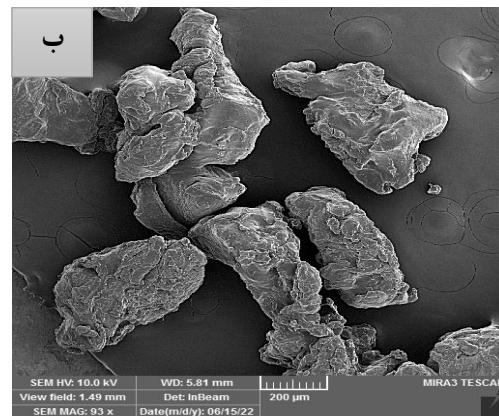
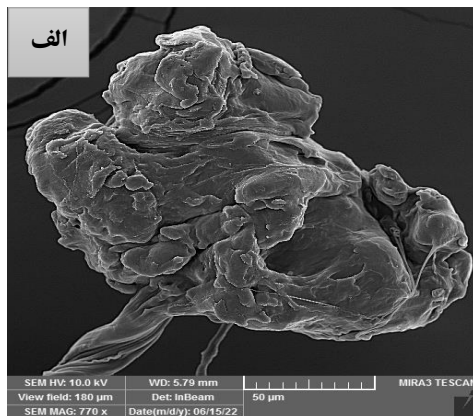
(ب)

شکل ۱ شماتیک نحوه ساخت کامپوزیت: (الف) H-xCNT و (ب) L-xCNT

موجب شده که LDPE در بین توده های تجمع یافته نانولوله های کربنی به دام بیفتد و کاملاً در بین نانولوله های کربنی قرار بگیرد. اندازه ی پودر HDPE بعد از میکس ۱۰۰-۲۰ میکرون و پودر LDPE پس از میکس ۲-۰/۵ میکرون اندازه گیری شده است.

گرفت. که در شکل (۲) نشان داده شده است. ناهمواری های سطح گرانول های HDPE، پوشش دهی بهتر آن ها را توسط CNT، فراهم می کند.

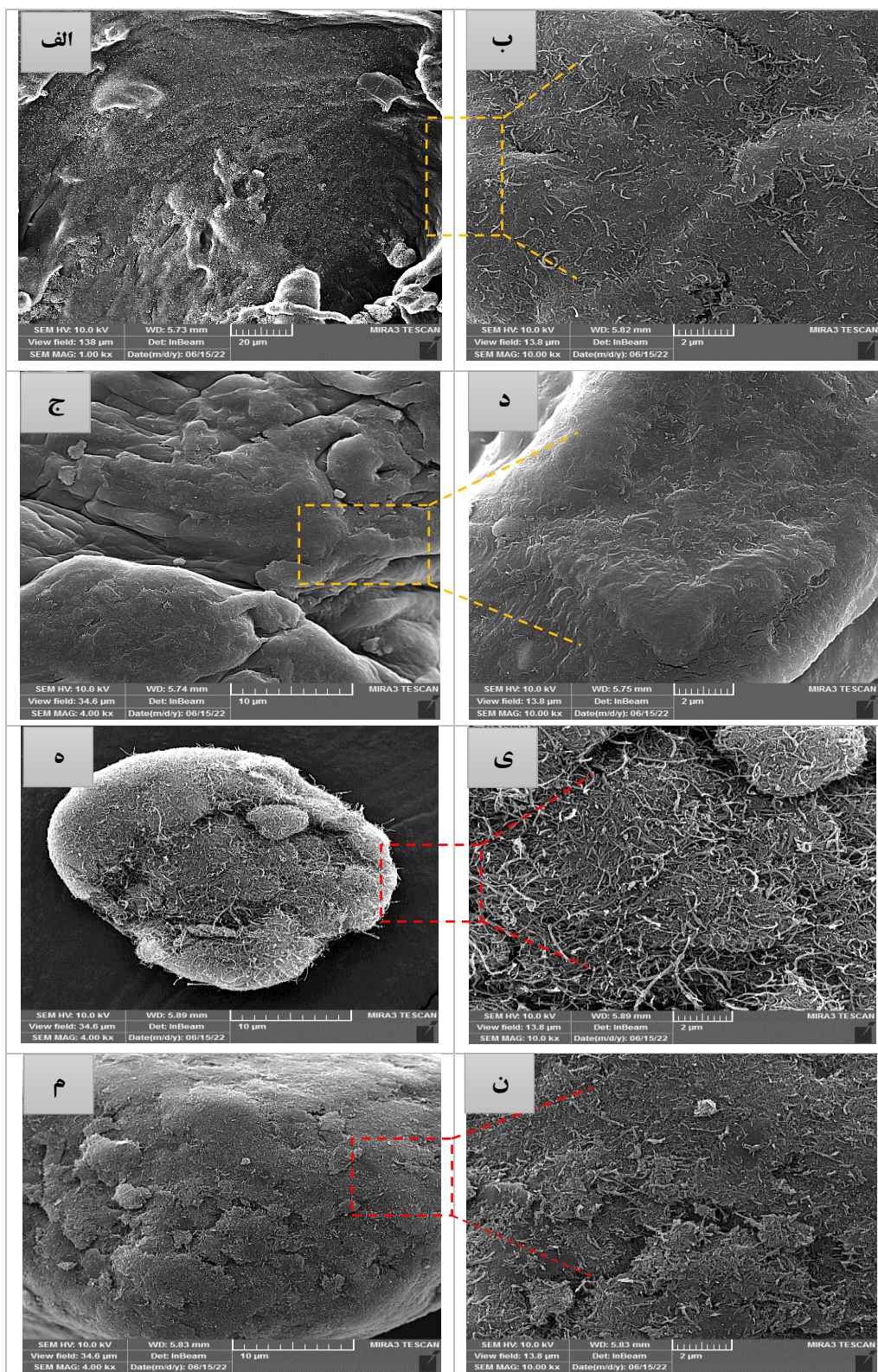
برای تشخیص LDPE و HDPE در تصاویر میکروسکوپی، تصویر نمونه ی میکس شده از مخلوط پودر LDPE+MWCNT در شکل (۲-ج-د) نشان داده شده است. اختلاط این دو پودر



شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی پودر (الف و ب) HDPE، (ج و د) LDPE+CNT، (ه و و) MWCNT در دو بزرگ نمای مختلف

همچنین در بعضی نواحی تجمع CNT مشاهده می شود. با افزایش درصد وزنی CNT در ساختار، یکنواختی پوشش نانولوله کربنی بر سطح گرانولها مشاهده می شود.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر کامپوزیت H-0.5CNT، L-0.5CNT و L-4CNT در شکل (۳) نشان داده شده است. آنچه در این تصاویر مشاهده می شود، پوشش دهی گرانولهای پلیمری توسط CNT صورت گرفته و

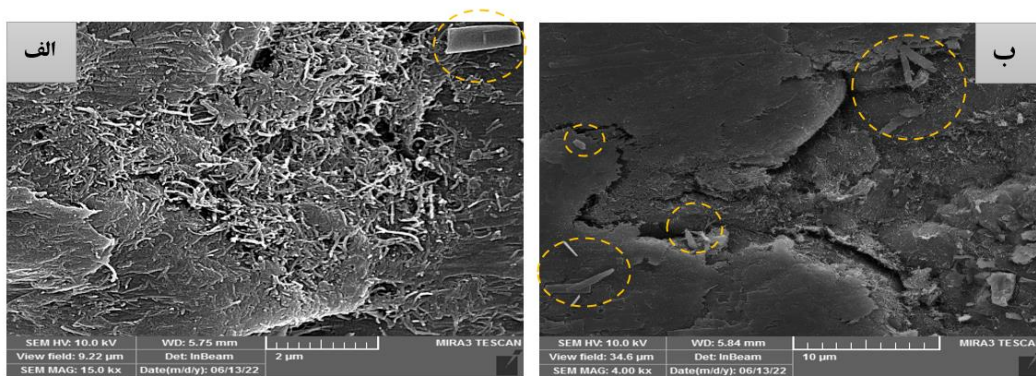


شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر کامپوزیت: (الف و ب) H-0.5CNT (ج و د) L-0.5CNT، (ه و و) L-4CNT، (م و ن) L-4CNT

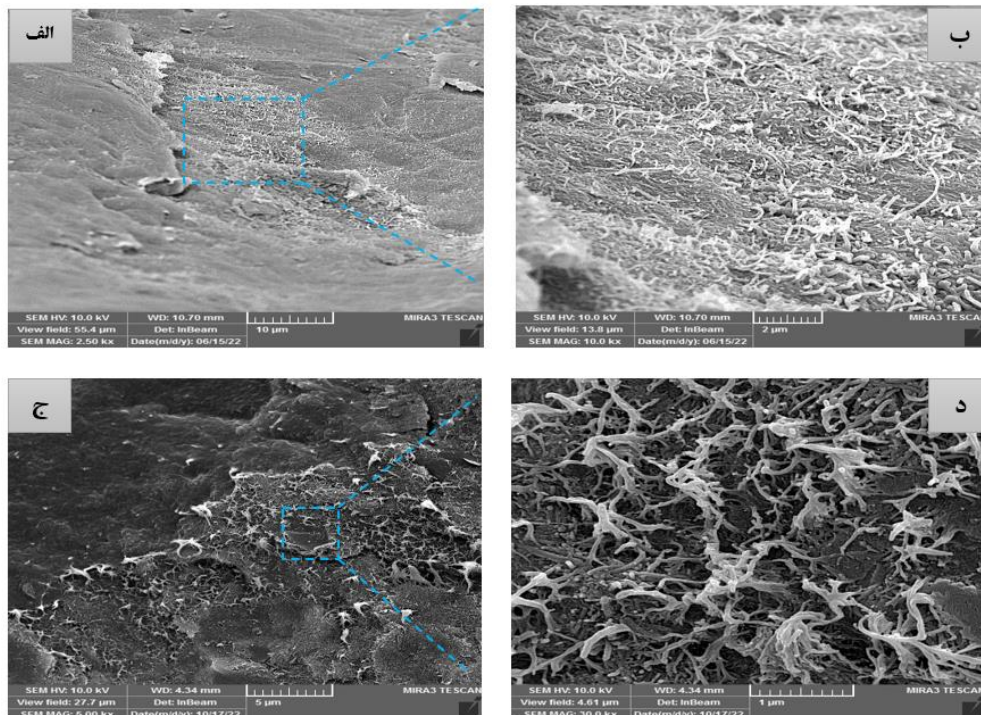
چسبندگی فاز رسانا و بهبود مسیره‌های رسانا و در نهایت بهبود رسانایی ماده شده است. براساس این تصاویر، در کامپوزیت فاقد LDPE، نقص ساختار، مانند حفرات و ترک‌ها در امتداد مسیره‌های CNT (به دلیل چسبندگی ضعیف بین HDPE و CNT) مانع انتقال تنش شده و در نتیجه افت عملکرد مکانیکی را سبب می‌شود. حضور فاز LDPE در ساختار موجب بهبود چسبندگی بین دو فاز HDPE و CNT شده است (زیرا در دمای فراوری انتخاب شده، فاز LDPE ذوب شده و فاز HDPE بدون تغییر باقی می‌ماند) و در نتیجه انتقال تنش به خوبی صورت می‌گیرد.

در شکل (۴) تصویر FESEM از پودر L-0.5CNT و L-4CNT را نشان می‌دهد که حضور فاز LDPE در ساختار مشهود است. همانطور که از تصاویر مشخص است، LDPE در بین توده‌های CNT به دام افتاده است.

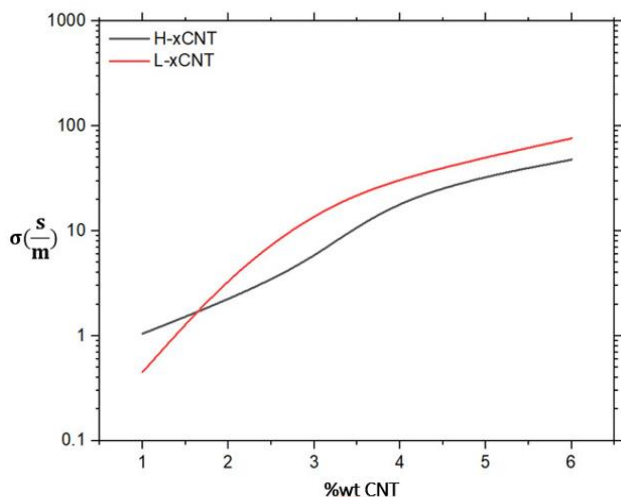
شکل (۵) تصاویر سطح شکست نمونه‌های H-xCNT و L- xCNT در ۲ درصد وزنی CNT را نشان می‌دهد. در این تصاویر تشکیل ساختار جدایش یافته مشاهده می‌شود که در آن نانولوله‌ی کربنی مسیری رسانا را در اطراف گرانول‌های پلیمری ایجاد کرده‌اند. ذوب موضعی فاز LDPE در حین فراوری نمونه کامپوزیتی موجب ایجاد فازی سیال در بین CNT ها شده و باعث بهبود



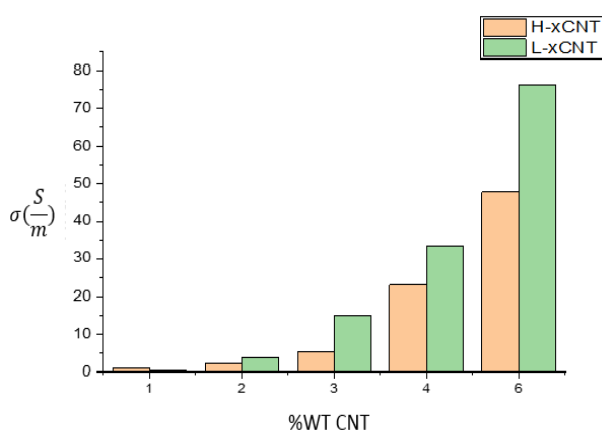
شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) L-0.5CNT و (ب) L-4CNT در دو بزرگنمایی مختلف



شکل ۵ تصاویر سطح شکست: الف و ب) H-2CNT، ج و د) L-2CNT در دو بزرگنمایی مختلف



(الف)



(ب)

شکل ۶ تغییرات رسانایی ساختارهای جدایش یافته HDPE/CNT در حضور و عدم حضور LDPE بر حسب درصد وزنی نانولوله کربنی. (الف) نمودار رسانایی کامپوزیت‌ها، (ب) نمودار ستونی جهت مقایسه

حداکثر رسانایی و حدآستانه در ساختارهای جدایش یافته تحت تاثیر عوامل مختلفی مانند جنس زمینه پلیمری، پرکننده رسانا و روش نمونه سازی است. در جدول (۱-الف) مقایسه حداکثر رسانایی و حدآستانه در ساختار فاقد فاز پلیمری دوم و ساختارهای دارای فاز پلیمری دوم (جدول ۱-ب) در پژوهشهای سایر محققین نشان داده شده است. با توجه به داده های جدول حضور LDPE رسانایی مطلوبی را در ساختار جدایش یافته نانوکامپوزیتی ایجاد نموده است. نتایج نشان می دهد که نوع و مقدار فاز های بکار رفته در تهیه کامپوزیت جدایش یافته در این پژوهش، توانسته است رسانایی مطلوبی ایجاد کند.

رسانایی

نتایج رسانایی نمونه های کامپوزیتی به منظور اثبات ایجاد ساختار جدایش یافته در شکل (۶-الف، ب) آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش درصد وزنی MWCNT در ساختار، میزان رسانایی در هر دو ساختار کامپوزیتی افزایش یافته است. دلیل روند افزایشی رسانایی و مقدار قابل توجه آن در مقادیر درصد وزنی کم نانولوله کربنی، افزایش مسیرهای رسانا در نواحی بین گرانول های پلیمری است. با افزایش فاز LDPE در فصل مشترک گرانول های پلیمری، تقریباً روند افزایشی بهبود رسانایی مشاهده می شود زیرا افزودن مقدار ۱ درصد وزنی LDPE به ساختار جدایش یافته تنها به عنوان تسهیل گر فرایند عمل کرده و به دلیل دمای بالا در طی فرایند نمونه سازی، ذوب موضعی فاز LDPE اتفاق می افتد و موجب چسبندگی بهتر بین CNT ها شده و به ایجاد و توسعه کانال های رسانا در ساختار کمک می کند. در صورتی که این فاز با درصد وزنی بالا به ساختار اضافه شود به عنوان یک ماده رقیق کننده در سطح مشترک بین دو فاز HDPE و MWCNT بوده و موجب چسبندگی بهتر این دو فاز و در نهایت بهبود خواص مکانیکی و افت رسانایی در ساختار خواهد شد (زیرا امکان نفوذ فاز رسانا به داخل گرانول های زمینه را فراهم خواهد کرد). افزایش یک درصد وزنی پلی اتیلن با چگالی کم سبب انفصال شبکه به هم پیوسته نانولوله کربنی نشده است. علت آن را در روند افزایشی رسانایی با حضور فاز LDPE در مرزدانه می توان مشاهده کرد.

حد آستانه کامپوزیت در حضور ۱ درصد وزنی LDPE به میزان ۰/۱۱۳٪ افزایش داشته است. رفتار رسانایی الکتریکی کامپوزیت های زمینه پلیمری رسانا با استفاده از رابطه ی (۲) توصیف می شود:

$$\sigma = \sigma_0(\varphi - \varphi_c)^t \quad (2)$$

در این رابطه σ رسانایی در φ درصد حجمی از فاز رسانا، σ_0 رسانایی ذاتی فاز رسانا، φ_c حد آستانه که در آن گذار نارسانا/رسانا رخ میدهد و t عددی است مرتبط با ابعاد شبکه ی رسانا در کامپوزیت زمینه پلیمری رسانا. از لحاظ تئوری، در این مدل $t=2$ و $t=1/3$ به ترتیب نشان دهنده شبکه رسانای سه بعدی و دو بعدی می باشند. حد آستانه ۰/۰۷۹۹۰ درصد حجمی برای کامپوزیت H-xCNT و ۰/۰۷۹۹۹ درصد حجمی برای کامپوزیت L-xCNT به دست آمد. مقدار t برای کامپوزیت H-xCNT برابر ۲/۴۵ و برای کامپوزیت L-xCNT برابر ۲/۶۱ بدست آمد.

جدول ۱ مقایسه رسانایی (الف) در ساختار کامپوزیتی فاقد فاز پلیمری دوم،

(ب) در ساختار کامپوزیتی دارای فاز پلیمری دوم

منبع	Vol% حدآستانه	رسانایی S/m	روش ساخت	پرکننده	ماتریس پلیمری
مطالعه پیش رو	0.07990	1.0491@1 Wt%	COMPRESSION MOLDING	MWCNT	HDPE
[6]	0.14	9@1 Wt%	COMPRESSION MOLDING	CNT	PVDF
[9]	-	7@1 Wt%	COMPRESSION MOLDING	CNT	UHMWPE
[4]	0.013	1.24@1 Wt%	HOT COMPACTION	CNT	PE
[3]	0.48	0.1@1 Wt%	MELT MIXING	MWCNT	PTT

منبع	حدآستانه	رسانایی S/m	روش ساخت	پرکننده	ماتریس پلیمری
مطالعه پیش رو	0.07999 Vol%	0.4518@1 Wt%	COMPRESSION MOLDING	MWCNT	HDPE - LDPE
[10]	0.08 Wt%	0.31@1 Wt%	COMPRESSION MOLDING	CNT	LPP- PE
[11]	0.13 Vol%	10 ⁻³ @1 Wt%	INJECTION MOLDING	CNT	UHMWPE - PP
[5]	0.44 Vol%	10 ⁻¹ @1 Wt%	INJECTION MOLDING	MWCNT	PLLA - PDLA

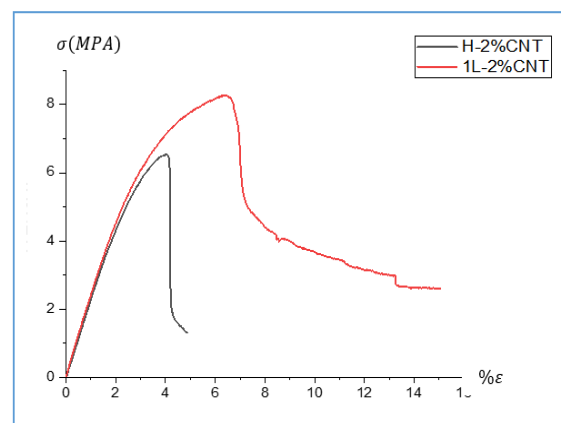
میکروتکرها و حفرات را در ساختار کاهش می‌دهد. با توجه به شکل میزان کرنش شکست به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است، که نشان دهنده کاهش میزان عیوب ناشی از عدم نفوذ در طی فرایند فشارش گرم می‌باشد. علاوه بر این ذوب موضعی LDPE در مرز سبب افزایش انسجام ساختار در فصل مشترک شده است. روند افزایشی چقرمگی شکست نیز نشان از بهبود مقاومت ماده در برابر شکست می‌باشد.

جدول ۲ مقایسه پارامترهای تست کشش دو کامپوزیت H-2CNT و L-2CNT

$U_t (N/m^3 \times 10^4)$	% ϵ_F	σ_F (MPA)	σ_y (MPA)	E (MPA)	
18.127	4.87	1.31	6.51	226	H- 2CNT
68.365	15.03	2.6	8.21	243.78	L- 2CNT

نتیجه گیری

در این پژوهش، کامپوزیت زمینه پلی اتیلن با دانسیته بالا/ نانولوله کربنی با ساختار جدایش یافته در درصدهای وزنی مختلف از فاز رسانا تولید شد. در ساختار جدایش یافته، CNTها در مرز بین گرانولها به صورت انتخابی توزیع گردید که موجب ایجاد مسیرهای رسانا در ساختار شد. افزودن مقدار ۱ درصد وزنی LDPE به ساختار جدایش یافته تنها به عنوان یک تسهیل‌گر فرایند عمل کرده و به دلیل دمای بالا در طی فرایند نمونه سازی،



شکل ۷ منحنی تنش-کرنش دو کامپوزیت H-2CNT و L-2CNT

خواص مکانیکی

منحنی تنش-کرنش دو کامپوزیت H-2CNT و L-2CNT در شکل (۷) نشان داده شده است. با توجه به مقادیر استحکام تسلیم، استحکام کششی، کرنش شکست، مدول یانگ و چقرمگی دو کامپوزیت که در جدول (۲) مقایسه شده است می‌توان نتیجه گرفت که با اضافه شدن فاز پلیمری دوم (مقدار ۱ درصد LDPE) به ساختار کامپوزیت، این فاز موجب بهبود خواص مکانیکی در ساختار شده است، زیرا با قرار گرفتن در بین فاز HDPE و CNT، در طی فراوری کامپوزیت، به دلیل افزایش دما از دمای ذوب LDPE، این فاز ذوب و بین دو فاز HDPE و CNT چسبندگی مطلوبی ایجاد می‌کند و در نتیجه نواقص ساختاری مانند

می‌توان گفت افزودن ۱ درصدوزنی LDPE به ساختار با هدف بهبود خواص مکانیکی در ساختارهای جدایش یافته، بهبود رسانایی را نیز به همراه داشته است در صورتی که اگر مقادیر بیشتری از این فاز به ساختار اضافه شود به دلیل فراهم شدن امکان نفوذ CNT به داخل گرانول‌های زمینه، در ایجاد کانال‌های رسانا اختلال ایجاد خواهد شد.

تقدیر و تشکر

ذوب موضعی فاز LDPE در فصل مشترک HDPE/CNT اتفاق افتاده است که موجب چسبندگی بهتر CNT/CNT و بهبود و توسعه کانال‌های رسانا و در نهایت بهبود رسانایی شده است. علاوه بر این حضور این فاز در ساختار به دلیل بهبود چسبندگی دو فاز HDPE و CNT و حذف عیوب و نواقص ساختاری، موجب بهبود خواص مکانیکی در ساختار شده است. تنش تسلیم و کرنش در حضور فاز LDPE به ترتیب ۲۶/۱۱٪ و ۲۰۸/۶۲٪ درصد افزایش داشته است. حد آستانه نانوکامپوزیت در حضور LDPE به میزان ۰/۱۱۳٪ درصد افزایش یافته است. در نتیجه

مراجع

- [1] K. B. Cheng, S. Ramakrishna and K.C. Lee , “ Electromagnetic shielding effectiveness of copper/glass fiber knitted fabric reinforced polypropylene composites ,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 31, no.10, pp. 1039-1045, 2000.
- [2] P. Verma, P. Saini, R. S. Malik, V. and Choudhary, “ Excellent electromagnetic interference shielding and mechanical properties of high loading carbon-nanotubes/polymer composites designed using melt recirculation equipped twin-screw extruder ,” *Carbon*, vol. 89, pp. 308-317, 2015.
- [3] A. Gupta and V. Choudhary, “ Electromagnetic interference shielding behavior of poly (trimethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube composites ,” *Composites Science and Technology*, vol. 71, no.13, pp. 1563-1568, 2011.
- [4] L. Ch , D. X. Jia, Ch. H. Yan, X. Cui, X. Jiang, Zh. M. Jib and al. et , “ Electrically conductive and electromagnetic interference shielding of polyethylene composites with devisable carbon nanotube networks ,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3(36), pp. 9369-9378, 2015.
- [5] F. Ren, Zh. Li, L. Xu, Zh. Sun, P. Ren, D. Yan and Zh. Li, “Large-scale preparation of segregated PLA/carbon nanotube composite with high efficient electromagnetic interference shielding and favourable mechanical properties,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 155, pp. 405-413, 2018.
- [6] W. Ch. Yu, T. Wang, G. Q. Zhang, Z. G. Wang, H. M. Yin, D. X. Yan, J. Zh. Xu and Zh. M. Li, “ Largely enhanced mechanical property of segregated carbon nanotube/poly (vinylidene fluoride) composites with high electromagnetic interference shielding performance ,” *Composites Science and Technology*, vol. 167, pp. 260-267, 2018.
- [7] L. Zhang, N. T. Alvarez, M. Zhang, M. Haase, R. Malik, D. Mast and V. Shanov, “ Preparation and characterization of graphene paper for electromagnetic interference shielding ,” *Carbon*, vol. 82, pp. 353-359, 2015.
- [8] N. George, G. A. Varghese and R. Joseph, “ Improved mechanical and barrier properties of Natural rubber-Multiwalled carbon nanotube composites with segregated network structure ,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 9, pp. 13-20, 2019.
- [9] W. Ch. Yu, G. Q. Zhang, Y. H. Liu, L. Xu, D. X. Yan, H. D. Huang, J. H. Tang , J. Zh. Xu and Zh. M. Li , “ Selective electromagnetic interference shielding performance and superior mechanical strength of conductive

- polymer composites with oriented segregated conductive networks , “ *Chemical Engineering Journal*, vol. 373, pp. 556-564, 2019.
- [10] Sh. Zhang, H. Deng, Q. Zhang and Q. Fu , “ Formation of conductive networks with both segregated and double-percolated characteristic in conductive polymer composites with balanced properties ,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6(9), pp. 6835-6844, 2014.
- [11] W. Zhai, Sh. Zhao, Y. Wang, G. Zheng, K. Dai, Ch. Liu and, Ch. Shen , “ Segregated conductive polymer composite with synergistically electrical and mechanical properties ,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 105, pp. 68-77, 2018.
- [12] H. Pang, L. Xu, D. X. Yan and Z. M. Li, “Conductive polymer composites with segregated structures,” *Progress in Polymer Science*, vol. 39, no. 11, pp. 1908-1933, 2014.

