

بررسی خواص ترمودینامیکی کامپوزیت های HDPE/CNT با توزیع سگرگیت فاز ثانویه

علی شجری^۱، مهران تیموری^۲، ساره موذن^۳، سمانه صاحبیان سقی^۴

s.sahebian@um.ac.ir

چکیده

توزیع سگرگیت فاز تقویت کننده در ساختار، روشی مناسب جهت افزایش رسانایی کامپوزیت‌های پلیمری می‌باشد. اما تاثیر ساختار سگرگیت بر خواص ترمودینامیکی کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. در این پژوهش نانوکامپوزیت با ساختار سگرگیت زمینه پلی اتیلن با چگالی بالا (High Density Polyethylene) و فاز تقویت کننده نانولوله کربنی (Carbon nanotube) تهیه شد. در ساخت نمونه‌های کامپوزیتی با ساختار سگرگیت از روش اختلاط مکانیکی (Mechanical mixing) جهت توزیع فاز ثانویه و در ادامه از پرس گرم (Hot Compaction) استفاده شد. پس از تایید ایجاد ساختار سگرگیت با اندازه گیری رسانش نمونه ها، تحلیل رفتار حرارتی نمونه‌ها با کمک آزمون DSC انجام شد. با توجه به نتایج آزمون DSC، ظرفیت حرارتی و آنتالپی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد با افزودن نانولوله کربنی و تشکیل ساختار سگرگیت، دمای ذوب و آنتالپی ذوب افزایش یافته است و با اضافه شدن CNT ۵٪ آنتالپی به حد اشباع می‌رسد.

کلمات کلیدی: کامپوزیت پلیمری، نانولوله کربنی، توزیع سگرگیت، خواص ترمودینامیکی، ظرفیت حرارتی، آنتالپی

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد دانشگاه فردوسی مشهد
^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد دانشگاه فردوسی مشهد
^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد دانشگاه فردوسی مشهد
^۴ استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه فردوسی مشهد

مقدمه

نانوکامپوزیت‌های پلیمری رسانا در زمینه‌های مهندسی و الکترونیک مانند محافظ الکترومغناطیسی، الکتروود پیل سوختی و حسگر مورد استفاده قرار می‌گیرند. این دسته از کامپوزیت‌ها نسبت به فلزات دارای مزایایی مانند سبکی، انعطاف‌پذیری و مقاومت بهتر در برابر خوردگی هستند و سنتز آن‌ها آسانتر است؛ بنابراین جایگزین مناسبی برای فلزات هستند [۱-۵].

پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن از دسته پلیمرهای ترموپلاست می‌باشند و از جمله پلیمرهای مرسوم هستند که به دلیل داشتن خواص مطلوبی مانند مقاومت بالا در برابر خوردگی، سبکی و قیمت پایین، در تولید کامپوزیت‌های رسانا استفاده می‌شوند؛ اما رسانایی الکتریکی و حرارتی کم پلیمرها باعث محدودیت استفاده از آن‌ها شده است. یکی از روش‌های مناسب برای بهبود رسانایی پلیمرها استفاده از آن‌ها بصورت کامپوزیت می‌باشد [۴،۶-۸].

تحقیقات در زمینه‌های کاربرد CNT شامل ذخیره‌سازی انرژی، نانوپروپ‌ها و سنسورها به سرعت در حال توسعه بوده و آینده‌ای روشن را نوید می‌دهد. نانولوله‌های کربنی (CNTs) با داشتن خواصی مانند هدایت حرارتی و الکتریکی مطلوب و نسبت طول به قطر بالا از جمله مواد رسانایی هستند که به عنوان فاز ثانویه در زمینه مواد پلیمری استفاده می‌شوند [۹،۱۰].

در دو دهه اخیر، تغییر نوع چینش فاز ثانویه در زمینه پلیمری و ایجاد ساختار سگ‌رگیت از موضوعات مورد توجه برای محققین در رابطه با کامپوزیت‌های رسانا بوده است. در این نوع ساختار از کامپوزیت‌ها به علت ایجاد یک شبکه رسانا توسط ذرات فاز ثانویه در مرزخانه‌های زمینه پلیمری رسانایی الکتریکی افزایش می‌یابد. نتایج تحقیقات در ساختارهای سگ‌رگیت نشان می‌دهد که مقدار فاز ثانویه برای رسیدن به رسانایی مطلوب کاهش می‌یابد که با توجه به قیمت بالای CNT در مقایسه با پلیمر یک مزیت برای ساختارهای مذکور محسوب می‌شود [۱،۳،۵،۶].

وی ژای (Wei Zhai) و همکارانش کامپوزیت‌های پلی‌اتیلن تقویت شده با CNT و ساختار سگ‌رگیت را به روش قالب تزریقی تحت فشار پیستون (PTIM) تولید نمودند. آن‌ها دریافتند که به علت ایجاد شبکه رسانا CNT در فصل مشترک گرانول‌های پلیمر، رسانایی الکتریکی افزایش یافته است. از دیگر نتایج این پژوهش، به دست آوردن حد آستانه ۰،۱۳ درصد حجمی می‌باشد که در مقایسه با تهیه کامپوزیت به روش قالب فشرد

سازی گرم که حد آستانه برابر ۵ درصد حجمی بوده است، کمتر می‌باشد [۱]. موریارتی و همکارانش، کامپوزیت سگرگیت تقویت شده با نانولوله کربنی چند دیواره (MWCNT) در زمینه لاتکس کوپلیمر پلی (وینیل استات) (PVAc)، به روش تبخیر امولسیون تولید نمودند و آستانه نفوذ کم ۱,۶۲ درصد وزنی را گزارش کردند [۱۱]. الکسی مارچنکو (Oleksii Maruzhenko) و همکارانش با تحقیق بر روی ساختار سگرگیت کامپوزیت زمینه پلی اتیلن و پرکننده‌های کربنی مانند گرافن و آنتراسیت دریافتند که نقطه ذوب تمامی کامپوزیت‌های سگرگیت به طور مستقل با تغییر محتوای پرکننده ثابت می‌ماند، در حالی که دمای تبلور Tc به محتوای پرکننده وابسته است. در میزان کم پرکننده دمای تبلور کاهش می‌یابد که نشان دهنده تاخیر در انجام تبلور در حضور پرکننده است [۱۲].

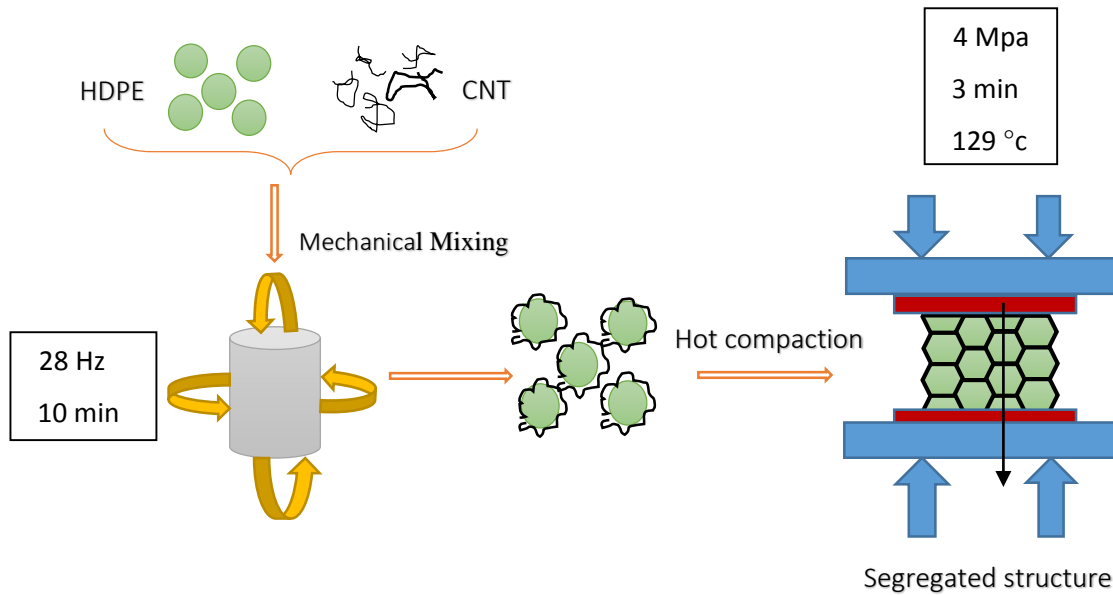
در رابطه با ساختارهای سگرگیت، اکثر تحقیقات در رابطه با رسانایی الکتریکی این دسته از کامپوزیت‌ها بوده است. محققین با تغییر در پارامترهای مختلف مانند تغییر فاز ثانویه یا تغییر در روش‌های تولید سعی در بهبود رفتار الکتریکی و رسانایی این کامپوزیت‌ها داشته‌اند. با این حال تحقیقی در ارتباط با تاثیر نوع توزیع سگرگیت CNT در زمینه پلی اتیلن بر خواص ترمودینامیکی مانند ظرفیت حرارتی و آنتالپی تاکنون انجام نشده است. در پژوهش پیش‌رو کامپوزیت‌های پلی اتیلن حاوی نانوذرات CNT در درصدهای وزنی ۱ تا ۸ مختلف تولید و خواص ترمودینامیکی آن‌ها بررسی شد.

مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE) خریداری شده از شرکت بسپار تجارت آسیا به عنوان فاز زمینه استفاده شد. نانولوله کربنی با خلوص ۹۵ درصد، قطر خارجی ۶۰-۲۰ میکرون و طول ۱۵-۵ میکرون از شرکت نانولین چین تهیه شده و به عنوان فاز تقویت کننده در تولید نانوکامپوزیت استفاده شد.

برای تولید نانوکامپوزیت، ابتدا گرانول‌های پلی اتیلن در نیتروژن مایع غوطه‌ور و سپس با دستگاه آسیاب گریز از مرکز Retsch آلمان، خردایش آن‌ها صورت گرفت تا به ابعاد ۵۰۰-۲۵۰ میکرون تبدیل شوند. برای تهیه پودرهای نانوکامپوزیت، مقادیر ۱,۵,۶,۸ درصد وزنی CNT به پودر HDPE اضافه شد. اختلاط مکانیکی CNT و HDPE در دستگاه میسکر به ترتیب با ۸,۱۶,۴ عدد گلوله به قطر ۳,۵,۱۰ میلیمتر از جنس فولاد زنگ نزن و تحت فرکانس ۲۸ هرتز و مدت زمان ۱۰ دقیقه صورت گرفت. شکل ۱ شماتیک نحوه ساخت نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

پس از عملیات اختلاط مکانیکی و توزیع یکنواخت نانولوله کربنی در پودر پلی‌اتیلن، از فرایند پرس گرم برای شکل‌دهی نمونه‌ها استفاده شد. به این منظور پودرها در قالبی به ابعاد ۱، ۱۰، ۴۰ میلی‌متر در دمای ۱۲۹ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ دقیقه تحت فشار ۴ مگاپاسکال قرار گرفته و تا دمای محیط سرد شدند.



شکل 1: شماتیک مراحل ساخت نمونه و تشکیل ساختار سگرگیت

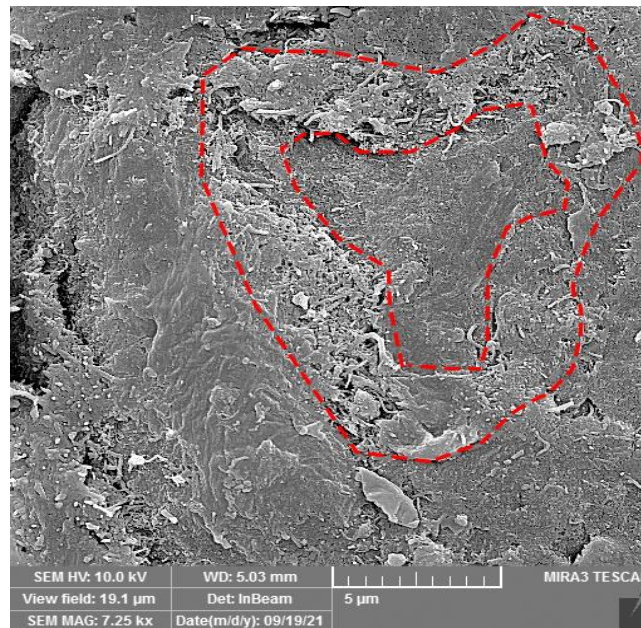
نتایج و بحث

در جدول ۱ نحوه نام‌گذاری نمونه‌ها و مقادیر رسانایی الکتریکی آن‌ها گزارش شده است [۱۳]. همان‌طور که مشاهده می‌شود در نمونه 5 r-cpc مقدار رسانایی $2,40 \times 10^{-8}$ می‌باشد، در حالی که در نمونه 5 s-cpc رسانایی تقریباً 10^9 برابر می‌شود. این مقدار بسیار بالای رسانایی نشان دهنده ایجاد ساختار سگرگیت و وجود مسیرهای رسانا نانولوله کربنی در اطراف دانه‌های پلیمری می‌باشد. با افزایش درصد وزنی نانولوله کربنی، به دلیل افزایش مسیرهای رسانا، مقادیر رسانایی الکتریکی نیز افزایش می‌یابد.

جدول ۱: نحوه کدگذاری نمونه‌ها به همراه مقادیر رسانایی الکتریکی [۱۳]

کد نمونه	نوع ساختار	درصد وزنی cnt	رسانایی (S/m)
Polymer	-	۰ %	-
s-cnt 1	سگرگیت	۱ %	۱,۲۵
s- cnt 5	سگرگیت	۵ %	۲۱,۵
r- cnt 5	رندوم	۵ %	$۲,۴۰ \times ۱۰^{-۸}$
s- cnt 6	سگرگیت	۶%	۱۲۲
s- cnt 8	سگرگیت	۸%	۳۸۸

شکل ۲ تصویر سطح شکست نمونه s-cpc 6 نشان می‌دهد. همان طور که در شکل با خط چین مشخص شده است، نواحی روشن‌تر، مشخص کننده الیاف نانولوله کربنی بوده که در اطراف دانه پلیمر قرار گرفته‌اند و نشان‌دهنده تجمع نانولوله کربنی و ایجاد مسیرهای رسانا در ریزساختار می‌باشد.



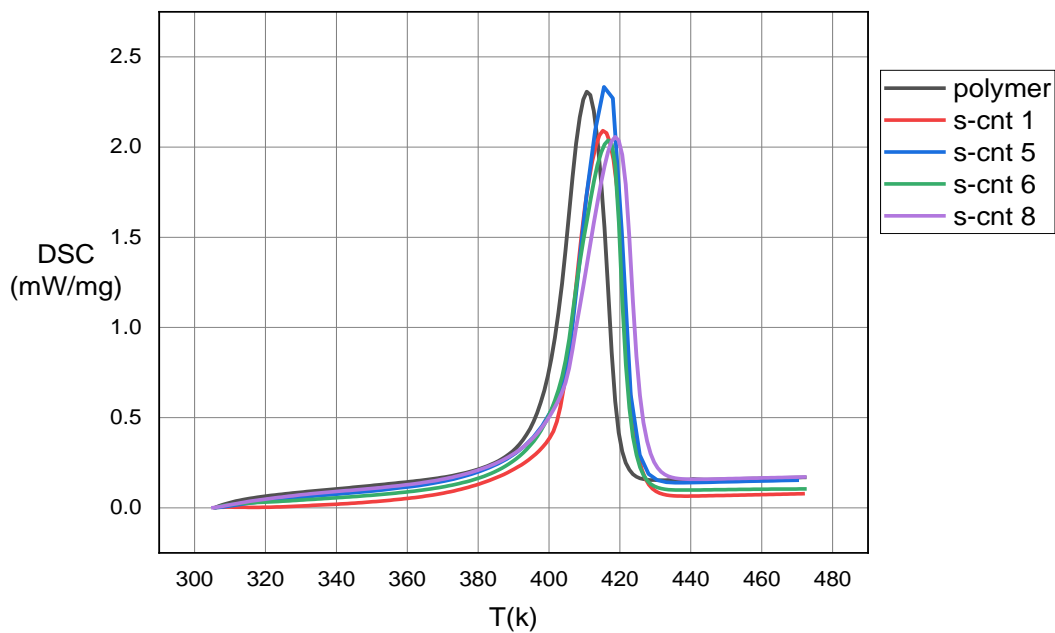
شکل ۲: تصویر feseem سطح شکست نمونه s-cpc 6

برای بررسی ظرفیت حرارتی و آنتالپی نانوکامپوزیت و HDPE، از آزمون DSC استفاده شد. از نمونه‌های قالب گیری شده حدود ۱۵ میلی گرم برش زده شد. نمونه در اتمسفر هوا تا دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تحت گرمایش قرار گرفت. با رسم منحنی تغییرات توان مصرفی بر حسب زمان و انتگرال گیری از این منحنی (معادله ۱)، می‌توان تغییرات آنتالپی با دما را بدست آورد. با استفاده از روابط ترمودینامیکی طبق معادله ۲ نیز می‌توان تغییرات ظرفیت حرارتی نمونه‌ها را با استفاده از نمودار آنتالپی-دما محاسبه نمود.

$$\Delta H = \int_{t_1}^{t_2} q \cdot dt \quad (1)$$

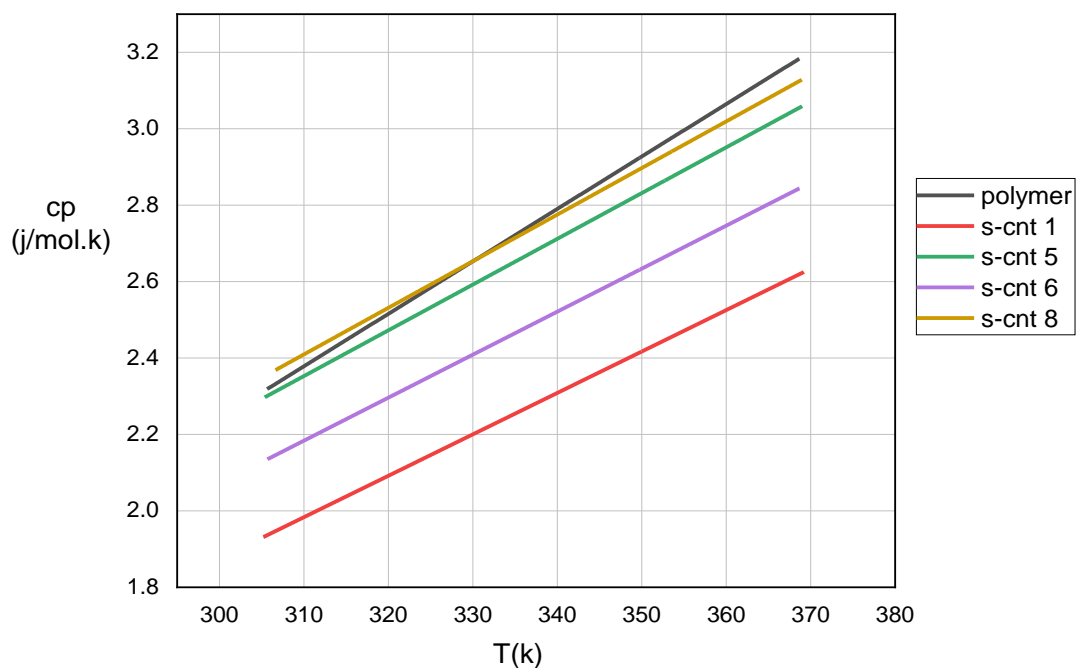
$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} cp \cdot dT \longrightarrow cp = \frac{\partial \Delta H}{\partial \Delta T} \quad (2)$$

شکل ۳ منحنی DSC (توان مصرفی لازم برای افزایش درجه حرارت نمونه) در نمونه‌ها را نشان می‌دهد. با اضافه شدن CNT و تشکیل ساختار سگرگیت مقدار توان لازم نمونه برای افزایش دما کاهش یافته و دمای ذوب نیز افزایش می‌یابد. حضور ذرات CNT در اطراف دانه‌های پلیمر، حرکت زنجیره‌های پلیمری را محدود کرده که باعث افزایش دمای ذوب و افزایش پایداری نمونه می‌شود.



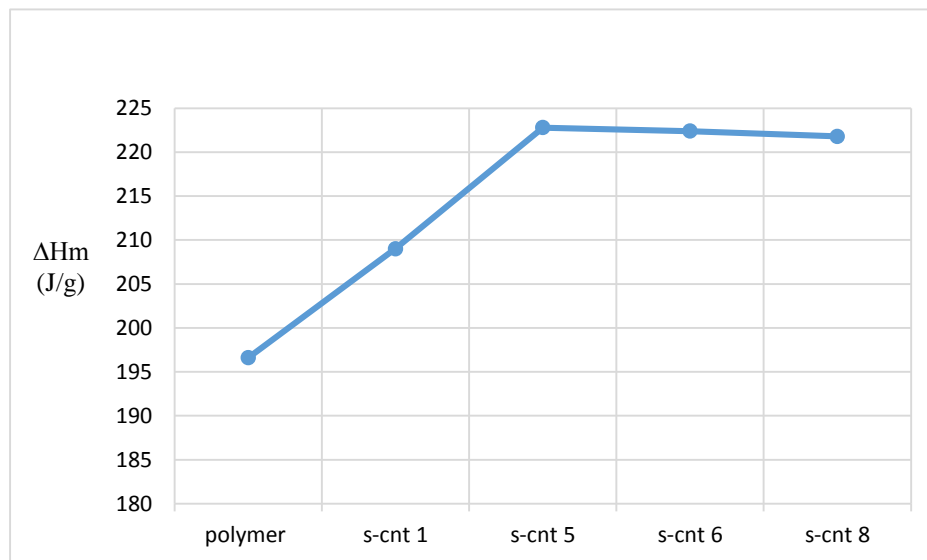
شکل ۳: نمودار تغییرات توان مصرفی بر حسب تغییرات دما

شکل ۴ نمودار تغییرات ظرفیت حرارتی نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با پلی‌اتیلن را برحسب تغییرات دما نشان می‌دهد. با توجه به رفتار ظرفیت حرارتی نمونه‌ها، حضور CNT باعث کاهش ظرفیت حرارتی در مقایسه با پلیمر می‌شود. از آنجایی که ظرفیت حرارتی نانولوله کربنی کمتر از پلیمر می‌باشد؛ ابتدا با افزودن ۱ درصد CNT به پلیمر و تشکیل کامپوزیت با ساختار سگ‌رگیت، میزان ظرفیت حرارتی این کامپوزیت کاهش می‌یابد. سپس با افزایش درصد نانولوله کربنی در ساختار، میزان ظرفیت حرارتی کامپوزیت با روندی صعودی افزایش می‌یابد. دلیل این امر آن است که در ساختار سگ‌رگیت، نانولوله‌های کربنی با تشکیل یک لایه صلب در اطراف گرانول‌های پلیمری در برابر تغییر کانفورماسیون زنجیره‌های پلیمری مقاومت کرده و حرکت زنجیره‌های پلیمری را محدود می‌کنند. در نتیجه با افزایش درصد CNT، ضخامت لایه احاطه کننده گرانول‌های پلیمری افزایش یافته و تغییر کانفورماسیون زنجیره‌های پلیمری با محدودیت بیشتری مواجه خواهد شد که این امر در نهایت منجر به افزایش هر چه بیشتر ظرفیت حرارتی C_p زمینه پلیمری کامپوزیت موردنظر می‌گردد.



شکل ۴ : نمودار تغییرات ظرفیت حرارتی بر حسب تغییرات دما

شکل ۵ روند تغییرات آنتالپی ذوب نمونه‌ها با افزایش درصد CNT را نشان می‌دهد. با نگاهی به روند تغییرات آنتالپی بر اساس تغییرات درصد وزنی CNT اضافه شده به زمینه پلیمری، می‌توان دریافت که با افزودن ۱ درصد CNT، میزان آنتالپی ساختار کامپوزیتی HDPE/CNT افزایش قابل توجهی خواهد داشت. اما با رسیدن به ۶ و ۸ درصد CNT میزان آنتالپی تغییر چندانی نخواهد داشت و بصورت خط افقی و تقریباً با شیب نزدیک به صفر تغییر خواهد کرد. در حقیقت ساختار کامپوزیت موردنظر به یک حد آستانه و اشباعی از CNT رسیده است. زیرا که با افزایش درصد CNT به صورت ساختار تجمعی در زمینه پلیمری، قفل شونده‌گی توسط نانولوله‌های کربنی بوجود می‌آید که باعث عدم تحرک زنجیره‌های پلیمری و ساکن شدن گرانول‌ها می‌شود که در نهایت منجر به افزایش آنتالپی زمینه خواهد شد. هرچه درصد CNT در زمینه افزایش یابد و از ۵ درصد بیشتر شود، این قفل شدن زنجیره‌های پلیمری و عدم تحرک آن‌ها به حد اشباع خواهد رسید و با افزایش بیشتر درصد CNT، میزان آنتالپی تغییری چندانی نخواهد داشت.



شکل ۵: نمودار تغییرات آنتالپی ذوب با افزایش درصد cnt

جالب آنکه حد آستانه بدست آمده با نتایج حاصل از رسانایی تطابق مطلوبی دارد. با توجه به نتایج رسانایی حد آستانه ساختار به جهت تشکیل ساختاری با تراکم مطلوب نانولوله کربنی در حدود ۶ درصد وزنی می‌باشد و در درصدهای بیشتر تغییرات ناچیزی در رسانش ایجاد شده است. این بدان معنی است که با افزایش درصد نانولوله کربنی از ۰ تا ۶ درصد وزنی به تدریج ساختار پیوسته و متراکم نانولوله کربنی در مرز گرانول‌های



پلیمری حاصل می شود و در ۶ درصد وزنی مرزی پیوسته با ضخامت مطلوب جهت پوشش کامل گرانولها حاصل شده است و با افزایش درصد بیشتر نانولوله کربنی تغییری در پوشش یکنواخت و کامل حاصل نمی گردد.

نتیجه گیری

در این پژوهش تاثیر افزودن CNT به HDPE و تشکیل ساختار سگرگیت بر خواص ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گرفت. نانوکامپوزیتها تحت فرایند پرس گرم تهیه شده و ساختار سگرگیت در آن تشکیل شد. نتایج نشان می دهد که با افزودن CNT به HDPE دمای ذوب افزایش یافته و پایداری ماده افزایش می یابد. وجود CNT در پلیمر ظرفیت حرارتی نانوکامپوزیت را در درصدهای وزنی کمتر از ۱ درصد کاهش می دهد و سپس با افزایش درصد وزنی CNT ظرفیت حرارتی افزایش می یابد. در واقع ذرات CNT که در اطراف دانه های پلیمر قرار گرفته اند، سبب محدودیت در حرکت زنجیره های پلیمری می شوند. اضافه کردن ۵ درصد وزنی CNT به HDPE با تراکم بیشینه در مرزهای پلیمری و ایجاد پوششی یکنواخت سبب به حد اشباع رسیدن قفل شدن زنجیره های پلیمری شده و آنتالپی ذوب به بیشینه 222 J/g می رسد.

مراجع

- 1- W. Zhai *et al.*, "Segregated conductive polymer composite with synergistically electrical and mechanical properties," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 105, pp. 68-77, 2018.
- 2- M. Hassanzadeh-Aghdam, M. Mahmoodi, and J. Jamali, "Effect of CNT coating on the overall thermal conductivity of unidirectional polymer hybrid nanocomposites," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 124, pp. 190-200, 2018.
- 3- M. H. Al-Saleh and W. H. Saadeh, "Hybrids of conductive polymer nanocomposites," *Materials & Design (1980-2015)*, vol. 52, pp. 1071-1076, 2013.
- 4- L. Rivière, N. Caussé, A. Lonjon, É. Dantras, and C. Lacabanne, "Specific heat capacity and thermal conductivity of PEEK/Ag nanoparticles composites determined by Modulated-Temperature Differential Scanning Calorimetry," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 127, pp. 98-104, 2016.
- 5- M. H. Al-Saleh, "Influence of conductive network structure on the EMI shielding and electrical percolation of carbon nanotube/polymer nanocomposites," *Synthetic Metals*, vol. 205, pp. 78-84, 2015.
- 6- S. Yuan, Y. Zheng, C. K. Chua, Q. Yan, and K. Zhou, "Electrical and thermal conductivities of MWCNT/polymer composites fabricated by selective laser sintering," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 105, pp. 203-213, 2018.
- 7- L. Wang *et al.*, "Highly electrically conductive polymer composite with a novel fiber-based segregated structure," *Journal of Materials Science*, vol. 55, no. 25, pp. 11727-11738, 2020.
- 8- Y.-T. Xu *et al.*, "An electrically conductive polymer composite with a co-continuous segregated structure for enhanced mechanical performance," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 8, no. 33, pp. 11546-11554, 2020.
- 9- L. Vovchenko *et al.*, "Polyethylene composites with segregated carbon nanotubes network: low frequency plasmons and high electromagnetic interference shielding efficiency," *Materials*, vol. 13, no. 5, p. 1118, 2020.
- 10- K. Chu *et al.*, "Thermal properties of carbon nanotube–copper composites for thermal management applications," *Nanoscale research letters*, vol. 5, no. 5, pp. 868-874, 2010.
- 11- G. P. Moriarty, J. N. Wheeler, C. Yu, and J. C. Grunlan, "Increasing the thermoelectric power factor of polymer composites using a semiconducting stabilizer for carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 50, no. 3, pp. 885-895, 2012.



12- O. Maruzhenko, Y. Mamunya, G. Boiteux, S. Pusz, U. Szeluga, and S. Pruvost, "Improving the thermal and electrical properties of polymer composites by ordered distribution of carbon micro-and nanofillers," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 138, pp. 75-84, 2019.

۱۳- ساره مودن، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه فردوسی، ۱۳۹۹