

Research Paper

The effect of carbon nanotube surface modification on conductivity behavior of carbon nanotube reinforced polythene matrix hybrid HDPE composite with segregate structure

Atiyeh Neyshabouri Mohammadabdi^{1*}, Samaneh Sahebian saghi², Mohsen Haddad Sabzevar³, Jalil Vahdati Khaki³

¹ -Master's student of Materials Engineering, Orientation and Materials Selection, Ferdowsi University of Mashhad

² -Assistant Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

³ -Professor, Department of Materials and Metallurgy Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

Received: 2023/04/24

Revised: 2023/08/02

Accepted: 2023/08/09

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2023.31801.1993](https://doi.org/10.30495/jnm.2023.31801.1993)

Keywords:

Conductive Polymer Composites, carbon nanotube, carbon nanotube surface modification, Segregated Structure, Electrical conductivity EMI Shielding.

Abstract

Introduction: Conductive polymer composites (CPCs) have been getting attention in academic and industrial fields for several decades. Unfortunately, ordinary CPCs with random conductive network usually require a high filler percentage to provide desired conductivity. In upcoming research, an electrically conductive polymer composites with segregated structure was used in order to achieve high conductivity at low filler percentages

Methods: Segregated Structure HDPE/CNT nanocomposite were produced with pure nanotubes reinforcement and modified surface nanotubes by dry mixing method.

Findings: Microscopic images results showed that in both types of pure and surface modified composites an aggregated arrangement structure was created and carbon nanotubes were placed in interface between the granules. Conductivity results showed an exponentially increase in structure conductivity with increasing carbon nanotube content. The maximum value of conductivity in two composites with pure nanotubes and surface modified nanotubes at 6 wt% respectively was 47.675 , 27.675 s/m. The Maximum shielding (EMI) in raw carbon nanotubes reinforced composite and modified surface respectively was equal to 9 and 9.31 dB.

Citation: Atiyeh Neyshabouri Mohammadabdi, Samaneh Sahebian saghi, Mohsen Haddad Sabzevar, Jalil Vahdati Khaki, The effect of carbon nanotube surface modification on conductivity behavior of carbon nanotube reinforced polythene matrix hybrid HDPE composite with segregate structure, Quarterly Journal of New Materials. 2022; 13 (49): 57-71

*Corresponding author: S.Sahebian

Address: Department of Materials and Metallurgical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Iran.

Tell: 09151172954

Email: s.sahebian@um.ac.ir

Extended Abstract

Introduction

Nowadays, the absorbing electromagnetic waves in the microwave region technology is a valuable subject for commercial purposes, communication devices, military and many electronic or technological systems. Nanocomposites containing electrically conductive materials are the most suitable candidates for use in wave absorbing materials. At present, several methods have been defined in the field of polymers to control the conductive filler network formation, but the creation of polymer composites with a segregated filler network is a promising method to achieve high electrical conductivity with low amounts of reinforcing phase in composites. In addition, they exhibit unique advantages such as very low threshold values and optimal shielding against electromagnetic waves compared to conventional conductive polymer composites with random networks. Carbon nanotubes need a modification process due to their special structure such as large aspect ratio and lack of solubility in aqueous solvents. Functionalization of carbon nanotubes is the best method in developing their reactivity and application. The presence of functional groups on the surface or at the end of nanotubes allows them to enter into chemical reactions with different molecules or macromolecules. The binding of different molecules on the surface of nanotubes improves their solubility beside improve their properties and structure.

Methodology

In this research, multi-layered carbon nanotubes (MWCNT) with a 60-40 nm external diameter, 5-10 micrometers length and 99% purity from Vira company were used. For acid washing process, a 65% nitric acid (produced by Merck company) with distilled water were used to wash the samples. HDPE powder with 250 to 500 microns particle size and grade HD 52505 UV produced by injection method from

Jam Petrochemical Company was used for composites.

Results and discussion

To perform the acid washing process, 0.1 g of carbon nanotubes were added to 50 cc of nitric acid and subjected to ultrasonic waves for one hour, then the sample was mixed for 2 hours at ambient temperature by a magnetic stirrer until the reaction was complete with the functional groups and a magnetic stirrer is used for this part of work. The samples washed several times by distilled water until the final pH of the exiting water from the reaches filter be about 6. Then, in order to dry products, samples dried at 90 C for 6 hours. For produce composite samples, first, 0.5, 0.2, 1, 2, 3, 4, 5, 6 percent of carbon nanotube were added to polyethylene powder. Then, they were mechanically mixed by using a NARYA-BM25 mill mixer (made in Iran) at 20 Hz frequency for 10 minutes. The jar and balls of this device are made of stainless steel. In next step, prototyping was done by pressure molding at a pressure of 16 MPa and a temperature of 122C. The composite samples made with pure carbon nanotubes are named as P-CNT and the composites made by acid-washed carbon nanotubes are named as F-CNT, and the weight percentage also displayed with a number.

Conclusion and Discussion

During the acid washing process, functional groups are formed on the surface of carbon nanotubes, for this purpose, a FTIR test was taken from P-CNT and F-CNT samples. During the acid washing process, impurities on the nanotube are removed and hydroxyl and carboxyl functional groups which formed on the outer surface of nanotube.

According to the conductivity test results, with the increase of CNT in both composites, the conductivity has increased, which is due to the increase and accumulation of carbon nanotubes in the interconnected conductive paths in the structure of the Segregate composite. But this

increase in P-CNT composite is higher than F-CNT composites in higher percentages. Because during the surface modification process, the amount of defects and damages in carbon nanotubes increases and these defects are more visible in high percentages of nanotubes in the produced composites. In this research, the threshold of ϕ_c for P-CNT and F-CNT samples is respectively equal to $\phi_c=0.0799$ vol% (equal to 0.167% wt) and $\phi_c=0.0794$ vol% (equal to 0.166 wt%) and the t value was obtained as 2.46 and 2.53, respectively.

According to the VAN test results, the amount of protection through absorption is much higher than the reflection mechanism and the contribution of reflection is very small. As a result, it can be seen that absorption is the dominant mechanism in both composites. In general, in both protection samples, the values are higher than 4 dB and decrease by 1 dB only in the frequency range of 5.9-10 GHz. In the maximum protection, the contribution of absorption in P-CNT6 and F-CNT6 samples is 76.85% and 76.94%, respectively, and the reflection contribution from the maximum protection in P-CNT6 and F-CNT6 samples is 23.14 and 23.05, respectively.

According to the microscopic images, it can be seen that due to acid washing, the ends of the nanotubes are opened, and as a result of the nanotubes modification, functional groups are created at the ends or on the surface of nanotubes. Also, the carbon nanotubes in the pure sample and the acid-washed sample completely covered HDPE granules surface during the mixermill process, and it can also be seen with increase in the CNT weight percentage, more carbon nanotubes were placed on the surface of the granules. Finally, the fracture surface of the P-CNT2 and F-CNT2 composite samples shows that in the aggregate structure, the secondary phase (CNT carbon nanotube) is coated around the HDPE granules. In this type of segregate composites, the carbon nanotube is selectively placed in the boundary

between the granules and creates a conductive path instead of being distributed in the polymer field.

Ethical Considerations

The cooperation of the participants in this research was voluntary and with their consent

Funding

The cost of this research was provided by the authors of the article.

Authors' contributions

Conducting the experiments: Atiye Nishabouri, Samaneh Sahibian Saghi Data analysis and results: Atieh Neishabouri, Samaneh Sahibian Saghi, Mohsen Haddad Sabzevar, Jalil Vahdati Khaki; Final writing: Atiye Nishabouri, Samaneh Sahibian Saghi.

Conflicts of interest

According to the authors, this article has no conflict of interest

مقاله پژوهشی

تاثیر اصلاح سطح نانولوله کربنی بر رفتار رسانایی کامپوزیت هیبریدی جدایش- یافته زمینه پلی اتیلن HDPE تقویت شده با نانولوله کربنی

عطیه نیشابوری محمدآبادی^۱، سمانه صاحبیان سقی^{۲*}، محسن حداد سبزواری^۳، جلیل وحدتی خاکی^۳

^۱ - دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، گرایش شناسایی و انتخاب مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

^۲ - استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

^۳ - استاد گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۲/۰۴

تاریخ داوری: ۱۴۰۲/۰۵/۱۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۵/۱۸

مقدمه: کامپوزیت‌های زمینه پلیمری رسانای الکتریکی (CPC^۱) به‌تازگی مورد توجه محققان و صنعت‌گران قرار گرفته است. متأسفانه، CPC‌های معمولی که دارای شبکه رسانایی تصادفی هستند معمولاً به درصد بالای پرکننده برای ایجاد رسانایی مطلوب نیاز دارند. در پژوهش پیش‌رو به منظور نیل به رسانایی بالا در درصدهای کم پرکننده از کامپوزیت‌های پلیمری رسانای الکتریکی با ساختار جدایش‌یافته^۲ استفاده شده است.

روش: نانو کامپوزیت‌های زمینه پلی‌اتیلن با چگالی بالا، تقویت‌شده با نانولوله کربنی خالص و نانولوله کربنی اصلاح سطح شده با ساختار جدایش‌یافته به روش اختلاط در حالت خشک تولید شدند.

یافته‌ها: نتایج تصاویر میکروسکوپی نشان می‌دهد که در هر دو نوع کامپوزیت خالص و اصلاح سطح شده ساختار جدایش‌یافته ایجاد شده و نانولوله‌های کربنی در فصل مشترک بین گرانول‌ها قرار گرفته‌اند. نتایج رسانایی نشان داد که با افزایش میزان نانولوله کربنی رسانایی ساختار به صورت توانی افزایش یافته است. بیشینه مقدار رسانایی در دو کامپوزیت با نانولوله‌های خالص و نانولوله اصلاح سطح شده در ۶ درصد وزنی به ترتیب مقادیر ۴۷/۶۷۵ و ۲۷/۶۷۵ S/m می‌باشد. بیشینه میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس در کامپوزیت تقویت شده با نانولوله کربنی خام و اصلاح سطح شده به ترتیب برابر ۹ dB و ۹/۳۱ می‌باشد.

نتیجه‌گیری: نتایج حاصل از پژوهش حاضر نشان داد که اثر اصلاح سطح بر روی میزان جذب امواج الکترومغناطیس تأثیری چندانی نداشته است، نمونه بهینه از لحاظ قیمت و خواص نمونه P-CNT6 می‌باشد.

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

[10.30495/jnm.2023.31801.1993](https://doi.org/10.30495/jnm.2023.31801.1993)

واژه‌های کلیدی:

کامپوزیت زمینه پلیمری رسانا، نانولوله کربنی، اصلاح سطح نانولوله کربنی، ساختار جدایش‌یافته، رسانایی الکتریکی، محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس.

* نویسنده مسئول: سمانه صاحبیان سقی

نشانی: دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

تلفن: ۰۹۱۷۳۱۷۰۱۵۸

پست الکترونیکی: s.sahebain@um.ac.ir

¹ - Conductive Polymer Composites

² - Segregated Structure

مقدمه

در عصر حاضر فناوری جذب امواج الکترومغناطیس در ناحیه ریزموج، موضوع ارزشمندی برای مقاصد تجاری، وسایل ارتباطی، نظامی و بسیاری از سامانه‌های الکترونی و فناوری است. پلیمرهای رسانایی الکتریکی به‌طور چشم‌گیری در زمینه‌های گوناگون مورد توجه قرار گرفته‌اند، چرا که کارایی آن‌ها در زمینه‌های مختلف، از قبیل ابزارهای ذخیره انرژی، حسگرها، جعبه ابزار الکتریکی و مواد جاذب انرژی الکترومغناطیس به اثبات رسیده است. وزن کم، شکل‌پذیری آسان، مقاومت به خوردگی، پایداری محیطی بسیار مناسب، قابلیت تنوع تولید در کنار قیمت مناسب باعث روی آوردن پژوهش‌گران در سراسر جهان به کامپوزیت‌های پلیمری رسانا شده است [۱].

نانوکامپوزیت‌های حاوی مواد رسانای الکتریسیته، مناسب‌ترین نامزد برای کاربرد در مواد جاذب امواج‌اند. در حال حاضر، چندین روش برای تشکیل شبکه پرکننده رسانا به صورت کنترل شده در زمینه پلیمری تعریف شده است، اما ایجاد کامپوزیت‌های پلیمری با شبکه پرکننده جدایش‌یافته روشی امیدوارکننده برای دستیابی به رسانایی الکتریکی بالا با مقادیر کم فاز تقویت‌کننده در کامپوزیت‌هایی مذکور است. علاوه بر این، مزایای منحصر به فردی چون مقادیر بسیار کم حد آستانه و محافظت مطلوب در برابر امواج الکترومغناطیس در مقایسه با کامپوزیت‌های پلیمری رسانای متعارف با شبکه‌های تصادفی از خود نشان می‌دهند [۲]. موذن و همکارانش با ساخت کامپوزیت‌های HDPE^۱ تقویت شده با نانولوله کربنی در ساختار جدایش‌یافته و ساختار تصادفی، نشان داده است که تشکیل ساختار جدایش‌یافته آستانه نفوذ کم $0.099\% \text{ vol}$ و حداکثر هدایت الکتریکی 388 S/m را در ۸ درصد وزنی CNT فراهم می‌کند. در حالی که، در نانوکامپوزیت‌های تصادفی، بالاترین رسانایی به دست آمده 0.26 S/m در ۲۳٪ درصد وزنی CNT بدست آمده است. هم‌چنین کامپوزیت با ساختار جدایش‌یافته نسبت به نانوکامپوزیت‌های تصادفی، خواص محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس برتری را نشان داد. حداکثر محافظت $21/8 \text{ dB}$ در نمونه با ساختار جدایش‌یافته در ۶ درصد وزنی نانولوله کربنی از مقدار لازم برای کاربردهای تجاری فراتر رفته است. اما در نانوکامپوزیت‌های تصادفی، محافظت زیر 10 dB تا ۲۰ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی باقی مانده است [۳]. لی^۲ و همکارانش نیز با ساخت کامپوزیت‌های ساختار جدایش‌یافته و نیمه جدایش‌یافته و ساختار تصادفی، نشان داده‌اند که رسانایی در ساختار جدایش‌یافته ۵ برابر بیشتر شده است [۲].

نانولوله‌های کربنی، به دلیل خواص عالی آن‌ها مانند وزن کم، مقاومت در برابر خوردگی بالا، هدایت الکتریکی حرارتی فوق‌العاده، در دهه اخیر به عنوان تقویت‌کننده‌ای ایده‌آل در کامپوزیت‌های زمینه پلیمری برای ساخت مواد کامپوزیتی با ویژگی‌های قابل تنظیم در بسیاری از کاربردها، از جمله ذخیره انرژی و محافظت تداخل الکترومغناطیسی استفاده می‌شود [۴]. نانولوله‌های کربنی به علت ساختار ویژه خود مانند نسبت ظاهری بزرگ و عدم قابلیت انحلال در حلال‌های آبی نیاز به فرایند اصلاح دارند. عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی بهترین روش در توسعه واکنش‌پذیری و کاربرد آن‌هاست. حضور گروه‌های عاملی در انتها یا سطح نانولوله‌ها باعث می‌شود تا بتوانند با مولکول‌ها یا ماکرومولکول‌های مختلف وارد واکنش شیمیایی شوند. اتصال مولکول‌های مختلف بر سطح نانولوله‌ها نه تنها حلالیت آن‌ها را بهبود می‌بخشد بلکه سبب اصلاح خواص و ساختار آن‌ها نیز می‌شود [۵]. پیستون^۳ و همکارانش با اصلاح سطح شیمیایی نانولوله کربنی و هم‌چنین تزئین نانولوله‌ها با ذرات مغناطیسی به خاصیت مغناطیسی در دمای اتاق رسیدند [۶]. صاحبیان و همکاران نشان دادند که با اصلاح سطح شیمیایی با اسیدی قوی هم‌چون اسید نیتریک گروه‌های عاملی بر روی نانولوله کربنی تشکیل شده است که با افزایش گروه‌های عاملی انرژی پیوند فلزات با CNT افزایش چشم‌گیری یافته و موجب تغییر در واکنش‌پذیری نانولوله کربنی و بهبود مشخصه ترشوندگی آن شده است [۷].

در کامپوزیت‌ها، با ساختار جدایش یافته معمولاً از پلیمرهای با ویسکوزیته مذاب بالا استفاده می‌کنند تا فاز رسانا در مسیرهای بین فصل مشترک قرار گیرد. اما این دسته از پلیمرها معمولاً گران قیمت هستند. در این پژوهش از پلیمر پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE) با ویسکوزیته مذاب کم استفاده شده است که چالش در فرآیند تولید به شمار می‌رود. هم‌چنین در این تحقیق به منظور ایجاد نواقص و تشکیل گروه‌های عاملی در ساختار نانولوله کربنی در نتیجه افزایش واکنش‌پذیری، ابتدا فرآیند اسیدشویی بر روی نانولوله کربنی انجام شد. فرآیند اسیدشویی به منظور توزیع بهتر نانولوله کربنی بر روی گرانول‌های HDPE صورت گرفت. به همین منظور دو کامپوزیت با ساختار جدایش‌یافته، از پلی اتیلن با دانسیته بالا به عنوان زمینه و نانولوله کربنی خالص و نانولوله کربنی اصلاح سطح شده به عنوان فاز تقویت‌کننده استفاده شد. و موجب تغییر در واکنش‌پذیری نانولوله کربنی و بهبود مشخصه ترشوندگی آن شده است [۷].

³ - Pistone

¹ - High Density Poly Ethylene

² - Li

به منظور ساخت نمونه‌های کامپوزیتی، ابتدا مقادیر $۶,۵,۴,۳,۲,۱,۰/۵,۰/۲$ درصد از نانولوله کربنی خالص و اصلاح سطح شده، به پودر پلی اتیلن اضافه گردید. سپس با استفاده از دستگاه میکسر میل ساخت ایران مدل NARYA-BM25، در فرکانس ۲۰ هرتز و به مدت ۱۰ دقیقه اختلاط مکانیکی صورت گرفت. که جنس جار و گلوله‌های این دستگاه از جنس فولاد زنگ نزن است. در مرحله بعد، نمونه‌سازی توسط قالب‌گیری فشاری^۲ در فشار ۱۶ MPa و دمای $۱۲۲\text{ }^{\circ}\text{C}$ با دقت ۱ دجه سانتی‌گراد انجام شد. مراحل ساخت کامپوزیت با ساختار جدایش‌یافته به صورت شماتیک در شکل ۲ نمایش داده شده است. نمونه‌های کامپوزیتی ساخته شده با نانولوله کربنی خالص و اسیدشویی شده به ترتیب با نام‌های اختصاری $\text{P}^{\text{r}}\text{-CNT}$ و $\text{F}^{\text{r}}\text{-CNT}$ نام‌گذاری شده است. درصد وزنی نیز با عدد در کنار نام نمایش داده شده است. به عنوان مثال، نمونه کامپوزیتی P-CNT0.5، نمونه کامپوزیتی با ۰/۵ درصد نانولوله کربنی خالص ساخته شده است. در شکل ۳ مراحل ساخت هردو کامپوزیت آورده شد.

۴-۲- مشخصه یابی:

به منظور ارزیابی اصلاح سطح نانولوله کربنی، آزمون طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه^۵ (FTIR) توسط دستگاه آمریکایی Thermo Nicolet مدل AVATAR 370 FT-IR انجام شده است. آزمون در دمای محیط توسط قرص KBr در اسپکتروفتومتر Shimadzu $۴۳۰۰\text{ cm}^{-۱}$ در محدوده $۴۰۰۰\text{--}۴۰۰\text{ cm}^{-۱}$ با دقت $۴\text{ cm}^{-۱}$ انجام شده است.

برای بررسی سطح خارجی سطح نانولوله‌های کربنی ارزیابی میکروسکوپی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی^۶ (FE-SEM) با دستگاه LEO آلمانی مدل VP1450 با ولتاژ کاری 20KV صورت گرفت. به منظور تصویربرداری نمونه‌ها نانولوله کربنی خالص و اصلاح سطح شده، سوسپانسیون رقیقی از نانولوله کربنی با اتانول و برای نانولوله کربنی اصلاح سطح شده با استفاده از آب مقطر تهیه شد. هم-چنین از میکروسکوپ الکترونی پویشی به منظور بررسی سطح شکست و تشکیل ساختار جدایش‌یافته در هردو نوع نمونه‌های کامپوزیتی خالص و اصلاح سطح شده استفاده شد. که به این منظور نمونه‌های کامپوزیتی تحت شکست سرد قرار گرفتند.

در کامپوزیت‌ها، با ساختار جدایش یافته معمولاً از پلیمرهای با ویسکوزیته مذاب بالا استفاده می‌کنند تا فاز رسانا در مسیرهای بین فصل مشترک قرار گیرد. اما این دسته از پلیمرها معمولاً گران قیمت هستند. در این پژوهش از پلیمر پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE) با ویسکوزیته مذاب کم استفاده شده است که چالش در فرآیند تولید به شمار می‌رود. هم‌چنین در این تحقیق به منظور ایجاد نواقص و تشکیل گروه‌عاملی در ساختار نانولوله کربنی در نتیجه افزایش واکنش‌پذیری، ابتدا فرآیند اسیدشویی بر روی نانولوله کربنی انجام شد. فرآیند اسیدشویی به منظور توزیع بهتر نانولوله کربنی بر روی گرانول‌های HDPE صورت گرفت. به همین منظور دو کامپوزیت با ساختار جدایش‌یافته، از پلی اتیلن با دانسیته بالا به عنوان زمینه و نانولوله کربنی خالص و نانولوله کربنی اصلاح سطح شده به عنوان فاز تقویت کننده استفاده شد.

مواد و روش‌ها

۱-۲- مواد

در این پژوهش از نانولوله کربنی چندلایه (MWCNT) به قطر خارجی $۴۰\text{--}۶۰$ نانومتر و طول $۵\text{--}۱۰$ میکرومتر و خلوص ۹۹٪ استفاده شد. به منظور فرآیند اسیدشویی از اسید نیتریک ۶۵٪ تولید شرکت مرک و آب مقطر جهت شستشوی نمونه‌ها استفاده شد. از پودر مرک و آب مقطر جهت شستشوی نمونه‌ها استفاده شد. از پودر (HDPE) با MFI برابر با ۵ gr/10min و اندازه ذرات ۲۵۰ تا ۵۰۰ میکرون با گرید HD 52505 UV که به روش تزریقی تولید شده، به منظور کامپوزیت‌سازی استفاده شد.

۲-۲- اصلاح سطح نانولوله کربنی

فرآیند اسیدشویی به منظور ایجاد نواقص و تشکیل گروه‌های عاملی در سطح خارجی نانولوله‌ها کربنی انجام شد. برای انجام فرآیند اسیدشویی $۰/۱\text{ gr}$ نانولوله کربنی به ۵۰ cc اسید نیتریک اضافه و به مدت یک ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفت و سپس نمونه به مدت ۲ ساعت در دمای محیط توسط هم‌زن مغناطیسی مخلوط گردید. نمونه‌ها با استفاده از آب مقطر چندین بار شسته شد تا pH نهایی آب خارج شده از فیلتر به حدود ۶ برسد. سپس جهت خشک شدن محصول، نمونه‌ها در دمای $۹۰\text{ }^{\circ}\text{C}$ به مدت ۶ ساعت خشک شد. شکل ۱ به طور شماتیک فرآیند اسیدشویی را نمایش می‌دهد.

4 - Functionalized

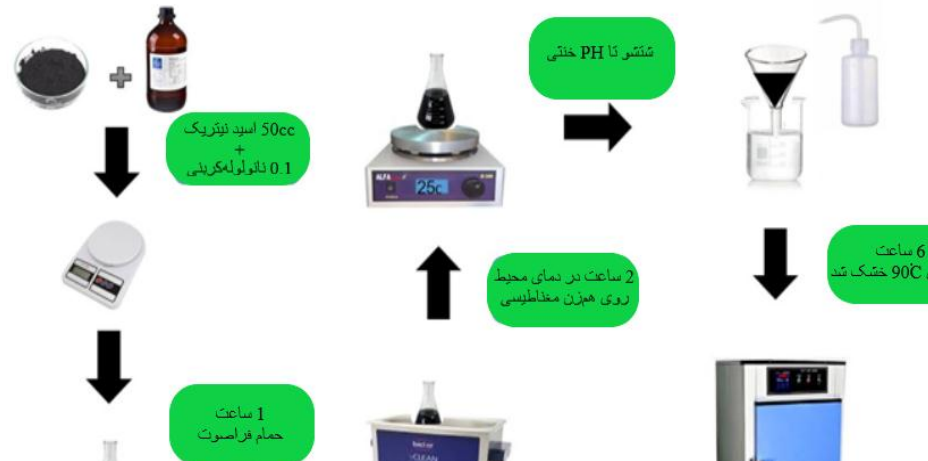
5 - Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)

6 - Field Emiss Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

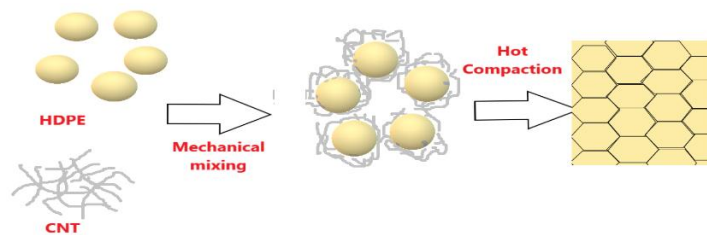
1 - Multi Walled Carbon Nanotube

2 - Compression molding

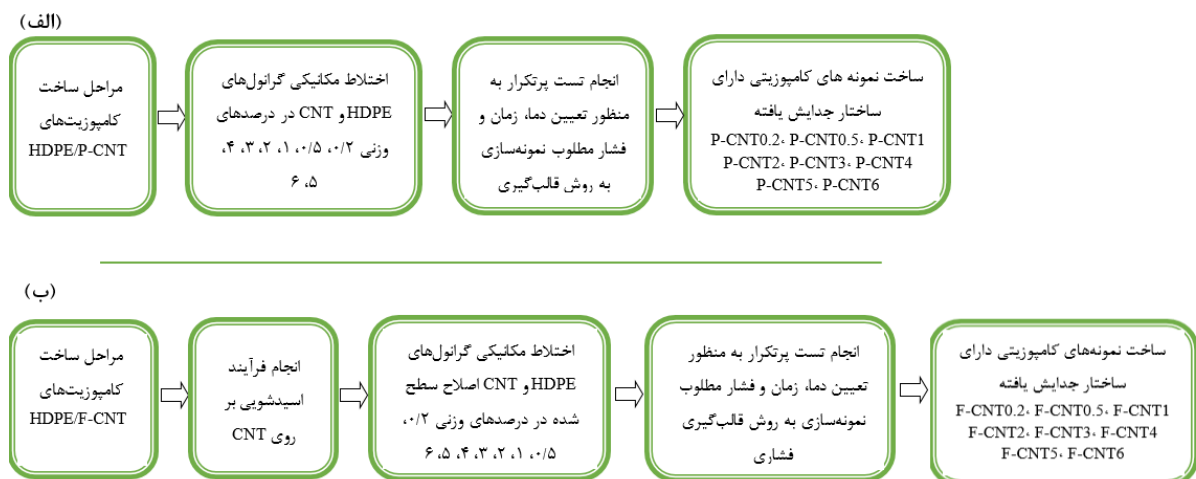
3 - Pure



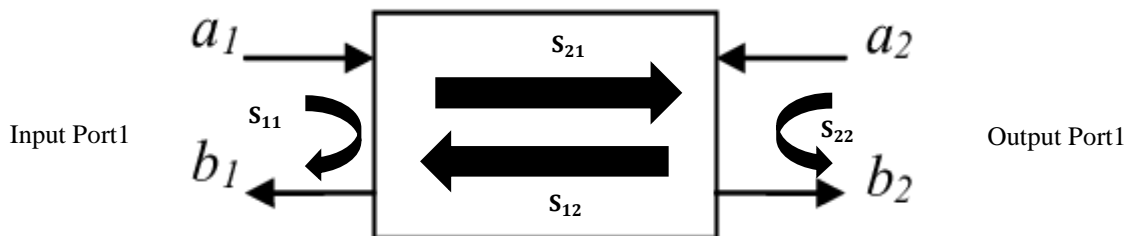
شکل ۱- تصویر شماتیک فرآیند اسیدشویی



شکل ۲- تصویر شماتیک ساخت کامپوزیت‌ها با ساختار جدایش یافته



شکل ۳- مراحل ساخت کامپوزیت‌های (الف) P-CNT، (ب) F-CNT



شکل ۴- تصویر شماتیک دستگاه VNA

$$S_{ii} = \frac{b_i}{a_i} \quad (\text{رابطه ۱})$$

$$S_{ij} = \frac{b_i}{a_j} \quad (\text{رابطه ۲})$$

در دستگاه دارای دو پورت، به طور مثال $S_{11} = b_1/a_1$ نسبت شدت موج بازتاب شده از پورت ۱ به شدت موج اولیه ورودی از پورت ۱ می‌باشد و $S_{21} = b_2/a_1$ نسبت شدت موج خروجی از پورت ۲ به شدت موج اولیه ورودی به پورت ۱ است. با استفاده از روابط ۳ تا ۵ به ترتیب میزان محافظت کل ماده در برابر امواج الکترومغناطیس، محافظت از طریق مکانیزم بازتاب و جذب بر حسب دسی بل (dB) محاسبه می‌گردد [۸].

$$SE_{\text{Total}} = 10 \log \frac{1}{|S_{12}|^2} = 10 \log \frac{1}{|S_{21}|^2} \quad (\text{رابطه ۳})$$

$$SE_R = 10 \log \frac{1}{1 - |S_{11}|^2} \quad (\text{رابطه ۴})$$

$$SE_A = 10 \log \frac{1 - |S_{11}|^2}{|S_{12}|^2} \quad (\text{رابطه ۵})$$

مقاومت الکتریکی نمونه‌های کامپوزیتی با استفاده از دستگاه پروب چهارسر^۱ مجهز به الکترومتر ساخت شرکت Keithley مدل ۲۴۵۰ اندازه‌گیری 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 میانگیری شده و داده اصلی به عنوان رسانایی کل نمونه معرفی شده است.

میزان محافظت موثر کامپوزیت‌های P-CNT6، F-CNT6 با استفاده از دستگاه Agilent Network Analyzer E8363B با استفاده از استاندارد WR90 در بازه فرکانسی ۸-۱۲ GHz (باند X) انجام شد. آزمون (VNA^۲) براساس روش موج بر مستطیلی^۳ صورت گرفت. نمونه‌ها برای آزمون به طول ۲۲/۸ mm و عرض ۱۰/۱ mm برش داده شده‌اند.

در شکل ۴، پورت ورودی و پورت خروجی به ترتیب شماره ۱ و ۲ می‌باشد. a_1 و a_2 به ترتیب موج‌های ورودی به پورت ۱ و ۲ می‌باشد همچنین b_1 و b_2 موج‌های خروجی به ترتیب از پورت ۱ و ۲ می‌باشد. پارامترهای a و b ولتاژ یا جریان بوده که توسط دستگاه اندازه‌گیری می‌شوند. خروجی دستگاه به صورت S می‌باشد و طبق رابطه ۱ و ۲ تعریف می‌شود.

³ -Rectangular Waveguide

¹ - Four-point-probe

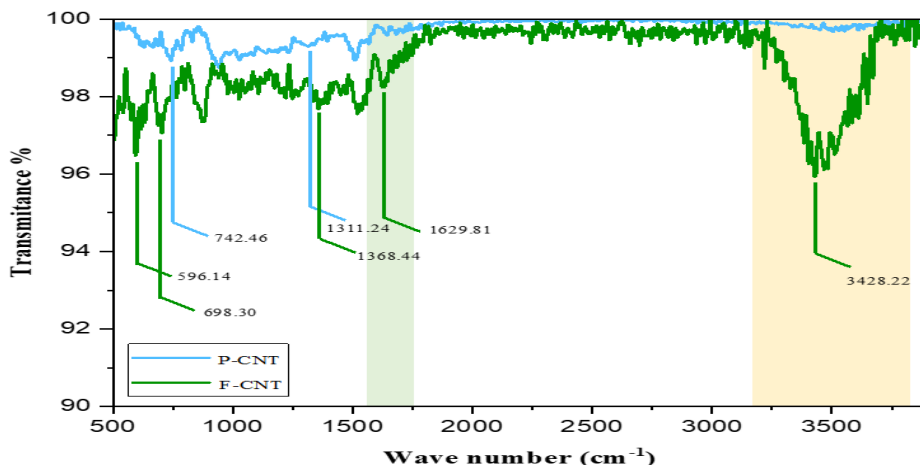
² - Vector Network Analyzer

نتایج

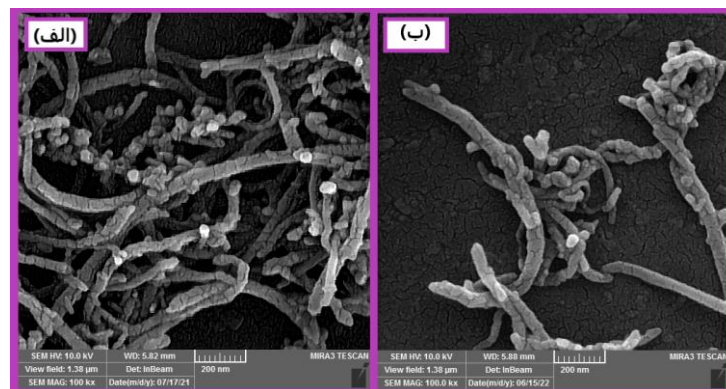
تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانولوله‌های کربنی خالص و نانولوله‌های کربنی اسیدشویی شده، در شکل ۶ قابل مشاهده است. با توجه به شکل، می‌توان مشاهده کرد که در اثر اسیدشویی ناخالصی‌ها حذف شده و سرهای انتهایی نانولوله کربنی باز شده است.

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گرانول‌های پوشش‌دهی شده با ۰/۵ و ۴ درصد وزنی نانولوله کربنی خالص و اسیدشویی شده، در دو بزرگ‌نمایی مختلف به ترتیب در شکل ۷ و ۸ قابل مشاهده است. با توجه به شکل، نانولوله‌های کربنی در نمونه خالص و نمونه اسیدشویی شده در طی فرآیند آسیاب بلوطی کاملاً سطح گرانول‌های HDPE را پوشانده‌اند و همچنین مشاهده می‌شود با افزایش درصد وزنی نانولوله-کربنی، میزان بیشتری از نانولوله کربنی بر روی سطح گرانول‌ها قرار گرفته است.

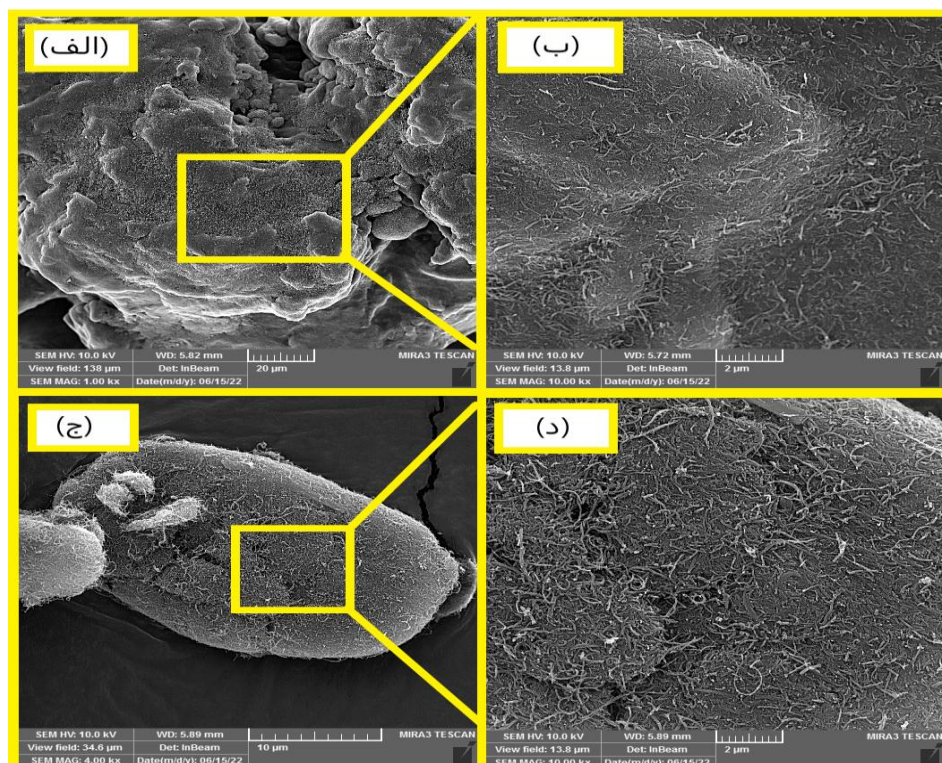
در طی فرآیند اسیدشویی گروه‌های عاملی بر روی سطح نانولوله کربنی تشکیل می‌شود. به‌منظور بررسی گروه‌های عاملی، آزمون FTIR از نانولوله کربنی خالص و اصلاح سطح شده گرفته شد در شکل ۵ آورده شد. با انجام فرآیند اسیدشویی، در نانولوله کربنی اصلاح سطح شده در محدوده $3600 - 3070 \text{ cm}^{-1}$ پیک مربوط به گروه‌های عاملی هیدروکسیل (OH) ایجاد شده است، این پیک در نقطه cm^{-1} 3428.22 قرار دارد [۹-۱۱] همچنین پیک 1629.81 cm^{-1} مربوط به پیک پیوندی کربونیل C=O در محدوده 1700 cm^{-1} برای نانولوله-کربنی اصلاح سطح شده مشاهده شد [۷]. در هردو نانولوله کربنی خام و اصلاح سطح شده، پیک‌های کمتر از 600 cm^{-1} نشان از کاتالیست‌های فلزی در ساختار نانولوله کربنی می‌باشد. همچنین ارتعاشات کربنی نیز خود را در پیک 1311.24 و 1368.44 و 1368.44 و 1311.24 و 1629.81 در هردو نمودار نشان داده است [۹].



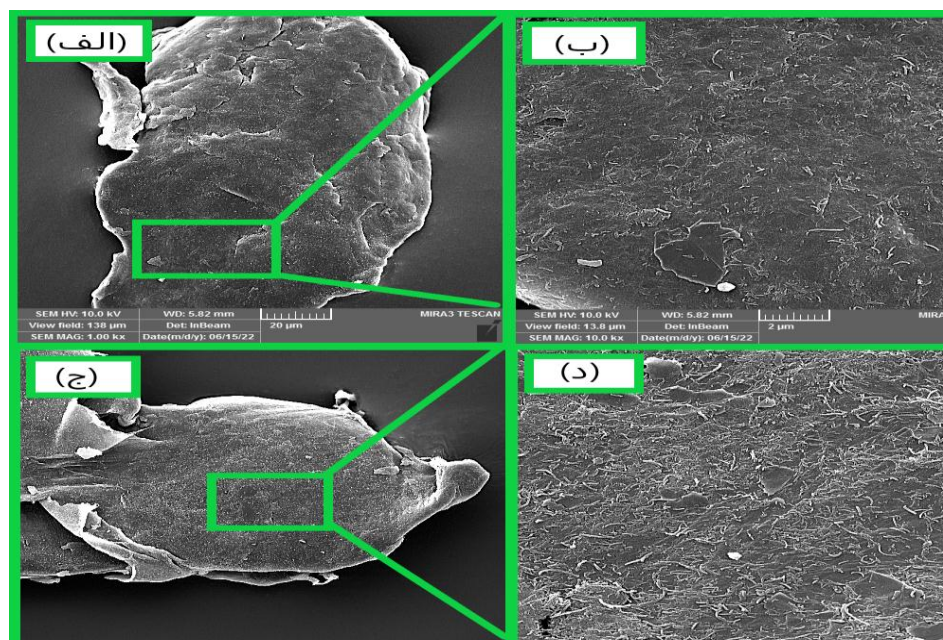
شکل ۵- نتایج تست FTIR (الف) نانولوله کربنی خالص (ب) نانولوله کربنی اصلاح سطح شده



شکل ۶- تصویر FE-SEM از (الف) نانولوله کربنی خالص و (ب) نانولوله کربنی اسیدشویی شده



شکل ۷- تصویر FE-SEM گرانول‌های HDPE پوشش‌دهی شده با CNT خالص: الف (ب) CNT ۵ wt% + و ج (د) ۴ wt% CNT



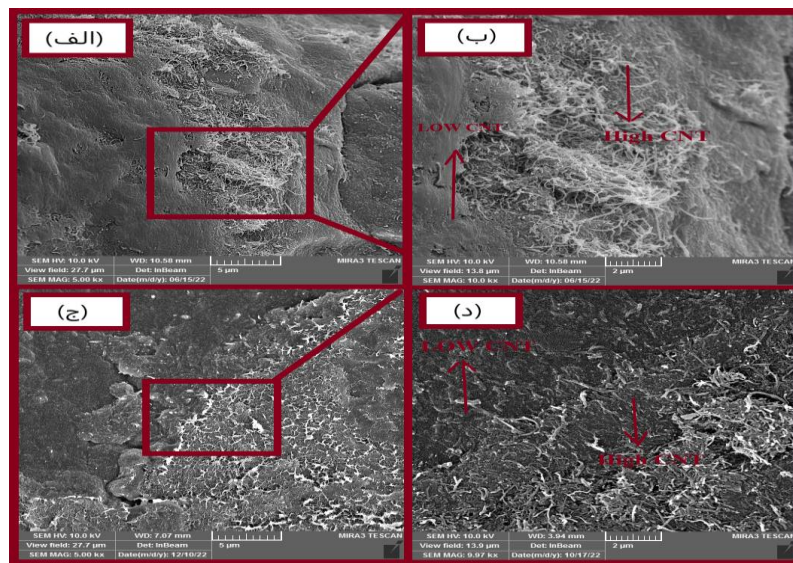
شکل ۸- تصویر FE-SEM گرانول‌های HDPE پوشش‌دهی شده با اصلاح سطح شده: الف (ب) CNT ۵ wt% + و ج (د) ۴ wt% CNT

در مسیرهای رسانا بهم پیوسته در ساختار کامپوزیت جدایش یافته است. با مقایسه نتایج رسانایی دو کامپوزیت P-CNT و F-CNT، اصلاح سطح نانولوله‌های کربنی در درصد‌های کم فاز رسانا موجب بهبود رسانایی می‌شود که به دلیل توزیع بهتر نانولوله کربنی بر روی گرانول‌های پلی اتیلن است. اما میزان رسانایی در درصد‌های بالاتر فاز رسانا در کامپوزیت‌های F-CNT نسبت به کامپوزیت‌های P-CNT افت داشته است، با افزایش فاز رسانا، توزیع در سطح گرانول‌ها بهبود می‌یابد در نتیجه میزان نواقص و آسیب‌ها در نانولوله کربنی بیشتر نمایان می‌شود و موجب افت رسانایی در کامپوزیت‌های F-CNT در درصد‌های بالاتر می‌شود.

در (جدول ۲) نیز نمونه‌ای از کامپوزیت‌ها با ساختار جدایش یافته با پرکننده یا زمینه پلیمری مشابه با پژوهش نمایش داده شده است. بالا بودن مقادیر رسانایی نانوکامپوزیت‌های تولید شده در این پژوهش گواه این مطلب می‌باشد با وجود استفاده از پلیمر با ویسکوزیته مذاب کم، مسیرهای رسانا به خوبی در ساختار جدایش یافته این کامپوزیت‌ها تشکیل شده است.

شکل ۹ سطح شکست نمونه کامپوزیتی P-CNT2 و F-CNT2 را نشان می‌دهد. در ساختار جدایش یافته، فاز ثانویه (نانولوله کربنی) در اطراف گرانول‌های HDPE پوشش داده شده و در نهایت باعث ایجاد شبکه‌ای سلول‌وار از فاز رسانا در مرز بین گرانول‌ها شده است، در تصویر به خوبی نشان داده شده است که در این نوع کامپوزیت‌های جدایش-یافته، نانولوله کربنی به جای توزیع در زمینه پلیمری، به صورت انتخابی در مرز بین گرانول‌ها قرار گرفته و مسیر رسانایی ایجاد کرده است.

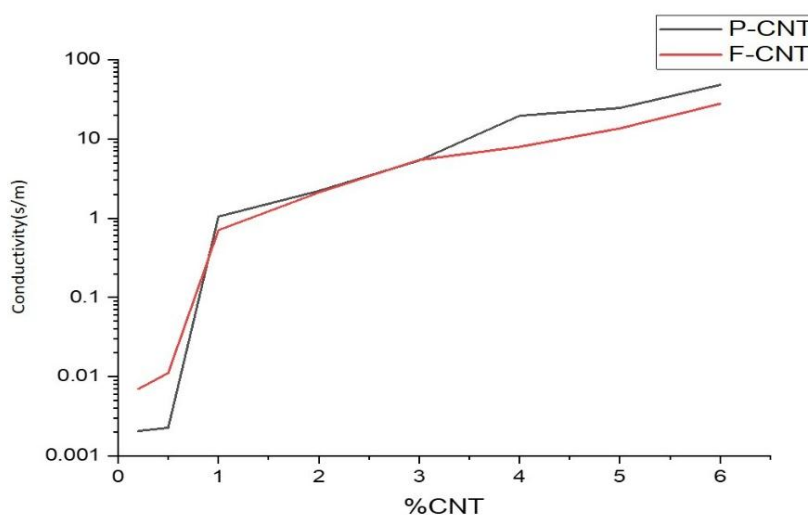
مقادیر رسانایی نمونه‌های کامپوزیتی با ساختار جدایش یافته، در دو حالت نمونه‌سازی با نانولوله کربنی خالص و اصلاح سطح شده در (جدول ۱) گزارش شده است. اعداد گزارش شده میانگین ۳ تا ۶ بار تکرار برای هر نمونه با دقت دستگاه ۰/۰۰۱۲٪ می‌باشد (میزان دقت هریک از نمونه‌ها در کنار عدد رسانایی گزارش شده است. در (شکل ۱۰) برای مقایسه بهتر رسانایی الکتریکی نمودار هردو کامپوزیت‌های تولید شده با نانولوله کربنی خالص و اصلاح سطح شده بر حسب درصد وزنی نانولوله کربنی نمایش داده شده است. همان‌طور که قابل مشاهده است با افزایش میزان نانولوله کربنی در هردو کامپوزیت میزان رسانایی افزایش پیدا کرده است که به دلیل افزایش و تجمع نانولوله‌های کربنی



شکل ۹- تصویر FE-SEM سطح شکست (الف) نمونه P-CNT2 ، (ب) نمونه F-CNT2

جدول ۱- مقادیر رسانایی نمونه‌های کامپوزیتی جدایش‌یافته با نانولوله کربنی خالص و اسیدشویی شده

رسانایی الکتریکی (s/m)		درصد وزنی CNT
F-CNT	P-CNT	
0.00701 (± 0.001)	0.00208 (± 0.001)	0.2
0.01119 (± 0.001)	0.00228 (± 0.001)	0.5
0.708 (± 0.07)	1.049 (± 0.34)	1
2.104 (± 0.24)	2.207 (± 0.25)	2
5.417 (± 0.56)	5.333 (± 0.48)	3
7.924 (± 2.92)	19.479 (± 1.05)	4
13.523 (± 5)	24.441 (± 5)	5
27.675 (± 5.48)	47.891 (± 5)	6



شکل ۱۰- رسانایی الکتریکی کامپوزیت‌های P-CNT و F-CNT

در کامپوزیت زمینه پلیمری رسانا است. از لحاظ تئوری، در این مدل ۲ $t = 1/3$ و $t = 1$ به ترتیب نشان دهنده شبکه رسانای سه بعدی و دو بعدی می‌باشد. با استفاده از تئوری نفوذ، همان‌طور که در شکل ۱۱ ارائه شده است $\log \sigma$ برحسب $\log(\phi - \phi_c)$ رسم می‌شود و بهترین تطابق خطی برای داده‌های بدست می‌آید. در این پژوهش ϕ_c برای هر دو کامپوزیت P-CNT و F-CNT برابر است با $\phi_c = 0.1 \text{ vol\%}$ (برابر با 0.21 wt\%) و مقدار t نیز به ترتیب $2/54$ و $2/62$ بدست آمد.

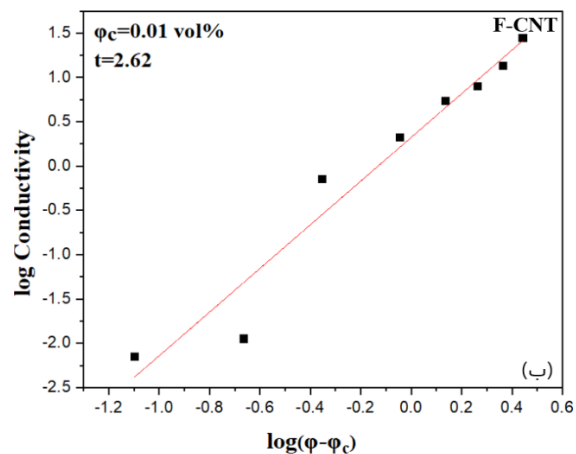
میزان فاز رسانایی که به کامپوزیت زمینه پلیمری افزوده می‌شود که در آن رفتار عایق/رسانا درون کامپوزیت ایجاد می‌شود حد آستانه (ϕ_c) نامیده می‌شود. رفتار رسانایی الکتریکی کامپوزیت‌های زمینه پلیمری رسانا با استفاده از (رابطه ۶) توصیف می‌شود.

$$\sigma = \sigma_0(\phi - \phi_c)^t \quad (\text{رابطه ۶})$$

در این رابطه σ رسانایی در ϕ درصد حجمی از فاز رسانا، σ_0 رسانایی ذاتی فاز رسانا، ϕ_c حد آستانه و t عددی مربوط به ابعاد شبکه‌ی رسانا

جدول ۲- مقادیر رسانایی کامپوزیت‌های با ساختار جدایش‌یافته در سایر پژوهش‌ها

کامپوزیت	رسانایی (s/m)	درصد CNT	منبع
HDPE/MWCNT	۱/۰۴۹	۱	پژوهش انجام شده
اصلاح سطح شده HDPE/MWCNT	۰/۷۰۸	۱	پژوهش انجام شده
HDPE/MWCNT	۱/۲۵	۱	[۳]
CNT / PE	۱/۲۴	۱	[۱۲]
CNT / PE	۱-۶۰	۱	[۴]
CNT ₃ -G ₁ / UHMWPE	۰/۰۷۳	۰/۳	[۱۳]
PP/ MWCNT	۳-۶۰	۰/۱	[۱۴]
CNT/UHMWPE	۱۰ ^۳	۱	[۱۵]



شکل ۱۱- $\log \sigma$ بر حسب $\log(\phi - \phi_c)$ نمونه‌های P-CNT (الف) و نمونه‌های کامپوزیتی F-CNT (ب)

قسمت الف و ب که به ترتیب مربوط به محافظت موثر نمونه‌های P-CNT6 و F-CNT6 می‌باشد، میزان محافظت از طریق جذب به مراتب بیشتر از مکانیزم بازتاب بوده و سهم بازتاب بسیار کم می‌باشد. در نتیجه می‌توان دریافت که در هردو کامپوزیت مکانیزم غالب جذب می‌باشد. به طور کلی در هردو نمونه محافظت دارای مقادیر بالاتر از

به منظور بررسی خواص محافظتی نانوکامپوزیت‌های تولید شده در برابر امواج الکترومغناطیس، پارامترهای S توسط دستگاه VNA اندازه‌گیری شد. مطابق رابطه‌های ۳-۵ میزان محافظت موثر SE_{Total} کامپوزیت-ها محاسبه شده و در شکل ۷ در بازه فرکانسی ۱۲-۸ GHz (باند X) ترسیم شده است. همان‌طور که در شکل ۱۲ قابل مشاهده است در

است. در بیشینه محافظت سهم جذب در نمونه‌های P-CNT6 و F-CNT6 به ترتیب ۷۶/۸۵٪ و ۷۶/۹۴٪ می‌باشد و سهم بازتاب نیز از بیشینه محافظت در نمونه‌های P-CNT6 و F-CNT6 به ترتیب ۲۳/۱۴٪ و ۲۳/۰۵٪ می‌باشد. در نتیجه می‌توان دریافت که در هر دو کامپوزیت مکانیزم غالب جذب می‌باشد و بیشینه میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس در کامپوزیت تقویت شده با نانولوله کربنی خام و اصلاح سطح شده به ترتیب برابر ۹ dB و ۹/۳۱ می‌باشد. با توجه به این نکته که اثر اصلاح سطح بر روی میزان جذب امواج الکترومغناطیس تأثیری چندانی نداشته است، نمونه بهینه از لحاظ قیمت و خواص نمونه P-CNT6 می‌باشد.

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت‌کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

حامی مالی

هزینه تحقیق حاضر توسط نویسندگان مقاله تامین شده است.

مشارکت نویسندگان

انجام آزمایش‌ها: عطیه نیشابوری؛ سمانه صاحبیان سقی
تحلیل داده‌ها و نتایج: عطیه نیشابوری؛ سمانه صاحبیان سقی، محسن حداد سبزواری، جلیل وحدتی خاکی؛ نگارش نهایی: عطیه نیشابوری؛ سمانه صاحبیان سقی.

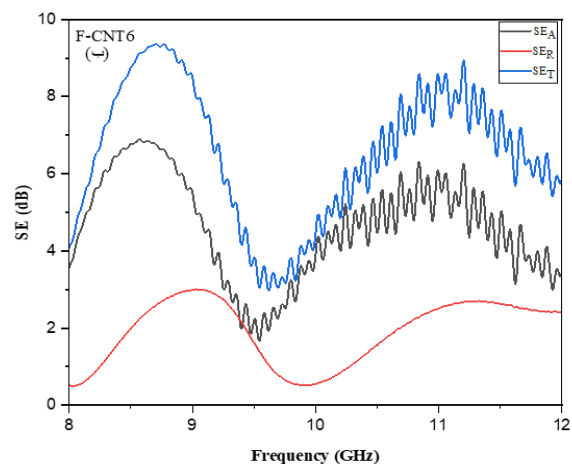
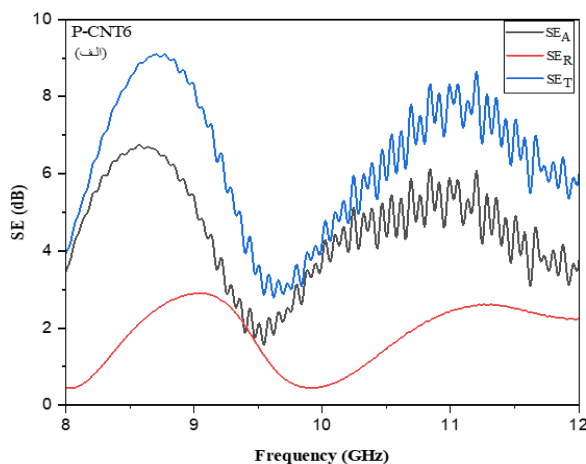
تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

۴dB بوده و تنها در بازه فرکانسی ۱۰-۹/۵ GHz حدود ۱ dB افت کرده است. در شکل (۷-الف) که مربوط به نمونه P-CNT6 می‌باشد، حداکثر محافظت این نمونه در فرکانس ۸/۷ GHz برابر با ۹ dB می‌باشد. حداقل محافظت در این نمونه در فرکانس ۹/۷ GHz برابر با ۲/۹۲ dB می‌باشد. در شکل (۸-ب) که مربوط به نمونه F-CNT6 می‌باشد، حداکثر محافظت این نمونه در فرکانس ۸/۷ GHz برابر با ۹/۳۱ dB می‌باشد. حداقل محافظت در این نمونه در فرکانس ۹/۶۸ GHz برابر با ۳/۱۵ dB می‌باشد. در بیشینه محافظت سهم جذب در نمونه‌های P-CNT6 و F-CNT6 به ترتیب ۷۶/۸۵٪ و ۷۶/۹۴٪ می‌باشد و سهم بازتاب نیز از بیشینه محافظت در نمونه‌های P-CNT6 و F-CNT6 به ترتیب ۲۳/۱۴ و ۲۳/۰۵ می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش دو نوع کامپوزیت زمینه پلیمری رسانا با ساختار جدایش یافته ساخته شده است، که در این کامپوزیت‌ها فاز زمینه HDPE و فاز تقویت کننده CNT خالص و CNT اصلاح سطح شده می‌باشد. بیشینه مقدار رسانایی در دو کامپوزیت با نانولوله کربنی خالص و نانولوله اصلاح سطح شده در درصدوزنی ۶ می‌باشد که به ترتیب مقادیر ۴۷/۶۷۵ و ۲۷/۶۷۵ s/m است. با وجود استفاده از HDPE به عنوان فاز زمینه که دارای ویسکوزیته مذاب کم است، میزان حد آستانه ۰/۰۱ vol% بدست آمد. کم بودن این عدد نشان می‌دهد که فرآیند ساخت کامپوزیت با ساختار جدایش یافته به خوبی انجام شده است. هم-چنین مقدار t در هر دو کامپوزیت P-CNT و F-CNT نیز به ترتیب ۲/۵۴ و ۲/۶۲ می‌باشد، که نشان از تشکیل ساختار جدایش یافته به صورت سه بعدی می‌باشد. با توجه به نتایج حاصل از تست VNA میزان محافظت از طریق جذب به مراتب بیشتر از مکانیزم بازتاب بوده



شکل ۱۲- میزان محافظت مؤثر و سهم هریک از مکانیزم‌های جذب و بازتاب در کامپوزیت‌های (الف) P-CNT6، (ب) F-CNT

References

1. الهام یار احمدی، "کامپوزیتهای پلیمری به عنوان جاذبه‌های امواج الکترومغناطیسی" بسپارش فصلنامه، ۱۳۹۴.
2. Jia, L.-C., et al., Electrically conductive and electromagnetic interference shielding of polyethylene composites with devisable carbon nanotube networks. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015. 3(36): p. 9369-9378.
3. Moazen, S., S. Sahebian, and M. Haddad-Sabzevar, Low percolation behavior of HDPE/CNT nanocomposites for EMI shielding application: Random distribution to segregated structure. *Synthetic Metals*, 2021. 281: p. 116900.
4. Vovchenko, L., et al., Polyethylene composites with segregated carbon nanotubes network: low frequency plasmons and high electromagnetic interference shielding efficiency. *Materials*, 2020. 13(5): p. 1118.
5. سونیا محمدحسینی، نانوکامپوزیت‌های بر پایه نانولوله‌های کربنی. ۱۳۹۶: امید انقلاب.
6. Sadegh, H., R. Shahryari-ghoshekandi, and M. Kazemi, Study in synthesis and characterization of carbon nanotubes decorated by magnetic iron oxide nanoparticles. *International Nano Letters*, 2014. 4: p. 129-135.
7. سمانه صاحبیان سقی، "تولید نانوکامپوزیت مغناطیسی پلی اتیلین/ نانولوله کربنی و بررسی خواص ترمودینامیکی"، مجله مواد نوین، جلد ۵، شماره ۳، بهار ۱۳۹۴.
8. Iqbal, A., P. Sambyal, and C.M. Koo, 2D MXenes for electromagnetic shielding: a review. *Advanced Functional Materials*, 2020. 30(47): p. 2000883.
9. Yuan, F., et al., Synthesis, properties and applications of flowerlike Ni-NiO composite microstructures. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013. 1(29): p. 8438-8444.
10. Temnuch, N., et al., Magnetite nanoparticles decorated on multi-walled carbon nanotubes for removal of Cu²⁺ from aqueous solution. *Environmental Technology*, 2021. 42(23): p. 3572-3580.
11. Hussain, S., et al., Fe₃O₄ nanoparticles decorated multi-walled carbon nanotubes based magnetic nanofluid for heat transfer application. *Materials Letters*, 2020. 274: p. 128043.
12. Pang, H., et al., Electrically conductive carbon nanotube/ultrahigh molecular weight polyethylene composites with segregated and double percolated structure. *Materials Letters*, 2012. 79: p. 96-99.
13. Jia, L.-C., et al., Synergistic effect of graphite and carbon nanotubes on improved electromagnetic interference shielding performance in segregated composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018. 57(35): p. 11929-11938.
14. Wu, H.-Y., et al., Injection molded segregated carbon nanotube/polypropylene composite for efficient electromagnetic interference shielding. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018. 57(37): p. 12378-12385.
15. Al-Saleh, M.H., S.A. Jawad, and H.M. El Ghanem, Electrical and dielectric behaviors of dry-mixed CNT/UHMWPE nanocomposites. *High Performance Polymers*, 2014. 26(2): p. 205-211.