

تأثیر همزمان عملیات سطحی و امواج آلتراسون بر توزیع پذیری نانولوله‌های کربنی در زمینه پلی اتیلن

سمانه صاحبیان سقی^{۱*}، سید مجتبی زبرجد^۲، جلیل وحدتی خاکی^۳ و اندرا لاتزری^۴

چکیده

در این پژوهش بمنظور بررسی توزیع پذیری نانولوله کربنی در زمینه پلی اتیلن از تغییر شیمی سطح نانولوله کربنی و امواج فراصوت جهت تولید پودر کامپوزیتی استفاده شد. جهت بررسی اثر همزمان دو پارامتر مذکور بر رفتار کششی نانوکامپوزیت PE/CNT نمونه‌های استاندارد تولید گردید. نتایج بررسی‌ها نشان داد که افزایش نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده اگر چه سبب افزایش استحکام زمینه پلی اتیلن می‌شود، ولی کاهش شدید انعطاف‌پذیری پلی اتیلن خالص را به سبب آگلومره شدید باعث می‌شوند. ایجاد گروه‌های عاملی، پوشش‌دهی توسط اسید استتاریک و امواج فراصوت کنترل ابعاد مناطق کلوخه‌ای و توزیع یکنواخت نانولوله‌ها در زمینه را سبب می‌شود. نتایج پژوهش‌ها نشان داد که افزایش نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده سبب افزایش ۱۲ درصدی استحکام و کاهش ۸۲ درصدی انعطاف‌پذیری، تأثیر فاکتور اصلاحی اسید شویی و امواج فراصوت افزایش ۱۷ درصدی استحکام و کاهش ۷۰ درصدی انعطاف‌پذیری و استفاده از عامل سطحی اسید استتاریک افزایش ۱۵٪ استحکام و کاهش انعطاف‌پذیری ۶۰ درصد در قیاس با پلی اتیلن خالص را نشان می‌دهد. افزون بر این، نشان داده شد که در حضور پوشش سطحی اسید استتاریک نیازی به استفاده از امواج فراصوت جهت توزیع پذیری بهتر نانولوله‌ها در زمینه نیست.

واژه‌های کلیدی: پلی اتیلن، نانولوله کربنی، اسید استتاریک، امواج فراصوت، خواص مکانیکی، توزیع پذیری.

۱- دانشجوی دکتری گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

۲- استاد، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، مشهد، ایران

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

۴- استاد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه پیزا، پیزا، ایتالیا.

*- نویسنده مسئول مقاله: Samaneh.sahebi@gmail.com

پیشگفتار

امروزه استفاده از نانولوله‌های کربنی (CNT) به عنوان آلوتروپی جدیدی از ساختار کربنی در مواد مرکب زمینه پلیمری به سبب خواص چند منظوره آن بسیار مورد توجه قرار دارند. برای مثال، نانولوله کربنی با مقادیر وزنی کم‌تر از ۵ درصد وزنی قادر به بهبود چشمگیر خواص مکانیکی در زمینه کامپوزیت‌های پلیمری است. افزون بر این، CNT به عنوان پرکننده‌ای هادی سبب بهبود هم‌زمان هدایت حرارتی و الکتریکی در مواد مرکب پایه پلیمری می‌گردد. البته، تقویت‌کنندگی موثر CNT در زمینه پلیمری، در صورتی ایجاد می‌شود که بتوان توزیع مناسب و استحکام فصل مشترک مطلوب بین زمینه و CNT ایجاد نمود [۷-۱].

نانولوله‌های کربنی از لحاظ ترمودینامیکی، هندسه‌شان، نیروهای واندروالس و برهم کنش پیوندهای $\pi-\pi$ بین لوله‌های کربنی تمایل به آگلومره و توده‌ای شدن را به صورت خود به‌خودی دارند. شکستن تجمع نانولوله‌های کربنی در طی فرایند مخلوط سازی ذوبی به سختی انجام می‌شود، به همین سبب توزیع نامناسبی از CNT در زمینه پلیمری بدست می‌آید [۸-۹]. این اثر بویژه در زمینه‌های پلی الفین غیر قطبی بیش‌تر خود نمایی می‌کند. این مشکل سبب می‌شود تا از رسیدن به پتانسیل کامل کارایی کامپوزیت‌های پلی الفین/CNT در ابعاد صنعتی ممانعت شود. روش‌های متنوعی جهت توزیع بهتر CNT در زمینه پلیمری پیشنهاد شده است که از جمله آن‌ها می‌توان به دو روش شیمیایی و مکانیکی اشاره کرد. در حقیقت در روش شیمیایی، تغییر شیمی سطح CNT و عامل‌دار نمودن سطح خارجی آن‌ها به وسیله پیوندهای کووالانت و یا غیر کووالانت سبب افزایش استحکام فصل مشترک بین زمینه و نانولوله‌ی کربنی می‌شود و از توده‌ای شدن آن‌ها در زمینه پلیمری ممانعت می‌شود. [۱۰-۱۱]، اما در روش مکانیکی استفاده از روش‌های گوناگون مخلوط سازی و امواج فراصوت بکار گرفته می‌شود. در این روش صرفاً با استفاده از نیروهای خارجی سعی در کاهش نیروهای بین مولکولی بین نانولوله‌های کربنی می‌شود تا بتوان توزیع پذیری فاز ثانویه را در زمینه بهبود بخشید. استفاده از امواج فراصوت جهت

غلبه بر نیروهای بین مولکولی اغلب از روش‌های مورد استفاده در کامپوزیت سازی جهت کاهش ابعاد آگلومره فاز ثانویه در زمینه پلیمری است.

Xu و همکارانش [۱۲] نشان دادند که با استفاده از گروه‌های عاملی (HBPE) Hyper Branched PE توزیع پایدارتری از نانولوله‌های کربنی در زمینه‌های پلی الفین ایجاد می‌شود. همچنین، در پژوهش مشابهی به وسیله Yang و همکارانش، از گروه عاملی آمین به همراه PEGMA^۱ جهت توزیع بهتر و افزایش سازگاری با زمینه پلی اتیلن از روش مخلوط سازی ذوبی استفاده شد. شاخه‌های PEGMA در سطح CNT آرایش یافته و سبب بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت گردید [۱۳].

اگرچه که استفاده از اسید استتاریک جهت بهبود پراکندگی نانو ذرات در زمینه‌های پلیمری مرسوم می‌باشد [۱۴-۱۵]، اما استفاده از آن جهت پوشش دهی سطح نانولوله‌ی کربنی در زمینه پلی اتیلن تا کنون گزارش نشده است.

با توجه به سازگاری قطبی اسید استتاریک با پلی اتیلن و استفاده متداول از این ماده در سایر مواد مرکب پایه پلی اتیلن، در این پژوهش سعی بر آن شد تا روشی مناسب جهت پوشش دهی نانولوله‌های کربنی با اسید استتاریک طراحی و سپس این محصول به عنوان فاز ثانویه سازگار با زمینه پلی اتیلن بکار گرفته شود. افزون بر این، در این مقاله سعی بر آن است که اثر تغییر ماهیت شیمی سطح CNT به وسیله گروه‌های عاملی اسیدشویی، اسید استتاریک همراه با تاثیر امواج فراصوت در میزان توزیع پذیری CNTها در زمینه پلی اتیلن مورد بررسی قرار گیرد.

مواد و روش‌ها

مواد

در این پژوهش از پلی اتیلن با چگالی بالا ELTEX B4020 پلی الفین سالوی، ایتالیا به عنوان زمینه استفاده شد. نانولوله کربنی چندلایه

^۱ -Polyethylen Grafted Maleic Anhydrite

مدت ۴ ساعت قرار گرفت، کد نمونه‌های کامپوزیتی در جدول ۱ آورده شده است.

جهت انجام فرایند اکستروژن سرعت چرخش پیچ‌ها 90rpm، مدت زمان مخلوط سازی پس از ثابت شدن گشتاور 1min و دمای محفظه اکستروژن 190°C انتخاب گردید. جهت تزریق نمونه نیز دمای دستگاه تزریق و قالب به ترتیب برابر 190°C و 30°C، فشار تزریق 700bar و مدت زمان ماندگاری 30s انتخاب شد. نمونه‌های ساخته شده به وسیله دستگاه تزریق نمونه‌های استاندارد مناسب جهت آزمون کشش می‌باشد.

جهت بررسی اثر امواج فراصوت بر نحوه توزیع CNT در زمینه پلی اتیلن، قبل از انجام فرایند اکستروژن، پودر کامپوزیتی تهیه و سپس مشابه آنچه پیش‌تر برای تولید نمونه به وسیله اکستروژن و تزریق بیان گردید، نمونه‌ها ساخته شدند. به این ترتیب که مقدار وزنی مشخص CNT در متانول به وسیله حمام آلتراسون به گونه کامل توزیع و سپس پودر HDPE به محیط رقیق متانول افزوده و بار دیگر زیر امواج فراصوت قرار گرفت. مخلوط روی هات پلیت در دمای 90°C قرار گرفت و با همزن مغناطیسی نیز همزمان همزده شد تا در حین حذف متانول مخلوط‌سازی دوباره نیز انجام گیرد. در نهایت، پودر کامپوزیتی به مدت یک شبانه روز در دمای 90°C در آون خلا قرار گرفت و سپس جهت تولید نمونه کامپوزیتی از دستگاه اکستروژن استفاده شد.

مشخصه‌یابی

آزمون کشش نیز دستگاه یونیورسال Instron 14302 (Cantam Ma, USA) در دمای محیط و با توجه به استاندارد ASTM 638 و با سرعت ۱۰ میلی‌متر بر دقیقه انجام شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل JEOL-JSM-5600 LV جهت بررسی سطح شکست انتخاب شد. پیش از ارزیابی میکروسکوپی با SEM تمامی سطوح نمونه پس از شکست سرد توسط لایه‌ی نازکی از طلا پوشش داده شد. بررسی مورفولوژی سطح نانولوله کربنی نیز به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل LEO 912AB صورت گرفت. بررسی ساختار بلورین نانولوله کربنی

(MWCNT)^۱ به قطر خارجی ۴۰-۶۰ نانومتر و طول ۵-۱۵ میکرومتر و خلوص بیش از ۹۵٪ از شرکت Nanolin چین به عنوان فاز ثانویه استفاده گردید. بمنظور فرایند اسیدشویی از اسید نیتریک (۶۵٪) مرک استفاده شد. افزون بر این، در فرایند پوشش‌دهی سطح نانولوله کربنی با اسید استتاریک، استون، سیکلوهگزان و کلروفرم مرک بکار گرفته شد.

نمونه سازی

عامل‌دار نمودن نانولوله کربنی

بمنظور تشکیل گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل بر سطح CNT از اسید نیتریک با غلظت ۶۵٪ استفاده شد. ابتدا مقداری نانولوله کربنی به 50cc اسید نیتریک افزوده شد و به مدت ۲ ساعت دیگر در حمام آلتراسون قرار گرفت سپس نمونه به مدت ۲ ساعت در دمای محیط به وسیله همزن مغناطیسی مخلوط و در نهایت CNT اسید شویی با آب دیونیزه چندین بار شستشو داده شد تا pH آن به حدود ۶ برسد. سپس فراورده در دمای 90°C به مدت یک شبانه روز در آون خلا قرار داده شد.

پوشش دادن سطح نانولوله کربنی

جهت پوشش دهی CNT با اسید استتاریک مقداری نانولوله کربنی اسیدشویی در استون به وسیله امواج فراصوت توزیع شد و سپس محلول اسید استتاریک/استون به مخلوط اضافه شد و به مدت ۴ ساعت در دمای 60°C با همزن مغناطیسی مخلوط گردید. در نهایت، محصول چندین بار با سیکلوهگزان و استون شستشو داده شد و در دمای 80°C در آون خلا به مدت ۱۰ ساعت قرار داده شد.

کامپوزیت‌سازی

بمنظور تهیه نمونه با استفاده از فرایند اکستروژن، ابتدا مقادیر گوناگون CNT به پودر پلی اتیلن اضافه گردید. مخلوط پودر کامپوزیتی در دمای 80°C در آون خلا به

^۱ - Multi Wall Carbon Nanotube

شده است. افزون بر این، بمنظور بررسی دقیق‌تر خواص مکانیکی نمونه‌های مذکور در شکل ۴ تغییرات مدول یانگ، استحکام تسلیم، انعطاف‌پذیری و چقرمگی نمونه‌ها محاسبه و رسم شده است.

با توجه به شکل ۳، نمونه HDPE رفتار مرسوم منحنی تنش- کرنش پلی اتیلن را از خود نشان می‌دهد، تسلیم با ایجاد گلوپی صورت گرفته و با گسترش گلوپی در سرتاسر رفتار کششی تا شکست ادامه دارد. در سایر نمونه‌ها رفتار تنش- کرنش نیز مشابه پلی اتیلن می‌باشد، اما میزان انعطاف‌پذیری در قیاس با پلی اتیلن کاهش چشمگیری داشته است، در مقابل مقاومت تمامی نمونه‌ها به تسلیم و ایجاد گلوپی افزایش یافته است. با توجه به شکل استفاده از امواج فراصوت و عملیات سطحی در سطح نانولوله کربنی سبب گسترش منطقه گلوپی در منحنی تنش- کرنش شده است. این بدان معنی است که فرایندهای ذکر شده تأثیر به‌سزایی در کمک به چرخش زنجیره‌های آمورف در راستای اعمال بار کششی دارند و استحکام فصل مشترک بین زمینه و فاز ثانویه نیز افزایش یافته است. نکته جالب توجه آن که میزان تنش لازم جهت پایدار شدن و توسعه منطقه گلوپی در پلی اتیلن خالص نسبت به سایر نمونه‌ها بالاتر می‌باشد. می‌توان گفت که چرخش زنجیره‌های آمورف در حضور نانولوله کربنی آسانتر صورت می‌پذیرد.

با توجه به شکل ۴ با افزودن نانولوله‌ی کربنی عملیات سطحی نشده به زمینه پلی اتیلن استحکام نمونه‌ها افزایش یافته است، اما منطقه پلاستیک و انعطاف‌پذیری نمونه کاهش چشمگیری را از خود نشان می‌دهد. مطالعات انجام شده در کامپوزیت‌های پلی اتیلن/ نانولوله کربنی افزایش مدول یانگ [۱۶-۲۳] و کاهش در افزایش طول نمونه در شکست [۲۲-۲۵] در درصد‌های پایین‌تر از مقدار انتخاب شده (تا ۲ درصد وزنی) به گونه متداول گزارش شده است. در این پژوهش درصد بالای نانولوله کربنی در زمینه پلی اتیلن انتخاب شد تا به طور مشخص اثر فرایندهای مذکور بر توزیع پذیری فاز ثانویه در زمینه پلی اتیلن بررسی شود.

افزودن ۵ درصد وزنی نانولوله کربنی به زمینه پلی اتیلن سبب افزایش استحکام تسلیم و کاهش چشمگیر

پوشش داده شده با اسیداستتاریک به وسیله دستگاه XRD (Siemens Ag, Mumleh, Germany) با لامپ کاتدی مس انجام شد.

نتایج و بحث

تصویر TEM گرفته شده از نانولوله کربنی خام، اسید شویی شده و پوشش داده شده با اسید استتاریک در شکل ۱ آورده شده است. با توجه به شکل‌های (۱-الف) و (۱-ب) نانولوله‌های کربنی خام با توجه به شکل دارای قطر خارجی ۴۰-۶۰ نانومتر و بیش‌تر سرهای انتهایی آن‌ها بسته می‌باشد، اما پس از اسید شویی سرهای انتهایی باز شده و در طی فرایند اسیدشویی آسیب‌های ساختاری نیز در سطح خارجی آن‌ها ایجاد شده است، اما تغییری در طول نانولوله‌های کربنی ایجاد نشده است. در شکل (۱-پ) نیز تصویر نانولوله‌های کربنی پوشش داده شده با اسید استتاریک آورده شده است. با توجه به شکل اسید استتاریک به سبب وجود گروه‌های عاملی کربوکسیل در سطح CNT واکنش داده است. با توجه به شکل فرایند شستشو با سیکلوهگزان و استون نیز به خوبی انجام شده است زیرا که در تصویر ذرات آزاد اسید استتاریک مشاهده نمی‌شود.

بمنظور اثبات حضور اسید استتاریک در سطح نانولوله کربنی آزمون XRD در مورد پودر مورد نظر انجام شد. در شکل ۲ طیف پراش پرتو ایکس نانولوله کربنی پوشش داده شده با اسید استتاریک آورده شده است. با توجه به شکل بزرگ‌ترین پیک در $2\theta = 26.1^\circ$ و مابقی پیک‌ها در زوایای 53.8° ، 42.7° ، 77.6° مربوط به ساختار گرافیت می‌باشد. افزون بر این، در محدوده $2\theta = 21^\circ$ پیک اصلی اسید استتاریک مشاهده می‌شود، مابقی پیک‌ها در این محدوده با پیک اصلی و پیک‌های کربنی هم‌پوشانی دارد. افزون بر این، نیاز به انجام آزمون XRD در زوایای کمتر از $2^\circ = 2\theta$ بایستی انجام شود تا پیک‌های دیگر نیز در طیف مشاهده شود. با توجه به شکل محدوده زاویه مورد بررسی ۱۰ تا ۸۰ درجه انتخاب شده است که در این محدوده پیک‌های اسید استتاریک دیده می‌شود.

در شکل ۳ تغییرات تنش بر حسب کرنش پلی اتیلن و کامپوزیت‌های آن با ۵درصد وزنی نانولوله کربنی آورده

و آن این که میزان تفاوت قطبیت زمینه و فاز ثانویه به سبب تشکیل این گروه‌ها بیش‌تر می‌شود و خود عاملی مهم در کاهش میزان استحکام فصل مشترک خواهد بود. به این منظور، از پوشش دهی سطح نانولوله‌ی کربنی توسط اسید استتاریک به عنوان تمهیدی جهت کاهش میزان تفاوت قطبیت و افزایش میزان برهم کنش سطحی نانولوله کربنی استفاده می‌شود. حضور اسید استتاریک در زمینه سبب افزایش انعطاف پذیری و کاهش استحکام تسلیم و افزایش خواص پلاستیک نمونه کامپوزیتی است. با توجه به شکل مقاومت شکست نمونه در حضور اسید استتاریک افزایش یافته است که نشان دهنده تاثیر مثبت آن در خواص کامپوزیت و توزیع مناسب‌تر فاز ثانویه در زمینه است. در این نمونه کامپوزیتی به سبب سازگاری بیش‌تر نانولوله کربنی با پلی اتیلن استفاده از امواج فراصوت تاثیر چندانی بر خواص مکانیکی ماده نداشته است.

بمنظور بررسی توزیع پذیری نانولوله کربنی در زمینه و اثر شیمی سطح بر فاکتور ذکر شده، تمامی نمونه‌ها تحت شکست سرد مورد بررسی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی قرار داده شد. در شکل (۵-الف) الی (۵-ج) مقایسه سطح شکست سرد نمونه‌های HDPE و کامپوزیت‌های آن آورده شده است. بمنظور مطالعه دقیق‌تر توزیع پذیری نانولوله‌های کربنی در زمینه پلی اتیلن از ۸ نقطه گوناگون نمونه به صورت رندوم در بزرگ‌نمایی ۷۰۰۰ تصویر گرفته شد. سپس سطح مناطق آگلومره مشخص شده در شکل، محاسبه و نتیجه آن در شکل ۶ آمده است. با توجه به شکل (۵-الف) و (۵-ب) توزیع نانولوله‌های کربنی از لحاظ مقدار و اندازه در نمونه‌های PE5 و PE5-u یکنواخت نیست و استفاده از امواج فراصوت تاثیر فاحشی بر توزیع پذیری آن در زمینه دارد. به سبب تفاوت پارامترهای کشسان پلی اتیلن و نانولوله کربنی، تشکیل حفره و بیرون کشیده شدن نانولوله از درون زمینه در سطح شکست قابل مشاهده است. تشکیل گروه عاملی در نمونه‌های PE5 و استفاده از امواج فراصوت هر دو در توزیع پذیری CNT در زمینه تاثیر گذار بوده و با توجه به شکل ابعاد مناطق کلوخه‌ای در مقایسه با نمونه PE5 کاهش یافته است.

افزایش طول در نمونه‌های کامپوزیتی شده است. استفاده از نانولوله کربنی خام به سبب عدم برهمکنش مناسب بین زمینه و فاز ثانویه، سطح صاف و نیروی جاذبه قوی بین نانولوله‌های کربنی منجر به افزایش احتمال توده‌ای شدن CNT در زمینه می‌گردد که منجر به افزایش تردی و کاهش انعطاف‌پذیری نمونه می‌گردد. با توجه به شکل استفاده از امواج فراصوت سبب کاهش نیروی جاذبه بین نانولوله‌های کربنی شده و احتمال آگلومره فاز ثانویه را در قیاس با نمونه PE5 کاهش می‌دهد. این فاکتور سبب افزایش انعطاف پذیری و کاهش تردی و افزایش چقرمگی در این نمونه شده است. بنابراین استفاده از امواج فراصوت در کامپوزیت‌سازی با توجه به داده‌های آزمون کشش فرایندی الزامی جهت کاهش ابعاد توده‌ای فاز ثانویه است. انجام فرایند اسیدشویی و تشکیل گروه‌های عاملی بر سطح خارجی نانولوله کربنی سبب کاهش نیروی بین مولکولی و توزیع بهتر نانولوله کربنی در زمینه پلی اتیلن می‌گردد. اثبات این ادعا در تغییر رفتار مکانیکی نانوکامپوزیت PE5 و PE5-u نسبت به نمونه کامپوزیتی خالص نانولوله کربنی می‌باشد. با ایجاد گروه‌های عاملی در سطح نانولوله‌ی کربنی به سبب افزایش ناهمواری در سطح CNT برهم کنش مکانیکی افزایش می‌یابد. افزون بر این، وجود گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل بر روی سطح خارجی CNT، افزایش واکنش پذیری و استحکام فصل مشترک را در قیاس با نانولوله‌ی کربنی خام سبب می‌شود. فاکتور دیگری که در طی فرایند اسید شویی بایستی به آن اشاره نمود تاثیر تشکیل گروه‌های عاملی و تاثیر آن بر کاهش نیروی جاذبه بین لوله‌های کربنی است که سبب کاهش احتمال توده‌ای شدن را در زمینه پلی اتیلن می‌شود. نتیجه این امر افزایش انعطاف‌پذیری و چقرمگی در نمونه کامپوزیتی است که در نتایج خواص مکانیکی مشهود است. در این ترکیب کامپوزیتی استفاده از امواج فراصوت مشابه توضیح داده شده در قبل تاثیر چشمگیری بر توزیع پذیری نانولوله کربنی اسید شویی در زمینه پلی اتیلن دارد. با ایجاد گروه‌های عاملی در روی سطح خارجی نانولوله کربنی هر چند بر نیروی جاذبه بین مولکولی غلبه می‌شود، اما نکته مهم دیگری بر خواص این ترکیب تاثیر گذار است

- افزایش ۵ درصد وزنی نانولوله کربنی عملیات سطحی نشده سبب افزایش ۳۳ و ۱۸۷ درصدی استحکام تسلیم و مدول یانگ و کاهش ۸۱ و ۷۷ درصدی انعطاف پذیری و چقرمگی شده است. استفاده از امواج فراصوت سبب افزایش ۳، ۱۸ و ۱۴ استحکام تسلیم، درصدی چقرمگی و انعطاف پذیری در قیاس با نمونه PE5 شده است.

- تشکیل گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل در سطح نانولوله کربنی سبب افزایش ۴،۵ درصدی استحکام تسلیم و ۵۳ درصدی چقرمگی در قیاس با نمونه PE5 است.

- پوشش دهی سطح نانولوله کربنی با اسید استتاریک سبب افزایش ۴۳ درصدی استحکام تسلیم در قیاس با پلی اتیلن خالص بوده و در قیاس با نمونه PE5، ۶ درصد کاهش استحکام تسلیم و ۱۲۶ درصد افزایش چقرمگی را در قیاس با نمونه مذکور دارد.

- درصد مناطق کلوخه‌ای به ترتیب در نمونه‌های PE5، PEF5SA-u، PEF5SA، PEF-u، PEF5، PE5-u به ترتیب ۳،۲، ۲،۸۷، ۲،۶۷، ۱،۳۸، ۱،۰۰، ۰،۸۸، ۰،۸۸ درصد در قیاس با کل سطح منطقه مورد ارزیابی می‌باشد.

- تغییر ماهیت شیمی سطح به گونه مستقیم بر توزیع پذیری و استحکام فصل مشترک زمینه و فاز ثانویه تأثیرگذار است، به گونه‌ای که در نمونه کامپوزیتی CNT پوشش داده شده با اسید استتاریک امواج فراصوت تغییر ناچیزی بر توزیع پذیری و کاهش ابعاد مناطق آگلومره دارد، اما در سایر نمونه استفاده از امواج فراصوت الزامی است.

حضور اسید استتاریک سبب سازگاری بیش‌تر زمینه و فاز ثانویه شده و همسان سازی قطبیت بین دوفاز شده و در نتیجه توزیع یکنواخت CNT در زمینه پلی اتیلن را ایجاد می‌کند. نکته جالب آن که در این نمونه کامپوزیتی استفاده از امواج فراصوت تغییر چندانی در توزیع پذیری فاز ثانویه نداشته و این خود شاهدهی بر تغییرات ناچیز خواص مکانیکی این نمونه خواهد بود. در شکل ۶ نیز نشان داده شده که ابعاد مناطق آگلومره در این دو نمونه بسیار نزدیک بوده و صرفاً استفاده از فرایند اکستروژن در کامپوزیت سازی این نمونه کفایت می‌کند. افزون بر این، مقدار تشکیل حفرات، توزیع یکنواخت و pull out نانولوله کربنی از زمینه نسبت به سایر نمونه‌ها بیش‌تر است که نشان دهنده چسبندگی بهتر و استحکام بالاتر فصل مشترک می‌باشد.

نتیجه‌گیری

بمنظور تعیین روشی مناسب جهت تولید نانوکامپوزیت پلی اتیلن/ نانولوله کربنی از تغییر شیمی سطح نانولوله کربنی و امواج فراصوت استفاده شد. جهت بررسی توزیع پذیری نانولوله کربنی و میزان استحکام فصل مشترک درصد وزنی نانولوله کربنی در زمینه پلی اتیلن مقدار ثابت ۵درصد وزنی منظور گردید. در فرآوری کامپوزیت از امواج فراصوت و دستگاه اکستروژن استفاده شد. بررسی خواص مکانیکی و سطح شکست سرد نمونه‌های بدست آمده نشان داد که:

References

- 1- E. T. Thostenson, Z. F. Ren, and T. W. Chou, 'Advances in the Science and Technology of CNTs and Their Composites: a Review'. *Compos Sci Technol*, vol. 61, pp.1899-912, 2001.
- 2- Y. Hu, O. A. Shenderova, Z. Hu, C. W. Padgett, and D. W. Brenner, 'Carbon Nano Structures for Advanced Composites', *Rep Prog Phys*, vol. 69, pp.1847-1895, 2006.
- 3- R. F. Gibson, E. O. Ayorinde, Y. F. Wen, 'Vibrations of Carbon Nano Tubes and Their Composites: a Review'. *Compos Sci Technol*, vol. 67, pp. 1-28, 2007.

- 4- L. Bokobza, 'Multiwall Carbon Nano Tube Elastomeric Composites: a Review', *Polymer*, vol. 48, pp. 4907-20, 2007.
- 5- B. Fiedler, and F. H. Gojny, 'Fundamental Aspects of Nano-Reinforced Composites', *Compos Sci Technol*, vol. 66, pp. 3115-25, 2006.
- [6] L.S. Schadler, S.K. Kumar, B. C. Benicewic, S. L. Lewi, S. E. Harton, 'Designed Interfaces in Polymer Composites: a Fundamental Viewpoint', *MRS Bull*, vol 32, pp. 335-40, 2007.

- ۷- ج. جعفری پورمیبیدی، ا. اصلاحی، ز. نعمتی، "سنتز نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت- نانولوله کربنی به روش درجا و بررسی ریزساختار آن"، مجله مواد نوین، جلد ۱، شماره ۴، ص ۳۱-۴۲، تابستان ۱۳۹۰.
- 8- K. Petrie, A. Docoslis, S. Vasic, M. Kontopoulou, Sh. Morgan, and Zh. Ye, 'Non-Covalent/Non-Specific Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes with a Hyperbranched Polyethylene and Characterization of Their Dispersion in a Polyolefin Matrix', *Carbon*, vol. 49, pp. 3371-91, 2011.
- 9- P. O. McNally, H. tschke, and M. Murphy Bell, et al, 'Polyethylene Multiwalled Carbon Nano Tube Composites', *Polymer*, vol. 46, pp. 8222-32, 2005.
- 10- T. Spitalsky, and G. Papagelis, 'Carbon Nano Tube-Polymer Composites: Chemistry, Processing, Mechanical and Electrical Properties', *Prog Polym Sci*, vol. 35, pp. 357-401, 2010.
- 11- W. Moniruzzaman, 'Polymer Nano Composites Containing Carbon Nano Tubes', *Macromolecules*, vol. 39, pp. 5194-205, 2006.
- 12- Y. E. Xu, and G. U. Cui, 'Noncovalent Nonspecific Functionalization and solubilization of Multi-Walled Carbon Nano Tubes at High Concentrations with a Hyperbranched Polyethylene', *Macromol Chem Phys*, vol. 210, pp. 2194-202, 2009.
- 13- B. X. Yang, K. P. Pramoda, G. Q. Xu, S. H. Goh, 'Mechanical Reinforcement of Polyethylene Using Polyethylene-Grafted Multiwalled Carbon Nano Tubes', *Adv Funct Mater*, vol. 17, pp. 2062-9, 2007.
- 14- A. Lazzeri, S. M. Zebarjad, M. Pracella, K. Cavalier, and R. Rosa, 'Filler Toughening of Plastics: Part1. The Effect of Surface Lubrication on Physic-Mechanical Properties and Rheological Behavior of Ultrafine CaCO₃/High Density Polyethylene Nano Composites', *Polymer*, vol. 46, pp. 827-844, 2005.
- 15- S. Sahebian, S. M. Zebarjad, S. A. Sajjadi, Z. Sherafat, and A. Lazzeri, 'Effect of both Uncoated and Coated Calcium Carbonate on Fracture Toughness of HDPE/CaCO₃ Nano Composites', *J. Appl. Sci*, vol. 104, pp. 3688-3694, 2007.
- 16- Q. Zhang, S. Rastogi, D. Chen, D. Lippits, P. J. Lemstra, 'Low Percolation Threshold in Single-Walled Carbon Nano Tube/High Density Polyethylene Composites Prepared by Melt Processing Technique', *Carbon*, vol. 44, pp. 778-85, 2006.
- 17- K. Q. Xiao, L. C. Zhang, I. Zarudi, 'Mechanical and Rheological Properties of Carbon Nano tube-Reinforced polyethylene Composites', *Compos Sci Techno*, vol 67, pp. 177-82, 2007.
- 18- S. L. Ruan, P. Gao, X. G. Yang, T. X. Yu, 'Toughening High Performance Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Using Multiwalled Carbon Nano Tubes', *Polymer*, vol 44, pp. 5643-54, 2003.
- 19- A. Mierczynsk, M. Mayne-L'Hermit, G. Boiteu, J. K. Jeszk, 'Electrical and Mechanical Properties of Carbon Nano Tube/Ultrahigh-Molecular-Weight polyethylene composites prepared by a filler prelocalization method', *J Appl Polym Sci*, vol. 105, pp. 158-68, 2007.
- 20- S. Kanagaraj, F. R. Varand, T. V. Zhil'tsov, M. S. A. Oliveira, J. A. O. Simões. 'Mechanical Properties of High Density Polyethylene/Carbon Nano Tube Composites', *Compos Sci Technol*, vol 67, pp. 3071-7, 2007.
- 21- G. Gorrasi, M. Sarno, A. Di Bartolomeo, D. Sannin, P. Ciambelli, and V. Vittoria, 'Incorporation of Carbon Nano Tubes in to Polyethylene by High Energy Ball Milling: Morphology and Physical Properties', *J Polym Sci Polym Phy*, vol. 45, pp. 597-606, 2007.
- 22- J. F. Vega, J. Martinez-Salaza, M. Trujill, M. L. Arnal, A. J. Müller, and S. Bredea, et al. 'Rheology Processing Tensile Properties and Crystallization of Polyethylene/ Carbon Nano Tube Nano Composites', *Macro Molecules*, vol. 42, pp. 4719-27 2009.

23- K. Chrissafis, K. M. Paraskevopoulos, I. Tsiaoussis, and D. Bikiaris, 'Comparative Study of the Effect of Different Nano Particles on the Mechanical Properties Permeability and Thermal Degradation Mechanism of HDPE', J Appl Polym Sci, vol. 114, pp. 1606–18, 2009.

24- T. McNally, P. Pötschke, P. Halley, M. Murphy, D. Martin, and S. E. J. Bell, et al,

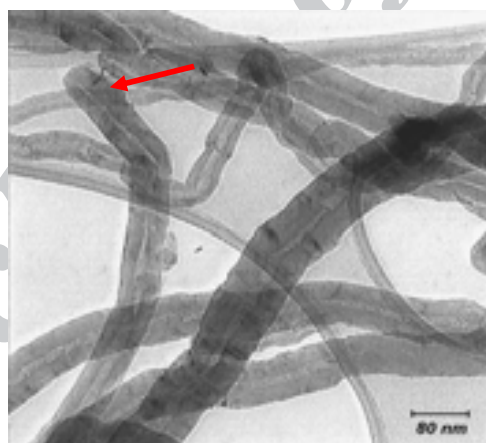
'Polyethylene Multiwalled Carbon Nano Tube Composites', Polymer, vol. 46, pp. 8222–32, 2005.

[25] D. Zhao, Q. Lei, C. Qin, X. Bai, 'Melt Process and Performance of Multi-Walled Carbon Nano Tubes Reinforced LDPE Composites', Pigm Resin Technol, vol. 35, 341-5, 2006.

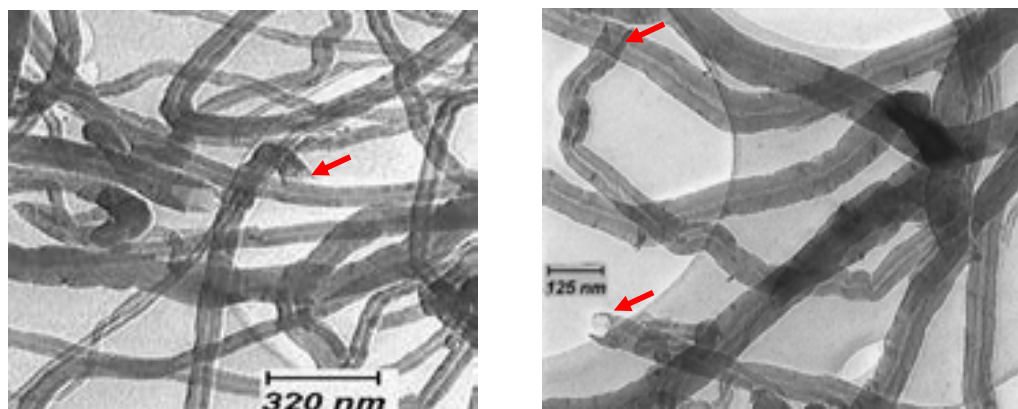
پیوست‌ها

جدول ۱- معرفی مواد بکار رفته در این مقاله.

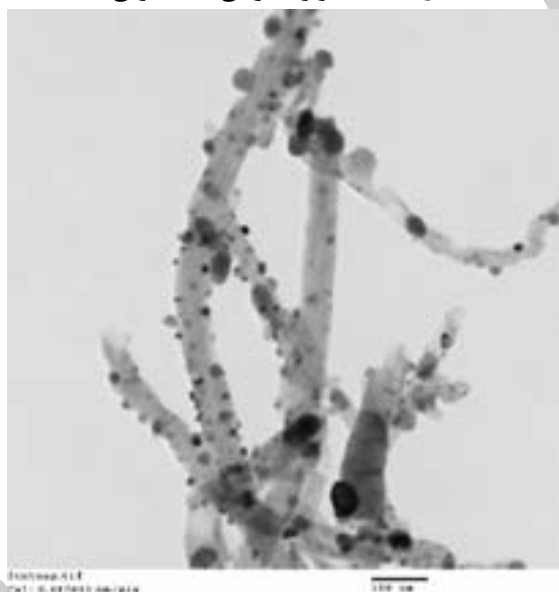
ماده	درصد CNT خام	درصد CNT اسیدشویی	پوشش SA	استفاده از امواج فراصوت
HDPE	-	-	-	-
PE5	5	-	-	-
PE5-u	5	-	-	✓
PEF	-	5	-	-
PEF-u	-	5	-	✓
PEF-Sa	-	5	✓	-
PEF-Sa-u	-	5	✓	✓



شکل (۱-الف): نانولوله کربنی عملیات سطحی نشده.

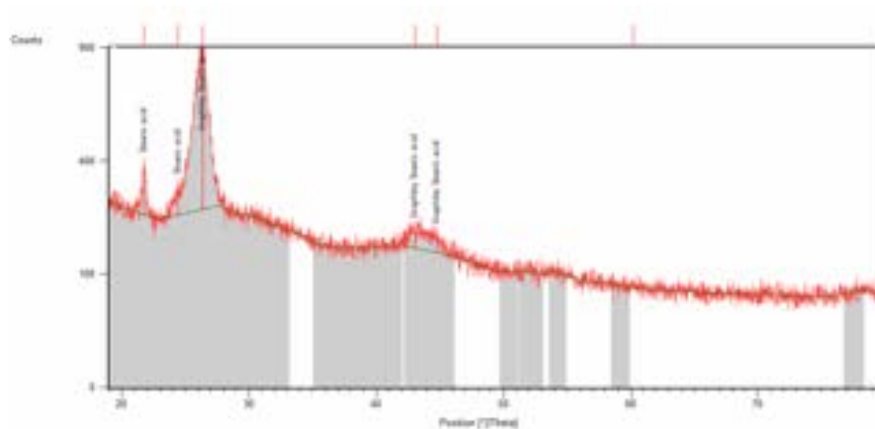


شکل (۱-ب): نانولوله کربنی اسیدشویی.

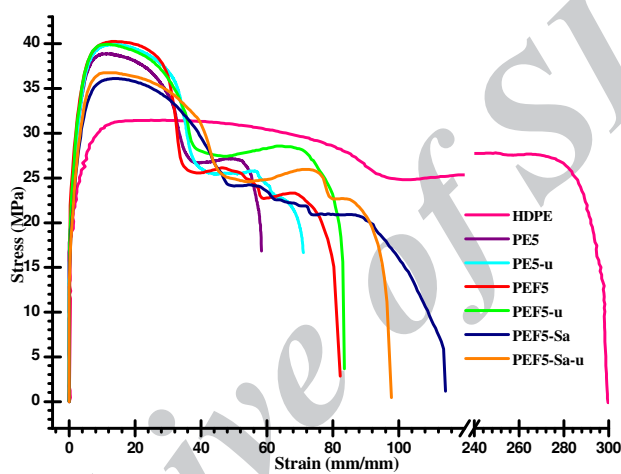


شکل (۱-پ): نانولوله کربنی پوشش داده شده با اسید استتاریک

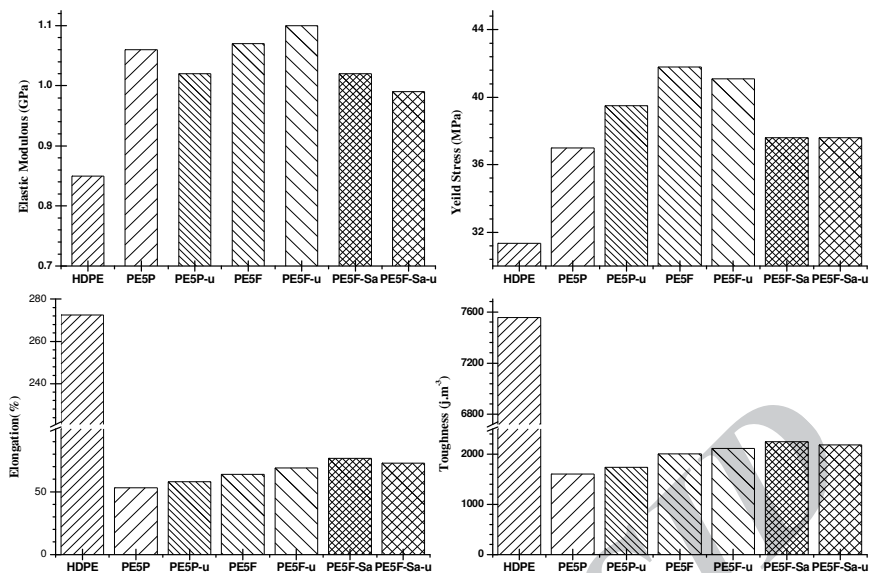
شکل ۱- تصاویر TEM گرفته شده از (۱-الف) نانولوله کربنی خام، (۱-ب) نانولوله کربنی اسیدشویی و (۱-ج) نانولوله کربنی پوشش داده شده با اسید استتاریک.



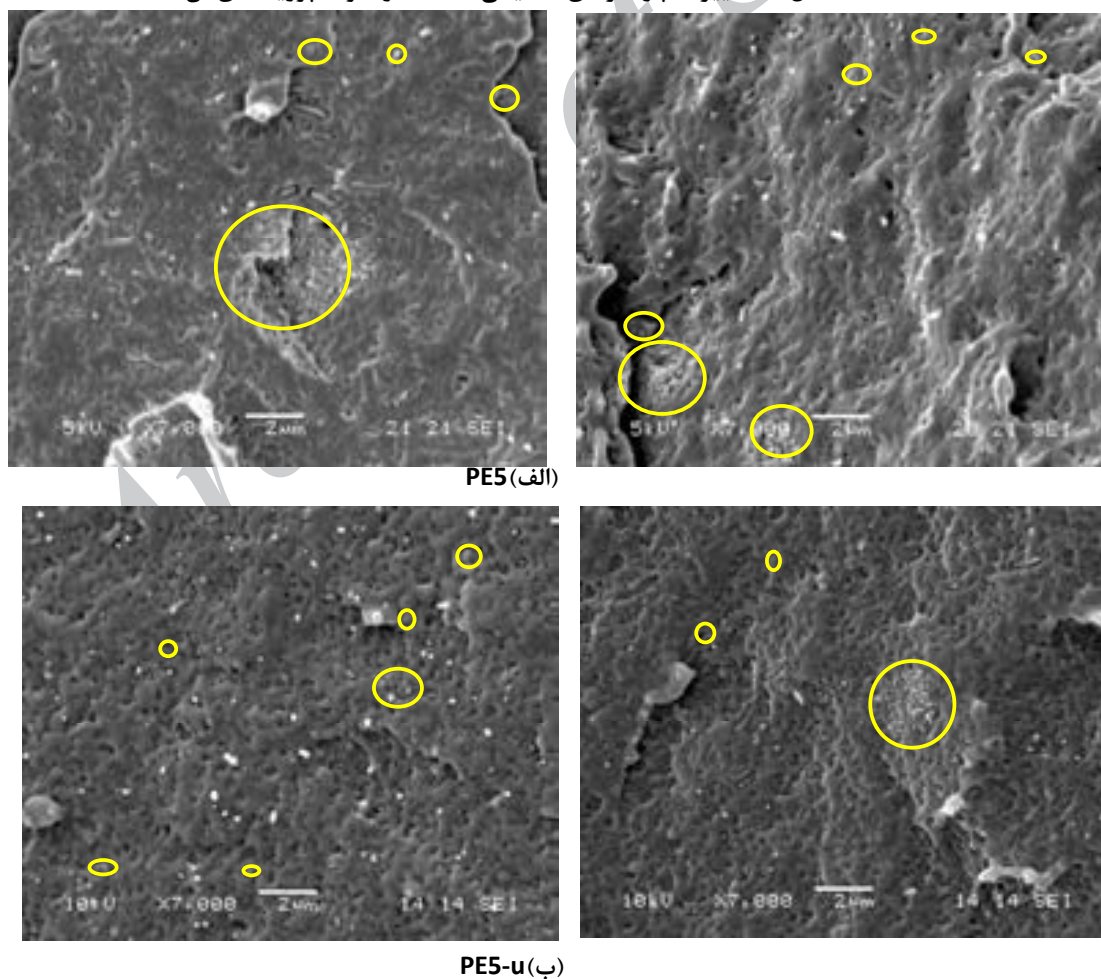
شکل ۲- پراش پرتو ایکس نانولوله کربنی پوشش داده شده با اسید استتاریک

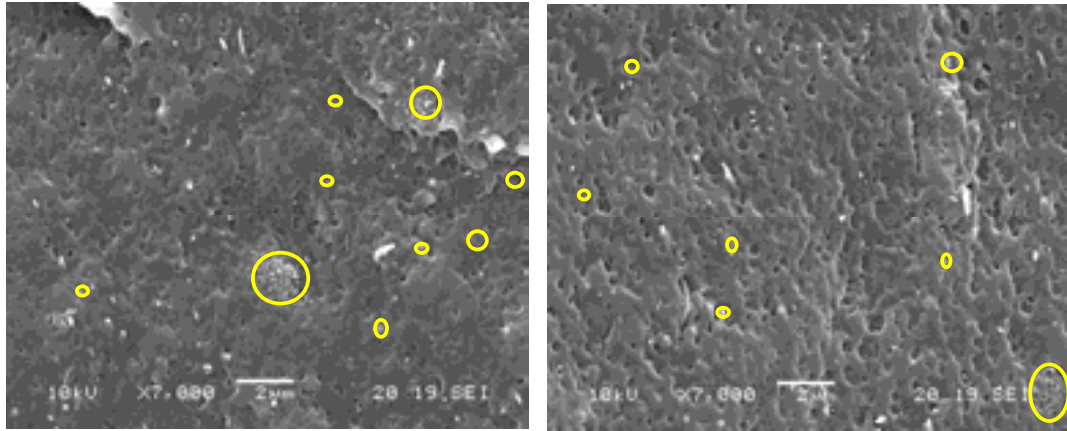


شکل ۳- منحنی تغییرات تنش-کرنش HDPE و کامپوزیت‌های آن.

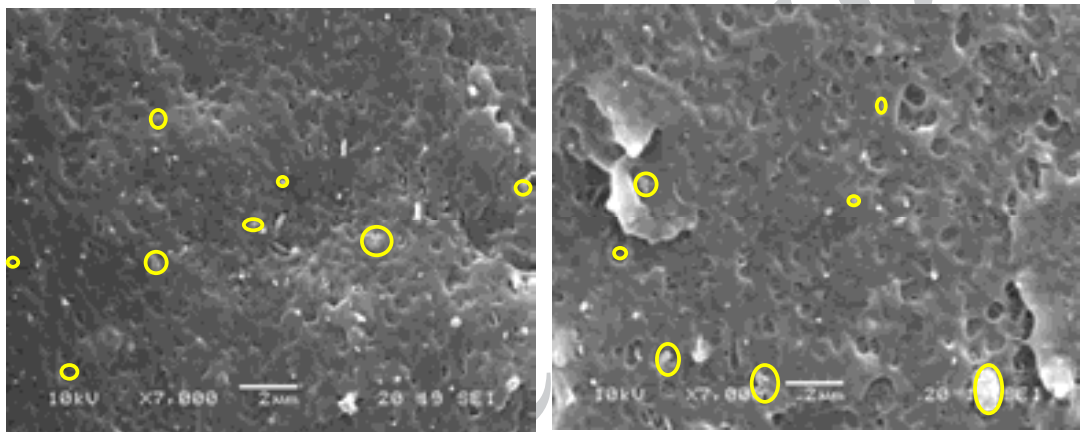


شکل ۴- تغییرات پارامترهای مکانیکی HDPE و نانوکامپوزیت‌های آن.

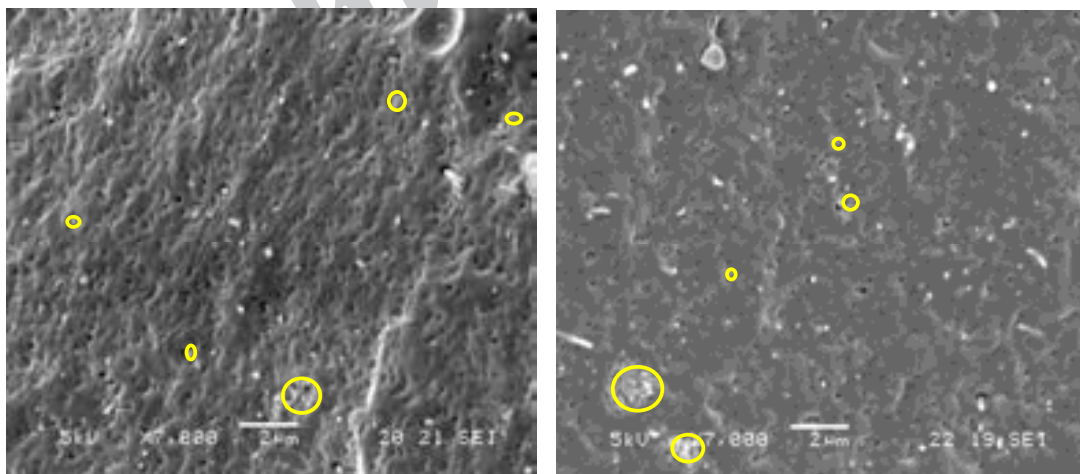




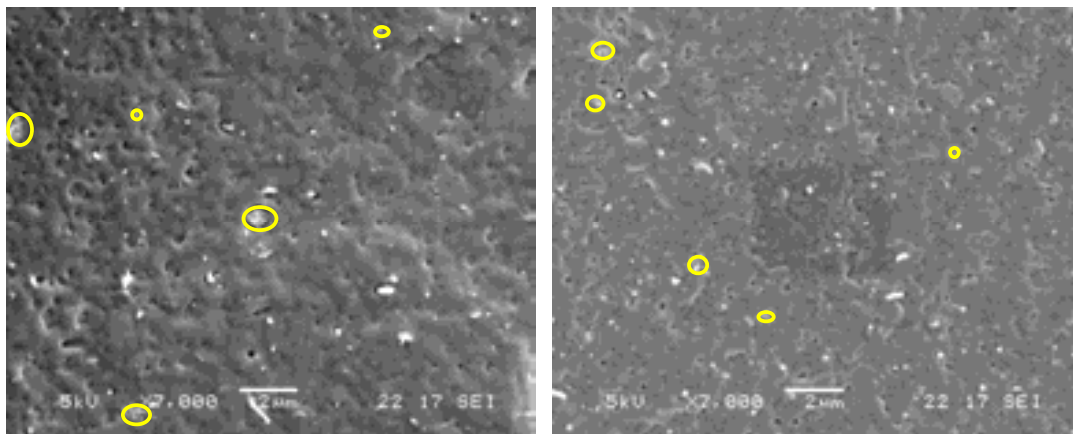
PEF5(پ)



PEF5-u(ت)

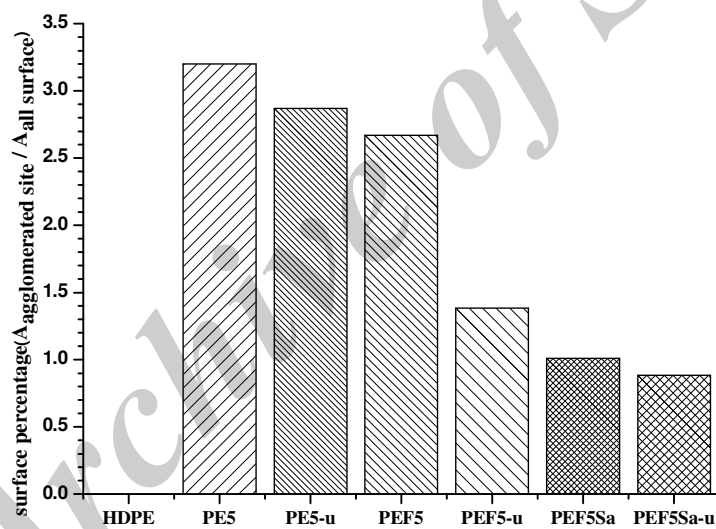


PEF5Sa(ث)



PEF5Sa-u (ج)

شکل ۵- سطح شکست سرد نانوکامپوزیت‌های PE5، PE5-u، PEF5، PEF5-u، PEF5Sa و PEF5Sa-u در بزرگ‌نمایی 7000x



شکل ۶- تغییرات درصد سطح مناطق کلوخه‌ای نانولوله کربنی در زمینه پلی اتیلن نسبت به کل سطح شکست.