مطالعه ریزساختار و خواص رئولوژیکی و حرارتی آمیزه‌های پلی‌اتیلن محتوی پرکننده‌های کربنی

امیر رستمی[۱،*]، مصطفی یاوراحمدی[۲]، سمیرا ذوالفقاری[۳] ، میلاد رضایی بابادی[۴]

۱. دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، واحد ماهشهر، ماهشهر، ایران
۲. دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ماهشهر، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، ماهشهر، ایران
۳. پژوهشکده علوم، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران
۴. دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ماهشهر، دانشکده مهندسی پلیمر، گروه مهندسی پلیمر، ماهشهر، ایران

چکیده:

در این مقاله کامپوزیت‌های پلی‌اتیلن سبک محتوی دو نوع پرکننده کربنی شامل الیاف کربن کوتاه و گرافن تولید شده و اثر افزودن همزمان دو نوع پرکننده بر خواص رئولوژیکی و حرارتی کامپوزیت‌ها بررسی شده است. در همین راستا ترکیب درصد کل ذرات ثابت در نظر گرفته شده و در سامانه‌های هیبریدی درصدی از الیاف کربن با گرافن جایگزین شده است. رفتار رئولوژیکی کامپوزیت پلی‌اتیلن/الیاف کربن مشابه رفتار رئولوژیکی پلی‌اتیلن خالص است، اما برای سامانه‌های هیبریدی با افزایش درصد گرافن رفتار شبه‌جامد مشاهده شده که نشان‌دهنده تشکیل شبکه‌های فیزیکی سه‌بعدی گرافن/الیاف کربن در ماتریس پلیمری است. تصاویر SEM پخش و توزیع مناسب پرکننده‌های کربنی را به اثبات رسانید. همچنین در مورد سامانه‌های هیبریدی، تعدادی از نانوصفحات گرافن بر روی الیاف قرارگرفته‌اند که پیش‌بینی می‌شود با بهبود فصل مشترک الیاف ماتریس بهبود چشمگیر در خواص سامانه‌های هیبریدی را نتیجه دهد. در انتها خواص حرارتی نمونه‌ها بررسی شد. با استفاده از آزمون DSC نشان داده شد که اگرچه پرکننده‌های کربنی به عنوان عامل هسته‌گذار عمل کرده و دمای تبلور را افزایش می‌دهند، اما آنتالپی (درصد) تبلور را به دلیل اثر ممانعتی کاهش می‌دهند. همچنین پایداری حرارتی آمیزه‌ها با استفاده از آزمون TGA بررسی شد و بهبود چشمگیر مشاهده شد.

واژه های کلیدی: کامپوزیت، گرافن، الیاف کربن، پلی اتیلن، خواص روئولوژیکی

مقدمه:

در دهه اخیر تولید و استفاده از سامانه‌های هیبریدی (اختلاط پلیمر با دو ذره) رشد چشمگیر داشته است. در اکثر سامانه های هیبریدی که ترکیبی از دو نانوذره استفاده شده است، یکی از نانوذرات به عنوان عامل پخش برای نانوذره دیگر عمل کرده است [۱]. اکثر محققان با بررسی سیستم های هیبریدی شامل نانوکلی و نانولوله کربنی به این نتیجه رسیدند که خواص هم افزایی بدست نمی آید [۲]. این در حالی است که در سیستم های هیبریدی شامل پرکننده های هادی از جمله گرافن و نانولوله های کربنی به خواص هم افزایی در هدایت الکتریکی می رسیم. در سامانه های هیبریدی متشکل از الیاف کربن و نانوذره (نانوکلی، نانولوله و ...) هدف اصلی بهبود فصل مشترک بوده که منجر به بهبود خواص مکانیکی می‌گردد. در این پروژه سامانه‌های هیبریدی محتوی دو نوع پرکننده کربنی شامل الیاف کربن کوتاه و گرافن با ماتریس پلی‌اتیلن به صورت اختلاط مذابی تولید شده است. در همین راستا ترکیب درصد

کل ذرات ثابت (برابر با ۵ درصد) در نظر گرفته شده و درصدی از الیاف کربن با گرافن جایگزین می‌شود و اثر حضور همزمان آن‌ها بررسی می‌شود.

مواد اولیه

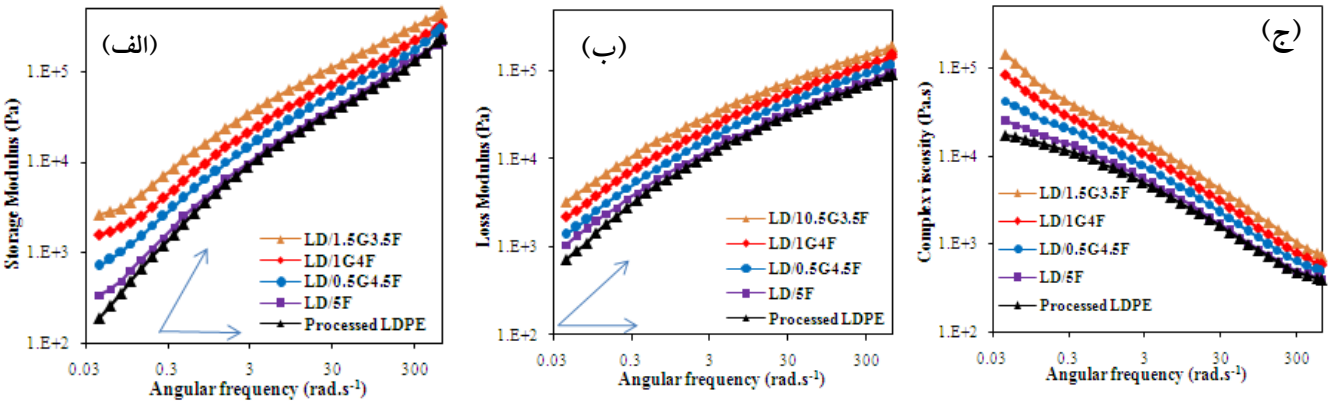
پلی‌اتیلن سبک (LDPE) گرید Lupolen 2420H از شرکت پتروشیمی امیرکبیر ایران تهیه شد. گرافن با کد تجاری PDR N002 از شرکت Angstron Material آمریکا خریداری شد. الیاف کربن خرد شده بر پایه پلی‌آکریلونیتریل (PAN) با کد تجاری AGM94 از شرکت Asbury carbons آمریکا خریداری شد.

تهیه نمونه پلی‌اتیلن سبک و کامپوزیت‌های آن

نمونه پلی‌اتیلن سبک و کامپوزیت‌های آن به روش اختلاط مذابی با استفاده از مخلوط‌کن داخلی تهیه شدند. ابتدا پلی‌اتیلن سبک به همراه ۵ درصد سازگارکننده (پلی‌اتیلن مالئیکه) در مخلوط‌کن داخلی ۵۰ سی‌سی فرآیند می‌شود و پس از ۷ دقیقه اختلاط از مخلوط‌کن خارج می‌شود.

بررسی رفتار رئولوژیکی آمیزه‌ها

مطالعات رئولوژیکی ابزاری قدرتمند برای تعیین پراکندگی و توزیع پرکننده‌های کربنی در اجزاء آمیزه‌ها می‌باشد. طبق قانون رز برای پلیمرها در محدوده فرکانس‌های خیلی کم، شیب نمودار مدول ذخیره‌ای و اتلافی به‌ترتیب برابر با ۲ و ۱ است. با افزودن نانوذرات به پلیمرها در ابتدا شیب نمودار مدول ذخیره‌ای کاهش می‌یابد و با عبور از آستانه بهم پیوستگی رئولوژیکی[1] و تشکیل ساختارهای فیزیکی سه‌بعدی بین نانوذره-نانوذره و نانوذره-زنجیرهای پلیمری، این شیب به سمت صفر میل می‌کند و یک رفتار شبه‌جامد یا غیرترمینال مشاهده می‌شود. معمولا مدول اتلافی با افزودن نانوذرات تغییر چندانی نمی‌کند، اما در نمودار ویسکوزیته پیچیده با تشکیل شبکه‌های فیزیکی سه بعدی یک افزایش ناگهانی در ویسکوزیته دیده می‌شود.



شکل ۱- الف) مدول ذخیره‌ای، ب) مدول اتلافی و ج) ویسکوزیته پیچیده برحسب فرکانس برای پلی‌اتیلن خالص فرایند شده، کامپوزیت الیاف کربن و سامانه‌های هیبریدی آن در دمای ۱۹۰ درجه سانتیگراد

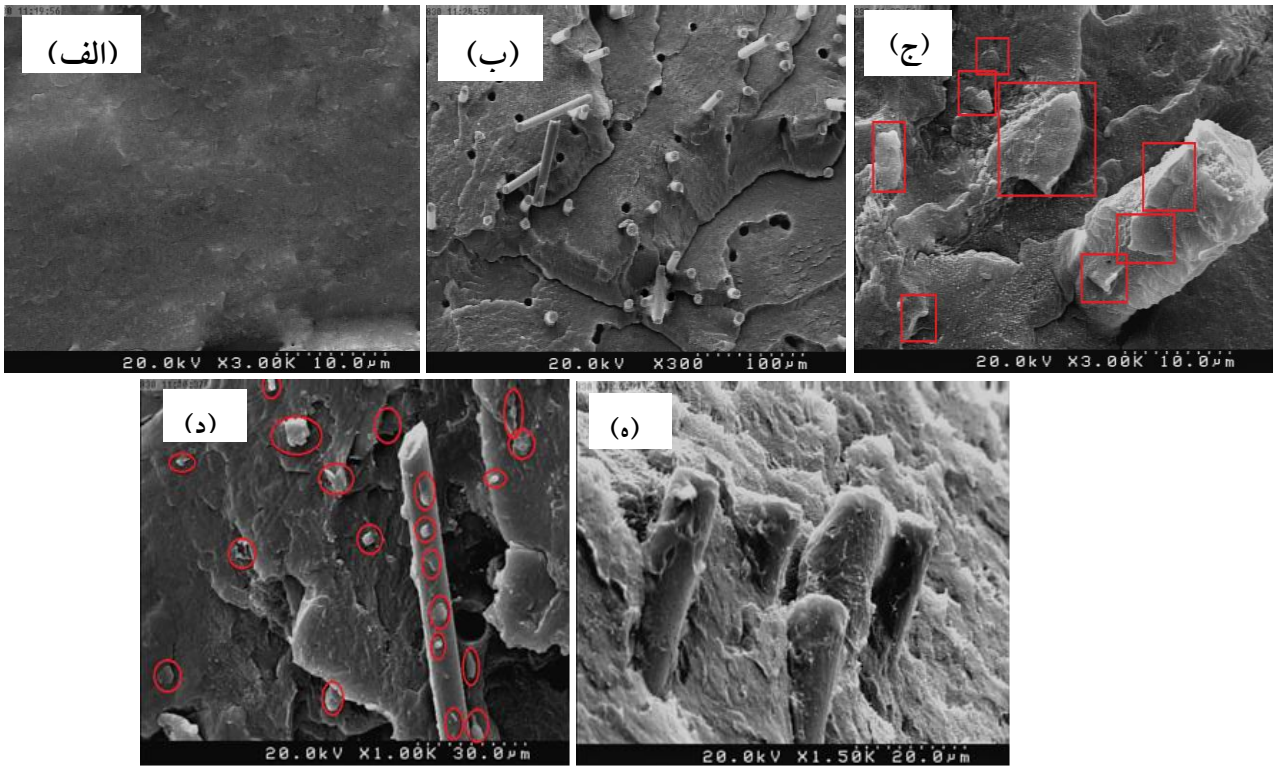
شکل ۱ نمودار مدول ذخیره‌ای، مدول اتلافی و ویسکوزیته پیچیده برحسب فرکانس برای پلی‌اتیلن خالص فرایند شده، کامپوزیت پلی‌اتیلن/الیاف کربن و سامانه‌های هیبریدی پلی‌اتیلن/الیاف کربن/گرافن را در دمای ۱۹۰ درجه سانتیگراد نشان می‌دهد. همان طور مشاهده می‌شود نمونه پلی‌اتیلن خالص تقریبا از قانون رز تبعیت می کند. برای کامپوزیت پلی‌اتیلن/الیاف کربن رفتار رئولوژیکی مشابه

[1] Percolation Threshold

پلی‌اتیلن خالص است و تنها افزایش کمی در مدول ذخیره‌ای، اتلافی و ویسکوزیته در فرکانس‌های کم وجود دارد که به دلیل گیرافتادن زنجیرها روی سطح الیاف است اما چون سطح الیاف خیلی زیاد نیست، این افزایش هم ناچیز است. با افزودن گرافن، افزایش مدول و ویسکوزیته بیشتر اتفاق می‌افتد، به طوریکه برای نمونه‌های محتوی ۱ و ۱/۵ درصد گرافن یک رفتار شبه‌جامد یا غیرترمینال در نمودار مدول ذخیره‌ای و نیز یک افزایش ناگهانی در ویسکوزیته کمپلکس در فرکانس‌های خیلی کم دیده می‌شود. مشاهده این رفتار نشان‌دهنده تشکیل شبکه‌های فیزیکی سه‌بعدی در ماتریس پلی‌اتیلن است که ناشی از پراکنش و توزیع خوب نانوذرات گرافن است.

ارزیابی ریزساختار آمیزه‌ها با استفاده از تصاویر SEM

برای مشاهده مورفولوژی پلی‌اتیلن خالص، کامپوزیت پلی‌اتیلن/الیاف کربن و سامانه‌های هیبریدی پلی‌اتیلن/الیاف کربن/گرافن از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آمیزه‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است.



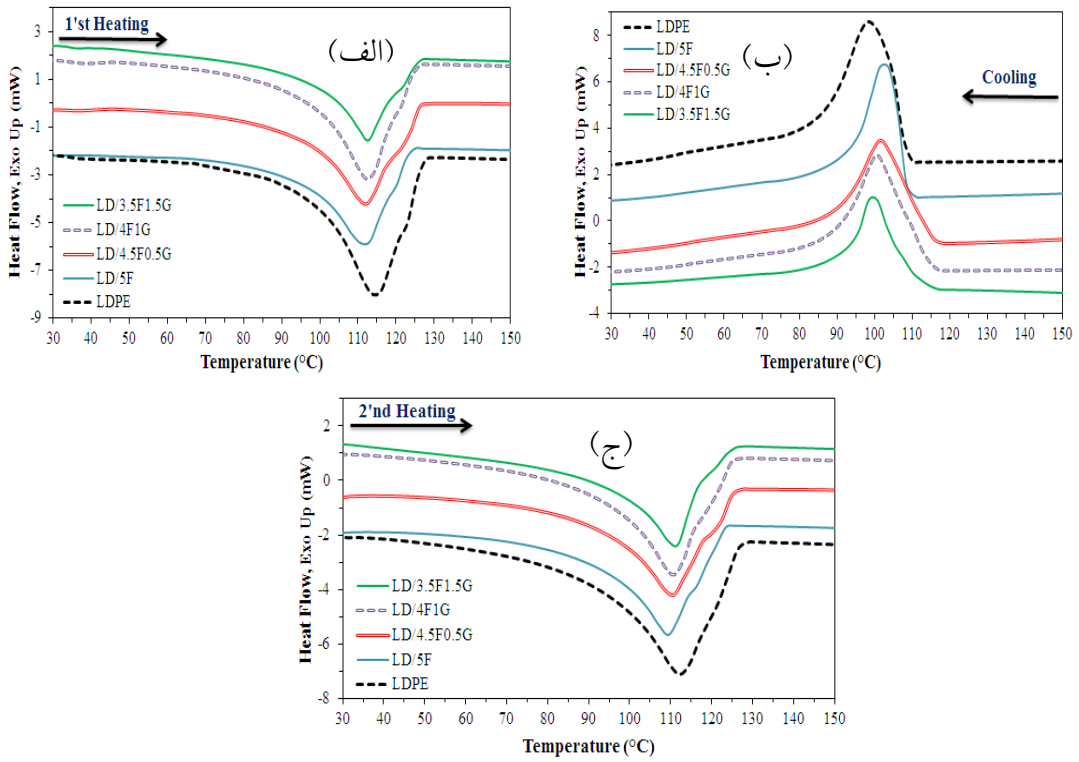
شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الف) LDPE، ب) LD/5F، ج) LD/0.5G4.5F، د) LD/1G4F و ه) LD/1.5G3.5F

در شکل ۲-الف سطح پلی‌اتیلن خالص نشان داده شده است که عاری از پرکننده‌های کربنی می‌باشد. برای کامپوزیت پلی‌اتیلن/الیاف کربن (شکل ۲-ب) پخش یا توزیع مناسب از الیاف کربن مشاهده می‌شود. همچنین می‌توان طول کوتاه آن‌ها را دید که تاییدی بر استفاده از الیاف کربن کوتاه میکرونی در این مقاله می‌باشد. در مورد سامانه‌های هیبریدی (شکل ۲ ج تا ه) نیز پراکنش مناسب و ورقه‌ای شدن صفحات گرافن و توزیع آن‌ها مشاهده می‌شود [۳]. به علاوه مقداری از نانوصفحات گرافن بر روی الیاف کربن قرار گرفته است. دور بعضی از گرافن‌ها خط کشیده شده است. در سامانه‌های هیبریدی، گرافن ورقه‌ای شده و گرافن قرار گرفته روی الیاف کربن باعث تشکیل شبکه‌های سه‌بعدی قوی می‌شود که یک مساحت سطح زیاد و نیز چسبندگی بین‌سطحی قوی بین شبکه

نانوذرات و ماتریس پلی‌اتیلن را ایجاد می‌کند. به عبارت دیگر تولید سامانه‌های هیبریدی محتوی شبکه‌های فیزیکی الیاف کربن/گرافن موجب بهبود فصل مشترک پلیمر/الیاف کربن شده و پیش‌بینی می‌شود بهبود چشمگیر در خواص را نتیجه دهد.

مطالعات کالریمتری روبشی تفاضلی آمیزه‌ها

در شکل ۳ منحنی‌های گرمایش اول و دوم و نمودار سرمایش حاصل از آزمون کالریمتری روبشی تفاضلی (DSC) برای پلی‌اتیلن خالص، کامپوزیت پلی‌اتیلن/الیاف کربن و سامانه‌های هیبریدی پلی‌اتیلن/الیاف کربن/گرافن نشان داده شده است.



شکل ۳- نتایج آزمون DSC الف) منحنی گرمایش اول، ب) منحنی سرمایش و ج) منحنی گرمایش دوم برای پلی‌اتیلن خالص، کامپوزیت پلی‌اتیلن/الیاف کربن و سامانه‌های هیبریدی پلی‌اتیلن/الیاف کربن/گرافن

دما و آنتالپی بلورینگی حاصل از منحنی سرمایش و دما و آنتالپی ذوب حاصل از نمودار گرمایش دوم در جدول ۱ خلاصه شده است.

جدول ۱-داده‌های آنتالپی و دمای ذوب و بلورینگی حاصل از آزمون DSC

ترکیب آمیزه	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
LDPE	۹۸/۸۷	۱۲۲/۱۳	۱۱۲/۲۲	-۱۲۲/۶۳
LD/5F	۱۰۲/۶۶	۱۱۱/٤٦	۱۰۷/۸	-۱۰۰/٦۸
LD/4.5F0.5G	۱۰۲/۰۷	۱۱۳/٤۷	۱۱۰/۳۱	-۱۱۲/٤۲
LD/4F1G	۱۰۰/٦	۱۱۷/۱۸	۱۱۰/٦	-۱۱۷/۱۹
LD/3.5F1.5G	۹۹/۷۱	۱۱۳/۱٦	۱۱۰/۸۲	-۱۱۳/۱

همانطور که از منحنی گرمایش اول و دوم و داده‌های استخراج شده مشاهده می‌شود، با افزودن پرکننده‌های کربنی دمای ذوب آمیزه‌ها کاهش می‌یابد. دلیل این کاهش بالا بودن ضریب هدایت گرمایی پرکننده‌های کربنی است که باعث توزیع یکنواخت‌تر حرارت داخل ماده شده و دمای ذوب نمونه را کاهش می‌دهد. بیشترین کاهش برای نمونه کامپوزیتی محتوی ۵ درصد الیاف کربن است. برای سامانه‌های هیبریدی با افزایش ترکیب درصد نانوذرات گرافن دمای ذوب نمونه افزایش یافته است. در مورد دمای بلورینگی، با افزایش پرکننده‌های کربنی دمای بلورینگی افزایش یافته است و به عبارت دیگر سرعت اولیه تبلور افزایش یافته است که به دلیل اثر هسته‌گذاری پرکننده‌های کربنی می باشد. بیشترین افزایش در دمای بلورینگی مربوط به کامپوزیت پلی‌اتیلن/الیاف کربن است و برای سامانه‌های هیبریدی با افزایش درصد نانوذرات گرافن دمای بلورینگی کاهش می‌یابد. با دقت در مقادیر آنتالپی تبلور مشاهده می‌شود که مقدار آن برای کلیه نمونه‌های محتوی پرکننده‌های کربنی کمتر از پلی‌اتیلن خالص است. به عبارت دیگر اگرچه با افزودن پرکننده‌های کربنی، شروع بلورینگی به دلیل هسته‌گذاری آن‌ها زودتر آغاز می‌شود، اما به دلیل اثر ممانعتی ذرات درصد تبلور کلی کاهش می‌یابد. با توجه به داده‌های استخراج شده، با افزودن الیاف کربن یک کاهش شدید در میزان بلورینگی اتفاق می‌افتد. سپس با افزودن ۰/۵ و ۱ درصد گرافن درصد تبلور افزایش یافته که به دلیل افزایش سایت‌های هسته‌گذاری ناشی از افزودن نانوذرات با سطح بسیار زیاد است، اما با افزودن ۱/۵ درصد گرافن مجددا میزان نانوذرات خیلی زیاد شده و به دلیل اثر ممانعتی آن‌ها آنتالپی (درصد) تبلور کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

رفتار رئولوژیکی کامپوزیت پلی‌اتیلن/الیاف کربن مشابه رفتار رئولوژیکی پلی‌اتیلن خالص است، اما برای سامانه‌های هیبریدی با افزایش درصد گرافن رفتار شبه‌جامد در مدول دخیره‌ای و افزایش ناگهانی ویسکوزیته مشاهده شد که نشان‌دهنده تشکیل شبکه‌های فیزیکی سه‌بعدی گرافن/الیاف کربن در ماتریس پلیمری است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) پخش یا توزیع مناسب الیاف کربن را نشان داد. در مورد سامانه‌های هیبریدی نیز پراکنش مناسب و ورقه‌ای شدن صفحات گرافن و توزیع آن‌ها مشاهده شد. پیش‌بینی می‌شود تولید سامانه‌های هیبریدی محتوی شبکه‌های فیزیکی الیاف کربن/گرافن موجب بهبود فصل مشترک پلیمر/الیاف کربن شده و بهبود چشمگیر در خواص را نتیجه دهد. با افزودن پرکننده‌های کربنی دمای ذوب آمیزه‌ها کاهش می‌یابد. دلیل این کاهش بالا بودن ضریب هدایت گرمایی پرکننده‌های کربنی است که باعث توزیع یکنواخت‌تر حرارت داخل ماده شده و دمای ذوب نمونه را کاهش می‌دهد. همچنین با افزایش پرکننده‌های کربنی دمای بلورینگی افزایش یافته است و به عبارت دیگر سرعت اولیه تبلور افزایش یافته است که به دلیل اثر هسته‌گذاری پرکننده‌های کربنی می باشد. اگرچه با افزودن پرکننده‌های کربنی، شروع بلورینگی به دلیل هسته‌گذاری آن‌ها زودتر آغاز می‌شود، اما به دلیل اثر ممانعتی ذرات درصد تبلور کلی کاهش می‌یابد.

مراجع:

[1] L. Yue, G. Pircheraghi, S.A. Monemian, I. Manas-Zloczower, Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets–Dispersion and synergy effects, Carbon, 78 (2014) 268-278.
[2] E. Bilotti, H. Zhang, H. Deng, R. Zhang, Q. Fu, T. Peijs, Controlling the dynamic percolation of carbon nanotube based conductive polymer composites by addition of secondary nanofillers: the effect on electrical conductivity and tuneable sensing behaviour, Composites Science and Technology, 74 (2013) 85-90.
[3] A. Rostami, H. Nazockdast, M. Karimi, Graphene induced microstructural changes of PLA/MWCNT biodegradable nanocomposites: rheological, morphological, thermal and electrical properties, RSC Advances, 6 (2016) 49747-49759.