

Electrical Conductivity of High Density Polyethylene/ Polyamide 6 Blend Induced by Multi-wall Carbon Nanotubes

Bentolhoda Liravi and Mitra Tavakoli*

Department of Chemical and Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Yazd University,
P.O. Box 89195-741, Yazd, Iran

Received: 21 February 2020, accepted: 20 June 2020

ABSTRACT

Hypothesis: One method to improve the electrical conductivity of nanocomposites is the use of immiscible blends containing conductive fillers based on the concept of double percolation. In this research, the electrical and rheological properties of high density polyethylene/polyamide 6 (HDPE/PA6) blend in presence of multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) were investigated.

Methods: Samples based on HDPE/PA6 blend with maleic anhydride-grafted high density polyethylene (HDPE-g-MA) as a compatibilizer and also containing 1, 3 and 5% (by wt) MWCNTs were prepared by melt mixing process in an internal mixer. Then different analyses were performed to investigate the morphology, rheology and electrical properties of samples with different weight percentages of MWCNT and the results were studied.

Findings: Scanning electron microscopy (SEM) images of an unfilled blend showed co-continuous morphology and the presence of MWCNTs in the blend also resulted in co-continuous morphology and compatibility of the blend with reduced interfacial tension. The rheological properties were characterized using melt rheometric mechanical spectroscopy (RMS). The results showed that with increasing MWCNT content, the storage modulus and complex viscosity of the nanocomposites increased compared to the neat blend and the storage modulus eventually reached a low-frequency plateau region, indicating a rheological percolation threshold of nanocomposite. Storage modulus and loss factor of the blend samples were evaluated using dynamic mechanical analysis (DMA). With increasing MWCNT content, the maximum loss factor of PA6 phase in the nanocomposites decreased with respect to similar phase in the unfilled blend, whereas the maximum loss factor of HDPE phase remained almost constant, indicating a higher presence of MWCNTs in PA6 phase. Also the temperature of the maximum loss factor of the PA6 phase shifted to higher temperatures. The electrical conductivity results according to the four-point probe method showed that the electrical conductivity of the nanocomposite increased significantly by adding 5% (by wt) MWCNTs.

Keywords:

high density polyethylene,
polyamide 6,
multiwall carbon nanotube,
electrical percolation,
rheology

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mtavakoli@yazd.ac.ir

Please cite this article using:

Liravi B. and Tavakoli M., Electrical Conductivity of High Density Polyethylene/Polyamide 6 Blend Induced by Multi-wall Carbon Nanotubes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 125-136, 2020.

رسانندگی الکتریکی آمیخته پلی اتیلن پرچگالی- پلی آمید ۶ القایی با نانولوله کربن چنددیواره

بنت الهدی لیرای، میترا توکلی*

یزد، دانشگاه یزد، پردیس فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی و پلیمر، صندوق پستی ۷۴۱-۸۹۱۹۵

دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۲، پذیرش: ۱۳۹۹/۳/۳۱

قابل دسترس در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و سوم، شماره ۲،

صفحه ۱۳۶-۱۲۵، ۱۳۹۹

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2020.1729

چکیده

فرضیه: یکی از روش‌های بهبود رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت‌ها استفاده از آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیر دارای پرکننده رسانا بر اساس مفهوم تراوایی دوتایی است. در پژوهش حاضر، خواص الکتریکی و رئولوژیکی آمیخته پلی اتیلن پرچگالی- پلی آمید ۶ (HDPE/PA6) در مجاورت نانولوله‌های کربن چنددیواره (MWCNTs) بررسی شد.

روش‌ها: نمونه‌های بر پایه آمیخته HDPE/PA6 به همراه پلی اتیلن پرچگالی پیوندخورده با مالئیک انیدرید (HDPE-g-MA) به عنوان سازگارکننده و نیز دارای ۳،۱ و ۵٪ وزنی MWCNTs با روش اختلاط مذاب در مخلوطکن داخلی تهیه شدند. سپس، آزمون‌های مختلف برای بررسی شکل‌شناسی، رئولوژی و خواص الکتریکی نمونه‌های دارای مقدارهای وزنی مختلف MWCNT انجام و نتایج حاصل مطالعه شد.

یافته‌ها: تصاویر میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) نمونه پرنشده شکل‌شناسی به هم پیوسته را نشان داد و وجود MWCNTs در آمیخته نیز موجب کاهش تنش بین‌سطحی به شکل‌شناسی به هم پیوسته و سازگاری آمیخته شد. خواص رئولوژیکی با طیف‌نمایی رئومتر مکانیکی مذاب (RMS) مطالعه شد. نتایج نشان داد، با افزایش مقدار MWCNTs، مدول ذخیره و گرانروی مختلط نانوکامپوزیت‌ها نسبت به آمیخته خالص افزایش یافت و مدول ذخیره در نهایت به ناحیه مسطح در بسامد کم رسید که بیانگر آستانه تراوایی رئولوژیکی نانوکامپوزیت است. مدول ذخیره و ضریب اتلاف نمونه‌های آمیخته با آزمون دینامیکی- مکانیکی (DMA) ارزیابی شد. با افزایش مقدار MWCNT، بیشینه ضریب اتلاف مربوط به فاز PA6 در نانوکامپوزیت‌ها نسبت به فاز مشابه در آمیخته پرنشده کاهش یافت. همچنین، دمای بیشینه ضریب اتلاف فاز PA6 به دماهای بیشتر جابه‌جا شد، در حالی که بیشینه ضریب اتلاف فاز HDPE تقریباً ثابت بود که بیانگر وجود مقدار بیشتری MWCNTs در فاز PA6 است. نتایج رسانندگی الکتریکی با روش کاونده چهارنقطه‌ای نشان داد، رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت با افزودن ۵٪ وزنی MWCNTs افزایش چشمگیری یافته است.

واژه‌های کلیدی

پلی اتیلن پرچگالی،

پلی آمید ۶،

نانولوله کربن چنددیواره،

تراوایی الکتریکی،

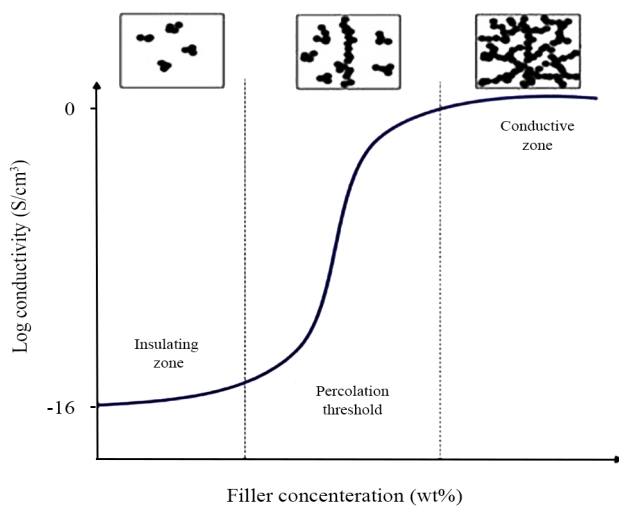
رئولوژی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mtavakoli@yazd.ac.ir

مقدمه

رسانندگی گرمایی بسیار زیاد، نسبت ابعادی زیاد و ساختار تک‌بعدی، آن را به پرکننده ایده‌آل تبدیل کرده است [۲۳]. پلی‌آمید ۶ (PA6)، به‌عنوان یک فاز با پلی‌پروپیلن (PP) [۲۴]، پلی‌اتیلن پرچکالی (HDPE) [۲۵] و پلی‌وینیلیدن فلورئورید (PVDF) [۲۶] می‌تواند آستانه تراوایی را با تشکیل ساختار به‌هم‌پیوسته کاهش دهد که برتری‌های اقتصادی نیز به‌همراه دارد. پلیمرهای انتخابی PA6 و HDPE برای رفتار تراوایی دوتایی مناسب هستند. با اینکه نانولوله‌ها می‌توانند خواص مکانیکی PA6 را بهبود دهند، اما، پراکندگی بهتر آن‌ها از تشکیل مسیر رسانا در نانوکامپوزیت جلوگیری می‌کند، بنابراین افزودن HDPE (که نانولوله‌ها تمایل ترمودینامیکی کمتری به آن دارند) می‌تواند فاصله مؤثر میان نانولوله‌ها را در فاز PA6 کاهش دهد و در نهایت به رسانندگی الکتریکی بیشتر منجر شود. آمیخته HDPE با PA6 دارای ترکیبی از خواص HDPE مانند هزینه کم، فراورش‌پذیری زیاد، انعطاف‌پذیری و حساس نبودن به رطوبت با خواصی از PA6 مانند سفتی، پایداری گرمایی و سدگری در برابر اکسیژن و حلال‌هاست، به شرط آنکه این اختلاط همراه با سازگارکننده مناسب انجام شود [۲۷]. Argoud و همکاران [۲۸] گزارش کردند، برای دستیابی به خواص مطلوب و حفظ آن، تثبیت شکل‌شناسی متناسب با خواص مدنظر مهم است. همچنین، سازگاری متداول‌ترین راه برای دستیابی به ثبات شکل‌شناسی بوده که شامل کاهش تنش بین‌سطحی از راه عامل بین‌سطحی (یا سازگارکننده) است و با قرارگیری در فصل مشترک و جلوگیری از پدیده ائتلاف، اندازه ذرات را کاهش می‌دهد. با توجه به ناسازگاری آمیخته HDPE/PA6



شکل ۱ - طرحی از رسانندگی الکتریکی برحسب غلظت پرکننده [۱۰].
Fig. 1. Schematic of electrical conductivity versus filler concentration [10].

در گذشته پلیمرها به‌طور کلی به‌عنوان عایق الکتریکی شناخته می‌شدند و این ویژگی موجب کاربرد گسترده این مواد در زمینه‌های الکتریکی و الکترونیکی شده بود. اما، نارسایی پلیمرها همیشه به‌عنوان برتری به‌شمار نمی‌رود و در برخی کاربردها اگر پلیمرها رسانای جریان الکتریکی باشند، انتخابی بی‌رقیب خواهند بود [۱]. در چند دهه اخیر، کامپوزیت‌های پلیمری رسانا به‌دلیل هزینه کم، فراورش‌پذیری مناسب و ویژگی‌های الکتریکی تنظیم‌پذیر در مقایسه با پلیمرهای رسانای ذاتی، در صنعت مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲-۴]. برای ایجاد رسانندگی الکتریکی در نانوکامپوزیت‌های پلیمری، پرکننده‌های رسانا باید شبکه رسانای سه‌بعدی در ماتریس تشکیل دهند. از آنجا که اغلب ماتریس‌های پلیمری عایق هستند، رسانندگی الکتریکی کامپوزیت‌های پلیمری رسانا به ساختار مسیر و شبکه پرکننده رسانا بستگی دارد [۵،۶]. هنگامی که پرکننده رسانا به پلیمر افزوده می‌شود، ذرات پرکننده در ماتریس پلیمری پراکنده می‌شوند و تا زمانی که مقدار پرکننده در ماتریس پلیمری به مقدار معین آستانه تراوایی (percolation threshold) نرسد، تغییر محسوسی در مقدار رسانندگی الکتریکی آمیخته ایجاد نمی‌شود. در منطقه تراوایی، رسانندگی الکتریکی به‌طور ناگهانی افزایش می‌یابد [۷،۸]. در این جزء حجمی که کامپوزیت به آستانه تراوایی می‌رسد، نانوذرات رسانا در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند و شبکه‌های پیوسته‌ای از نانوذرات رسانا داخل ماتریس پلیمری شکل می‌گیرند و رسانندگی الکتریکی ماده به یک‌باره افزایش می‌یابد [۹]. آستانه تراوایی از منحنی تجربی رسانندگی یا مقاومت الکتریکی برحسب غلظت پرکننده به‌دست می‌آید. در شکل ۱ طرحی از رسانندگی الکتریکی پلیمر رسانا برحسب غلظت پرکننده و آستانه تراوایی دیده می‌شود [۱۰]. هنگامی که آمیخته امتزاج‌ناپذیر، شکل‌شناسی به‌هم پیوسته نشان می‌دهد، پرکننده‌های رسانا می‌توانند در یکی از فازهای پیوسته یا فصل مشترک آمیخته توزیع شوند. در مقایسه با کامپوزیت‌های تک‌پلیمری، اختلاط پرکننده رسانا در آمیخته‌های پلیمری امتزاج‌ناپذیر قابلیت زیادی برای توسعه کامپوزیت‌های رسانا با غلظت کم پرکننده و کاهش آستانه تراوایی الکتریکی ارائه می‌دهد [۱۱-۱۳]. Sumita و همکاران [۱۴،۱۵] مفهوم تراوایی دوتایی (double percolation) را ابتدا برای آمیخته‌های پلیمری امتزاج‌ناپذیر با دوده (CB) پیشنهاد دادند و بعدها برای سایر سامانه‌های دارای پرکننده‌های رسانا مانند نانولوله‌های کربن [۱۶،۱۷]، گرافن [۱۸] و نانولوله‌های گرافیتی [۱۹] نیز استفاده شد. Du و همکاران [۲۰-۲۲] دریافتند، MWCNTs نسبت به سایر پرکننده‌های رسانا رسانندگی الکتریکی بیشتری دارد. همچنین خواص مکانیکی و

روش‌ها

پیش از فرایند اختلاط برای رطوبت‌زدایی، HDPE-g-MA، PA6 و MWCNT به مدت ۲۴ h درون گرم‌خانه خلأ با دمای ۸۰°C خشک شدند. نانوکامپوزیت‌های HDPE/PA6/HDPE-g-MA با ترکیب درصد ۳۵/۶۰/۵ با مقادیرهای مختلف ۱، ۳ و ۵٪ وزنی MWCNT با استفاده از فرایند اختلاط مذاب درون مخلوط‌کن داخلی با روش اختلاط ترتیبی تهیه شدند. در تمام نمونه‌ها، برای سازگاری و پخش بهتر MWCNT از سازگارکننده HDPE-g-MA به مقدار ۵٪ وزنی استفاده شد. نانوکامپوزیت‌ها با نماد HDPE/PA6/MA/Nx نشانده‌گذاری شدند. از حروف N و x به ترتیب به‌عنوان نشانگر وجود و درصد وزنی MWCNT استفاده شد. ابتدا، PA6 به داخل مخلوط‌کن با سرعت ۶۰ rpm در دمای ۲۴۰°C تغذیه شد و پس از ذوب کامل و پایدارشدن نمودار گشتاور برحسب زمان، MWCNT و سپس HDPE و HDPE-g-MA به سامانه اضافه و به مدت ۲۰ min با هم مخلوط شدند. همچنین، در همه آمیزه‌ها برای جلوگیری از تخریب گرمایی، ۱٪ وزنی پایدارکننده گرمایی Irganox 1010 اضافه شد. سطح شکست نمونه‌های شکسته‌شده درون نیتروژن مایع با میکروسکوپ الکترونی پویشی در ولتاژ ۱۵ kV مطالعه شد. لایه نازک طلا روی سطوح شکست نمونه‌ها پوشش یافت تا مانع از باردارشدن الکتروستاتیکی حین آزمایش شود. مدول ذخیره (G') و نیز گرانروی برشی مختلط (η^*) برحسب بسامد در کرنش کم حدود ۰/۵٪ (در ناحیه گرانروکشان خطی) در دمای ۲۴۰°C، محیط نیتروژن و تغییر بسامد از ۰/۰۱ 1/s تا ۶۲۸ 1/s اندازه‌گیری شد. مدول ذخیره (E') و ضریب اتلاف ($\tan\delta$) برحسب دما برای نمونه‌های دارای MWCNT و نمونه مرجع با دستگاه DMA در محدوده دمایی ۱۵۰°C- تا ۱۲۵°C+ با سرعت ۵°C/min و بسامد ۱ Hz اندازه‌گیری شد. همچنین، برای اندازه‌گیری رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها از روش چهارنقطه‌ای با دستگاه مولتی‌متر استفاده شد. آزمون زاویه تماس ایستا شامل تصویربرداری از قطره و سپس پردازش تصویر و تجزیه و تحلیل برای اندازه‌گیری زاویه تماس است. با استفاده از دو حلال آب مقطر و اتیلن گلیکول با اندازه قطره ۵ μ L در دمای ۲۲°C، زاویه‌های تماس پلیمرها اندازه‌گیری شد. با استفاده از زاویه‌های تماس اندازه‌گیری‌شده و انرژی آزاد سطحی مایعات، تنش سطحی پلیمرها از معادله‌های (۱) و (۲) محاسبه شد که نتایج در جدول ۱ آمده است [۳۲]:

$$\gamma_{LV}(1 - \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p} \quad (1)$$

برای تقویت برهم‌کنش فصل مشترک در ماتریس پلیمری و سازگاری، از سازگارکننده HDPE-g-MA استفاده شد. مطالعات نشان داد، واکنش گروه آمین انتهایی در PA6 و گروه انیدرید در HDPE-g-MA به کاهش تنش بین‌سطحی و سازگاری بین‌فازی منجر می‌شود [۲۹]. امروزه نانوکامپوزیت‌های پلیمری بر پایه آمیخته‌های پلی‌آمید و پلی‌اولفین‌ها به دلیل خواص مکانیکی عالی پلی‌آمید و فراورش‌پذیری مناسب پلی‌اولفین‌ها به‌طور گسترده مورد توجه بسیاری از پژوهشگران هستند [۳۰، ۳۱].

هدف از پژوهش حاضر، ارزیابی تراوایی الکتریکی و رئولوژیکی نانوکامپوزیت بر پایه آمیخته HDPE/PA6 دارای MWCNTs و ارتباط آن با ریزساختار است. ریزساختار نانوکامپوزیت با تعیین شکل‌شناسی آمیخته و پراکندگی MWCNTs بررسی شد. در این راستا رفتار رئولوژیکی، دینامیکی-مکانیکی، الکتریکی و نیز شکل‌شناسی نانوکامپوزیت HDPE/PA6/HDPE-g-MA با ترکیب درصد ۳۵/۶۰/۵ با مقادیرهای مختلف MWCNT ارزیابی و محدوده آستانه تراوایی الکتریکی و رئولوژیکی تعیین شد.

تجربی

مواد

از پلی‌اتیلن پرچگالی با نام تجاری EX3، چگالی ۰/۹۵ g/cm³ و شاخص جریان مذاب ۰/۴۵ g/10min محصول شرکت پتروشیمی شازند اراک استفاده شد. همچنین، پلی‌آمید ۶ با نام تجاری Akulon F136-C1، چگالی ۱/۱۳ g/cm³ و شاخص جریان مذاب ۴ g/10min تولید هلند و پلی‌اتیلن پرچگالی پیوندخورده با مالئیک انیدرید با نام تجاری Fusabond E100، چگالی ۰/۹۵۴ g/cm³ و شاخص جریان مذاب ۲ g/10min تولید آمریکا به‌کار گرفته شدند.

دستگاه‌ها

از مخلوط‌کن داخلی مدل 350E ساخت شرکت Brabender آلمان، دستگاه پرس گرم فشاری هیدرولیکی مدل P200P ساخت شرکت Dr. Collin آلمان، دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مدل Jikan CAG-20 و میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل VEGA3SB ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک استفاده شد. دستگاه مولتی‌متر مدل 5491A ساخت شرکت BK PRECISION آمریکا، رئومتر Universal Dynamic Spectrometer مدل UDS 200 ساخت شرکت Physica Paar اتریش و دستگاه DMA مدل Tritec 2000 ساخت انگلستان نیز به‌کار گرفته شد.

جدول ۱- تنش سطحی اجزای سامانه در ۲۲ و ۲۴۰°C.

Table 1. Surface tension of components at 22°C and 240°C.

Component	Dispersive components, γ^d (mN/m)		Polar components, γ^p (mN/m)		Surface tensions, γ (mN/m)	
	22°C	240°C	22°C	240°C	22°C	240°C
HDPE	9.61	7.55	32.95	22.59	42.56	30.13
PA6	18.06	11.65	15.76	9.09	33.82	20.74
MWCNT	17.6	17.6	10.2	10.2	27.8	27.8

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p}) \quad (5)$$

در این معادله‌ها، θ زاویه تماس، زیرنویس LV و SV به ترتیب نشانگر تنش بین سطحی مایع-بخار و جامد-بخار است. بالانویس p و d به ترتیب بخش قطبی و پراکنده، تنش سطحی کل را نشان می‌دهند.

در این معادله‌ها، γ_1 تنش سطحی جزء i ، γ_1^d و γ_1^p به ترتیب بخش پراکنده و قطبی تنش سطحی جزء i هستند. تنش‌های سطحی پلیمرها در حالت مذاب (۲۴۰°C) از مقادیر اندازه‌گیری شده در دمای ۲۲°C محاسبه شد و برای MWCNT مقادیر با فرض اینکه مستقل از دما باشند، از مراجع گرفته شد [۳۵] که در جدول ۱ آمده است. مقادیر انرژی بین سطحی CNT-PE، CNT-PA6 و PE-PA6 در دمای اختلاط با استفاده از دو روش هارمونیک و هندسی محاسبه و در جدول ۲ آمده است. با ترکیب معادله‌های (۳) تا (۵)، ω_a بر اساس هر دو روش متوسط هارمونیک و هندسی در دمای اختلاط به ترتیب ۱/۱۳ و ۱/۱۵ به دست آمد. بنابراین نتایج ترمودینامیکی نشان داد، MWCNT تمایل به قرارگیری در فاز PA6 دارد. افزون بر این، گرانیوی مذاب عامل سینتیکی مؤثر بر توزیع MWCNT است. گزارش شده است، هنگامی که دو پلیمر با گرانیوی مذاب مختلف با هم مخلوط می‌شوند، MWCNT ترجیحاً در فاز با گرانیوی کمتر قرار می‌گیرد [۳۶]. بنابراین، گرانیوی‌های مختلط ماتریس‌های خالص HDPE و PA6 در دمای ۲۴۰°C بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود، گرانیوی PA6 در محدوده گسترده‌ای از سرعت برش، که سرعت برش

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p \quad (2)$$

پیش‌بینی محل قرارگیری نانولوله کربن در آمیخته امتزاج‌ناپذیر در نانوکامپوزیت‌های پلیمری رسانا بر اساس آمیخته پلیمری امتزاج‌ناپذیر، توزیع پرکننده رسانا به دلیل برهم‌کنش بین سطحی متفاوت میان اجزای پلیمر و پرکننده رسانا به‌طور ناهمگن است [۳۳]. به‌طور کلی، شکل‌شناسی و توزیع متفاوت پرکننده رسانا در آمیخته پلیمری تحت تأثیر عوامل ترمودینامیکی (ضریب ترشدگی) و سینتیکی (گرانیوی و نیروی برشی) است [۳۴]. محل قرارگیری پرکننده رسانا بر اساس پارامترهای ترمودینامیکی با محاسبه ضریب ترشدگی (ω_a) و به حداقل رساندن انرژی آزاد بین سطحی از معادله Young پیش‌بینی می‌شود [۱۰]:

نتایج و بحث

پیش‌بینی محل قرارگیری نانولوله کربن در آمیخته امتزاج‌ناپذیر

جدول ۲- انرژی‌های بین سطحی محاسبه‌شده با استفاده از معادله‌های هارمونیک و هندسی در ۲۴۰°C.

Table 2. Calculated interfacial energies using harmonic and geometric mean equations at 240°C.

Component couple	γ_{ij} (mN/m)	
	Harmonic mean equation	Geometric mean equation
HDPE-PA6	6.62	3.46
HDPE-CNT	8.69	4.52
PA6-CNT	1.27	0.64

$$\omega_a = \frac{\gamma_{CNT-PE} - \gamma_{CNT-PA6}}{\gamma_{PE-PA6}} \quad (3)$$

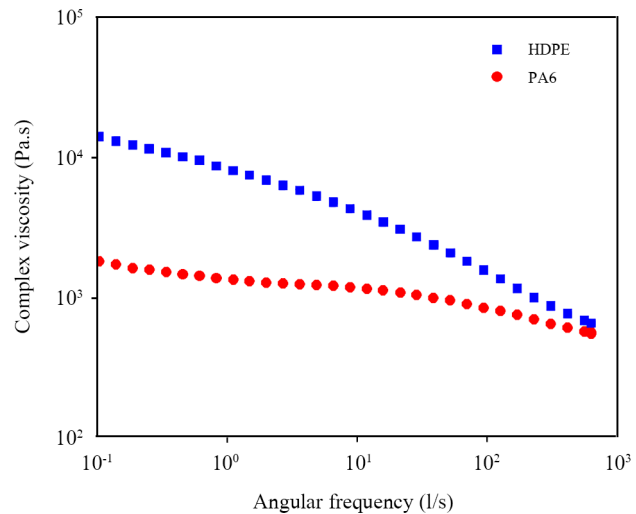
در این معادله، γ_{CNT-PE} ، $\gamma_{CNT-PA6}$ و γ_{PE-PA6} به ترتیب انرژی بین سطحی HDPE و MWCNT، MWCNT و PA6، HDPE و PA6 است. اگر $\omega_a > 1$ و $\omega_a < -1$ باشد، MWCNT به ترتیب در فاز PA6 و HDPE قرار می‌گیرد و اگر $-1 < \omega_a < 1$ باشد، MWCNT تمایل به قرارگیری در فصل مشترک دو پلیمر دارد. تنش‌های بین سطحی CNT-PE، CNT-PA6 و PE-PA6 را می‌توان با استفاده از معادله‌های متوسط هارمونیک (معادله ۲) و هندسی (معادله ۳) محاسبه کرد:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4\left(\frac{\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} + \frac{\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p}\right) \quad (4)$$

داد [۳۷]. شکل ۳ (e) با بزرگ‌نمایی بیشتر از نانوکامپوزیت دارای ۵٪ وزنی MWCNT به‌طور واضح قرارگیری گزینشی MWCNT را در فاز PA6 نشان می‌دهد که بیانگر برهم‌کنش بیشتر MWCNT و PA6 است و پیش‌بینی‌های ترمودینامیکی و سینتیکی را تأیید می‌کند. همچنین، ساختار پیوسته‌ای از MWCNT در این فاز تشکیل شده که برای شکل‌گیری مسیر رسانا و بهبود رسانندگی الکتریکی می‌تواند مطلوب باشد. افزودن ۵٪ وزنی MWCNT به آمیخته، به تغییر شکل بزرگ‌تر شدن فاز PA6 منجر شده است. Zhang و همکاران [۳۸] در پژوهشی دلیل چنین رفتاری را در آمیخته PA6/PP به افزایش غلظت مؤثر MWCNT در این فاز نسبت دادند.

رفتار رئولوژیکی

رفتار رئولوژیکی نمونه‌ها در حالت مذاب، در ناحیه گرانروکشسان خطی بررسی شد. شکل‌های ۴ و ۵ نتایج گرانروی مختلط و مدول ذخیره برحسب بسامد نمونه‌های نانوکامپوزیتی دارای مقادیرهای مختلف MWCNT را در مقایسه با آمیخته خالص نشان می‌دهند. در شکل ۴ دیده می‌شود، افزودن MWCNT به افزایش گرانروی مختلط نانوکامپوزیت‌ها در ناحیه بسامد کم منجر شده که بیانگر ممانعت MWCNT از آسودگی زنجیرهای پلیمری است. نمونه‌ها با افزایش بسامد، رفتار رقیق‌شدگی نشان می‌دهند که حاکی از ماهیت شبه‌پلاستیک آن‌هاست. همچنین، افزایش گرانروی مختلط در بسامد کم با افزایش مقدار MWCNT برجسته‌تر می‌شود که نشانگر افزایش شایان توجه برهم‌کنش‌های فیزیکی MWCNTs است [۳۹]. با افزایش مقدار MWCNT در نانوکامپوزیت، مدول ذخیره در بسامدهای کم افزایش یافته است که می‌تواند به تشکیل ساختار به‌وسیله پرکننده، مانند تجمع، کلوخگی یا تشکیل شبکه نسبت داده شود [۴۰]. همچنین، نمودار مدول ذخیره در بسامد کم برای نمونه دارای ۵٪ وزنی MWCNT مستقل از بسامد شده است (شکل ۵). این رفتار نشانگر تبدیل رفتار از حالت شبه‌مایع به شبه‌جامد و غالب شدن رفتار کشسان در نمونه‌ها با افزایش مقدار MWCNT به دلیل تشکیل شبکه فیزیکی از MWCNTs در ماتریس پلیمری است. ناحیه مسطح در نمودار مدول ذخیره و رفتار قانون توانی در نمودار گرانروی مختلط در بسامد کم در نمونه دارای ۵٪ وزنی MWCNT، ناشی از ایجاد ساختار سه‌بعدی در نانوکامپوزیت به‌وسیله MWCNT است که مقاومت در برابر جاری شدن را افزایش می‌دهد. از هر دو شکل ۴ و ۵ مشخص است، در اثر افزودن ۵٪ وزنی MWCNT شبکه سه‌بعدی در ماتریس پلیمری تشکیل می‌شود که تأییدی بر نتایج شکل‌شناسی است.

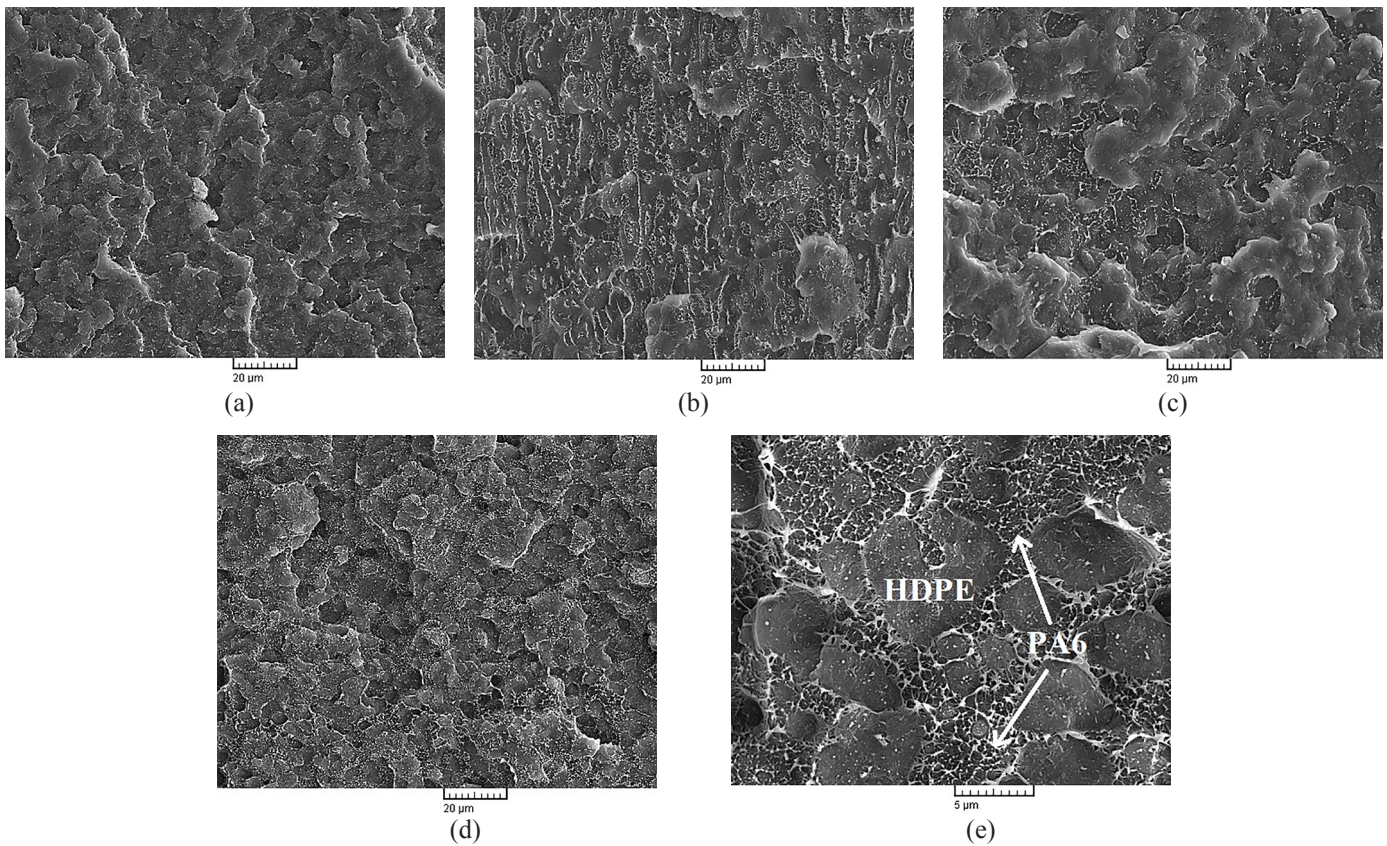


شکل ۲- گرانروی مختلط برحسب بسامد زاویه‌ای HDPE و PA6 خالص. Fig. 2. Complex viscosity versus angular frequency of neat HDPE and PA6.

استفاده‌شده در مخلوط‌کن داخلی نیز در بازه بسامد اندازه‌گیری‌شده است، نسبت به HDPE کمتر است و با افزایش بسامد، اختلاف گرانروی مذاب HDPE و PA6 کاهش می‌یابد. تفاوت در گرانروی مذاب دو پلیمر موجب می‌شود که از لحاظ سینتیکی MWCNT تمایل به قرارگیری در فاز PA6 نسبت به فاز HDPE با گرانروی بیشتر داشته باشد. از آنجا که پارامترهای ترمودینامیکی و سینتیکی دو عامل مهم کنترل‌کننده در توزیع پرکننده‌های رسانا در آمیخته‌های پلیمری امتزاج‌ناپذیر هستند، بنابراین تحلیل بیان‌شده نشان می‌دهد، تمایل به قرارگیری MWCNT در فاز PA6 بیشتر است.

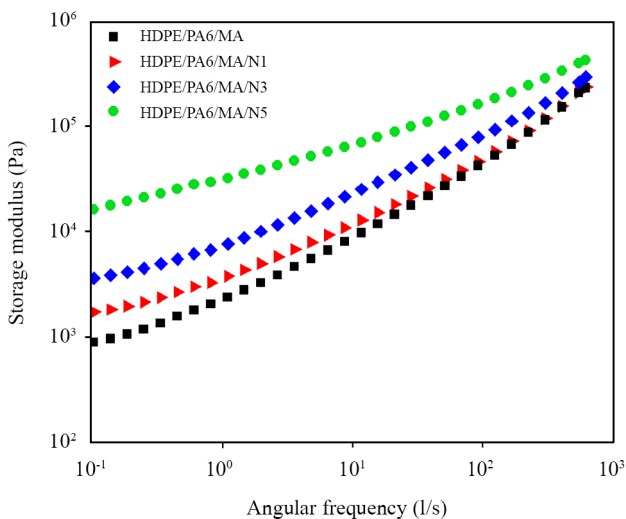
بررسی میکروسکوپی سطح شکست

برای دستیابی به آستانه تراوایی در مقدار کم MWCNT به شکل‌شناسی به‌هم پیوسته نیاز است. بنابراین، تصویرهای SEM از سطح شکست آمیخته خالص دارای سازگارکننده HDPE/PA6/MA با ترکیب درصد ۳۵/۶۰/۵ بررسی شد. در شکل ۳ (a) دیده می‌شود، آمیخته HDPE/PA6/MA در این ترکیب درصد شکل‌شناسی به‌هم پیوسته دارد. شکل ۳ (b) تا (e) عکس‌های SEM از سطح‌های شکست نانوکامپوزیت‌های دارای مقادیر مختلف MWCNT را نشان می‌دهد. عکس‌های SEM از نانوکامپوزیت‌های دارای ۱، ۳ و ۵٪ وزنی MWCNT به‌ترتیب در شکل ۳ (b) تا (d) حاکی از وجود MWCNT و زبرتر شدن سطح شکست نانوکامپوزیت‌ها نسبت به آمیخته خالص است. این رفتار را می‌توان به افزایش چسبندگی بین‌سطحی به دلیل برهم‌کنش MWCNT و زنجیرهای پلیمری نسبت



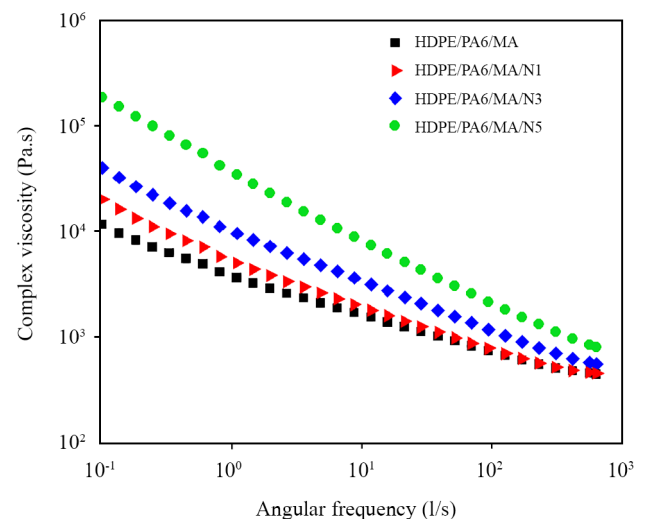
شکل ۳- ریزنگارهای SEM از سطح‌های شکست آمیخته HDPE/PA6/MA: (a) بدون MWCNT و با (b) ۱٪، (c) ۳٪، (d) و (e) ۵٪ وزنی MWCNT و (e) با بزرگ‌نمایی بیشتر.

Fig. 3. SEM micrographs of fractured surfaces of HDPE/PA6/MA blend: (a) without MWCNT and with (b) 1%, (c) 3% , (d) and (e) 5 wt% MWCNT, and (e) at higher magnification.



شکل ۵- مدول ذخیره آمیخته خالص HDPE/PA6 و نانوکامپوزیت‌های آن دارای مقادیرهای متفاوت MWCNT.

Fig. 5. Storage modulus of neat HDPE/PA6 blend and its nanocomposites with different contents of MWCNT.



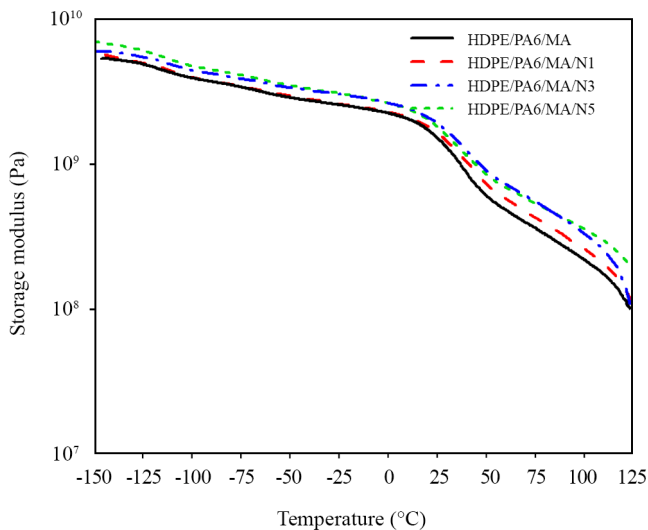
شکل ۴- گرانروی مختلط آمیخته خالص HDPE/PA6 و نانوکامپوزیت‌های آن دارای مقادیرهای متفاوت MWCNT.

Fig. 4. Complex viscosity of neat HDPE/PA6 blend and its nanocomposites with different contents of MWCNT.

رفتار دینامیکی - مکانیکی

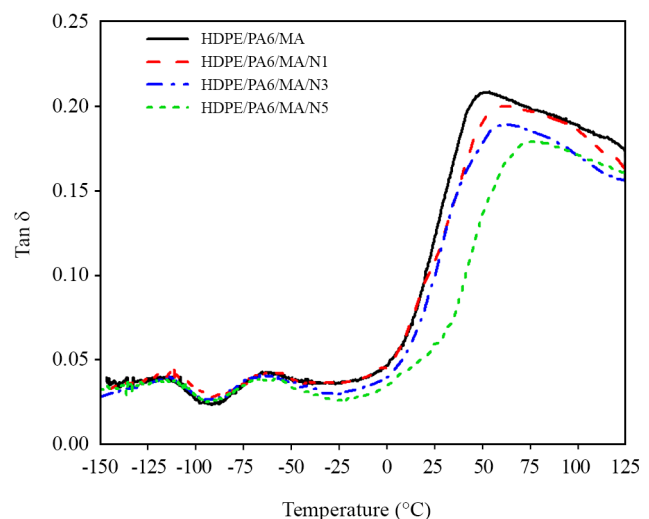
شکل‌های ۶ و ۷ به ترتیب ضریب اتلاف دینامیکی و مدول ذخیره دینامیکی به عنوان تابعی از دمای نانوکامپوزیت‌های دارای MWCNT را در مقایسه با آمیخته خالص نشان می‌دهند. ضریب اتلاف به دما وابسته است و در نزدیکی دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) به حداکثر مقدار می‌رسد. بنابراین، می‌توان T_g تقریبی نمونه‌ها را در موقعیت بیشینه نمودار ضریب اتلاف برحسب دما به دست آورد. نمودار ضریب اتلاف برحسب دما، دارای سه پیک اتلاف در محدوده دمای آزمون است. پیک اتلاف اول در 106°C - مربوط به T_g فاز HDPE است. پیک دوم در 67°C - مربوط به انتقال β پلیمر است که در اثر حرکت میل‌لنگی قطعه‌ای گروه‌های هیدروکربنی زنجیر اصلی در PA6 ظاهر می‌شود. پیک سوم در حدود 38°C به T_g فاز PA6 نسبت داده می‌شود [۴۱]. با توجه به شکل ۶ مشخص است، پیک ضریب اتلاف ضعیف مربوط به فاز HDPE، نسبت به وجود MWCNT حساس نیست، به طوری که پیک ضریب اتلاف این فاز در نمونه‌های دارای مقادیر مختلف MWCNT مشابه نمونه خالص است. در حالی که پیک ضریب اتلاف مربوط به فاز PA6 نمونه‌ها با یکدیگر متفاوت است و با افزایش مقدار MWCNT کاهش می‌یابد. این مشاهدات، نتایج مربوط به تحلیل‌های ترمودینامیکی و سینتیکی و نیز شکل‌شناسی را تأیید می‌کند. همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود، پیک ضریب اتلاف بیشینه، $(\tan\delta)_{\max}$ ، مربوط به فاز PA6 در آمیخته خالص نسبت به نمونه‌های کامپوزیتی دارای MWCNT در دمای کمتر واقع شده است. با افزایش مقدار

MWCNT پیک $(\tan\delta)_{\max}$ مربوط به فاز PA6 به دماهای بیشتر ($51/4$ ، $60/2$ و $77/73^\circ\text{C}$ به ترتیب برای نمونه‌های دارای ۱، ۳ و ۵٪ وزنی MWCNT) انتقال یافته و نیز سطح زیر منحنی که بیانگر مقدار اتلاف زنجیرها بوده کاهش یافته است. افزایش دمای T_g و کاهش اتلاف به دلیل وجود MWCNTs در این فاز و برهم‌کنش آن با زنجیرهای PA6 بوده که موجب محدودیت تحرک زنجیرها و در پی آن کاهش مقدار اتلاف در ناحیه انتقال شیشه‌ای شده است. در این نمودارها هرچه قدر سطح زیر پیک کمتر باشد، یعنی زنجیرها در شبکه درگیر شده‌اند. از این رو، آزادی حرکت کمتری برای اتلاف تنش وارد شده به وسیله دستگاه را دارند. این پدیده را می‌توان به خاصیت کشسان MWCNTs و برهم‌کنش آن با زنجیرهای PA6 و تشکیل سطح مشترک مطلوب نسبت داد که با نتایج رئولوژی هم‌خوانی دارد. شکل ۷ نشان می‌دهد، در ناحیه شیشه‌ای، تمام نمونه‌ها بیشترین مدول را دارند و با افزایش دما مقادیر مدول کاهش می‌یابد که به دلیل افزایش تحرک زنجیرهای پلیمری با افزایش دما به دلیل انتقال از حالت شیشه‌ای به لاستیکی است و کاهش مدول در نزدیک دمای انتقال شیشه‌ای به بیشینه مقدار می‌رسد. همچنین این نمودار بیانگر افزایش مدول ذخیره با افزایش مقدار MWCNT در نمونه‌هاست که بیشترین مدول ذخیره را نمونه دارای ۵٪ وزنی MWCNT نشان داد. افزایش مدول ذخیره را می‌توان به ممانعت حرکت زنجیرها در بخش بی‌شکل PA6 در آمیخته پلیمری نسبت داد.



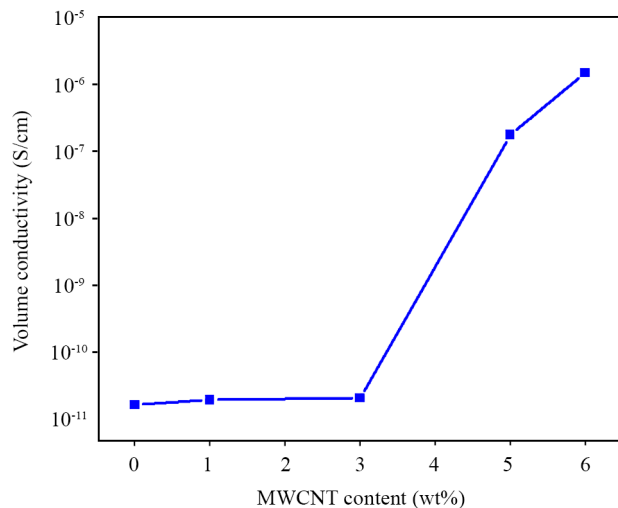
شکل ۷- مدول ذخیره برحسب دمای آمیخته خالص HDPE/PA6 و نانوکامپوزیت‌های آن دارای مقادیر مختلف MWCNT.

Fig. 7. Storage modulus versus temperature of neat HDPE/PA6 blend and its nanocomposites with different contents of MWCNT.



شکل ۶- ضریب اتلاف برحسب دمای آمیخته خالص HDPE/PA6 و نانوکامپوزیت‌های آن دارای مقادیر مختلف MWCNT.

Fig. 6. Loss factor versus temperature of the neat HDPE/PA6 blend and its nanocomposites with different contents of MWCNT.



شکل ۸- رفتار تراوایی الکتریکی نانوکامپوزیت‌ها برحسب مقدار MWCNT.

Fig. 8. Electrical percolation behaviors of nanocomposites versus the MWCNT content.

به هم پیوسته تشکیل می‌شود و افزایش شدید در رسانندگی الکتریکی کامپوزیت رخ می‌دهد. بنابراین افزایش شدید مشاهده شده بین ۳٪ تا ۵٪ وزنی MWCNT نشانگر آستانه تراوایی الکتریکی است. با وجود این در غلظتی بیش از این مقدار، افزایش رسانندگی الکتریکی آهسته و تدریجی است. تغییرات رسانندگی الکتریکی کمتر، از ۵٪ تا ۶٪ وزنی MWCNT به کاهش طول لوله‌ها نسبت داده شده است که می‌تواند به دلیل افزایش گرانشی و در نتیجه اعمال نیروی برشی بیشتر به نانولوله‌ها و شکست آن‌ها طی فرایند اختلاط مذاب باشد [۲۴]. شکل ۹ نمودار مدول ذخیره نانوکامپوزیت‌ها در بسامد کم، 0.133 1/s ، (کمترین بسامد قابل استناد) را در مقدارهای مختلف MWCNT نشان می‌دهد. دیده می‌شود، افزایش مدول ذخیره با افزایش مقدار وزنی MWCNT تدریجی نیست و بین ۳ و ۵٪ وزنی افزایش شدید و ناگهانی در مدول ذخیره رخ می‌دهد که نشانگر تغییر ناگهانی در

تراوایی الکتریکی و رئولوژیکی

رسانندگی الکتریکی با دو سازوکار رسانندگی مستقیم و جهش الکترون شرح داده می‌شود. در حالت اول، الکترون‌ها در تماس مستقیم با یکدیگر هستند و در حالت دوم الکترون‌ها از پرکننده رسانا به دیگری در فاصله کوچکی در محدوده چند نانومتر با جهش‌های گرمایی انتقال می‌یابند. نتایج اندازه‌گیری رسانندگی الکتریکی کامپوزیت‌های HDPE/PA6/MA/NX با مقدارهای مختلف MWCNT در جدول ۳ آمده است. دیده می‌شود، با افزودن ۱ و ۳٪ وزنی MWCNT تغییری در رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت ایجاد نشده است. این موضوع بیانگر آن بوده که شبکه سه‌بعدی رسانندگی الکتریکی تشکیل نشده است، در حالی که با ازدیاد مقدار MWCNT از ۳٪ به ۵٪ وزنی در نانوکامپوزیت مقدار رسانندگی الکتریکی چهار مرتبه افزایش می‌یابد که حاکی از قرارگیری گزینشی MWCNT در فاز PA6 و اثر تراوایی دوتایی است. با افزایش بیشتر MWCNT (۶٪ وزنی) فقط یک مرتبه افزایش در رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت دیده می‌شود. تغییرات رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت با مقدار وزنی MWCNT در شکل ۸ نشان می‌دهد، در غلظت کم، MWCNTs درون فاز PA6 پراکنده می‌شوند و قابلیت تشکیل مسیر پیوسته رسانا را ندارند. بنابراین، رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت با افزودن ۱ و ۳٪ وزنی MWCNT تغییر نکرده است. با افزایش بیشتر MWCNTs، احتمال تماس مستقیم MWCNTs به آرامی افزایش می‌یابد، بنابراین با ازدیاد MWCNT از ۳٪ به ۵٪ وزنی، رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت به طور شایان توجهی افزایش می‌یابد و انتقال از حالت عایق به رسانا ایجاد می‌شود. این نتیجه بر تشکیل ساختار شبکه‌ای MWCNT در نمونه دلالت دارد و انتقال الکترون را آسان می‌کند. بر این اساس شکل نمودار رسانندگی الکتریکی برحسب مقدار MWCNT، S-شکل است. غلظت بحرانی برای ایجاد رسانندگی الکتریکی در نانوکامپوزیت به آستانه تراوایی الکتریکی مرسوم است. به عبارت دیگر، کمترین غلظت MWCNT که در آن ساختار رسانای

جدول ۳- رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت‌ها با مقدارهای وزنی مختلف MWCNT.

Table 3. Electrical conductivity of nanocomposites with various weight contents of MWCNT.

Sample	MWCNT (wt %)	Electrical conductivity (S/cm)	Volume resistivity (W.cm)
HDPE/PA6/MA/N0	0	E-11 1.70	E+10 6.08
HDPE/PA6/MA/N1	1	2.02 E-11	E+10 4.95
HDPE/PA6/MA/N3	3	2.15 E-11	4.77 E+10
HDPE/PA6/MA/N5	5	1.77 E-7	6.98 E+7
HDPE/PA6/MA/N6	6	1.47 E-6	7.55E+6

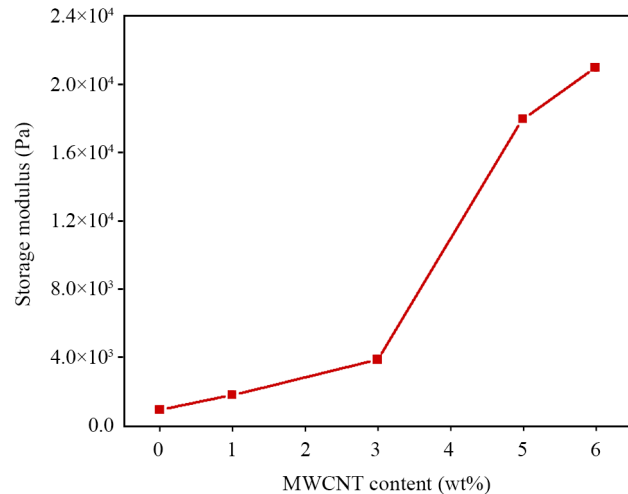
برای جهش الکترون‌ها میان آن‌ها کمتر است و به تراوایی الکتریکی نیز می‌رسد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، خواص الکتریکی و رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌های بر پایه آمیخته HDPE/PA6/HDPE-g-MA دارای MWCNT و ارتباط آن با ریزساختار بررسی شد. ابتدا برای پیش‌بینی محل قرارگیری MWCNT در فازها، آزمون عامل ترشدگی و اندازه‌گیری رئولوژیکی به ترتیب برای تعیین تمایل ترمودینامیکی و سینتیکی MWCNT انجام شد. نتایج نشان داد، به دلیل برهم‌کنش خوب MWCNT و PA6 و نیز گرانیوی کم PA6، MWCNTs ترجیحاً در فاز PA6 قرار می‌گیرند. عکس‌های SEM از سطح شکست آمیخته و نانوکامپوزیت‌های آن در مجاورت MWCNT شکل‌شناسی به هم پیوسته و پراکندگی و توزیع خوب MWCNTs را در فاز PA6 نشان داد و افزودن ۵٪ وزنی MWCNT به تشکیل ساختار شبکه‌ای در فاز PA6 منجر شد. نتایج DMA نشان داد، بیشینه ضریب اتلاف فاز PA6 در نانوکامپوزیت‌های دارای MWCNT نسبت به آمیخته خالص کاهش یافت و با افزایش MWCNT دمای بیشینه ضریب اتلاف فاز PA6 به دماهای بیشتر منتقل شد که قرارگیری MWCNT را در فاز PA6 تأیید می‌کند. رسانندگی الکتریکی و مدول ذخیره نانوکامپوزیت با افزایش MWCNT از ۳٪ به ۵٪ وزنی افزایش چشمگیری یافت و افزایش بیشتر MWCNT اثر بسزایی بر مقدار مدول ذخیره و رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت نداشت. همچنین، در این مطالعه به دلیل شکل‌گیری شبکه سه‌بعدی در محدوده مقدار وزنی یکسان از MWCNT، رفتار شبه‌جامد رئولوژیکی و الکتریکی در محدوده مقدار وزنی مشابهی از MWCNT (۵٪ وزنی) دیده شد. بنابراین، آستانه تراوایی الکتریکی و رئولوژیکی نانوکامپوزیت برابر و در محدوده ۳٪ تا ۵٪ وزنی MWCNT بود.

مراجع

- Razavi M., Ghomi M.T., Taheri-behrooz F., and Liaghat G., Effect of Bending Load on the Electrical Conductivity of Carbon/Epoxy Composites Filled with Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 79-92, 2019.
- Yan X., Gu J., Zheng G., Guo J., Galaska A., Yu J., Khan M.,



شکل ۹- رفتار تراوایی رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌ها برحسب مقدار MWCNT.

Fig. 9. Rheological percolation behaviors of nanocomposites as a function of the MWCNT content.

ساختار ماده است. این تغییر شدید در مدول ذخیره بیانگر آستانه تراوایی رئولوژیکی نانوکامپوزیت است. آستانه تراوایی رئولوژیکی وقتی اتفاق می‌افتد که فاصله میان نانوذرات مجاور از مقدار بحرانی کمتر شود تا از حرکت مولکولی جلوگیری کند و شبکه سخت جامد در ماتریس پلیمری تشکیل شود. این فاصله بحرانی، فاصله میان دو گره‌خوردگی و دو برابر شعاع ژیراسیون است [۴۲]. بنابراین، آستانه تراوایی رئولوژیکی در نانوکامپوزیت بررسی شده بین ۳٪ تا ۵٪ وزنی MWCNT است. به دلیل پیوستگی فاز دارای MWCNT، در این درصد از MWCNT شبکه سه‌بعدی متشکل از نانولوله و زنجیرهای پلیمری تشکیل می‌شود و اثر آن در نتایج رئولوژی به شکل افزایش ناگهانی مدول ذخیره و گرانیوی مختلط مشخص می‌شود که آستانه تراوایی رئولوژیکی است. همچنین در این مقدار، MWCNTs با یکدیگر در تماس مستقیم بوده یا فاصله آن‌ها از حداقل فاصله لازم

- Sun L., Young D., Zhang Q., Wei S., and Guo Z., Lowly Loaded Carbon Nanotubes Induced High Electrical Conductivity and Giant Magnetoresistance in Ethylene/1-Octene Copolymers, *Polymer*, **103**, 315-327, 2016.
- Pham V.H., Dang T.T., Hur S.H., Kim E.J., and Chung J.S.,

- Highly Conductive Poly(methyl methacrylate) (PMMA)-Reduced Graphene Oxide Composite Prepared by Self-Assembly of PMMA Latex and Graphene Oxide Through Electrostatic Interaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 2630-2636, 2012.
4. Alig I., Pötschke P., Lellinger D., Skipa T., Pegel S., Kasaliwal G.R., and Villmow T., Establishment, Morphology and Properties of Carbon Nanotube Networks in Polymer Melts, *Polymer*, **53**, 4-28, 2012.
 5. Xu S., Rezvanian O., Peters K., and Zikry M.A., The Viability and Limitations of Percolation Theory in Modeling the Electrical Behavior of Carbon Nanotube-Polymer Composites, *Nanotechnol.*, **24**, 1-7, 2013.
 6. Bauhofer W. and Kovacs J.Z., A Review and Analysis of Electrical Percolation in Carbon Nanotube Polymer Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 1486-1498, 2009.
 7. Zare Y. and Rhee K.Y., Development of a Conventional Model to Predict the Electrical Conductivity of Polymer/Carbon Nanotubes Nanocomposites by Interphase, Waviness and Contact Effects, *Compos., Part A-Appl. Sci. Manuf.*, **100**, 305-312, 2017.
 8. Zare Y. and Rhee K.Y., A Simple Methodology to Predict the Tunneling Conductivity of Polymer/CNT Nanocomposites by the Roles of Tunneling Distance, Interphase and CNT Waviness, *RSC Adv.*, **7**, 34912-34921, 2017.
 9. Seidel G.D. and Lagoudas D.C., A Micromechanics Model for the Electrical Conductivity of Nanotube-Polymer Nanocomposites, *J. Compos. Mater.*, **43**, 917-941, 2009.
 10. Brigandi P.J., Cogen J.M., and Pearson R.A., Electrically Conductive Multiphase Polymer Blend Carbon-Based Composites, *Polym. Eng. Sci.*, **54**, 1-16, 2014.
 11. Gödel A., Kasaliwal G., and Pötschke P., Selective Localization and Migration of Multiwalled Carbon Nanotubes in Blends of Polycarbonate and Poly(styrene-acrylonitrile), *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 423-429, 2009.
 12. Gao T., Li Y.Y., Bao R.Y., Liu Z.Y., Xie B.H., Yang M.B., and Yang W., Tailoring Co-continuous Like Morphology in Blends with Highly Asymmetric Composition by MWCNTs: Towards Biodegradable High-Performance Electrical Conductive Poly(l-lactide)/Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) Blends, *Compos. Sci. Technol.*, **152**, 111-119, 2017.
 13. Gong T., Liu M., Liu H., Peng S., Li T., Bao R., Yang W., Xie B., Yang M., and Guo Z., Selective Distribution and Migration of Carbon Nanotubes Enhanced Electrical and Mechanical Performances in Polyolefin Elastomers, *Polymer*, **110**, 1-11, 2017.
 14. Sumita M., Sakata K., Hayakawa Y., Asai S., Miyasaka K., and Tanemura M., Double Percolation Effect on the Electrical Conductivity of Conductive Particles Filled Polymer Blends, *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 134-139, 1992.
 15. Sumita M., Sakata K., Asai S., Miyasaka K., and Nakagawa H., Dispersion of Fillers and the Electrical Conductivity of Polymer Blends Filled with Carbon Black, *Polym. Bull.*, **25**, 265-271, 1991.
 16. Poyekar A., Bhattacharyya A., Panwar A., and Simon G., Evolution of Phase Morphology and "Network-Like" Structure of Multiwall Carbon Nanotubes in Binary Polymer Blends During Melt-Mixing, *Polym. Eng. Sci.*, **55**, 429-442, 2015.
 17. Maiti S., Shrivastava N., and Khatua B., Reduction of Percolation Threshold Through Double Percolation in Melt-Blended Polycarbonate/Acrylonitrile Butadiene Styrene/Multiwall Carbon Nanotubes Elastomer Nanocomposites, *Polym. Compos.*, **34**, 570-579, 2013.
 18. Mao C., Zhu Y., and Jiang W., Design of Electrical Conductive Composites: Tuning the Morphology to Improve the Electrical Properties of Graphene Filled Immiscible Polymer Blends, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 5281-5286, 2012.
 19. Chen G., Lu J., and Wu D., The Electrical Properties of Graphite Nanosheet Filled Immiscible Polymer Blends, *Mater. Chem. Phys.*, **104**, 240-243, 2007.
 20. Du J., Zhao L., Zeng Y., Zhang L., Li F., Liu P., and Liu C., Comparison of Electrical Properties between Multi-Walled Carbon Nanotube and Graphene Nanosheet/High Density Polyethylene Composites with a Segregated Network Structure, *Carbon*, **49**, 1094-1100, 2011.
 21. Wu D., Lv Q., Feng S., Chen J., Chen Y., Qiu Y., and Yao X., Polylactide Composite Foams Containing Carbon Nanotubes and Carbon Black: Synergistic Effect of Filler on Electrical Conductivity, *Carbon*, **95**, 380-387, 2015.
 22. Che J., Wu K., Lin Y., Wang K., and Fu Q., Largely Improved Thermal Conductivity of HDPE/Expanded Graphite/Carbon Nanotubes Ternary Composites via Filler Network-Network Synergy, *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.*, **99**, 32-40, 2017.
 23. Liu Y. and Kumar S., Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposite Fibers-A Review, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 6069-6087, 2014.

24. Moud A.A., Javadi A., Nazockdast H., Fathi A., and Altstaedt V., Effect of Dispersion and Selective Localization of Carbon Nanotubes on Rheology and Electrical Conductivity of Polyamide 6 (PA6), Polypropylene (PP), and PA6/PP Nanocomposites, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **53**, 368-378, 2015.
25. Qu Y., Zhang W., Dai K., Zheng G., Liu C., Chen J., and Shen C., Tuning of the PTC and NTC Effects of Conductive CB/PA6/HDPE Composite Utilizing an Electrically Superfine Electrospun Network, *Mater. Lett.*, **132**, 48-51, 2014.
26. Li Y. and Shimizu H., Conductive PVDF/PA6/CNTs Nanocomposites Fabricated by Dual Formation of Cocontinuous and Nanodispersion Structures, *Macromolecules*, **41**, 5339-5344, 2008.
27. Chatreenuwat B., Nithitanakul M., and Grady B., The Effect of Zinc Oxide Addition on the Compatibilization Efficiency of MA-g-HDPE Compatibilized for HDPE/PA6 Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 3871-81, 2007.
28. Argoud A., Ceccia S., and Sotta P., Morphologies in Polyamide 6/High Density Polyethylene Blends with High Amounts of Reactive Compatibilizer, *Eur. Polym. J.*, **50**, 177-189, 2014.
29. Hamid F., Akhbar S., and Halim K.H.K., Mechanical and Thermal Properties of Polyamide 6/HDPE-g-MAH/High Density Polyethylene, *Procedia. Eng.*, **68**, 418-424, 2013.
30. Faridirad F., Ahmadi S., and Barmar M., Polyamide/Carbon Nanoparticles Nanocomposites: A Review, *Polym. Eng. Sci.*, **57**, 475-494, 2017.
31. Jiang C., Filippi S., and Magagnini P., Reactive Compatibilizer Precursors for LDPE/PA6 Blends. II: Maleic Anhydride Grafted Polyethylenes, *Polymer*, **44**, 2411-2422, 2003.
32. Chen J., Shi Y., Yang J., Zhang N., Huang T., Chen C., Wang Y., and Zhou Z., A Simple Strategy to Achieve Very Low Percolation Threshold via the Selective Distribution of Carbon Nanotubes at the Interface of Polymer Blends, *J. Mater. Chem.*, **22**, 22398-22404, 2012.
33. Pötschke P., Pegel S., Claes M., and Bonduel M., A Novel Strategy to Incorporate Carbon Nanotubes into Thermoplastic Matrices, *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 244-251, 2008.
34. Fenouillot F., Cassagnau P., and Majesté J.C., Uneven Distribution of Nanoparticles in Immiscible Fluids: Morphology Development in Polymer Blends, *Polymer*, **50**, 1333-1350, 2009.
35. Nuriel S., Liu L., Barber A.H., and Wagner H.D., Direct Measurement of Multiwall Nanotube Surface Tension, *Chem. Phys. Lett.*, **404**, 263-266, 2005.
36. Bose S., Bhattacharyya A.R., Bondre A.P., Kulkarni A.R., and Pötschke P., Rheology, Electrical Conductivity, and the Phase Behavior of Cocontinuous PA6/ABS Blends with MWNT: Correlating the Aspect Ratio of MWNT with the Percolation Threshold, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **46**, 1619-1631, 2008.
37. Yang J., Qi X., Zhang N., Huang T., and Wang, Y., Carbon Nanotubes Toughened Immiscible Polymer Blends, *Compos. Commun.*, **7**, 51-64, 2018.
38. Zhang L., Wan C., and Zhang Y., Morphology and Electrical Properties of Polyamide 6/Polypropylene/Multi-Walled Carbon Nanotubes Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 2212-2217, 2009.
39. Jeddi J., Katbab A.A., and Mehranvari M., Investigation of Microstructure, Electrical Behavior, and EMI Shielding Effectiveness of Silicone Rubber/Carbon Black/Nanographite Hybrid Composites, *Polym. Compos.*, **40**, 4056-4066, 2019.
40. Sukumaran S.K., Kobayashi T., Takeda S., Khosla A., Furukawa H., and Sugimoto M., Electrical Conductivity and Linear Rheology of Multiwalled Carbon Nanotube/Acrylonitrile Butadiene Styrene Polymer Nanocomposites Prepared by Melt Mixing and Solution Casting, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, B3091-B3095, 2019.
41. Pramoda K.P. and Liu T., Effect of Moisture on the Dynamic Mechanical Relaxation of Polyamide-6/Clay Nanocomposites, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **42**, 1823-1830, 2004.
42. Gomari S., Ehsani Namin P., and Ghasemi I., Polymer-Graphene Nanoplatelets Nanocomposites: Properties and Applications, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 101-121, 2019.