



بررسی تاثیر روش اختلاط بر رسانایی الکتریکی و جذب امواج الکترومغناطیس در کامپوزیت پلیمری با توزیع سگرگیت کربن سیاه

علی شجری^۱؛ فاطمه نجارنیا^۲، سمانه صاحبیان سقی^۳، محسن حداد سبزواری^۴

aliiishajari@gmail.com

چکیده

در سالیان اخیر، با پیشرفت سریع فناوری اطلاعات، تجهیزات بی سیم به بخش مهمی از زندگی انسان تبدیل شده است که البته یکی از منابع ایجاد آلودگی امواج الکترومغناطیس هستند. یکی از راه‌های محافظت در برابر تداخل الکترومغناطیس استفاده از کامپوزیت‌های پلیمری رسانا می‌باشد. به علت نیاز به درصد بالای فاز رسانا در این کامپوزیت‌ها، مشکلاتی همچون کاهش خواص مکانیکی و هزینه بالا وجود دارد. استفاده از توزیع سگرگیت فاز ثانویه یکی از راه‌های کاهش درصد فاز رسانا در ساختار می‌باشد. یکی از متغیرهای مهم در فرآیند تشکیل ساختار سگرگیت، پوشش‌دهی پودر پلیمر با فاز رسانا و اختلاط همگن مواد اولیه کامپوزیت می‌باشد. در این مقاله کامپوزیت‌های پلیمر/کربن سیاه با ساختار سگرگیت به سه روش میکسر میلی، بالمیل خشک و بالمیل تر تهیه شده و سپس در دستگاه پرس گرم قالبگیری شدند. نتایج تصاویر FESEM نشان می‌دهد که پودر پلیمر به خوبی با ذرات کربن سیاه پوشش‌دهی شده است. با توجه به محاسبه رسانایی الکتریکی کامپوزیت‌ها، مشخص شد که رسانایی الکتریکی در روش میکسر میلی و بالمیل خشک، بیشتر از بالمیل تر می‌باشد. اندازه‌گیری میزان محافظت از امواج الکترومغناطیس نشان می‌دهد که میزان محافظت در روش میکسر میلی از بالمیل خشک بیشتر بوده و در فرکانس ۸ گیگاهرتز به ۹,۹ دسی بل می‌رسد.

کلمات کلیدی: کامپوزیت پلیمری رسانا، ساختار سگرگیت، تداخل الکترومغناطیس، رسانایی الکتریکی

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشگاه فردوسی مشهد

^۲ دانشجوی دکتری مهندسی مواد، دانشگاه فردوسی مشهد

^۳ استادیار گروه مهندسی مواد، دانشگاه فردوسی مشهد

^۴ استاد گروه مهندسی مواد، دانشگاه فردوسی مشهد



۱- مقدمه

در سالیان اخیر، با پیشرفت سریع فناوری اطلاعات، دستگاه ها و تجهیزات الکترونیکی از جمله تجهیزات ارتباط بی سیم، ایستگاه های آنتن، مودم اینترنت و ... به بخشی ضروری از زندگی روزمره مردم تبدیل شده است. تداخل الکترومغناطیسی (EMI) و آلودگی امواج الکترومغناطیسی نه تنها باعث تداخل و تأثیر جدی بر تجهیزات الکترونیکی می شود، بلکه باعث آسیب به سلامت انسان و محیط زیست و ایجاد بیماری هایی مانند سرطان می شود. همچنین در صنایع نظامی، نشت امواج الکترومغناطیسی آسیب جدی به امنیت اطلاعات نظامی و حفاظت از اسرار دولتی وارد می کند [۱-۵].

بر این اساس، مواد محافظ تداخل الکترومغناطیسی پدیدار شدند و به طور گسترده ای برای افزایش طول عمر تجهیزات، بهبود سازگاری الکترومغناطیسی (EMC) و محافظت از سیستم های بیولوژیکی استفاده می شوند. در محافظ های فلزی مشکلاتی مانند چگالی بالا، مقاومت کم در برابر خوردگی، فرآیند ساخت پیچیده و هزینه بالا وجود دارد. کامپوزیت های پلیمری رسانا با توجه به مزایایی مانند مقاومت مطلوب در برابر خوردگی و چگالی کم و فرآوری ساده جایگزین مناسبی برای محافظ های فلزی در نظر گرفته شده اند. برای ایجاد حفاظت مطلوب در کامپوزیت های پلیمری رسانا به درصد قابل توجهی از فاز تقویت کننده نیاز است تا رسانایی پلیمر افزایش یابد. افزایش فاز تقویت کننده باعث افزایش هزینه و کاهش خواص مکانیکی کامپوزیت می شود [۱، ۴، ۶، ۷].

ساختارهای سگرگیت قابلیت ساخت کامپوزیت زمینه پلیمری رسانا را فراهم می کنند. استفاده از ساختار سگرگیت در کامپوزیت کاهش قابل توجه حد آستانه رسانایی ماده را نسبت به ساختار کامپوزیتی با توزیع رندوم را سبب می شود. در کامپوزیت های با ساختار سگرگیت فاز رسانا بجای توزیع تصادفی در کل ساختار، فقط در مرز ذرات پلیمری قرار می گیرد. هنگامی که ذرات رسانا در مرز دانه قرار دارند، تماس بین ذرات رسانا/رسانا افزایش یافته و مسیرهای رسانا مترکم زیادی بین ذرات پلیمری ایجاد می شود و با افزایش تماس ذرات پلیمری با یکدیگر، حد آستانه رسانایی کاهش می یابد [۳، ۷-۱۲]. در ساخت کامپوزیت با توزیع سگرگیت، یکی از چالش های مهم پراکندگی یکنواخت فاز رسانا در زمینه پلیمری می باشد. برای تشکیل ساختار سگرگیت باید پودر پلیمر به خوبی با ذرات رسانا پوشش دهی شود تا مسیرهای رسانا در ساختار ایجاد شود. کوچک بودن ذرات رسانا و وجود برهم کنش های واندروالسی بین ذرات می تواند باعث تجمع و آگلومره شدن ذرات شود. در زمان اختلاط پلیمر و فاز رسانا، باید نیروی برشی لازم برای پراکندگی و قرار گرفتن ذرات رسانا روی پلیمر وجود داشته باشد تا در نهایت ساختار سگرگیت در ساختار تشکیل شود [۳، ۷، ۱۳-۱۶]. چنگ و همکارانش، کامپوزیت پلی پروپیلن/ کربن سیاه با ساختار سگرگیت با استفاده از پرس گرم تهیه کردند. برای مخلوط کردن مواد اولیه از میکسری با سرعت چرخش ۳۴۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۵۰ ثانیه استفاده



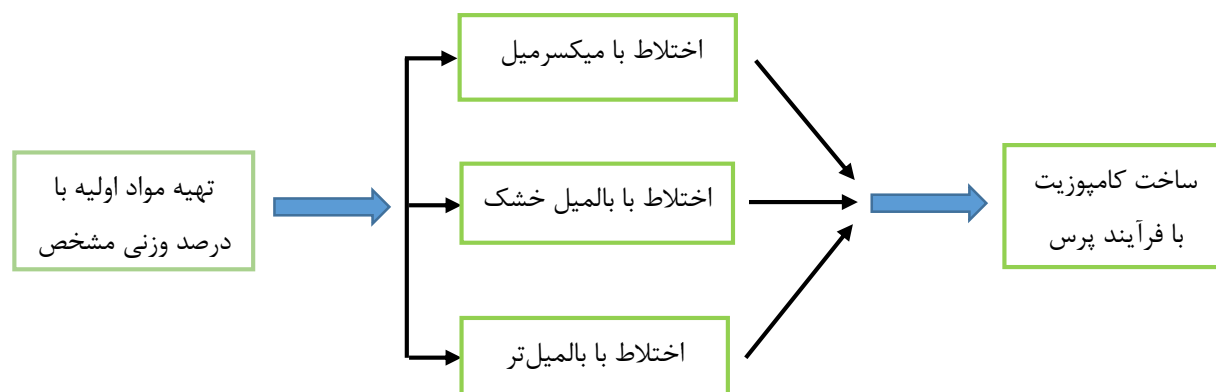
شد. آن‌ها موفق شدند با اضافه کردن ۳ درصد کربن سیاه به زمینه پلیمری کامپوزیت رسانا تولید کنند [۴]. در مطالعه دیگری، ژانگ و همکارانش از نانولوله کربنی به عنوان فاز تقویت کننده پلی پروپیلن استفاده کردند. آن‌ها برای تهیه پودر کامپوزیت از آسیاب گلوله‌ای با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه با زمان ۳۰ دقیقه استفاده کردند. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد که با اضافه کردن ۳,۵ درصد نانولوله کربنی، به علت ایجاد مسیرهای رسانا، رسانایی الکتریکی افزایش یافته و میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس به ۳۲ دسی بل می‌رسد [۳].

استفاده از فرآیندهای اختلاط مکانیکی، یکی از روش‌های تهیه کامپوزیت‌های سگرگیت می‌باشد [۱۲]. با توجه به اهمیت فرآیند اختلاط پودر پلیمر و فاز رسانا بر شکل‌گیری ساختار سگرگیت، هدف این تحقیق مقایسه تاثیر سه روش، میکسر میل، بالمیل خشک و بالمیل تر بر تشکیل ساختار سگرگیت می‌باشد. بدین منظور کامپوزیت‌های پلیمر/کربن سیاه با سه روش فوق تهیه شده و با مشاهدات میکروسکوپی و انجام آزمون‌های رسانایی الکتریکی و جذب امواج الکترومغناطیس، خواص نهایی کامپوزیت مقایسه گردید.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش پودر پلیمر با چگالی بالا از شرکت پتروشیمی جم تهیه شده و به عنوان فاز زمینه کامپوزیت استفاده شد. کربن سیاه (گرید N220) خریداری شده از شرکت کربن سیمرغ نیز به عنوان فاز تقویت کننده کامپوزیت مورد استفاده قرار گرفت. به منظور تهیه پودر کامپوزیت، ۵ درصد وزنی کربن سیاه به پودر پلیمر اضافه شده و با سه روش میکسر میل، بالمیل خشک و بالمیل تر فرآیند اختلاط انجام شده و پودر کامپوزیتی تهیه گردید.

در روش اول، مواد اولیه در دستگاه میکسر میل به مدت ۱۰ دقیقه با فرکانس ۲۰ هرتز تحت اختلاط مکانیکی قرار گرفت. در روش دوم، اختلاط مواد اولیه در دستگاه بالمیل با نسبت پودر به گلوله ۱ به ۱۰ و مدت ۳۰ دقیقه و با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه صورت گرفت. در روش سوم مشابه با حالت قبل اختلاط مواد اولیه در دستگاه بالمیل انجام شد، اما در این روش نسبت پودر به گلوله ۱ به ۲۰ بوده و ۵۰ میلی لیتر اتانول به مواد اولیه اضافه شد تا اختلاط مواد اولیه در حالت محلول انجام شود. بعد از تهیه پودرهای کامپوزیتی با سه روش متفاوت، نمونه‌ها با استفاده از فرآیند پرس گرم ساخته شدند. در این مرحله پودرها پس از قالبگیری، به مدت ۳ دقیقه در دمای ۱۲۰ °C تحت فشار ۱۶ تن قرار گرفته و نمونه‌های کامپوزیت با ساختار سگرگیت تهیه شدند.



شکل ۱. مراحل تولید کامپوزیت با ساختار سگرگیت در طی فرایند اختلاط مختلف

تجهیزات و آزمون ها

با هدف بررسی مورفولوژی پودر HDPE و پودر کامپوزیت تهیه شده با روش های مختلف اختلاط، از میکرو سکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مدل TESCAN BRNO-Mira3 LMU در ولتاژ ۱۰ kv استفاده شد. رسانایی الکتریکی کامپوزیت ها با استفاده از دستگاه پروب چهار سر مجهز به الکترومتر شرکت Keithley محاسبه شد. بعد از اندازه گیری مقاومت الکتریکی، با استفاده از فرمول (۱) رسانایی الکتریکی محاسبه گردید.

$$\sigma = \frac{l}{Rwt} \quad (1)$$

در این فرمول σ ، R ، l و w به ترتیب رسانایی، طول، مقاومت، عرض و ضخامت کامپوزیت ها می باشد. میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس با استفاده از دستگاه E836B Agilent Network Analyzer و در بازه 8-12GHz اندازه گیری شد. با استفاده از موج بر و طبق استاندارد WR90، کامپوزیت ها با ابعاد $10 \text{ mm}^2 * 22/86$ برش داده شدند. با استفاده از فرمول (۲-۴) میزان محافظت بر اساس مکانیزم جذب، بازتاب و محافظت کل محاسبه شد [۱۷].

$$SE_A = -10 \text{ Log} ((1-S_{11}^2)/S_{12}^2) \quad (2)$$

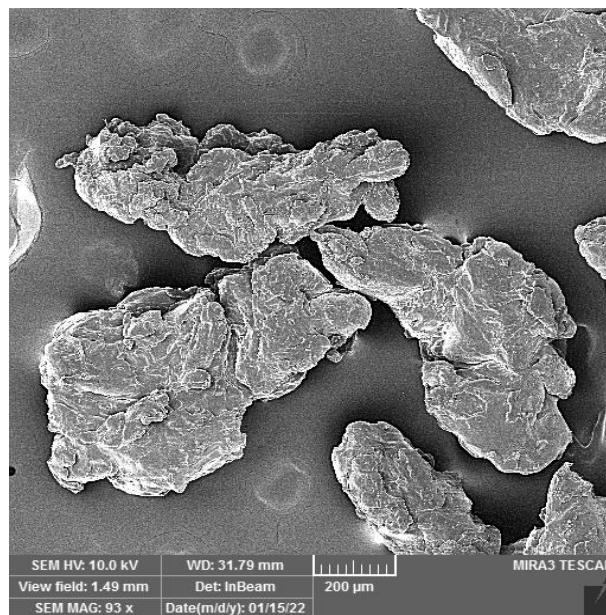
$$SE_R = -10 \text{ Log} (1/(1-S_{11}^2)) \quad (3)$$

$$SE_{\text{Total}} = SE_R + SE_A \quad (4)$$



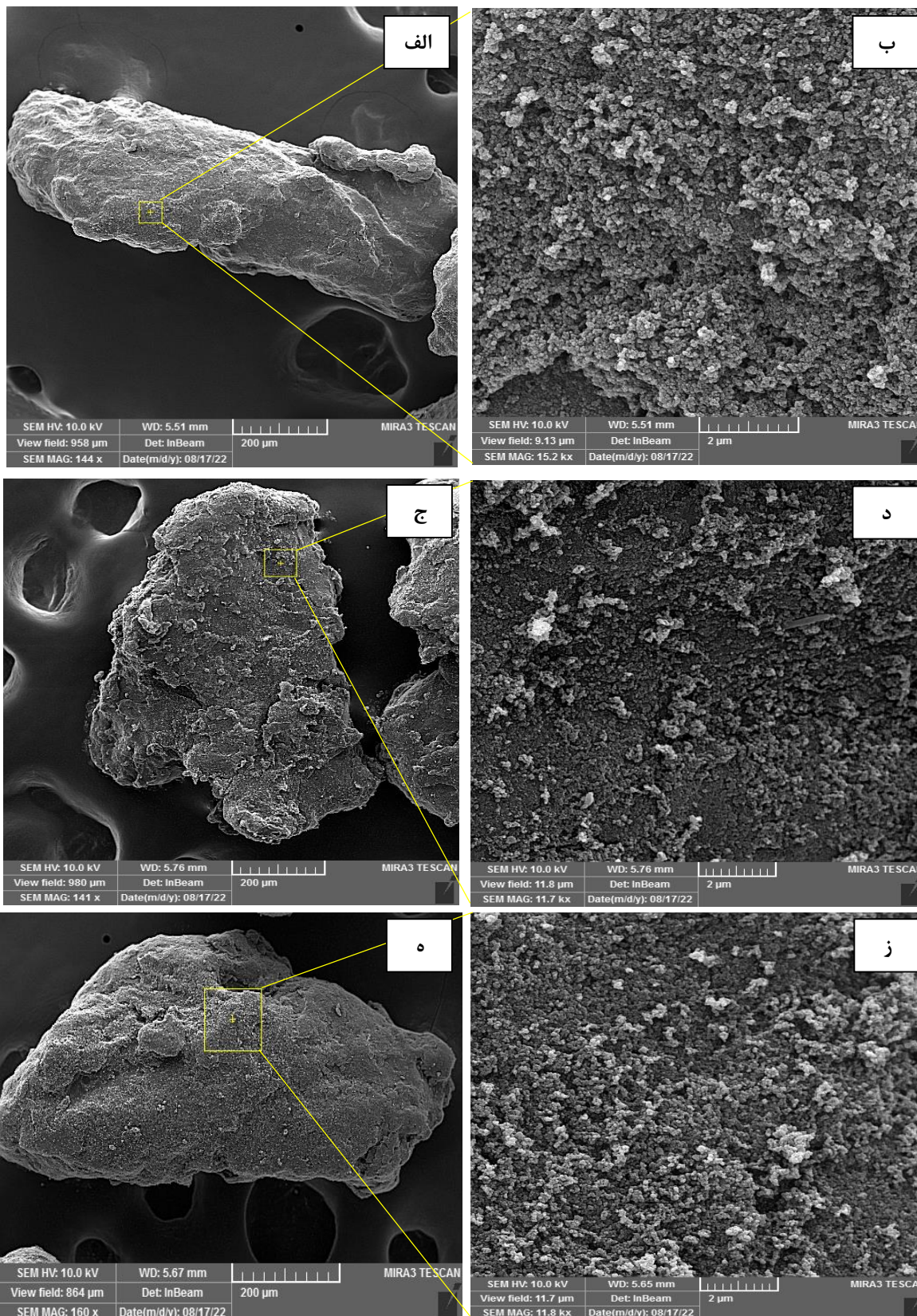
۳- نتایج و بحث

شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر HDPE را نشان می‌دهد. اندازه ذرات پلیمر کمتر از ۵۰۰ میکرون می‌باشد. شکل هندسی پلیمرها نامنظم و روی سطح آن‌ها ناهمواری وجود دارد که شرایط را برای پوشش‌دهی پلیمر با فاز تقویت کننده مناسب می‌سازد.



شکل ۲. تصویر FESEM از پودر HDPE.

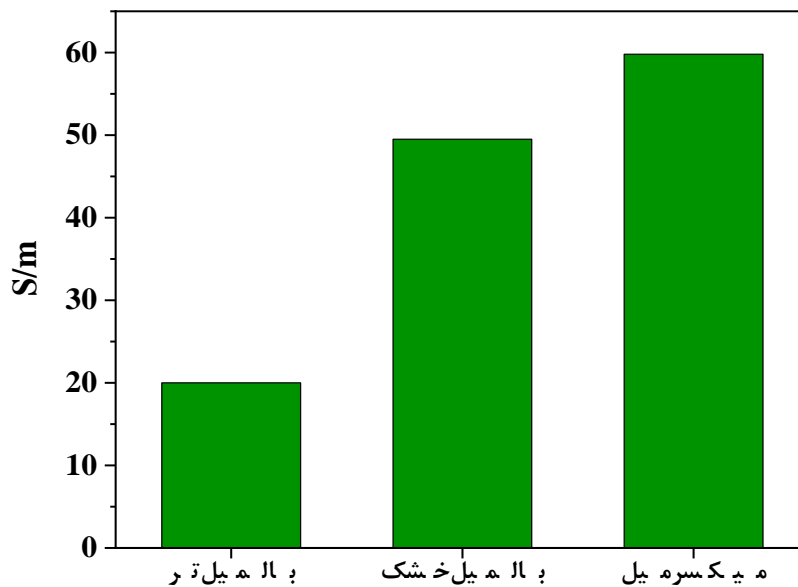
شکل ۳ تصاویر FESEM از پودرهای کامپوزیتی حاوی ۵ درصد وزنی کربن سیاه با روش‌های مختلف اختلاط را نشان می‌دهد. تصاویر در بزرگنمایی مختلف نشان می‌دهد که در هر سه روش بالمیل خشک، بالمیل تر و میکسر میل پس از فرآیند اختلاط، کربن سیاه به خوبی در ساختار توزیع شده و ذرات کربن سیاه روی سطح پلیمر قرار گرفته‌اند. وجود نیروی برشی در طی فرآیند میکسر میل و بالمیل باعث شده است تا فاز تقویت کننده روی ناهمواری‌های سطح پلیمر قرار گیرد. قرار گرفتن کربن سیاه روی سطح ذرات پلیمر باعث می‌شود تا در مرحله بعدی و پس از قالبگیری، ساختار سگ‌رگیت در کامپوزیت ایجاد شود.



شکل ۳. تصاویر FESEM از پودر کامپوزیت تهیه شده با روش الف، ب) بالمیل خشک (ج، د) بالمیل تر و ه، ز) میکسر میل.



شکل ۴ نتایج محاسبه رسانایی الکتریکی نمونه‌های کامپوزیتی ر سانا در طی فرایند های اختلاط متفاوت را نشان می دهد. کامپوزیت سگرگیت تولیدی با روش بالمیل تر دارای رسانایی حدود 20 S/m است که کمترین مقدار را در مقایسه با سه کامپوزیت دارا می باشد. در نمونه های تهیه شده با روش بالمیل خشک و میکسر میل، به ترتیب رسانایی برابر $49/5 \text{ S/m}$ و $59/8 \text{ S/m}$ می باشد. در ساختار سگرگیت وجود مسیرهای ر سانا در ساختار باعث بهبود رسانایی الکتریکی می شود. افزایش میزان رسانایی در نمونه های میکسر میل و بالمیل نشان می دهد که ساختار سگرگیت مطلوب تری در کامپوزیت ایجاد شده است و تشکیل شبکه ر سانا در مرز ذرات پلیمری باعث سهولت انتقال الکترون و افزایش رسانایی الکتریکی شده است. وجود اتانول در فرآیند بالمیل تر و نیروی برشی کم اعمالی به پودر در طی فرآیند اختلاط با استفاده از بالمیل تر سبب شده تا مسیرهای ر سانا نسبت به دو روش دیگر کمتر باشد.



شکل ۴. نمودار مقایسه رسانایی الکتریکی کامپوزیت ها.

میزان محافظت یک ماده در برابر امواج الکترومغناطیس با رسانایی نسبت مستقیم دارد و هرچه رسانایی بیشتر باشد، میزان محافظت نیز بیشتر خواهد بود. بنابراین با توجه به نتایج رسانایی، تست VNA بر روی دو کامپوزیت تهیه شده با روش بالمیل خشک و میکسر میل انجام شد. نتایج تست VNA در جدول ۱ آورده شده است. پارامترهای S_{11} ، S_{21} و S_{12} خروجی های دستگاه VNA می باشد. با توجه به روابط (۲-۴) میزان محافظت کل (SE_T)، محافظت بر اساس مکانیزم جذب (SE_A) و مکانیزم بازتاب (SE_R) کامپوزیت ها محاسبه گردید.



در هر دو نمونه تهیه شده با روش میکسر میل و بالمیل خشک، میزان محافظت کل، محافظت با مکانیزم جذب و بازتاب با افزایش فرکانس کاهش می یابد. در نمونه تهیه شده با روش میکسر میل، با افزایش فرکانس از ۸ به ۱۲ گیگاهرتز، میزان محافظت کل حدود ۱۶ درصد کاهش می یابد. مقایسه نتایج دو نمونه فوق نشان می دهد که در کامپوزیت تهیه شده با روش میکسر میل، میزان محافظت کل و محافظت با مکانیزم جذب نسبت به روش بالمیل خشک بیشتر می باشد. در فرکانس ۸ گیگاهرتز، محافظت کل نمونه میکسر میل ۹/۹ دسی بل می باشد اما در نمونه بالمیل خشک، این مقدار به ۹/۷ کاهش پیدا کرده است. بالاتر بودن رسانایی الکتریکی در نمونه میکسر میل نشان می دهد که ساختار سگرگیت به خوبی تشکیل شده است و اعمال نیروی برشی بالا در حین فرآیند باعث شده تا اتصال مکانیکی بین کربن سیاه و سطح پلیمر نسبت به نمونه بالمیل خشک بهبود یابد و مسیرهای رسانا بیشتری تشکیل شود. در نتیجه قفس های پلیمری بیشتری در داخل ساختار وجود دارد که باعث می شود میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس نسبت به نمونه بالمیل خشک افزایش یابد.

جدول ۱. نتایج تست VNA از نمونه های میکسر میل و بالمیل خشک

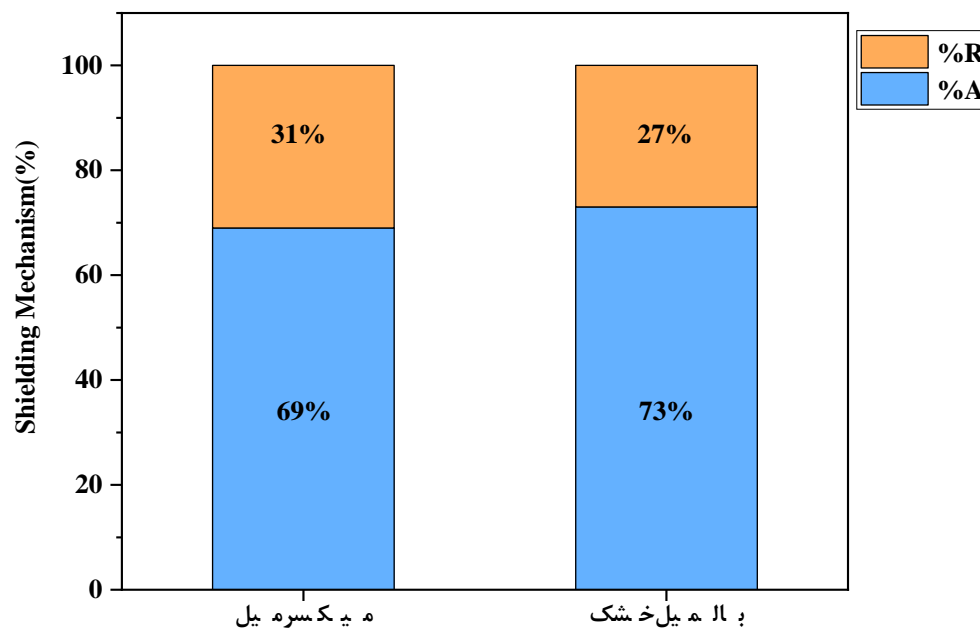
	Frequency (GHz)	S ₁₁	S ₂₁	S ₁₂	SE _A (dB)	SE _R (dB)	SE _T (dB)
میکسر میل	8	0.72	0.32	0.32	6.67	3.23	9.9
	10	0.67	0.36	0.36	6.13	2.64	8.77
	12	0.64	0.38	0.38	5.95	2.36	8.31
بالمیل خشک	8	0.71	0.32	0.32	6.64	3.06	9.70
	10	0.65	0.37	0.37	6.18	2.39	8.58
	12	0.62	0.39	0.39	5.84	2.17	8.01



iMat 2022



با هدف مقایسه سهم مکانیزم جذب و بازتاب در دو نمونه میکسر میل و بالمیل خشک، در شکل ۵ نمودار ستونی درصد محافظت با مکانیزم جذب و بازتاب در فرکانس ۱۰ گیگاهرتز نمایش داده شده است. در هر دو کامپوزیت سهم مکانیزم جذب بیشتر از ۶۹٪ می باشد. در کامپوزیت های با توزیع سگرگیت، ایجاد شبکه رسانا و قفس های پلیمری در ساختار، باعث گیرافتادن موج در داخل ساختار شده و موج در اثر بازتاب های متوالی بین ذرات کربن سیاه، اتلاف و جذب می شود. مقایسه دو کامپوزیت میکسر میل و بالمیل خشک مشخص می کند که سهم مکانیزم جذب در بالمیل خشک بالاتر بوده و سهم مکانیزم بازتاب کاهش پیدا کرده است. افت رسانایی الکتریکی در نمونه بالمیل خشک باعث شده است تا با وجود کاهش محافظت کل، سهم مکانیزم بازتاب در محافظت کاهش یافته و سهم مکانیزم جذب افزایش یابد.



شکل ۵. نمودار مقایسه درصد محافظت با مکانیزم جذب و بازتاب



۴- نتیجه گیری

در این پژوهش کامپوزیت های پلیمری تقویت شده با کربن سیاه با سه روش میکسر میل، بالمیل خشک و بالمیل تر تهیه شده و در طی فرآیند پرس گرم کامپوزیت سگرگیت ساخته شد. بررسی مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که در هر سه روش بعد از فرآیند اختلاط، پوشش دهی پودر پلیمر با ذرات کربن سیاه به خوبی انجام شده است. نتایج تست رسانایی الکتریکی نشان داد که در کامپوزیت تهیه شده با روش میکسر میل، رسانایی الکتریکی از دو روش بالمیل خشک و بالمیل تر بیشتر بوده و به $59/8 \text{ S/m}$ می رسد. نتایج تست VNA نشان داد که میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس در روش میکسر میل حدود $0/2$ دسی بل از روش بالمیل خشک بیشتر می باشد. در روش بالمیل خشک با توجه به کاهش رسانایی، سهم محافظت کامپوزیت با مکانیزم بازتاب نسبت به روش میکسر میل ۴ درصد کمتر می باشد.

۵- مراجع

1. Shen, B., et al., Strong flexible polymer/graphene composite films with 3D saw-tooth folding for enhanced and tunable electromagnetic shielding. *Carbon*, 2017. **113**: p. 55-62.
2. Sharif, F., et al., Segregated hybrid poly (methyl methacrylate)/graphene/magnetite nanocomposites for electromagnetic interference shielding. *ACS applied materials & interfaces*, 2017. **9**(16): p. 14171-14179.
3. Zhang, Y.-P., et al., Injection molding of segregated carbon nanotube/polypropylene composite with enhanced electromagnetic interference shielding and mechanical performance. *Composites Science and Technology*, 2020. **197**: p. 108253.
4. Cheng, H., et al., Enhancement of Electromagnetic Interference Shielding Performance and Wear Resistance of the UHMWPE/PP Blend by Constructing a Segregated Hybrid Conductive Carbon Black-Polymer Network. *ACS omega*, 2021. **6**(23): p. 15078-15088.
5. Liu, H., et al., Recent progress in morphological engineering of carbon materials for electromagnetic interference shielding. *Carbon*, 2021. **172**: p. 569-596.
6. Zhai, W., et al., Segregated conductive polymer composite with synergistically electrical and mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018. **105**: p. 68-77.
7. Wang, Y., et al., 3D-printing of segregated carbon nanotube/polylactic acid composite with enhanced electromagnetic interference shielding and mechanical performance. *Materials & Design*, 2021. **197**: p. 109222.



8. Xu, Y.-T., et al., An electrically conductive polymer composite with a co-continuous segregated structure for enhanced mechanical performance. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020. **8**(33): p. 11546-11554.
9. Cui, C.-H., et al., Percolation and resistivity-temperature behaviours of carbon nanotube-carbon black hybrid loaded ultrahigh molecular weight polyethylene composites with segregated structures. *RSC advances*, 2015. **5**(75): p. 61318-61323.
10. Tang, J., et al., Improved mechanical and electromagnetic interference shielding performance of segregated UHMWPE/CNTs via microwave-assisted sintering. *High Performance Polymers*, 2020. **32**(10): p. 1140-1149.
11. Bao, Y., et al., Preparation and properties of carbon black/polymer composites with segregated and double-percolated network structures. *Journal of Materials Science*, 2013. **48**(14): p. 4892-4898.
12. Pang, H., et al., Conductive polymer composites with segregated structures. *Progress in Polymer Science*, 2014. **39**(11): p. 1908-1933.
13. Gong, T., et al., Low percolation threshold and balanced electrical and mechanical performances in polypropylene/carbon black composites with a continuous segregated structure. *Composites Part B: Engineering*, 2016. **99**: p. 348-357.
14. Cheng, H., et al., Endowing Acceptable Mechanical Properties of Segregated Conductive Polymer Composites with Enhanced Filler-Matrix Interfacial Interactions by Incorporating High Specific Surface Area Nanosized Carbon Black. *Nanomaterials*, 2021. **11**(8): p. 2074.
15. Burmistrov, I., et al., Improvement of carbon black based polymer composite electrical conductivity with additions of MWCNT. *Composites Science and Technology*, 2016. **129**: p. 79-85.
16. Montazeri, A. and M. Chitsazzadeh, Effect of sonication parameters on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites. *Materials & Design (1980-2015)*, 2014. **56**: p. 500-508.
17. Moazen, S., S. Sahebjan, 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.