



انجمن مهندسی ساخت و تولید ایران

بسطه تغالی

یازدهمین کنفرانس



مهندسی ساخت و تولید ایران

کد مقاله: A-10-94-1

کواینامه ارائه مقاله

بدین وسیله گواهی می‌گردد مقاله با عنوان

تولید ماده مرکب نانوساختار پلی اتیلن - مس با استفاده از روش آسیاکاری
و بررسی خواص الکتریکی آن

که توسط

طاهره ابراهیمی صدرآبادی، سیدمجتبی زبرجد،

جلیل وحدتی خاکی

نگارش شده، در یازدهمین کنفرانس مهندسی ساخت و تولید ایران در
دانشگاه تبریز پذیرفته شده و به صورت شفاهی ارائه گردیده است.

با تشکر

دکتر محمدرضا شیگرد

دبیر علمی کنفرانس



تولید ماده مرکب نانوساختار پلی اتیلن- مس با استفاده از روش آسیاکاری و بررسی خواص الکتریکی آن

چکیده

در این تحقیق کامپوزیت نانوساختار پلی اتیلن- مس با استفاده از روش مکتانوشیمیایی تولید شده است^۱. پودر پلی اتیلن و مس به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفته است. به منظور توزیع مناسب ذرات مس در زمینه پلی اتیلن مخلوط پودرها در درصدهای حجمی مختلف از مس (۱۰، ۲) و زمان‌های مختلف (۳۰ و ۲۰ ساعت) آسیاکاری شدند. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به منظور مشاهده شکل و اندازه ذرات پودر اولیه پلی اتیلن و مس، و همچنین مطالعه توزیع ذرات مس در زمینه بکار گرفته شده است. همچنین آزمون‌های تعیین مقاومت الکتریکی و ثابت دی الکتریک نیز بر روی نمونه‌ها انجام شده است. تاثیر دو متغیر درصد حجمی مس و زمان آسیاکاری بر روی خواص الکتریکی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از توزیع مناسب ذرات مس در زمینه با اعمال آسیاکاری و نیز افزایش ثابت دی الکتریک نمونه‌ها با افزایش مس تا ۳ درصد حجمی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: ماده مرکب- پلی اتیلن- مس- آسیاکاری- خواص الکتریکی.

۱- مقدمه

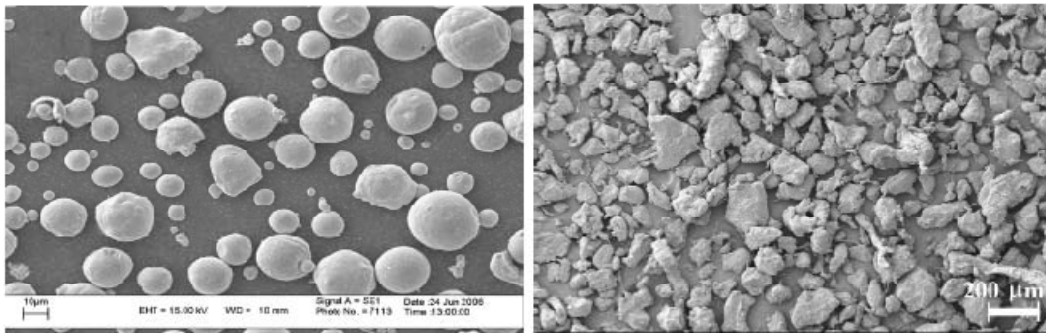
امروزه اضافه کردن ذرات فلزی هادی به پلیمرها جهت تغییر خواص الکتریکی آنها مرسوم می‌باشد. تغییرات خواص ناشی از افزودن ذرات فلزی، ارتباط مستقیم به نوع ماده فلزی، اندازه ذرات فلز و نحوه توزیع این ذرات در زمینه دارد. روش‌های متنوعی برای ساخت مواد مرکب زمینه پلیمری وجود دارد. در اکثر این روش‌ها برای ساختن ماده مرکب نهایی از بالا بردن دما و ایجاد فاز مذاب یا نیمه جامد و در ادامه فرایند مخلوط سازی استفاده می‌گردد. فرایند آسیاکاری نیز یکی از این روش‌ها است که امکان تولید ماده مرکب و اتصال دو فاز را بدون ایجاد فاز مذاب در ساختار تولید می‌نماید. با این تفاوت که این فرایند در دمای محیط انجام گرفته و یک توزیع مناسب از ماده پرکننده و یا تقویت کننده را در زمینه به دست می‌دهد. استفاده از فرایند آسیاکاری برای تولید مواد مرکب زمینه پلیمری یک فرایند نسبتاً جدید محسوب می‌شود که با استفاده از آن تا کنون بسیاری از مواد جدید با کاربردهای متنوع ساخته شده‌اند. آسیاکاری یک روش برای ساخت مواد مرکب با زمینه پلی اتیلن نیز محسوب می‌شود. در این تحقیق سعی در تولید کامپوزیت نانوساختار پلی اتیلن- مس با استفاده از روش آسیاکاری شده است که در نوع خود کار جدید و قابل توجهی می‌باشد [۱-۴].

^۱ تولید این ماده مرکب با استفاده از روش مذکور برای اولین بار صورت گرفته و توسط نویسنده به ثبت رسیده است. شماره ثبت اختراع: ۰۰۴۴۳۶

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

پلی اتیلن با دانسیته متوسط که یک پلیمر ترموپلاستیک نیمه بلورین است به عنوان زمینه انتخاب گردید. این پلیمر یکی از محصولات شرکت پتروشیمی تبریز بوده که به شکل پودر دارای قطر متوسط ۱۰۰ میکرون است. پودر مس محصول شرکت فلوکا با خلوص ۹۹/۹٪ به عنوان ماده تقویت کننده در نظر گرفته شده است. در شکل ۱ تصویر SEM این پودرها آورده شده است. ذرات پلی اتیلن دارای سورفولوژی تقریباً یکنواخت با اندازه ذرات متنوع در محدوده $200-40 \mu\text{m}$ می باشد. پودر مس مورد استفاده نیز دارای ذرات تروی شکل با قطر متوسط ۱۵ میکرومتر می باشد.



شکل ۱- تصاویر SEM مربوط به پودر پلی اتیلن (سمت راست) و مس (سمت چپ) اولیه

۲-۲- آسیابکاری مکانیکی

در این تحقیق از دستگاه آسیابکاری گلوله‌ای ماهواره‌ای استفاده شده است (شکل ۲). گلوله‌ها و محفظه مورد استفاده از جنس فولاد ضد زنگ بوده و قطر گلوله‌ها ۱۰ میلی‌متر انتخاب شده است. برای تهیه همه نمونه‌ها نسبت شارژ (نسبت گلوله به پودر) ۲۷/۵ و سرعت چرخشی آسیا ۲۵۰ rpm در نظر گرفته شده است. پودر مس با درصدهای حجمی مختلف ۱، ۳ و ۳۰ درصد به پلی اتیلن افزوده شده است. به منظور رسیدن به ماده مرکب نهایی، مخلوط این دو پودر در زمان‌های مشخص ۳، ۳۰ و ۳۰۰ ساعت آسیابکاری شدند. به منظور مشاهده نمونه‌های مورد استفاده در این تحقیق مطابق جدول ۱: آسیابکاری شدند.



شکل ۲- نمایی از دستگاه آسیابکاری ماهواره‌ای

جدول ۱- نمونه‌های تولید شده

نام نمونه	درصد حجمی مس	زمان آسیاکاری (ساعت)
MDPE-0h	۰	۰
MDPE-3h	۰	۳
MDPE-30h	۰	۳۰
CCU1-0h	۱	۰
CCU1-3h	۱	۳
CCU1-30h	۱	۳۰
CCU3-0h	۳	۰
CCU3-3h	۳	۳
CCU3-30h	۳	۳۰

۳-۲- آزمون‌ها

۳-۲-۱- ارزیابی میکروسکوپی با میکروسکوپ الکترونی روبشی

میکروسکوپ الکترونی روبشی به منظور مشاهده شکل و اندازه ذرات پودر اولیه پلی‌اتیلن و مس و همچنین مطالعه توزیع ذرات مس در زمینه بکار گرفته شده است. جهت بررسی نحوه توزیع ذرات مس در ساختار نهایی از تصاویر دستگاه SEM مدل LEO7 استفاده شد. به دلیل برقراری هدایت الکتریکی و به دلیل عایق بودن پلی‌اتیلن، پودر پلی‌اتیلن قبل از انجام آزمون با لایه نازکی از AuPd پوشش داده شد.

۳-۲-۲- ارزیابی مقاومت الکتریکی

آزمون تعیین مقاومت الکتریکی سطحی توسط دستگاه DAVENTEST 438/34 و بر روی نمونه‌های فیلم نازک با ابعاد mm ۱۰۰×۱۰۰×۲ انجام گرفت (شکل‌های ۳ و ۴). برای ساخت نمونه‌های آزمون الکتریکی از روش قالبگیری فشاری پودرهای تولیدی در دمای ۱۵۰°C استفاده شد. قبل از انجام آزمون به دلیل عایق بودن نمونه‌ها و به منظور برقراری جریان الکتریکی اولیه بر روی نمونه‌ها یک لایه نازک کربن پوشش داده شد. این آزمون برای تمامی نمونه‌ها در دمای اتاق و رطوبت نسبی ۴۵٪ انجام گرفت.



شکل ۳- تصویر دستگاه سنجش مقاومت الکتریکی سطحی



شکل ۴- تصویر چند نمونه تهیه شده جهت انجام آزمون الکتریکی

۲-۳-۳- ارزیابی ثابت دی الکتریک

آزمون تعیین ثابت دی الکتریک توسط دستگاه CEAST S. P. A ساخت کشور ایتالیا و بر روی نمونه‌های فیلم نازک و مشابه با نمونه‌های ارزیابی مقاومت الکتریکی انجام پذیرفت (شکل ۵). شکل ۶ تصویر یک نمونه قرار گرفته در بین دو پراب دستگاه را نشان می‌دهد. نحوه انجام این آزمون به این ترتیب است که در ابتدا ولتاژ بالایی از نمونه عبور داده می‌شود. این ولتاژ مرتباً افزایش داده می‌شود. با افزایش ولتاژ مقاومت نشان داده توسط دستگاه نیز افزایش می‌یابد (این مقاومت، مقاومت داخلی دستگاه بوده و مربوط به نمونه نمی‌باشد). افزایش ولتاژ تا جایی ادامه می‌یابد که مقاومت دستگاه شروع به کاهش نماید. هنگام رسیدن به این مرحله مقدار این مقاومت خوانده شده و در روابط تعریف شده برای دستگاه قرار می‌گیرد و ثابت دی الکتریک نمونه را به دست می‌آید. این آزمون برای تمامی نمونه‌ها در در دمای اتاق، رطوبت نسبی ۳۵٪، فرکانس ۵۰Hz و براساس استاندارد ASTM D150 انجام گرفت.



شکل ۵- تصویر دستگاه سنجش ثابت دی الکتریک

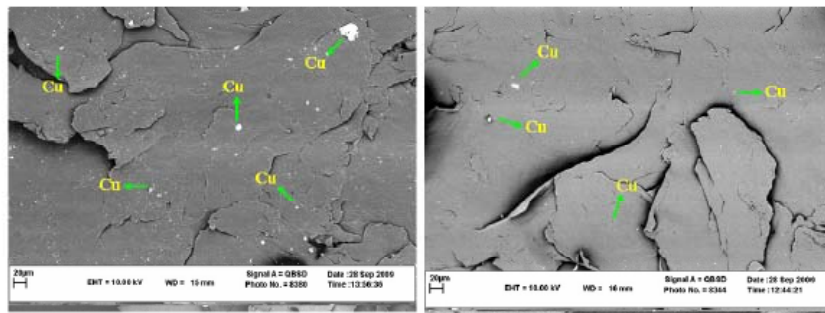


شکل ۶- تصویر نمونه قرار گرفته در داخل محفظه دستگاه

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی نحوه توزیع ذرات

در شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های CCU3-3h و CCU3-3h به طور نمونه آورده شده است. در مورد این دو نمونه ورقه‌های شدن ذرات پلی‌اتیلن و قرارگیری ذرات مس در داخل آن در اثر انجام فرایند آسیاکاری به خوبی مشهود است. ذرات مس در اثر آسیاکاری خرد شده و به صورت تقریباً یکنواخت در ساختار توزیع شده‌اند.



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های CCU1-3h (سمت راست) و CCU3-3h (سمت چپ)

علاوه بر این می‌توان گفت با افزودن ذرات مس به دلیل هدایت حرارتی بسیار بالاتر آن نسبت به پلی‌اتیلن، فرایند جوش سرد میان ذرات تشدید می‌گردد [۵]. تصاویر به دست آمده نیز حاکی از افزایش توده‌ای شدن ذرات پلی‌اتیلن با افزودن ذرات مس می‌باشد.

۳-۲- تعیین مقاومت الکتریکی

نتایج بدست آمده از این آزمون در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲- مقادیر مقاومت الکتریکی سطحی بدست آمده از آزمون

CCU3-30h	CCU3-3h	CCU3-0h	CCU1-30h	CCU1-3h	CCU1-0h	MDPE-30h	MDPE-3h	MDPE-0h	نام نمونه
$R > 10^{15}$	$R > 10^{15}$	$R > 10^{15}$	$R > 10^{15}$	$R > 10^{15}$	$R > 10^{15}$	$R > 10^{15}$	$R > 10^{15}$	$R > 10^{15}$	مقاومت الکتریکی سطحی (اهم)

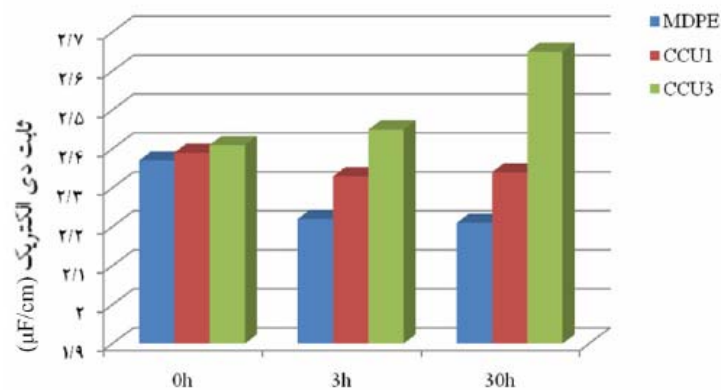
از آنجایی که حد بالایی اندازه‌گیری مقاومت برای دستگاه مورد استفاده 10^{15} اهم بود^۱، بنابراین دستگاه قابلیت اندازه‌گیری مقاومت‌های بالاتر از آن را نداشته و با توجه به نتایج بدست آمده مقاومت تمامی نمونه‌ها از این حد بالاتر است. بنابراین با

^۱ این نوع دستگاه دارای قابلیت اندازه‌گیری بیشترین مقدار مقاومت الکتریکی است که قابل دسترسی در داخل کشور می‌باشد.

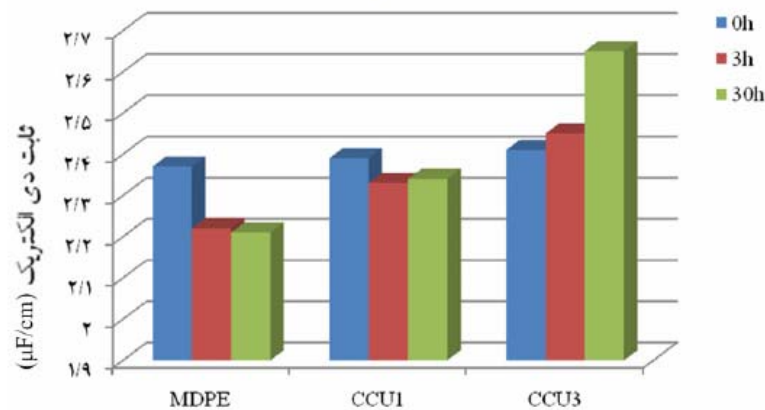
استفاده از اين دستگاه نمي توان مقايسه مناسبی ميان خواص الكتريكي نمونه ها انجام داد. ولي مي توان نتيجه گرفت كه حتي اضافه كردن ۳ درصد حجمي از ذرات مس نيز كه بالاترين ميزان ماده هادي استفاده شده در نمونه ها مي باشد، نمي تواند مقاومت الكتريكي پلي اتيلن را به مقادير کمتر از ۱۰۸۱۵ برساند. در ادامه پژوهش به منظور انجام مقايسه ميان خواص الكتريكي نمونه ها و بررسي اثر درصد مس و زمان آسيابكاري، آزمون تعيين ثابت دي الكتريك به كار گرفته شد.

۳-۳- تعيين ثابت دي الكتريك

نتايج بدست آمده از اين آزمون در اشكال ۸ و ۹ آورده شده است. مشاهده اين اشكال امكان مقايسه ثابت دي الكتريك نمونه هاي مختلف با شرايط آسيابكاري و درصد حجمي مس متفاوت را به دست مي دهد.



شكل ۸- نمودار ثابت دي الكتريك در زمان هاي آسيابكاري مختلف براي نمونه هاي پلي اتيلن خالص و مواد مركب حاوي ۱ و ۳ درصد حجمي مس.



شكل ۹- نمودار ثابت دي الكتريك در زمان هاي آسيابكاري مختلف براي نمونه هاي پلي اتيلن خالص و مواد مركب حاوي ۱ و ۳ درصد حجمي مس

ملاحظه مي شود كه با افزايش درصد مس در نمونه ها، ثابت دي الكتريك در نمونه هاي آسيابكاري شده در زمان هاي مختلف

افزایش می‌یابد. براساس پژوهش‌های صورت گرفته توسط محققین، روند افزایش با استفاده از تئوری Threshold Percolation توجیه می‌گردد. با استفاده از این تئوری یک آستانه تراوایی الکتریکی برای نمونه ماده مرکب تعریف می‌گردد که به عواملی نظیر جهت گیری ذرات ماده پرکننده، شکل آن‌ها و عیوب موجود در نمونه (نظیر حفره و مخلوط سازی نامناسب ماده پرکننده با زمینه) بستگی دارد. این آستانه به صورت درصد حجمی ماده پرکننده مطرح می‌شود. در مواد مرکب دارای درصدهای حجمی کمتر از این مقدار از ماده پرکننده، با افزایش درصد حجمی ماده پرکننده هادی ثابت دی‌الکتریک افزایش می‌یابد. این در حالی است که برای مواد مرکب دارای درصدهای حجمی بیشتر از این مقدار روند معکوس وجود دارد و با افزایش درصد حجمی ماده پرکننده هادی ثابت دی‌الکتریک کاهش می‌یابد. بر مبنای این تئوری و پژوهش‌های دیگر محققین، ۳ درصد حجمی مس در زمینه پلی‌اتیلن کمتر از حد آستانه بوده و مطابق نتایج به دست آمده در این تحقیق با افزایش درصد مس افزایش ثابت دی‌الکتریک انتظار می‌رود [۶ و ۷].

علاوه بر این ملاحظه می‌شود که با افزایش زمان آسیاکاری، ثابت دی‌الکتریک نمونه‌های پلی‌اتیلن خالص کاهش می‌یابد. این مساله ممکن است به دلیل افزایش درصد فاز آمورف در این نمونه‌ها در اثر فرایند آسیاکاری باشد. در واقع با افزایش درصد فاز آمورف در ساختار و کمتر شدن نظم اتم‌ها، مسیر عبور جریان دچار اغتشاش شده و ثابت دی‌الکتریک افزایش یافته است. نکته قابل توجه دیگر در مورد نمونه‌های حاوی ۱ درصد حجمی مس می‌باشد. در این نمونه‌ها روندی متفاوت مشاهده می‌شود. به طوری که با اعمال آسیاکاری تا زمان ۳ ساعت ثابت دی‌الکتریک کاهش یافته و با افزایش زمان آسیاکاری تا ۳۰ ساعت اندکی افزایش می‌یابد. می‌توان گفت با اعمال آسیاکاری تا زمان ۳ ساعت افزایش فاز آمورف در ساختار موثر بوده و با افزایش زمان آسیاکاری وقوع پدیده توده‌ای شدن ذرات مس تاثیرگذار بوده است. به طوریکه در نمونه‌های حاوی ۳ درصد حجمی مس با افزایش زمان آسیاکاری، به دلیل شدیدتر شدن پدیده آگلومراسیون روند افزایش ثابت دی‌الکتریک ملاحظه می‌گردد.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق تاثیر فرایند آسیاکاری و حضور ذرات مس بر روی خواص ماده مرکب پلی‌اتیلن- مس مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج کلی بدست آمده شامل مواد زیر است:

- ۱- اعمال آسیاکاری باعث پولکی شدن ذرات پلی‌اتیلن می‌گردد.
- ۲- ذرات مس در اثر آسیاکاری خرد شده و به صورت تقریباً یکنواخت در ساختار توزیع شده‌اند.
- ۳- افزودن ذرات مس تا ۳ درصد حجمی باعث کاهش محسوس در مقاومت الکتریکی مواد مرکب پلی‌اتیلن- مس نشده است.
- ۴- با افزایش مس به پلی‌اتیلن تا ۳ درصد حجمی ضریب دی‌الکتریک افزایش می‌یابد.

مراجع

- 1- Zhang D.L., "Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling", Progress in Materials Science, Vol. 49, pp. 537-560, 2004.
- 2- Luyt A.S., Molefi J.A., Krump H., "Thermal, mechanical and electrical properties of copper powder filled low-density and linear low-density polyethylene composites", Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, pp. 1629-1636, 2006.
- 3- Hai-Liang Chu et al, "Effect of ball-milling time on the electrochemical properties of La-Mg-Ni-based hydrogen storage composite alloys", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, pp. 4925 - 4932, 2007.
- 4- Panwar V., Sachdev V.K., Mehra R.M., "Insulator conductor transition in low-density polyethylene-graphite composites", European Polymer Journal, Vol. 43, pp. 573-585, 2007.
- 5- Zebajad S.M., Noroozi M., "Production of polyethylene/carbon nanotube nanocomposite using mechanical milling process and investigation of its microstructure", Fibre Reinforced Composites Conference, No. 107, 2007.



انجمن مهندسی ساخت و تولید ایران

یازدهمین کنفرانس مهندسی ساخت و تولید ایران

۲۷-۲۹ مهرماه ۱۳۸۹

دانشگاه تبریز



- 6- Dang Z.M., Zhang Y.H., Tjong S.C., "Dependence of dielectric behavior on the physical property of fillers in the polymer-matrix composites", *Synthetic Metals*, Vol. 146, pp. 79-84, 2004.
- 7- McQueen D.H. et al., "Multiple threshold percolation in polymer/filler composites", *Journal of Physics*, Vol. 37, pp. 2160-2169, 2004,