



اثر دوز پرتو γ بر مقاومت الکتریکی و دمای PTC کامپوزیت پلی اتیلن - کربن

بهروز صالح پور*، بهرام قره باغی

تبریز، دانشگاه تبریز، کدپستی ۵۱۶۶۴

دریافت: ۸۵/۳/۹، پذیرش: ۸۶/۴/۱۳

چکیده

کامپوزیت پلی اتیلن - کربن به عنوان ماده پلیمری رسانا در صنعت کاربردهای فراوانی دارد. از طرف دیگر، رفتار غیرخطی در رسانایی الکتریکی این کامپوزیت در محدوده باریک دمایی نزدیک به دمای ذوب بلورهای آن به این ماده ویژگی خاصی داده است. به عبارت دیگر، مقاومت الکتریکی کامپوزیت پلی اتیلن - کربن با افزایش دما تا نزدیکی دمای انتقال (T_t) کاهش ملایم و خطی دارد و در حوالی دمای مزبور ناگهان افزایش می یابد. پس از دمای نقطه اوج، مقاومت الکتریکی با افزایش دما تا دمای ذوب به سرعت کاهش می یابد. این ویژگی یا ضریب دمایی مثبت (PTC) به این ماده خاصیت کلیدخوری می دهد. در این کار پژوهشی، اثر دوز تابش پرتو γ بر تغییر ساختار پلیمر، دمای اوج مقاومت (T_t) و T_p مطالعه شده است. نتایج نشان می دهد که هر دو دمای مشخصه بر حسب دوز تابش از کاهش شبه خطی برخوردارند. بنابراین، کلیدخوری این ماده کامپوزیتی با درصد معین کربن از راه تابش دهی با γ قابل کنترل است.

واژه های کلیدی

کامپوزیت پلی اتیلن - کربن،
ضریب دمایی مثبت،
پرتو دهی گاما، دمای انتقال،
مقاومت الکتریکی

*مسئول مکاتبات، پیام نگار:

salehpour@tabrizu.ac.ir

The Effects of γ -Ray Irradiation Dose on the Electrical Resistance and PTC Temperature of Polyethylene/Carbon Composite

B. Salehpour and B. Gharabaghy
University of Tabriz, Tabriz-51664, Iran

Abstract

Polymer-graphite powder composite behaves as a low-conductive material which can be used as an automatic fuse for adhesive connector in electrical circuits. The conductivity of this composite, below its transition temperature, T_t , depends on concentration of carbon powder, slowly decreases as the temperature increases. Meanwhile, the electrical resistivity of this material in transition temperature region severely increases. The amount of T_t was found to be $\sim 148^\circ\text{C}$ for polyethylene-carbon independent of its concentration. In this work, the rate of change in electrical resistance of this composite in terms of temperature, carbon concentration and γ -ray irradiation dose has been investigated. Also, the values of T_t and the peak resistance temperature, T_p of samples in each case were determined. The results show that both values of T_t and T_p decrease with increasing of irradiation dose. It has been found that the concentration of carbon powder has no significant effect on the transition temperatures of samples.

Key Words

polyethylene/carbon composite,
positive temperature coefficient,
 γ -irradiation, transition temperature,
electrical resistance

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: salehpour@tabrizu.ac.ir

مقدمه

تغییر خواص یا بهبود رفتار مواد مختلف به ویژه پلیمرها با استفاده از پرتو دهی با ذرات پرتو دهی یکی از موضوعات مهم در علوم و فناوری محسوب می شود. برای مثال، در مبحث بهبود خواص مواد، درباره پخت با پرتو دهی (radiation curing) مقالات زیادی منتشر شده است [1-7]. برای تحقق این منظور از چشمه های قوی تابش گاما و پرتو ذرات باردار به ویژه بتای حاصل از شتاب دهنده ها و لامپ های پرتو فرابنفش در اکثر مراکز پژوهشی و فناوری بهره گرفته می شود [1]. مواد پلیمری که تا چند دهه پیش به عنوان مواد عایق شناخته می شدند، امروزه با استفاده از روش های شیمیایی، فیزیکی و به ویژه پرتو دهی رسانا می شوند. این امر به همراه سایر ویژگی های منحصر به فرد مانند سبکی، ارزانی و فراوانی این مواد را با نیمه رساناهای فلزی قابل رقابت کرده است. از جمله روش های بسیار ساده و متداول برای بالا بردن رسانایی مواد پلیمری می توان به اختلاط آنها با پودر مواد رسانا مانند آلومینیم و برخی اکسیدهای رسانا و بالاخره گرافیت اشاره کرد.

میزان رسانایی این کامپوزیت ها به درصد و نوع ماده رسانای افزوده شده بستگی دارد. کامپوزیت های رسانای انواع پلیمرها، به ویژه پلی اتیلن، در صنعت از کاربردهای متنوع همچون ممانعت کننده از تجمع بار الکتریکی روی تسمه نقاله و ایجاد سپر حفاظتی در برابر میدان های مغناطیسی و الکتریکی خارجی برای قطعات حساس در یک دستگاه و گرم کن های خودکنترل برای لوله های انتقال مواد نفتی برخوردارند.

پلی اتیلن از جمله مواد پلیمری پرمصرف است که تغییر قابل توجه خواص آن در حدود 70°C محدودیت بزرگی در کاربری آن محسوب می شود. اما، فرایندهای اصلاحی مختلف موجب بهبود قابل ملاحظه ای در محدودیت دمایی آن می گردد. برای مثال، شبکه ای کردن با استفاده از پرتو دهی روشی نسبتاً آسان و اقتصادی در بهبود خواص پلی اتیلن است. افزودن پودر کربن به پلی اتیلن برای افزایش رسانایی آن نیز از اهمیت صنعتی زیادی برخوردار است. سیر شدن پلی اتیلن از پودر گرافیت، افزایش ناگهانی مقاومت الکتریکی آن را در دمای انتقالی (T_p) در نزدیکی دمای ذوب نشان می دهد. این ویژگی که به آن ضریب دمایی مثبت (positive temperature coefficient, PTC) گفته می شود، در کلید خوری الکتریکی از اهمیت زیادی برخوردار است [15]. پیش از دمای انتقال مقاومت الکتریکی نمونه با افزایش دما کاهش می یابد. این مشخصه با ضریب دمایی منفی (negative temperature coefficient, NTC) نشان داده می شود. در این کار پژوهشی، پودر پلی اتیلن پس از اختلاط با درصد معینی از پودر کربن درهم فشرده شده و زیر تابش پرتو گاما با

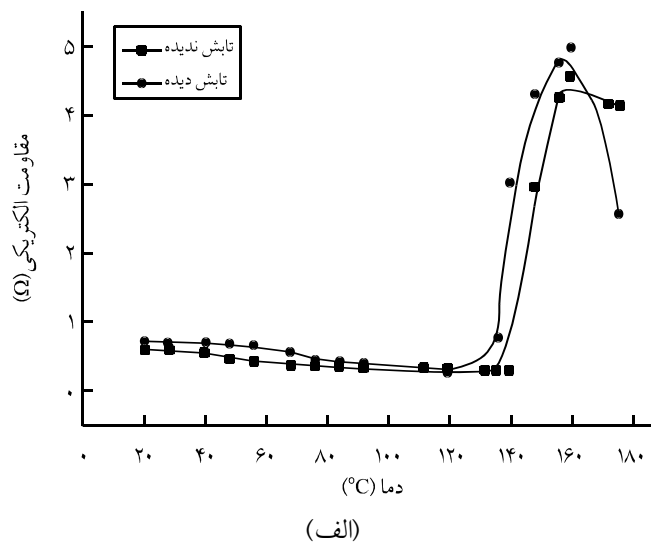
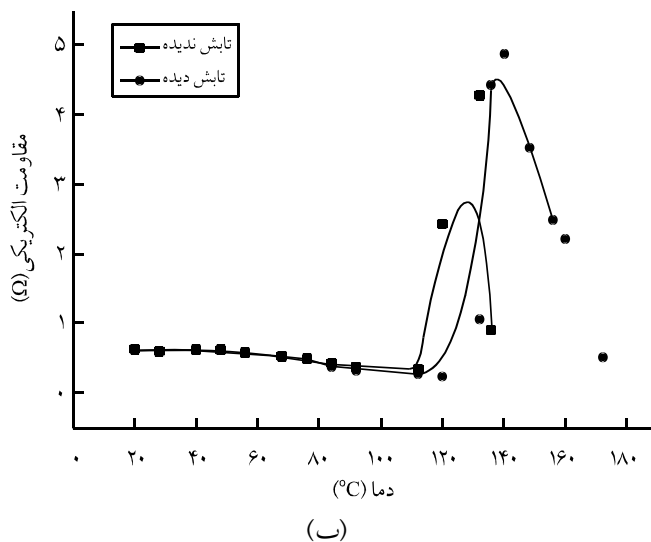
دوزهای مختلف قرار می گیرد و اثر شبکه ای شدن کامپوزیت بر اثر تابش بر سرعت تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه ها در مراحل PTC، NTC و دمای انتقال (T_p) نمونه ها اندازه گیری می شود.

تجربی

پلی اتیلن سنگین (Poliran HB0035) با چگالی 0.959 g/cm^3 و دمای ذوب 130°C از پتروشیمی بندر امام تهیه شد. گرانول پلی اتیلن در حلال دی متیل بنزن در دمای 115°C حل شده و پودر کربن خالص با مش 20 ساخت شرکت Merck به نسبت 30٪ وزنی پلی اتیلن در محلول به طور یکنواخت پخش شد. تعلیق حاصل به مدت 24 h در دمای 60°C قرار گرفته و پس از خشک کردن و ساییدن، پودر حاصل زیر فشار پرس 20 تنی به قرصی با قطر 25 mm و ضخامت 7.5 mm قالب گیری شد. برای ایجاد سطح تماس مطلوب در اندازه گیری مقاومت الکتریکی، نمونه ها بین دو پولک طلا به قطر 3 cm زیر فشار مناسب قرار گرفته و از راه سیم های رابط جریان الکتریکی عبوری از توده نمونه اندازه گیری شد. مقاومت الکتریکی نمونه ها در داخل کوره (فور) با دمای کنترل شده با دقت $\pm 1^{\circ}\text{C}$ معین گردید. برای پرتو دهی نمونه از چشمه ^{60}Co موجود در واحد کرج سازمان انرژی اتمی ایران به مشخصات (Y cell-PX 30) با نرخ دوز 0.56 Gy/h استفاده گردید. دوز پرتو با در نظر گرفتن فاصله نمونه از چشمه و زمان پرتو دهی محاسبه گردید. بدین ترتیب 5 نمونه هر یک با دوز 10 تا 130 kGy پرتو دهی شده و مقاومت الکتریکی هر نمونه در داخل کوره از راه غیر مستقیم با سنجش جریان عبوری ثابت و اندازه گیری افت ولتاژ در دو سر نمونه مشخص شد.

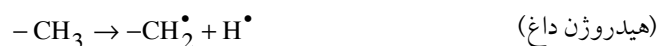
نتایج و بحث

به دلیل قرار گرفتن نمونه در داخل کوره گرمایی برای تعیین مقاومت الکتریکی استفاده از روش استاندارد چهار نقطه ای مقدور نبود. از این رو، اندازه گیری مقاومت در دماهای مختلف با روش سنجش غیر مستقیم انجام گرفت که در آن با اندازه گیری افت ولتاژ دو سر نمونه، جریان عبوری از آن محاسبه گردید. بنابراین، برای جلوگیری از کاهش آثار گرمایی در نمونه، مقدار جریان در حد میلی آمپر انتخاب شد. برای هر نمونه (پرتو دهی شده با دوز معین) در فواصل دمایی حدود 3°C مقاومت الکتریکی اندازه گیری شد. نتایج اندازه گیری تغییر مقاومت

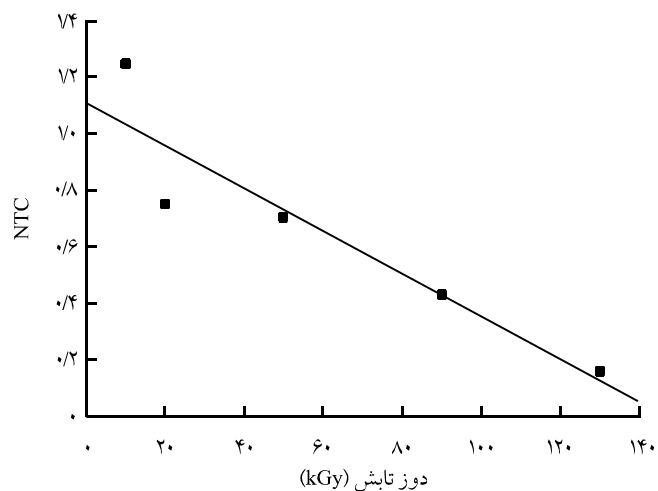


شکل ۱- دو نمونه از تغییرات مقاومت الکتریکی کامپوزیت پلی اتیلن - کربن بر حسب دما برای حالت قبل و بعد از پرتو دهی با گاما در دوز تابش ۴۰ kGy در غلظت های مختلف کربن: (الف) ۱۰ درصد و (ب) ۲۵ درصد.

می شود. از طرف دیگر، ترکیب مجدد الکترون با درشت یون موجب تحریک آن برای شکستن به رادیکال های فعال لازم برای شروع پدیده شبکه ای شدن و آزاد شدن اتم هیدروژن داغ و پراثری می شود:



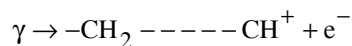
افزون بر آن، شکستن پیوندهای بین کربن ها در نهایت موجب توالی رادیکال های دیگر می شود. نتیجه آزمایش ها نشان می دهد که اضافه کردن افزودنی ها به پلیمرها اثر مثبت بر وقوع شبکه ای شدن دارد.



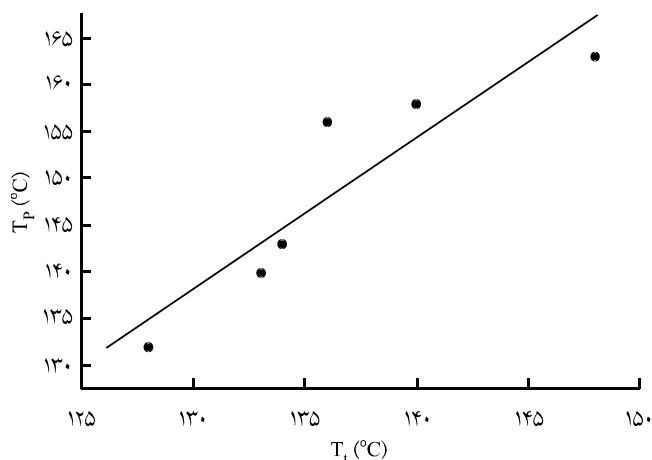
شکل ۲- مقدار شیب منفی تغییرات مقاومت الکتریکی کامپوزیت پلی اتیلن - کربن با غلظت ۲۵ درصد کربن بر حسب دوز تابش گاما.

بر حسب دما برای نمونه های پلی اتیلن - کربن در دوزهای پرتو دهی ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۱۳۰ kGy به شکل لگاریتم مقاومت الکتریکی R بر حسب دما و برای نمونه های حاوی غلظت های ۱۰ و ۲۵ درصد وزنی کربن در شکل ۱ نشان داده شده است. ویژگی های زیر در این منحنی ها برای تمام نمونه های پلی اتیلن با درصد های مختلف کربن قابل مشاهده است:

- تغییرات مقاومت بر حسب دما قبل از دمای انتقال (T_p) با کاهش ملایم مقاومت و شیب منفی (NTC) همراه بود. شیب این قسمت برای دوزهای مختلف (در غلظت معین کربن) متفاوت است. منحنی تغییرات شیب NTC بر حسب دوزهای پرتو دهی برای غلظت ۲۵ درصد کربن در پلی اتیلن در شکل ۲ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود، کاهش شیب ($\Omega\text{cm}/^\circ\text{C}$) بر حسب دوز پرتو دهی تقریباً خطی است. تغییرات شیب این بخش از منحنی را می توان به تغییر مقدار سل به ژل داخل نمونه نسبت داد [۷]. با تابش ذرات پراثری، ابتدا درشت یون ها از یونش مولکول های درشت ایجاد می شوند. نتایج نشان می دهد، میزان شبکه ای شدن (δ) یک نمونه معین با افزایش دوز پرتو دهی زیاد شده و به مقدار بیشینه ای می رسد. سپس، فرایند تخریب در دوزهای بالا بر فرایند شبکه ای شدن غالب می شود. واکنش های تخریب مولکولی در قسمت سطحی مجاور اکسیژن تشدید می گردد [۶]. برای مثال، با تابش فوتون های پراثری بر پلی اتیلن فرایند یونش زیر انجام می گیرد:



الکترون آزاد شده با انرژی کافی موجب تولید درشت یون های دیگر شده و مولکول یونیده خود به رادیکال آزاد و رادیکال یونیده تجزیه



شکل ۴- منحنی تغییرات دمای قله مقاومت الکتریکی برحسب مربوط به دوزهای پرتو دهی آمده در شکل ۳ برای کامپوزیت پلی اتیلن - کربن با غلظت ۲۵ درصد کربن.

فاصله ذرات کربن از یکدیگر کم می شود. به موازات آن نیز مقاومت الکتریکی نمونه به طور مجدد کاهش می یابد. با در نظر گرفتن درجه شبکه ای بودن پلی اتیلن متناسب با دوز پرتو دهی ۷، کاهش مقادیر T_g و T_p را می توان چنین تفسیر کرد.

شبکه ای شدن پلیمر موجب کاهش قابلیت انبساط ساختار پلیمر زمینه شده و در نتیجه افزایش مقاومت الکتریکی آن به دمای بالاتری منتقل می شود. به عبارتی، افزایش ناگهانی مقاومت الکتریکی نمونه با ازدیاد دوز پرتو دهی و احتمال شبکه ای شدن رابطه مستقیم دارد. بررسی نتایج دیگران در این موضوع [۱۰-۱۲] نشان می دهد که اغلب دوزهای پرتو دهی زیاد مورد توجه قرار گرفته است، در حالی که نتایج این کار پژوهشی نشان دهنده اثر بیشتر تابش در دوزهای کم تر از ۵۰ kGy است.

شکل ۴ نشان دهنده تغییرات T_p برحسب T_g مربوط به دوزهای پرتو دهی در شکل ۳ است. این تغییرات تا حدودی خطی است، ولی احتمالاً این روند در ارتباط T_p با T_g در دوزهای تابش خیلی زیاد با افزایش میزان شبکه ای شدن و کاهش انعطاف پذیری ساختار کامپوزیت در پرتو دهی با دوزهای زیاد برقرار نخواهد بود.

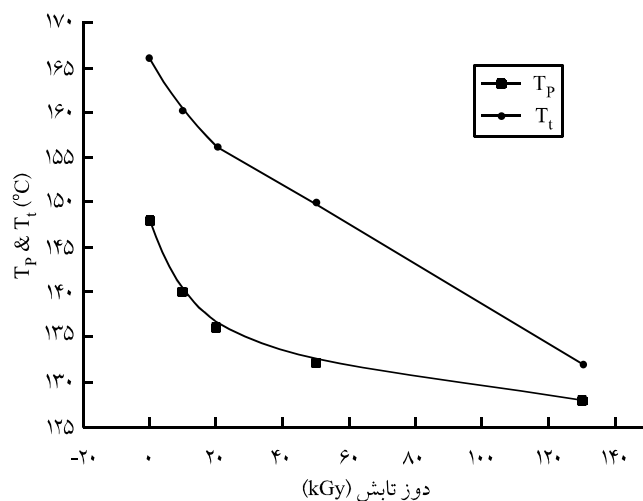
نتیجه گیری

نتایج تجربی این کار پژوهشی و کارهای سایر محققان نشان دهنده تغییرات آشکار میزان NTC و دماهای T_p و T_g در کامپوزیت پلی اتیلن -

دمای انتقال (T_g) با افزایش ناگهانی مقاومت الکتریکی نمونه به وضوح قابل مشاهده است و تقریباً مستقل از غلظت گرافیت در زمینه پلی اتیلن است. اما، T_g به دوز پرتو دهی کاملاً حساس است و روند افزایشی و تقریباً خطی نشان می دهد (شکل ۳). لازم به ذکر است، تعیین دقیق دمای T_g به علت تغییر سریع مقاومت نمونه بسیار مشکل است. - افزایش مقاومت الکتریکی نمونه پس از دمای T_g با شیب بسیار تند تا نقطه اوج به سرعت ادامه می یابد. دمای نقطه اوج مقاومت الکتریکی، T_p ، نقطه خمیری نمونه نیز تلقی می گردد. در محدوده دمایی کم، کاهش سریع مقاومت برحسب دما در تمام نمونه ها قابل مشاهده است. از این رو، تعیین نقطه T_p برای هر نمونه دقیق تر و آسان تر است. نتایج نمونه های پلی اتیلن - کربن نشان دهنده کاهش مقدار T_p برحسب افزایش دوز پرتو دهی است.

شکل ۳ نتایج مربوط به تغییرات نسبتاً خطی مقدار T_p بر حسب دوز پرتو دهی نمونه را با غلظت کربن ۳۰٪ نشان می دهد. نتایج مجموعه آزمایش های دیگر در این کار نشان دهنده مستقل بودن مقادیر T_p و T_g از غلظت کربن در نمونه هاست. در نهایت، رفتار غیرخطی رسانایی کامپوزیت پلی اتیلن - کربن در حوالی دمای T_g را می توان به طور عمده مربوط به افزایش حجمی ساختار پلیمر مزبور در نزدیک دمای ذوب آن در اثر انبساط ماده زمینه و ازدیاد فاصله بین ذرات رسانای کربن نسبت داد، در نتیجه این ازدیاد فاصله ذرات را می توان عامل افزایش ناگهانی مقاومت الکتریکی در حوالی دمای T_g تلقی کرد [۸،۹].

با عبور از دمای T_p نمونه حالت خمیری به خود گرفته و دوباره



شکل ۳- تغییرات دمای انتقال و دمای مربوط به قله مقاومت الکتریکی کامپوزیت پلی اتیلن - کربن با غلظت ۲۵ درصد کربن برحسب دوز پرتو دهی گاما.

دوز پرتو دهی معین اثر درصد کربن بر ترکیب روی کمیت های یاد شده ناچیز است.

کربن در اثر تابش گاماست. همچنین، بیشترین تغییرات مشخصه های یاد شده در تابش با دوزهای پایین تر مشاهده می شود. افزون بر این، در

مراجع

1. Tagawa S., Masayuki K., Toshimitsu K.T., Masayuki S., Kazunai H., Hiroshi T., Norikazu C. and Keizo M., Economic Scale of Utilization of Radiation, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **39**, 1002-1007, 2002.
2. Torrisi L., Campo N., Auditore L., Barna R., Di Pasquale D., Italiano A., Trifiro A., Di Marco G. and Trimarchi M., Mechanical Modifications in Dense Polyethylene Induced by Energetic Electron Beams, *Radiation Effects and Defects in Solids*, **159**, 597-606, 2004.
3. Sinha D., Sahoo K.L., Sinha U.B., Swu T., Chemeddine A. and Fink D., Gamma Induced Modification of Polycarbonate Polymer, *Radiation Effects and Defects in Solids*, **159**, 587-595, 2004.
4. Drobny J.G. and Drobny G., *Radiation Technology for Polymers*, CRC, 2003.
5. Shaojin J., Pingkai J., Zhicheng Z. and Zongguang W., Effects of Carbon-Black Treatment by Radiation Emulsion Polymerization on Temperature Dependent of Resistivity of Carbon-Black Filled Polymer Blends, *Radiation Phys. Chem.*, **75**, 524-531, 2006.
6. Barkhudaryan V.G., Alterations of Molecular Characteristics of Polyethylene Under the Influence of Radiation, *Polymer*, **41**, 524-531, 2002.
7. Xie H.F., Dong L. and Sun J., Influence of Radiation Structures on Positive- Temperature Coefficient and Negative Temperature Coefficient Effects on Irradiated Low Density Polyethylene Carbon Black Composition, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 700-704, 2005.
8. Yi X.S., Zhang J.F., Zheng Q. and Pan Y., Influence of Irradiation on Electrical Behavior of Polyethylene Carbon Black Conductive Component, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 494-499, 2000.
9. Xie H.F., Deng P.Y., Dong L. and Sun J., LDPE/Carbon Black Conductive Composites: Influence of Radiation Crosslinking on PTC and NTC Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2742-2749, 2002.
10. Lu H., Hu Y.U., Kong Q., Cai Y., Chen Z. and Fan W., Influence of Gamma Irradiation on High Density Polyethylene/Ethylene-Vinyl Acetate/Clay Nanocomposites, *J. Polym. Adv. Technol.*, **15**, 601-605, 2004.
11. Yang G., Teng R. and Xiao P., Electrical Properties of Crosslinked Polyethylene/Carbon Black Switching Composites as a Function of Morphology and Structure of the Carbon Black, *J. Polym. Compos.*, **18**, 477-483, 1997.
12. Chem J., Czayka M. and Uribe R.M., Effect of Electron Beam Irradiation on the Structure and Mechanical Properties of Polycarbonate, *Radiation Phys. Chem.*, **74**, 31-35, 2005.