



## بررسی هدایت الکتریکی و خواص فیزیکی مکانیکی دو نوع پوشش آنتی‌استاتیک بر پایه گرافیت و دوده

روح‌الله رضاسلطانی<sup>۱</sup>، علی اصغر سرابی<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

۲- استادیار، دانشکده پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۳/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۷/۷/۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۷/۹/۳۰

### چکیده

پوشش‌های رسانای جریان الکتریکی، به طور اساسی علاوه بر خواص عمومی دیگر پوشش‌ها نظیر انواع مقاومت‌های شیمیایی، خواص چسبندگی مناسب، خواص مکانیکی خوب جهت پخش کردن یا هدایت بار الکتریکی ساکن ایجاد شده در سطح به کار می‌روند، زیرا پوشش‌های پلیمری رایج نظیر اپوکسی‌ها و پلی‌یورتان‌ها ذاتاً عایق و حبس‌کننده بار الکتریکی ساکن هستند. البته این پوشش‌ها در کنار این نقش اصلی (تخلیه الکترواستاتیکی بار) به عنوان پوشش‌های محافظ در برابر تداخل امواج رادیویی/الکترومغناطیسی به کار می‌روند. برای ایجاد پوششی با این خواص، روش‌های متفاوتی وجود دارد که یکی از متداول‌ترین آنها ترکیب و وارد کردن مواد افزودنی رسانای جریان الکتریسیته نظیر بودر فلزات، گرافیت، نانولوله کربن و ... درون ماتریس پلیمری است. در این مقاله رابطه میان آستانه تراوایی هدایت الکتریکی و درصد حجمی پرکننده و مکانیسم هدایت الکتریکی، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی، در یک سیستم اپوکسی پر شده با گرافیت و دوده مورد بررسی قرار گرفته است که نشان دهنده مکانیسم هدایت الکتریکی از طریق تماس ذره به ذره می‌باشد. همچنین بررسی تغییرات چسبندگی، مقاومت در برابر ضربه، برافیت و مقاومت کششی در برابر تغییر درصد پرکننده نشان داد که در هر مورد آستانه تراوایی خاصی وجود دارد.

واژه‌های کلیدی: اپوکسی، پوشش رسانا جریان الکتریسیته، دوده، گرافیت، هدایت الکتریکی.

## Study on Electrical Conductivity and Physical-mechanical Properties of Two Antistatic Coatings Based on Graphite and Carbon Black

R. R. Soltani, A.A. Sarabi \*

Polymer Engineering Department, Amirkabir University of Technology, P.O.Box: 15875-4413, Tehran, Iran

### Abstract

Electrically conductive coatings are mainly required for static charge dissipation and electromagnetic/radio frequency interference (EMI/RFI) shielding. Electrically conductive coatings are prepared by the incorporation of the metallic pigments/graphite or carbon black onto the binder. In the present investigation, a study on the correlation between electrical, percolation threshold, filler volume concentration and some other physical and mechanical properties for graphite filled epoxy coating was carried out through an examination of the filler concentration dependence of the volume resistivity and other mechanical properties. The impact strength of epoxy resin filled with graphite was also investigated. A decrease in impact strength with an increase in filler content was observed. It is found that there are two critical threshold, in plot of electrical resistivity v.s. filler volume concentration. The adhesion of the filled resin to substrate was also determined by pull-off test. A decrease in the adhesion to substrate with an increase in filler content was observed. Then to find out the correlation between filler concentration and viscoelastic behavior of the system tensile test carried out. Then for expand a theory that can explain the transfer between insulator-semiconductor and semiconductor-conductor behavior of graphite filled system images was given by SEM and optical microscopy and also oil absorption (for determine CPVC) test carried out. All data show that formation of internal network by graphite particles and particle by particle contact of them is the reason of formation a conductive network in epoxy system. *J. Color Sci. Tech.* 2(2008), 129-140. © Institute for Colorants, Paint and Coatings.

**Keyword:** Epoxy, Electrically conductive coatings, Carbon black, Graphite, Electrical conductivity.

## ۱- مقدمه

امروزه کاربرد پوشش‌های رسانا جریان الکتریکی (آنتی‌استاتیک) بویژه کفپوش‌های آنتی‌استاتیک در حال افزایش است. گسترش روزافزون و همه‌جانبه صنایع الکترونیک و دیگر صنایع وابسته در همه ابعاد زندگی روزانه بشر، توسعه و تحقیق برای یافتن راه‌ها و ترکیبات جدید، مؤثر و در عین حال با قیمت مناسب برای تولید پوشش‌های آنتی‌استاتیک، امری غیر قابل اجتناب می‌باشد. زیرا پوشش‌های پلیمری رایج نظیر اپوکسی‌ها، پلی‌یورتان‌ها ذاتاً خاصیت حبس‌کنندگی بار الکتریکی را دارند.

پوشش‌های آنتی‌استاتیک را می‌توان با انجام اصلاحات و تغییراتی به عنوان پوشش‌های مانع ایجاد تداخل امواج<sup>۱</sup> نیز به کار برد.

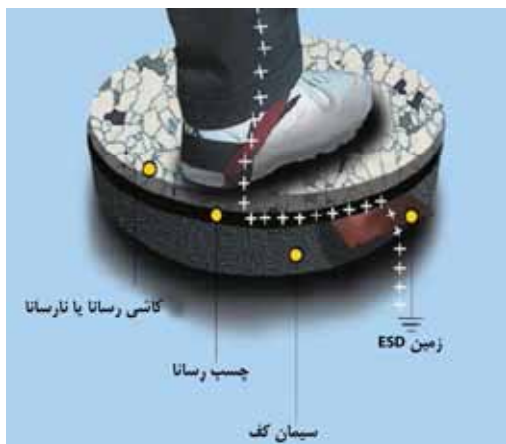
علل اصلی استفاده از این پوشش‌ها شامل موارد زیر می‌باشد [۱]:

- ۱- تجمع گرد و غبار روی سطح و تأثیر منفی بر نمای ظاهری
- ۲- تأثیر بر عملکرد دستگاه‌های الکترونیکی، تخریب قطعات و دستگاه‌های الکترونیکی حساس به شوک
- ۳- از دست رفتن اطلاعات موجود بر روی حافظه‌ها
- ۴- ایجاد صدمه و جراحت ناشی از شوک الکتریکی
- ۵- بروز انفجار و آتش‌سوزی در انبارهای تسلیحات، آشیانه‌های هواپیما و محیط‌های حاوی مواد قابل انفجار.

فرآیند ایجاد بار الکتریکی ساکن بسیار ساده است بدین صورت که هرگاه دو سطح ناهمسان در تماس با یکدیگر قرار بگیرند و به عبارت بهتر میان آنها اصطکاک وجود داشته باشد، بار الکتریکی ساکن ایجاد می‌شود. حتی هنگام راه رفتن بر روی سطوح دارای کفپوش به آسانی بار الکتریکی ساکن ایجاد می‌شود (شکل ۱). اما در صورتی که کفپوش و ماده چسبنده آن به زمین رسانا باشند بار الکتریکی تولید شده به سادگی به زمین منتقل می‌شود. اگر کفپوش و ماده چسبنده آن دارای مقاومت الکتریکی بالایی باشند، بار ساکن ایجاد شده روی سطح باقی می‌ماند و خطر ایجاد می‌کند. در نتیجه به پوششی که دارای میزان خاصی از هدایت الکتریکی باشد و بتواند بار الکتریکی ساکن ایجاد شده را به زمین هدایت یا پخش نماید، پوشش آنتی‌استاتیک گفته می‌شود.

پوشش‌های آنتی‌استاتیک برحسب میزان هدایت الکتریکی به سه دسته زیر تقسیم می‌شوند:

- ۱- رسانای جریان الکتریکی<sup>۲</sup> ( $10^6 - 2.5 \times 10^4$  اهم)
- ۲- پخش‌کننده بار الکتریکی<sup>۳</sup> ( $10^9 - 10^6$  اهم)
- ۳- نارسانا<sup>۴</sup> ( $< 10^9$  اهم)



شکل ۱: فرآیند ایجاد بار الکتریکی ساکن.

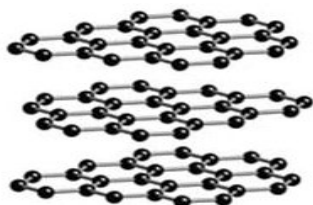
اما از نظر تئوری اساساً سه روش جهت افزایش میزان هدایت الکتریکی یک پوشش وجود دارد [۲]:

- ۱- استفاده از پلیمرهای ذاتاً رسانا به عنوان ماتریس اصلی پلیمری
- ۲- افزایش و ترکیب مواد افزودنی رسانا در شبکه پلیمری
- ۳- ترکیب دو روش فوق

در میان روش‌های فوق استفاده از مواد افزودنی رسانای جریان الکتریسیته مانند پودرهای فلزی، گرافیت، دوده<sup>۵</sup> [۳] و اخیراً نانولوله کربن دارای کاربرد صنعتی قابل توجهی است. روش مورد استفاده در این تحقیق، ایجاد پوشش آنتی‌استاتیک با افزودن پرکننده رسانا به سیستم است.

گرافیت به دلیل مزایایی مانند میزان هدایت الکتریکی بالا، قیمت مناسب، تأثیر کم بر خواص رئولوژیکی پوشش و عدم افزایش زیاد گرانی (امکان استفاده از مقادیر زیاد در فرمولاسیون)، در سال‌های اخیر از پرکاربردترین ماده افزودنی در پوشش‌های رسانای جریان الکتریسیته بوده است [۴].

همان گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود گرافیت دارای ساختار صفحه‌ای است. این ساختار صفحه‌ای هنگامی که به تناوب کنار یکدیگر قرار گیرد، یک مسیر تشکیل شده از قطعات گرافیت ایجاد می‌کند که در طول خود بار الکتریکی را منتقل می‌نماید.



شکل ۲: ساختار گرافیت.

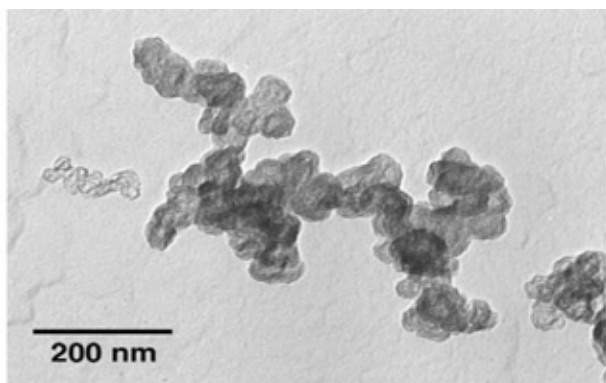
1- Electromagnetic/radio interference shielding

2- Conductive

3- Dissipative

4- Non-conductive

5- Carbon black



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی دوده [۶].

دارای ساختار صفحه‌ای است. همچنین برای بررسی مکانیسم ایجاد هدایت الکتریکی در پوشش با ورود ذرات گرافیت، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پوششی تصاویری از پوشش‌های حاوی درصد‌های مختلف گرافیت با مقاومت الکتریکی متفاوت گرفته شد. در پایان نیز برخی خواص مکانیکی پوشش، با توجه به درصد بالای استفاده از گرافیت مورد اندازه‌گیری قرار گرفت.

## ۲- روش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و وسایل

مواد شیمیایی رزین اپوکسی، عامل شبکه‌کننده، گرافیت (رنگدانه رسانا)، دوده، عامل دیسپرس‌کننده و عامل ضد کف (EFKA ۲۷۲۲) که مشخصات آنها به ترتیب در جداول ۱ تا ۶ ارائه شده‌اند، مورد استفاده قرار گرفتند.

برای بررسی میزان هدایت الکتریکی نمونه‌ها با ضخامت  $500 \mu m$  با استفاده از آزمون استاندارد STM ۹۹-۲۵۷D، مقادیر مقاومت الکتریکی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد.

جدول ۱: اطلاعات فنی رزین اپوکسی (Epikote ۸۲۸).

ویژگی	مقدار	روش آزمون
محتوای گروه اپوکسی	۵۴۲۰-۵۲۶۰ mmol/kg	SMS ۲۰۲۶
وزن مولی گروه اپوکسی	۱۸۴-۱۹۰	
گرانروی در $25^\circ C$	۱۲-۱۴ Pa.s	ASTM D ۴۴۵
رنگ	۱۰۰ Max	ASTM D ۱۲۰۹
چگالی در $25^\circ C$	۱,۱۶ kg/L	SMS ۱۳۴
نقطه اشتعال	$>150^\circ C$	ASTM D ۹۳

زمانی که این ذرات رسانا بتوانند کاملاً در کنار یکدیگر قرار بگیرند و تماس کامل بین ذرات برقرار شود. با افزایش درصد کافی از ماده افزودنی رسانا، ماتریس پلیمر (ماده عایق) به حالت رسانا تبدیل می‌شود. می‌توان این تغییر را بر روی نمودار مقاومت الکتریکی در برابر درصد ماده افزودنی رسانا به طور واضحی مشاهده کرد [۵]. این درصد بحرانی از ماده افزودنی که در آن پلیمر تغییر حالت می‌دهد را درصد تراوایی<sup>۱</sup> یا نفوذ گویند. درصد تراوایی، درصدی از ماده افزودنی است که در آن، ذرات پرکننده درون ماتریس پلیمری تشکیل یک شبکه از ذرات پرکننده رسانا در تماس با هم را می‌دهند. بر روی نمودار مقاومت الکتریکی در برابر درصد ماده افزودنی این نقطه جایی است که در آن مقاومت الکتریکی به طور واضحی افت می‌کند.

تئوری‌های زیادی برای توضیح رابطه میان میزان هدایت الکتریکی کامپوزیت و درصد پرکننده موجود در سیستم ارائه شده است. این تئوری‌های نفوذ، اساساً برای توجیه رفتار ذرات کروی ( $a=1$ ) بسط داده شده‌اند [۶-۸]. بنابراین، هنگام استفاده از ذراتی که از حالت کروی دور می‌شوند (الیاف کربن، نانوالیاف کربن و نانولوله کربن) ( $a>1$ ) استفاده از این تئوری‌ها با محدودیت‌هایی مواجه است. همان گونه که در آزمایشات عملی مشاهده می‌شود هر چه نسبت طول به قطر ذرات بیشتر گردد، در درصد‌های کمتری از پرکننده (نسبت به ذرات کروی) درصد تراوایی (انتقال از عایق به رسانا) حاصل می‌شود. بنابراین، برای توجیه رفتار ذرات میله‌ای شکل مانند لیف کربن، نانولیف کربن و نانولوله کربن احتیاج به روابط جدیدی بود [۸،۹]. تئوری جدیدی در این رابطه ارائه شدند که در آن برای تعیین درصد تراوایی یا نفوذ، نسبت طول به قطر ذرات ( $a=l/d$ ) نیز لحاظ شده است. درصد نفوذ برای گرافیت در آزمایشات مختلف و به طور تئوری بین ۱۶-۲۸٪ و برای دوده حدود ۱۶٪ به دست آمده است [۹].

اما میان نتایج تجربی و تئوری تفاوت‌هایی وجود دارد. معمولاً در آزمایشات در درصد‌های کمتر از درصد پیش‌بینی شده شبکه تراوایی به دست آمده است. این اختلاف در نتایج را می‌توان به محدودیت و حساسیت این تئوری به اثرات حجمی نسبت داد. برای مثال، حرکت براونی پرکننده، نیروهای کششی دیگر مانند اثر متقابل ذره - ذره و ذره - ماتریس و نیز نیروهای واندروالس و اثرات دو قطبی - دو قطبی در این تئوری لحاظ نشده است [۱۰].

در این تحقیق برای بررسی تأثیر نسبت طول به عرض ذرات در تعیین آستانه تراوایی از دو نوع پرکننده گرافیت با نسبت طول به عرض بیشتر از یک و همچنین دوده با نسبت طول به عرض یک استفاده شده است.

تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM)<sup>۲</sup> در شکل ۳ نشان می‌دهد که دوده، ساختاری تقریباً کروی دارد در حالی که گرافیت

1- Percolation concentration

2- Scanning electron microscope

جدول ۲: اطلاعات فنی هاردنر (Aradur۴۳).

ویژگی	مقدار	روش آزمون
ظاهر	مایع روشن	بصری
رنگ	$\leq 4$	Gardner, ISO 4630
عدد آمینی	۲۶۰-۲۸۰ mg KOH/g	ISO 9072
گرانروی در ۲۵°C	۲۹۰-۴۵۰ mPa s	ISO 3219
اکی‌والان هیدروژن فعال H <sup>+</sup>	۱۱۵ g/eq	_____
چگالی در ۲۰°C	۱,۰۲ g/mL	ISO 1675
نقطه اشتعال	۱۳۱ °C	ISO 2719

جدول ۳: اطلاعات فنی گرافیت.

ویژگی	مقدار
اندازه ذره	$50 \mu < 99.5\%$
چگالی بالک	۲۰-۳۰ g/۱۰۰ MI
چگالی در ۲۵°C	۲,۲ g/mL
میزان حلالیت در اتانول	$\leq 0.2\%$
کاهش وزن حین خشک شدن (۱۲۰°C)	$\leq 0.5\%$
باقی‌مانده در احتراق (۸۰۰°C)	$\leq 1.0\%$
مولاریته	۱۲,۱ g/mol
فرمول ساده	C
نقطه تصعید	۳۷۵۰°C
pH (۵۰ g/L H <sub>2</sub> O)	۵-۶ Slurry

جدول ۴: اطلاعات فنی دوده (دگوسا).

ویژگی	مقدار
جذب روغن (F.P.)	۴۲۰٪
درصد ترکیبات فرار	۶٪
pH	۴
باقی‌مانده در غربال	۰,۰۵٪
ناخالصی	۰,۰۴٪
چگالی	۱۶۰ g/L
اندازه ذره	۵ μm
سطح ویژه	۱۰۰ m <sup>2</sup> /g

جدول ۵: اطلاعات فنی عامل دیسپرس کننده (EFKA ۴۰۴۶).

ویژگی	مقدار
ترکیب شیمیایی	پلی‌اورتان اصلاح شده
عوامل فعال	۳۹-۴۱٪
حلال‌ها	بوتیل استات، متوکسی پروپیل استات، بوتانول نوع دوم
چگالی در ۲۰°C	۰,۹۸-۱,۰۰ g/mL DIN 51757
محتوای آمین	۱۷-۲۱ mg KOH/g DIN 16945
نقطه اشتعال	۲۴ °C ISO 3679
رنگ	max. 3 ISO 4630
<b>میزان افزودن</b>	
رنگدانه‌های غیر آلی	۱۰٪ مقدار جذب روغن
رنگدانه‌های آلی	۵۰٪-۲۵ مقدار BET
دوده	۲۰٪ مقدار جذب DBP

برای اندازه‌گیری تغییرات برآقیت پوشش‌های با ضخامت  $500 \mu$  با افزایش درصد گرافیت از دستگاه گلاس ماستر و روش آزمون استاندارد ASTM D2457 استفاده شد.

برای اندازه‌گیری مقاومت کششی نمونه‌های فیلم آزاد دارای مقادیر مختلف گرافیت، با استفاده از دستگاه گالدابینی ۱۹۸۰ و روش آزمون استاندارد ASTM D2370 نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفتند.

برای اندازه‌گیری میزان مقاومت الکتریکی از مگا‌اهم متر HIOKI 3454-11 استفاده شد. این دستگاه با استفاده از روش 2-probe و اعمال ولتاژ ۲۵۰ الی ۱۰۰۰ ولت میزان مقاومت الکتریکی پوشش را اندازه‌گیری می‌کند. برای ایجاد تماس کامل میان پوشش و سر اندازه‌گیری کننده، این دستگاه از دو وزنه فلزی ۱ کیلوگرمی استفاده می‌کند که پروب در آن قرار گرفته است و ضمن ایجاد تماس کامل با پوشش مقاومت الکتریکی پوشش اندازه‌گیری می‌شود.

زیرآیند سیمان - آزیست برای شبیه‌سازی محیط واقعی که کف‌پوش‌ها بر روی آن اعمال می‌شوند (سطوح بتنی) به کار رفت. این زیرآیندها در ابعاد  $15 \times 20 \text{ cm}$  آماده شدند. پیش از اعمال نمونه‌ها بر روی سطح زیرآیند، صفحات به صورت دستی و ابتدا توسط سنباده و سپس با استفاده از کمپرسور باد، تا حصول استاندارد (St 3) تمیز شد. سپس میزان گرد و غبار سطح نیز با استفاده از یک نوار چسب شفاف مورد بررسی قرار گرفت و سطح برای اعمال نمونه‌ها آماده شد. نمونه‌های اعمال شده بر روی زیرآیند سیمان - آزیست برای انجام آزمون‌های هدایت الکتریکی (مقاومت الکتریکی) و چسبندگی مورد استفاده قرار گرفت.

زیرآیند فولادی به دلیل شکننده بودن زیرآیندهای سیمان - آزیست، جهت انجام آزمون ضربه مورد استفاده قرار گرفت. این زیرآیند نیز ابتدا به صورت دستی توسط سنباده و سپس با استفاده از حلال تمیز کاری شدند و در نهایت با آب دیونیزه شستشو شدند تا به استاندارد St 3 دست یابند.

زیرآیند فولادی پوشش داده شده با تفلون برای ایجاد فیلم آزاد به کار رفت. فیلم آزاد برای انجام مشاهدات میکروسکوپی به کار رفت.

پس از آماده‌سازی سطوح و پوشش، با استفاده از فیلم کش، بر روی تمامی سطوح، فیلم با توجه به آزمایش مورد نظر اعمال شد و پس از طی ۲۴ ساعت و خشک شدن پوشش، آزمایش‌های مربوطه بر روی پوشش‌ها انجام شد که نتایج آن در بخش بعدی مورد بررسی قرار می‌گیرد. در جدول ۷ فرمولاسیون‌های مختلف مورد استفاده در آزمایش بر حسب مقدار مواد مورد استفاده ارائه شده است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مکانیسم هدایت الکتریکی پوشش‌ها و تغییرات آن با تغییر

##### درصد پرکننده

وابستگی میان هدایت الکتریکی رزین اپوکسی پر شده با درصد وزنی گرافیت و دوده در شکل ۴ ارائه شده است. در این شکل تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه‌های حاوی ۵۵ - ۱۰٪ وزنی از گرافیت و دوده در برابر تغییر درصد حجمی پرکننده رسم شده است.

درصدی از پرکننده که در آن درصد، ذرات پرکننده با یکدیگر تماس ذره به ذره پیدا می‌کنند و یک شبکه داخلی از ذرات پرکننده درون ماتریس پلیمری ایجاد می‌کنند، به عنوان درصد تراوایی شناخته می‌شود [۱۱]. در درصد تراوایی، میزان مقاومت الکتریکی کلی سیستم به طور ناگهانی و به مقدار زیاد کاهش می‌یابد و سیستم از حالت غیر رسانا به رسانا تبدیل می‌شود.

جدول ۶: اطلاعات فنی ضد کف.

ویژگی	مقدار
ترکیب شیمیایی	محلول ترکیبات ضد کف حاوی سیلیکون
محتویات فعال	۶۹-۷۱٪
حلال‌ها	متوکسی پروپیل استات - آلکیل بنزن
چگالی در $20^\circ \text{C}$	DIN ۵۱۷۵۷ $0.9-0.92 \text{ g/mL}$
ضریب شکست	DIN ۵۳۴۹۱ $1.471-1.481$
نقطه احتراق	ISO ۳۶۷۹ $42^\circ \text{C}$
ظاهر	بی‌رنگ، مایع شفاف با کدورت کم
میزان افزودن	۰.۵-۱.۵٪ در کل فرمولاسیون

#### ۳-۲- روش کار

برای ساخت تمامی نمونه‌ها، ابتدا رزین در یک ظرف مناسب تحت میکس با سرعت پایین قرار گرفت و عامل دیسپرس کننده به آن افزوده شد. سپس رنگدانه با توجه به مقادیر آن که نسبت به وزن رزین در مقادیر ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۴۵، ۵۰ و ۵۵٪ است به آرامی و به طور یکنواخت به رزین افزوده می‌شد. سپس این مجموعه برای مدت ۲ ساعت با سرعت  $300 \text{ rpm}$  مخلوط شدند.

با توجه به حساسیت زیادی که خواص مدنظر این آزمایش نظیر خواص الکتریکی نسبت به شکل و ابعاد ذرات رنگدانه دارد، فرآیند اختلاط در تمام طول آزمایش و برای تمامی نمونه‌های حاوی گرافیت، با سرعت پایین و تحت تنش کم انجام گرفت تا شکل و ابعاد ذرات گرافیت بر اثر تنش وارده ناشی از مخلوط کردن تغییر پیدا نکند.

پس از افزودن رنگدانه، هاردنر متناسب با میزان استوکیومتری به سیستم افزوده شد و متعاقب آن نیز عامل ضد حباب و مسطح کننده به سیستم افزوده شده و مجموعه به مدت ۵ دقیقه با سرعت  $300 \text{ rpm}$  تحت مخلوط نهایی قرار گرفت.

جهت انجام آزمون‌های مختلف هر کدام از نمونه‌ها بر روی ۳ نوع زیرآیند اعمال شد.

۱. زیرآیند سیمان - آزیست

۲. زیر آیند فولادی

۳. زیر آیند فولادی پوشش داده شده با تفلون

جدول ۷: مقادیر وزنی مواد مورد استفاده در فرمولاسیون‌ها.

ضدکف (g)	دیسپرس کننده (g)	گرافیت/دوده (g)	هاردنر (g)	رزین (g)	فرمولاسیون (Weight%)
۳,۲۵	۲	۱۹	۱۱۵	۱۹۰	٪۱۰
۳,۳۶	۳	۲۸,۵	۱۱۵	۱۹۰	٪۱۵
۳,۴۷	۴	۳۸	۱۱۵	۱۹۰	٪۲۰
۳,۵۷	۵	۴۷,۵	۱۱۵	۱۹۰	٪۲۵
۳,۶۸	۶	۵۷	۱۱۵	۱۹۰	٪۳۰
۳,۷۹	۷	۶۶,۷	۱۱۵	۱۹۰	٪۳۵
۳,۹	۷,۵	۷۶	۱۱۵	۱۹۰	٪۴۰
۳,۹۹	۸,۵	۸۵,۵	۱۱۵	۱۹۰	٪۴۵
۴,۱	۹,۵	۹۵	۱۱۵	۱۹۰	٪۵۰
۴,۲	۱۰,۵	۱۰۴,۵	۱۱۵	۱۹۰	٪۵۵

جدول ۸: مقادیر مقاومت الکتریکی (اهم) مربوط به نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف پرکننده.

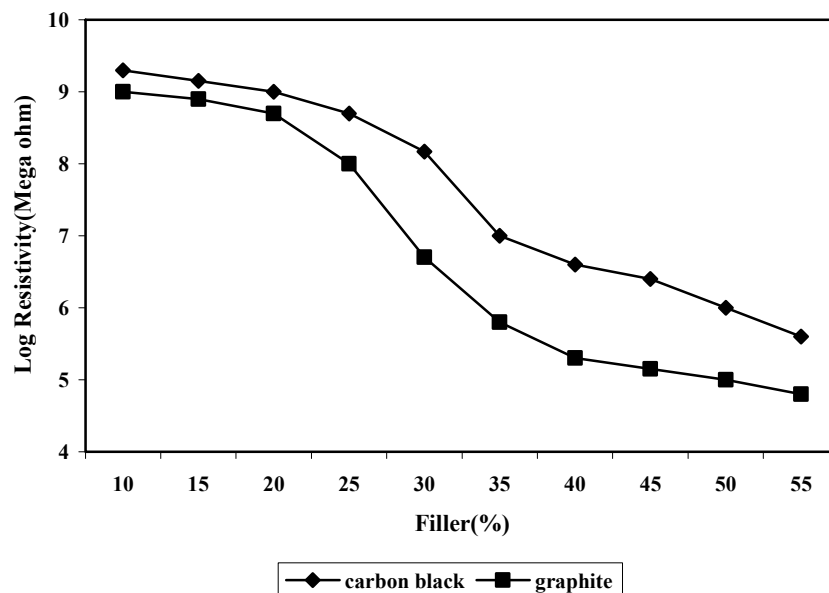
درصد فیلر (وزنی)	٪۱۰	٪۱۵	٪۲۰	٪۲۵	٪۳۰	٪۳۵	٪۴۰	٪۴۵	٪۵۰	٪۵۵
گرافیت	۱۰۰۰	۸۵۰	۷۰۰	۲۰۰	۵	۱,۱	۰,۶	۰,۱۴	۰,۱	۰,۰۶
دوده	۲۰۰۰	۱۴۰۰	۱۰۰۰	۵۰۰	۱۵۰	۱۰	۴	۳	۱	۰,۴

به ۳۰٪ میزان مقاومت الکتریکی از ۲۰۰ به ۵ اهم کاهش می‌یابد، اما این تغییر در مورد سیستم حاوی دوده در محدوده ۳۵-۳۰٪ اتفاق می‌افتد که مقاومت الکتریکی از ۱۵۰ به ۱۰ اهم کاهش پیدا می‌کند. به دلیل اینکه در مقادیر مساوی استفاده از گرافیت و دوده، مقاومت الکتریکی نمونه حاوی گرافیت کمتر از نمونه حاوی دوده است، در آزمایشات فقط نمونه‌های حاوی گرافیت مورد آزمایش قرار گرفتند.

مطابق تئوری‌های موجود در زمینه آستانه تراوایی، دوده به دلیل ساختار شبه کروی [۶] و دارا بودن نسبت طول به عرض نزدیک به ۱ دارای آستانه تراوایی بالاتری نسبت به گرافیت است تغییرات شدید در مقاومت الکتریکی سیستم پر شده با آن در محدوده ۴۰-۳۰٪ وزنی اتفاق می‌افتد.

همان طور که در شکل ۴ (تغییرات مقاومت الکتریکی در برابر تغییر درصد وزنی پرکننده) مشاهده می‌شود با افزایش درصد وزنی ذرات پرکننده، گرافیت و دوده، به طور مداوم از میزان مقاومت الکتریکی سیستم کاسته می‌شود و سیستم ابتدا از حالت نارسانا به نیمه رسانا و سپس از نیمه رسانا به رسانا تغییر حالت می‌دهد. به عبارتی هدایت الکتریکی سیستم افزایش می‌یابد اما برای گرافیت، شدت این کاهش در محدوده ۳۵-۲۵٪ وزنی دارای بیشترین مقدار است و آستانه تراوایی برای گرافیت در این محدوده رخ می‌دهد. در جدول ۸ مقادیر مربوط به مقاومت الکتریکی نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف پرکننده در برابر درصد وزنی پرکننده ارائه شده است.

همان طور که مشاهده می‌شود هنگام تغییر درصد گرافیت از ۲۵



شکل ۴: لگاریتم تغییرات مقاومت الکتریکی در برابر تغییر درصد وزنی پرکننده.

مشاهده افزایش تماس میان ذرات گرافیت، مکانیسم هدایت الکتریکی همانند تحقیق حاضر تماس ذره به ذره گزارش شده است.

با افزایش درصد گرافیت، با ایجاد ساختاری که از ذرات به هم متصل شده گرافیت تشکیل شده است، آستانه تراوایی رخ می‌دهد. این بدین معناست که درصد بالایی از الکترون‌هایی که وارد سیستم می‌شوند اجازه می‌یابند در طول نمونه از طریق مسیر رسانای تشکیل شده از ذرات متصل به هم گرافیت، جابجا شوند و در واقع بدین طریق از تجمع بار الکتریکی جلوگیری می‌شود.

با استفاده از تصاویر موجود در شکل ۵، تشکیل مسیرهای رسانای جریان الکتریسیته با کنار هم قرار گرفتن و تماس ذرات گرافیت با هم به طور واضحی مشاهده می‌شود.

### ۳-۲- مقاومت در برابر ضربه

برای بررسی تغییرات مقاومت در برابر ضربه پوشش حاوی گرافیت، با توجه به اینکه این پوشش به عنوان کفپوش کاربرد دارد و به طور مداوم در معرض ضربه قرار می‌گیرد، آزمون ضربه مطابق استاندارد ASTM D 2794 بر روی نمونه‌های با ضخامت  $120 \mu$  حاوی مقادیر مختلف گرافیت انجام گرفت که نتایج آن در شکل ۶ ارائه شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش مداوم درصد وزنی گرافیت در سیستم، مقاومت در برابر ضربه به طور مداوم کاهش می‌یابد که در محدوده تغییرات ۳۰٪ به بالا از سرعت این کاهش به طور آشکاری کاسته می‌شود.

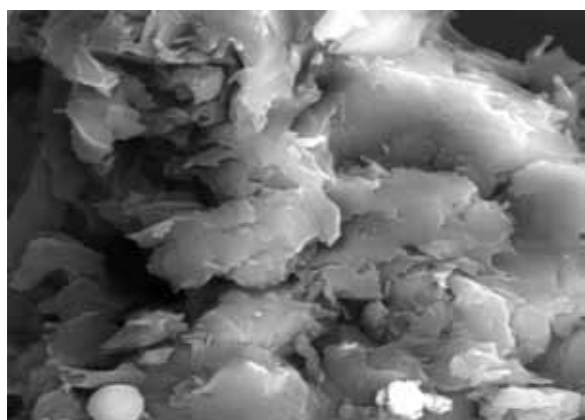
برای توضیح افزایش هدایت الکتریکی با افزایش درصد پرکننده دو تئوری رایج وجود دارد:

۱- با افزایش درصد پرکننده، تماس ذره به ذره میان ذرات پرکننده افزایش می‌یابد که این نقاط تماس مسیریابی برای عبور جریان الکتریسیته ایجاد می‌کنند [۱۱]. با رسیدن درصد پرکننده به درصدی بحرانی که در آن درصد، ذرات کاملاً در تماس با یکدیگر هستند و درون ماتریس پلیمر یک شبکه داخلی ایجاد می‌کنند، میزان مقاومت الکتریکی به طور ناگهان و به مقدار زیادی افت می‌کند.

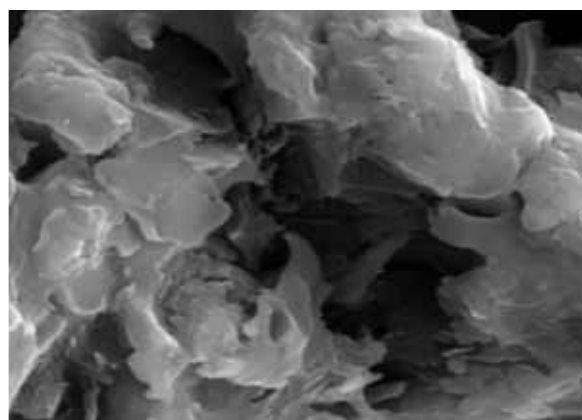
۲- این تئوری افزایش هدایت الکتریکی را متناسب با افزایش نواحی رسانای الکتریکی می‌داند بدین ترتیب که نواحی الکتریکی با القا بر روی یکدیگر در واقع جریان الکتریکی را دست به دست و ناحیه به ناحیه انتقال می‌دهند.

شواهد به دست آمده با استفاده از روش میکروسکوپ الکترونی پویشی تأیید کننده افزایش تماس ذرات با یکدیگر متناسب با تغییرات هدایت الکتریکی است.

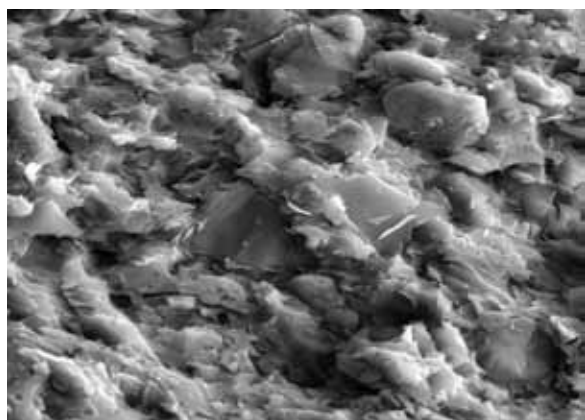
همان طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود با افزایش درصد گرافیت و کاهش فاصله میان ذرات، و ایجاد تماس ذره به ذره طول مسیر انتقال بار الکتریکی کاهش می‌یابد و در نتیجه مقاومت الکتریکی نیز کاهش می‌یابد. رفتاری مشابه این رفتار در تحقیقات دیگر نیز گزارش شده است [۱۰]. بدین صورت که در آن تحقیق نیز با استفاده از شواهد به دست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی و



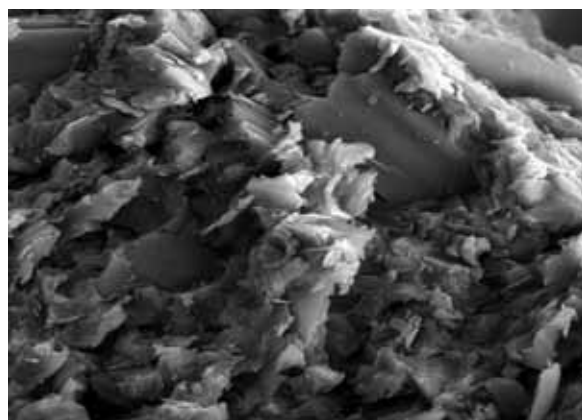
(ب)



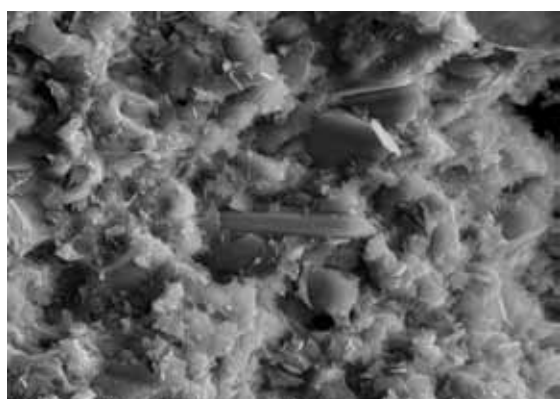
(ف)



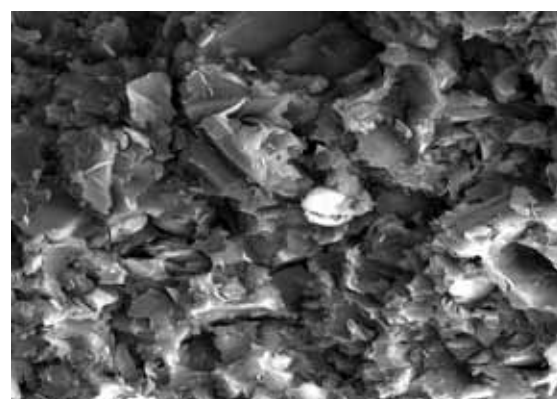
(د)



(ج)



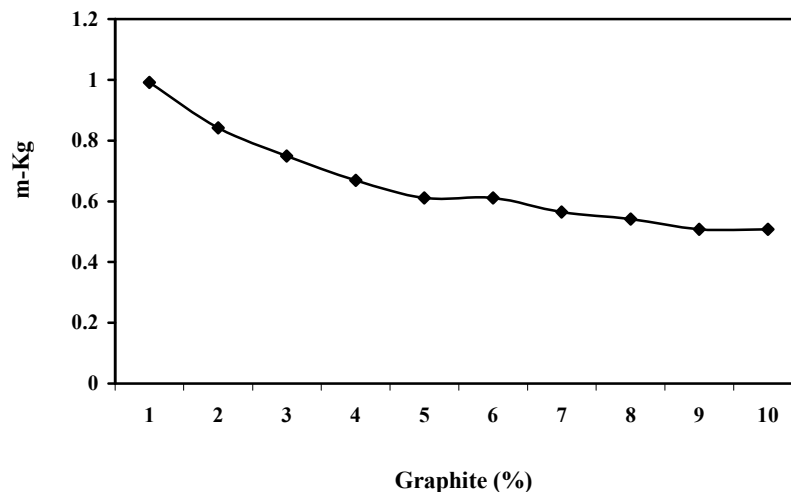
(و)



(هـ)

شکل ۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی نمونه‌های حاوی الف) ۱۰٪، ب) ۱۵٪، ج) ۲۰٪، د) ۲۵٪، هـ) ۳۰٪، و) ۳۵٪ وزنی گرافیت.





شکل ۶: تغییرات مقاومت در برابر ضربه در برابر تغییر درصد وزنی گرافیت.

### ۳-۳- چسبندگی به سطح

در این مرحله چسبندگی نمونه‌ها به ضخامت  $500 \mu$  به سطحی مشابه سطحی که در کاربردهای صنعتی بر روی آن اعمال می‌شود با انجام آزمون چسبندگی مطابق استاندارد ASTM D4541-95 مورد بررسی قرار گرفت. سطح مورد نظر از جنس کامپوزیت سیمان-آزبست و با ضخامت  $5 \text{ mm}$  و در ابعاد  $20 \times 10 \text{ cm}$  انتخاب شد. نمونه‌های با ضخامت  $500 \mu$  سپس تحت استاندارد D4541، آزمون بر روی آن انجام شد که نتایج آن در شکل ۷ آمده است.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش مداوم درصد گرافیت در

تمامی محدوده تغییرات، چسبندگی به سطح کاهش می‌یابد.

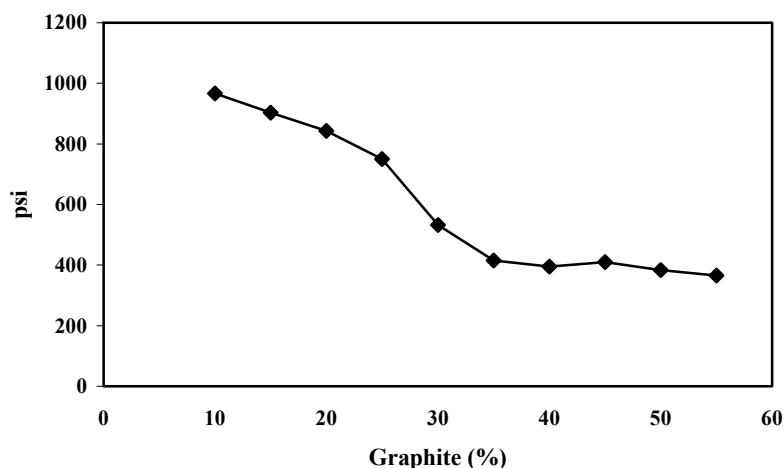
کاهش میزان چسبندگی به سطح را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که ساختار پلیمر اصلی، اپوکسی، با توجه به ساختار خود و گرافیت دارای تمایل به جذب ذرات گرافیت است. یعنی گروه‌های عاملی قطبی که ایجاد کننده و عامل اصلی چسبندگی پلیمر به سطح هستند، با توجه به قطبیت خود، ذرات گرافیت را با پیوندهای فیزیکی ناشی از کشش قطبی ذرات نسبت به هم جذب می‌کنند. با توجه به این نکته با افزایش هر چه بیشتر ذرات گرافیت در ساختار پلیمر، توجه گروه‌های عاملی از ایجاد پیوند با سطح به کشش و جذب فیزیکی ذرات گرافیت معطوف می‌شود و این حقیقت توجیه کننده کاهش چسبندگی به سطح است.

در تحقیقات قبلی نیز با افزایش درصد گرافیت در یک سیستم

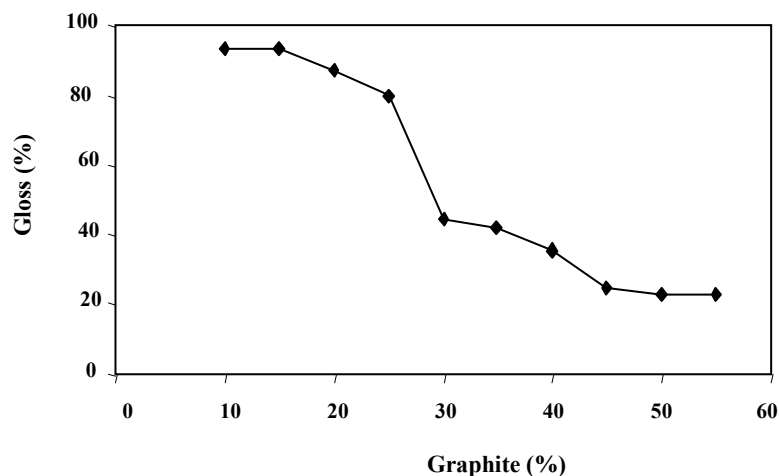
رزینی میزان چسبندگی کاهش یافته است [۱۴].

این رفتار (کاهش مقاومت در برابر ضربه) برای پلیمرهای پر شده با درصد‌های بالا از پرکننده ذره‌ای رفتاری رایج و قابل توجیه است، که در تحقیقات دیگر نیز مشابه این رفتار مشاهده شده است. زیرا ذرات پرکننده به خصوص ذرات مسطحی نظیر گرافیت به دلیل ایجاد امکان تمرکز تنش بر روی سطح خود، آغاز کننده ایجاد ترک و شکاف در سیستم هستند [۱۴-۱۲]. با افزایش درصد این ذرات در سیستم، مکان‌هایی که در آنها امکان تمرکز تنش وجود دارد افزایش می‌یابد و در نتیجه مقاومت در برابر ضربه سیستم کاهش پیدا می‌کند. اما با رسیدن سیستم به درصدی از پرکننده که در آن درصد، ذرات پرکننده در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند و ذرات به هم‌پوشانی یکدیگر می‌پردازند. با توجه به این نکته که میزان افزایش نقاط تمرکز تنش به دلیل هم‌پوشانی ذرات، کمتر از درصدی است که در واقع پرکننده به سیستم افزوده شده است، از شدت کاهش مقاومت در برابر ضربه کاسته می‌شود. به عبارتی قبل از رسیدن به آستانه تراوایی، رابطه میان کاهش مقاومت در برابر ضربه و افزایش درصد گرافیت، رابطه‌ای خطی است اما پس از رسیدن به آستانه تراوایی، به دلیل هم‌پوشانی ذرات، این رابطه به رابطه‌ای غیرخطی با شیبی کاهشی تبدیل می‌شود.

اما نکته بسیار مهم در این زمینه این است که آستانه مربوط به مقاومت در برابر ضربه با آستانه مربوط به هدایت الکتریکی متفاوت و بالاتر از آن است. این امر به آسانی با این واقعیت قابل توجیه است که ذرات گرافیت، هنگام تماس با یکدیگر که تأمین کننده هدایت الکتریکی و آستانه مربوط به آن است به یکدیگر متصل نمی‌شوند و تنها در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند [۱۵].



شکل ۷: تغییرات چسبندگی به سطح در برابر تغییر درصد وزنی گرافیت.



شکل ۸: تغییرات براقیت در برابر تغییر درصد گرافیت.

### براقیت

درصد مربوط به آستانه تراوایی را با تقریب مناسبی حدس زد. در جدول ۹ مقادیر عددی براقیت سیستم در برابر تغییر درصد گرافیت، ارائه شده است.

### ۳-۵- افزایش طول در پارگی

همان طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، با افزایش درصد گرافیت در سیستم به دلیل اینکه گرافیت ساختار ماتریس را تقویت می‌کند، میزان افزایش طول در پارگی به طور مداوم کاهش می‌یابد و به بیان دیگر با افزایش درصد گرافیت، ساختار کامپوزیت نسبت به ماتریس اصلی تقویت می‌شود. این رفتار، کاهش افزایش طول در پارگی

همان طور که در شکل ۸ دیده می‌شود، با افزایش درصد گرافیت از ۱۰ تا ۲۵٪ براقیت پوشش افت چندانی پیدا نمی‌کند، ولی هنگامی که درصد گرافیت در سیستم از ۲۵ به ۳۰٪ افزایش می‌یابد، براقیت سیستم از ۷۹٫۵٪ به ۴۴٪ کاهش می‌یابد و سیستم به طور ناگهانی مات می‌شود و دقیقاً در همین محدوده نیز هدایت الکتریکی سیستم به طور ناگهانی افزایش پیدا می‌کند که در شکل ۴ مشاهده شد. در واقع کاهش ناگهانی براقیت سیستم نیز نشانه‌ای از تشکیل شبکه ذرات گرافیت و رسیدن سیستم به آستانه تراوایی هدایت الکتریکی است و می‌توان از روی ناحیه‌ای که در آن براقیت افت زیادی پیدا می‌کند،

در برابر افزایش درصد پرکننده رفتاری عادی در مورد پلیمرهای پر شده با پرکننده‌های ذره‌ای است که در تحقیقات مشابه دیگر نیز موارد مشابه ارائه شده است [۱۷،۱۶،۱۴].

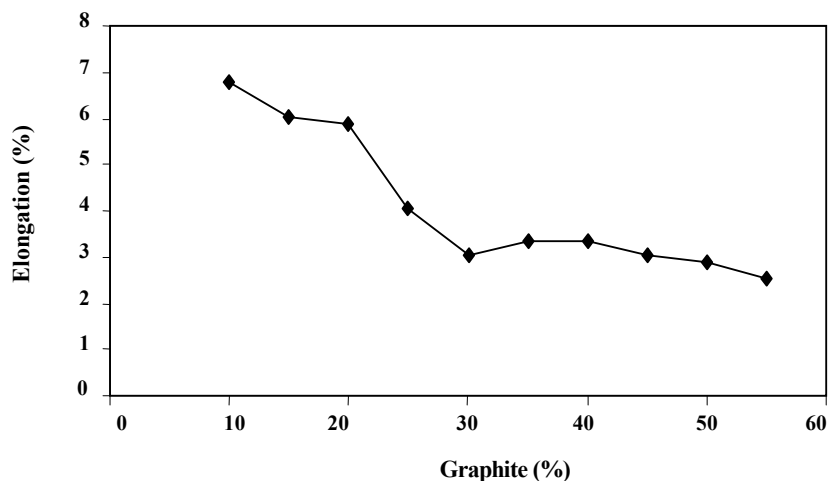
در جدول ۱۰ مقادیر مربوط به افزایش طول در پارگی در برابر درصد گرافیت ارائه شده است.

جدول ۹: مقادیر برآییت نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف گرافیت.

درصد فیلر	%۱۰	%۱۵	%۲۰	%۲۵	%۳۰	%۳۵	%۴۰	%۴۵	%۵۰	%۵۵
برآییت %	۹۳	۹۳	۸۷	۷۹,۵	۴۴	۴۵,۹	۳۹	۲۵	۲۲,۹	۲۳

جدول ۱۰: تغییرات درصد افزایش طول در پارگی در برابر تغییر درصد وزنی گرافیت.

درصد فیلر	%۱۰	%۱۵	%۲۰	%۲۵	%۳۰	%۳۵	%۴۰	%۴۵	%۵۰	%۵۵
درصد افزایش طول در پارگی	۶,۷۸	۶,۰۴	۵,۸۸	۴,۰۳	۳,۰۶	۳,۳۴	۳,۳۳	۳,۰۳	۲,۸۸	۲,۵۵



شکل ۹: تغییرات افزایش طول در پارگی در برابر تغییر درصد وزنی گرافیت.

از مکانیسم تماس ذره با ذره اتفاق می‌افتد. با افزایش مداوم درصد گرافیت، ضمن کاهش پیوسته مقاومت الکتریکی که در ناحیه بحرانی ۳۵-۲۵٪ بیشترین شدت را دارد، مقاومت در برابر ضربه سیستم نیز کاهش پیدا می‌کند و به طور همزمان و به خصوص پس از رسیدن به آستانه تراوایی و نفوذ ذرات گرافیت به سطح برآییت به طور قابل ملاحظه‌ای کم می‌شود. همچنین چسبندگی به سطح نیز با افزایش

#### ۴- نتیجه‌گیری

میزان هدایت الکتریکی مورد نظر برای پوشش‌های انتقال دهنده بار ساکن، هنگام استفاده از گرافیت (به دلیل نسبت طول به عرض زیادتر آن نسبت به دوده) در مقادیر کمتری در مقایسه با دوده به دست می‌آید. همچنین با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی مشاهده شد که انتقال بار الکتریکی در چنین سیستم‌هایی با استفاده

سطح و مقاومت در برابر ضربه به نظر می‌رسد که پس از رسیدن سیستم به آستانه تراوایی و کاهش میزان مقاومت الکتریکی به کمتر از ۱۰ مگا اهم و رسیدن آن به حدودا یک مگا اهم در ۳۵٪ وزنی گرافیت، حداکثر میزان استفاده از گرافیت که ضمنا در آن درصد خاص خواص مکانیکی هم افت زیادی پیدا نکنند ۳۵٪ است و برای رسیدن به مقاومت الکتریکی کمتر از یک مگا اهم باید از ترکیبی به غیر از گرافیت استفاده کرد.

درصد گرافیت به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. هر چند این کاهش به خصوص در مقادیر گرافیت کمتر از ۳۰٪ حجمی در برابر افزایش هدایت الکتریکی سیستم قابل چشم‌پوشی کردن است. با افزایش درصد گرافیت که در نتیجه شبکه ناشی از ذرات گرافیت درون ماتریس پلیمر ایجاد می‌شود به دلیل تقویت ساختار پلیمر از میزان افزایش طول در پارگی نیز کاسته می‌شود که این کاهش به ویژه در محدوده رسیدن به آستانه تراوایی بیشترین شدت را دارد. با توجه به تغییرات ایجاد شده در خواص به ویژه کاهش میزان چسبندگی به

## ۵- مراجع

1. S. S. Azim, A. Satheesh, K. K. Ramu, S. Ramu, G. Venkatachari, Studies on graphite based conductive paint coatings. *Prog. Org. Coat.* 55(2006) 1-4.
2. J. A. Johnson, M. J. Barbato, S. R. Hopkins, M. J. O'Malley, Dispersion and film properties of carbon nanofiber pigmented conductive coatings. *Prog. Org. Coat.* 47(2003), 198-206.
3. A. Calahorra, UV-curable powder coatings containing interpenetrating polymer networks (IPNs). *J. Coat. Technol.* 64(1992), 27.
4. G. Beaucage, S. Rane, D. W. Schafer, G. Long, D. Fischer, Morphology of polyethylene-carbon black composites. *J. Polym. Sc. Part B. Polym. Phys.* 37(1999), 1105.
5. S. Kirkpartick, Percolation and conduction. *Rev. Mod. Phys.* 45(1973), 574-588.
6. F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, I. A. Kinloch, W. Bauhofer, A. H. Windle, K. Schulte, Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. *Polymer.* 47(2006), 2036-2045
7. S. H. Munson-McGee, Estimation of the critical concentration in an anisotropic percolation network. *Phys Rev. B.* 43(1991), 3331-3336.
8. B. E. Kilbride, J. N. Coleman, J. Fraysse, P. Fournet, M. Cadec, A. Drury, S. Hutzler, S. Roth, W. J. Blau. Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films. *J. Appl. Phys.* 92(2002), 4024.
9. A. Celzard, E. McRae, C. Deleuze, M. Dufort, G. Furdin, J. F. Mareche', Critical concentration in percolating systems containing a high- pectratio filler. *Phys. Rev. B.* 53(1996), 6209-6214.
10. G. Wu, J. Lin, Q. Zheng, M. Zhang, Correlation between percolation behavior of electricity and viscoelasticity for graphite filled high density polyethylene. *Polymer.* 47(2006), 2442-2447.
11. K. Miyasaka, K. Watanabe, E. Jojima, H. Aida, M. Sumita, K. Ishikawa, Electrical conductivity of carbon-polymer composites as a function of carbon content. *J. Mater. Sci.* 17(1982), 1610-1616
12. A. Manson, L. H. Sperling, Polymer blends and composites. New York: Plenum Press; 1976.
13. M. C. H. Lee, S. J. Tensa, A new conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization. *J. Adhes. Sci. Technol.* 3(1989), 291.
14. I. Novak, I. Krupa, Electro-conductive resins filled with graphite for casting applications, *Europ. Polym. J.* 40(2004), 1417-1422
15. A. Celzarda, M. Krzesinskab, J. F. Mareche, S. Puricellia, Scalar and vectorial percolation in compressed expanded graphite. *Physica. A.* 294(2001), 283-294
16. F. Lux, Control of percolation curve by filler particle shape in Cu-SBR composites. *J. Mater. Sci.* 28(1993), 285.
17. I. Nova'k, I. Krupa, I. Choda'k, Investigation of the correlation between electrical conductivity and elongation at break in polyurethane-based adhesives. *Synthetic Metals.* 131(2002), 93-98.