Nanomeghyas
www.nanomeghyas.ir
نانومقیاس

تهیه و شناسایی هدایت الکتریکی نانوکامپوزیت پایه بسپاری (بسپار آکریلونیتریل بوتادین استایرن) با استفاده از نانوذرات آلیاژی برنج

سولماز قضاتلو[1]، محمدرضا سعیدی[1*] و علی نبی پور چاکلی[2]

[1] گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شاهد،شهر تهران، استان تهران

[2] پژوهشکده راکتورها و ایمنی هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای ، سازمان انرژی اتمی ایران، شهر تهران، استان تهران

چکیده: در این مقاله، به بررسی روش ساخت یک نانوکامپوزیت با پایه بسپاری و استفاده از نانوذرات برنج به‌عنوان پرکننده، پرداخته می-شود. ابتدا، نانوذرات برنج به روش سایش مکانیکی تولید می‌شوند و با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی، پراش نور دینامیکی و پراش پرتو ایکس مورد بررسی برای مشخص شدن اندازه، توزیع و فاز ذرات قرار می‌گیرند. سپس، نانوذرات به بسپار آکریلونیتریل بوتادین استایرن حل شده در حلال کلروفرم افزوده می‌شوند تا نانوکامپوزیت مورد نظر تولید شود. سپس، به منظور بررسی هدایت الکتریکی نمونه‌های نانوکامپوزیت تولید شده با درصدهای وزنی برنج متفاوت، از آزمون پراب چهارنقطه استفاده می‌شود. نتایج این آزمونها نشان می‌دهند که هدایت الکتریکی با افزایش درصد نانوذرات برنج افزایش می‌یابد بطوریکه در نمونه با ۳۰درصد برنج، رسانندگی الکتریکی به مقدار $۱٫۸\times۱۰^{۵}$ زیمنس بر متر می‌رسد. بر این اساس، یک نانوکامپوزیت پایه بسپاری رسانا تولید شده است که کاربردهای صنعتی فراوانی دارد.

واژگان کلیدی: رسانندگی الکتریکی، نانوذرات آلیاژی برنج، نانوکامپوزیت، بسپار اکیلونیتریل بوتادین استایرن.

۱- مقدمه

مواد بسپاری به طور گسترده در صنعت به دلیل سهولت تولید، طبیعت سبک و اغلب جذاب، استفاده می‌شوند و یک راهکار برای بهبود ویژگی مکانیکی و الکتریکی، افزودن مواد تقویت کننده به آنها است. بسپارها به سه گروه اصلی تقسیم‌بندی می‌شوند که عبارتند از بسپارهای طبیعی، طبیعی اصلاح شده و مصنوعی. بسپارهای مصنوعی از لحاظ حرارتی به سه گروه اصلی گرمانرم ها یا ترموپلاستیک‌ها، گرما سخت‌ها یا ترموست‌ها، و الاستومرها دسته‌بندی می‌شوند. ABS (آکریلونیتریل بوتادین استایرن) نوعی بسپار گرمانرم است که از بسپارش استایرن و اکریلونیتریل در حضور پلی بوتادین به دست می‌آید و دارای ساختاری بی‌شکل

m.saeidi@shahed.ac.ir

است. ویژگی مهم عبارتند از: چقرمگی و مقاومت ضربه، پایداری ابعاد، مقاومت خوب در برابر واپیچش گرمایی (نسبت به گرمانرم‌های پرمصرف)، ویژگی خوب در دمای پایین و قابلیت آب‌کاری بدون مشکلات زیاد. کاربرد وسیع پلاستیک‌های ABS به دلیل ویژگی متعادل مکانیکی، حرارتی و شیمیایی است. کاربردهای آن در محفظه‌ها و پوشش‌ها، اجزای بدنه و نگهدارنده ها، اجزای ماشین، غلطک‌ها، جوشکاری، صنایع خودروسازی و ..... است. به طور خلاصه می‌توان گفت، فراورده‌های بسپاری در مقایسه با کل مواد مورد مصرف در جهان از مواد غیربسپاری (فلزات و استیل) پیشی گرفته است. در واقع بسپارها نه تنها جای خود را در میان مواد بازکرده‌اند، بلکه توانسته‌اند جایگزین آنها نیز بشوند. اهمیت توجه به بسپارها و صنعت پتروشیمی ایران زمانی

تاریخ دریافت : ۱۳۹۸/۱۲/۰۷
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۳/۰۲

آشکارتر می‌شود که بدانیم ایران از منابع انرژی خود برای تولید فراورده‌های پتروشیمی استفاده می‌کند و مزیت بالقوه فراوانی در این خصوص دارد.

برنج رنگی زرد دارد که شبیه به رنگ طلا است. در برابر کدر شدن و لکه‌دار شدن هم مقاومت دارد؛ یعنی دیرتر اکسایش می‌یابد. برنج از مدت‌ها پیش، حتی ماقبل تاریخ نیز شناخته شده بوده است. در آن زمان که انسان هنوز فلز روی را نمی‌شناخت با ذوب کردن مس همراه با کالامین (سنگ معدن فلز روی) برنج تولید می‌کرد. آلیاژ برنج یکی از آلیاژهای مورد تأیید طب سنتی است که بیشتر به شکل قاشق، سماور، کتری و قوری از دیرباز مورد استفاده قرار می‌گرفته است. با تغییر مقدار روی، ویژگی آلیاژهایCu-Zn نیز تغییر می‌کند.

نانو ذره برنج به روشهای متفاوتی می‌تواند تولید شود. یکی از این روشها رسوب میکرو موج – القا شده ترکیبات فلزات واسطه در مایع یونی می باشد که توسط Schutte و همکارانش در سال ۲۰۱۴ انجام شده است [۱]. روش دیگر، سایش لیزری (Laser ablation) در محیط مایع است [۲-۴]. تاکنون پژوهشی برای تولید این نانوذرات به روش سایش مکانیکی و همچنین، استفاده از این نانوذرات به‌عنوان پرکننده ABS در سطح بین المللی و در داخل کشور انجام نشده است.

در این مقاله، بسپارABS با نانوذرات آلیاژی برنج کامپوزیت خواهد شد تا بتوان به ماده جدیدی دست یافت که ویژگی مناسب ABS را دارا بوده و در عین حال، هدایت الکتریکی بهتری نسبت به این بسپار داشته باشد. در اینصورت می‌توان کاربردهای متنوع‌تری افزون بر کاربردهای ABS برای این کامپوزیت تعریف کرد. ABS انتخاب مناسبی برای استفاده در قطعات الکترونیکی سبک وزن و انعطاف‌پذیر است اما رسانندگی الکتریکی پایین آن استفاده از آن را تحت الشعاع قرار داده است [۵]. یکی از نقاط ضعف ABS عایق الکتریکی بودن آن است (دارای مقاومت ویژه 10^{15} اهم سانتیمتر) که باعث می‌شود نتوان از آن در صنایعی که به مواد رسانای سبک وزن و انعطاف پذیر نیاز دارند، استفاده کرد [۶]. در مقایسه با نانوذره مس، رسانایی الکتریکی برنج در حدود ۴۵ درصد است. اما استحکام برنج در برابر خوردگی و ضربه بسیار بیشتر از مس است. قیمت برنج بسیار کمتر از رساناهای خوب مانند طلا و نقره است در حالیکه پیش‌بینی می شود مقدار افزایش رسانندگیABS با استفاده از برنج در حد مطلوب (حداقل ۱۲ مرتبه بزرگی) برای استفاده در صنایع هوافضا (سپر تداخلی الکترومغناطیسی و حفاظت در برابر ضربات تابشی)، صنایع الکترونیک و برق (الکترودهای باتریها، ابزارهای قدرت، موتورهای الکتریکی، ژنراتورها و مبدل‌های حرارتی)، صنایع خودروسازی و حسگرها می باشد [۵و ۷-۹]. همچنین برنج زیست سازگار بوده و قابلیت بازیافت سریع را داراست. یکی دیگر از نقاط ضعف ABS عدم سازگاری در شرایط آب و هوایی متفاوت است که کاربرد برنج افزون بر افزایش رسانندگی می‌تواند مقاومت بسپار را در برابر شرایط آب و هوایی متفاوت بالا ببرد. افزایش رسانندگی الکتریکی در نانوکامپوزیت سبب افزایش رسانندگی گرمایی آن نیز خواهد شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- تولید نانوذرات برنج

برای تولید نانوذرات برنج از روش سایش مکانیکی استفاده می‌شود: ابتدا به منظور آماده‌سازی ابزار پایه سایش،۵۰ سی‌سی اتانول را در ظرفی دایروی و مسطح، با دیواره‌های بلند، حدود ۵ سانتی‌متر، ریخته و دیسک سرامیکی آلومینا داخل آن قرار داده می‌شود. باید به این نکته توجه داشت که قطر ظرف باید هماهنگ با قطردیسک سرامیکی آلومینا باشد. اگر ظرف خیلی بزرگتر باشد، هنگام انجام عمل سایش، دیسک در ظرف جابجا خواهد شد؛ بدیهی است کوچکتر بودن ظرف، سبب می‌شود دیسک در ظرف جا نشده و در اتانول غرق نشود. اینک آلیاژ برنج با افزایش تدریجی فشار دست در طول زمان سایش، و در جهات متفاوت به آلومینای مغروق در اتانول ساییده می‌شود. همچنین، آلیاژ از سطوح و لبه‌های متفاوت آن ساییده می‌شود. این سایش به طور مداوم نبوده و در بازه‌های زمانی ۱۵ دقیقه انجام می‌شود و پس از هر مرحله سایش، وقفه‌هایی باید ایجاد شود. مجموع زمان سایش باید حدود ۶۰ دقیقه باشد. برای بررسی اولیه اینکه سایش به طور مناسب انجام شده است یا خیر، تعلیقه حاصل باید هم زده شود؛ در صورتی که ذرات در زمانی بیش از ۴۰ ثانیه ته‌نشین شوند، عمل سایش مطلوب بوده است. پس از اتمام انجام سایش، تعلیقخ حاصله باید در حمام آلتراسونیک به مدت ۵ دقیقه قرار داده شود. این عمل بدان منظور است که محلول به خوبی مخلوط

شود و اگر ذراتی به هم چسبیده وجود داشته باشد، از هم جدا شوند.در مرحله بعدی، نانوذرات تولید شده، با عبور دادن تعلیقه از صافی کاغذی متوسط، به‌دست می‌آیند.

۲-۲- تهیه نانوکامپوزیت

ابتدا به کمک ترازو مقدار یک گرم از بسپارABS جدا و درون بشر ریخته شد. سپس، به مقدار ۵ درصد وزنی نانوذرات برنج تولید شده در بخش پیش، نیز به کمک ترازو اندازه‌گیری شد و به بسپار افزوده شد و با اسپاتول (قاشقک) اندکی مخلوط شد. در مرحله بعدی زیر هود، ۲۰میلی لیتر حلال کلروفورم به آن افزوده شد و درون حمام اولتراسونیک که بر دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و زمان ۳۰ دقیقه تنظیم شده بود، قرار گرفت. پس از اینکه بسپار با نانوذرات و حلال کاملا مخلوط شد و حالت جامد خود را از دست داد با گذشت زمان کم کم محلول غلیظ می‌شود. وقتی غلظت محلول به غلظتی شبیه روغن رسید و گرانروی آن افزایش یافت و زمان تنظیم شده حمام اولتراسونیک به پایان رسید، آن را از حمام خارج کرده، درون پلیت ریخته زیر هود بر هات پلیت با دمای ۵۰ درجه سانتیگراد قرار می‌دهیم تا کامل خشک شود. محلول پس از ریخته شدن در ظرف باید در یک مکان ثابت باشد تا یکنواختی سطح خوبی به دست آید.

به همین روش نمونه‌هایی حاوی ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درصد وزنی نانوذرات برنج ساخته شد. در نمونه‌هایی که درصد نانوذرات آلیاژی در آنها بیشتر می‌شود باید دقت داشت که محلول، یکنواختی مناسب را داشته باشد. برای این کار مقدار حلال و مدت زمان قرار گرفتن در حمام افزایش می‌یابد اما در این افزایش نیز باید دقت شود زیرا که افزودن حلال بیشتر از حد کافی خود باعث غیریکنواختی کامپوزیت به‌دست می‌آید و اگر محلول حاصل، زمان زیادی درون حمام التراسونیک باشد، چون دستگاه در طی فرایند ایجاد امواج، دمای آن بالا می رود و آب درون آن و نمونه که در آب قرار دارد گرم می شوند، حلال زودتر تبخیر و محلول غلیظتر می‌شود و بنابراین، گرانروی آن افزایش می‌یابد و هنگام ریختن آن در پلیت به صورت یکنواخت و با ضخامت یکسان درون ظرف پخش نمی‌شود. در تهیه کامپوزیت ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی نانوذرات برنج، از ۲۰ میلی لیتر حلال استفاده شد و مدت زمان قرار گرفتن در حمام التراسونیک نیز ۳۰ دقیقه بود. در حالی که، برای ساخت کامپوزیت های حاوی ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درصد وزنی نانوذرات برنج، از ۲۵ میلی لیتر حلال و زمان ۳۵ دقیقه برای مخلوط شدن در حمام التراسونیک استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

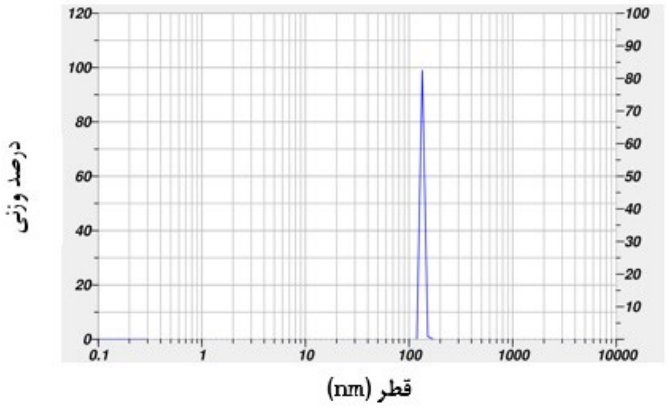
۳-۱- شناسایی نانوذرات آلیاژی برنج

پیش از انجام آزمایش و تولید نانوذرات، ابتدا عناصر تشکیل دهنده و درصد وزنی هر یک از عناصر براساس آنالیز کوانتومتری انجام شده بر نمونه برنج، که توسط آزمایشگاه مرجع رازی صورت گرفته است، مطابق جدول ۳-۱ مورد شناسایی قرار گرفتند [۹].

جدول ۱: درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده آلیاژ برنج

Zn	pb	Sn	P	Mn
37.28	2.13	0.49	0.003	0.008
Al	**S**	**As**	**Ag**	**Co**
0.01	0.004	0.004	0.02	0.01
Fe	**Ni**	**Si**	**Mg**	**Cr**
0.55	0.36	0.007	Trace	Trace
Bi	**Cd**	**Sb**	**Zr**	**Cu**
Trace	0.002	0.02	0.006	59.1

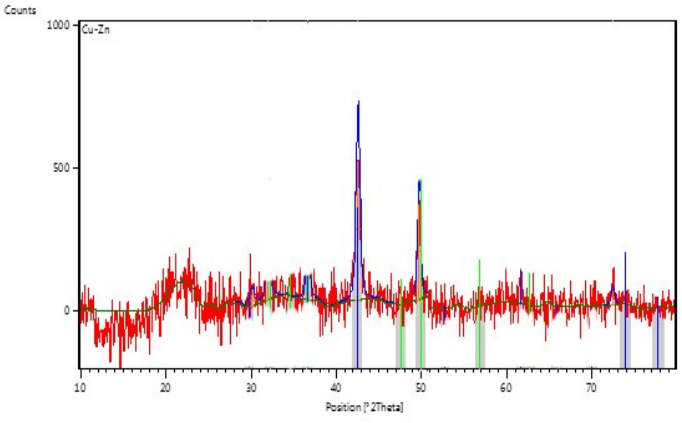
پس از تولید نانوذرات به روش سایش مکانیکی، به منظور بررسی توزیع اندازه نانوذرات تولید شده، از آزمون پراش نور دینامیکی (DLS) استفاده شد که نتیجه آن در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱: توزیع سایز نانوذرات برنج تولید شده

نتایج DLSنشان می‌دهد فراوانی ذرات با قطر کوچک‌تر از ۱۱۰ نانومتر بسیار ناچیز است. ذرات با قطر ۱۳۰ نانومتر دارای بیشترین فراوانی (۹۹ درصد) هستند. همچنین، ذرات با قطر بیشتر از ۱۵۰ نانومتر وجود ندارند. دلیل این امر، استفاده از کاغذ صافی باشد که توزیع ذرات را یکنواخت کرده است.

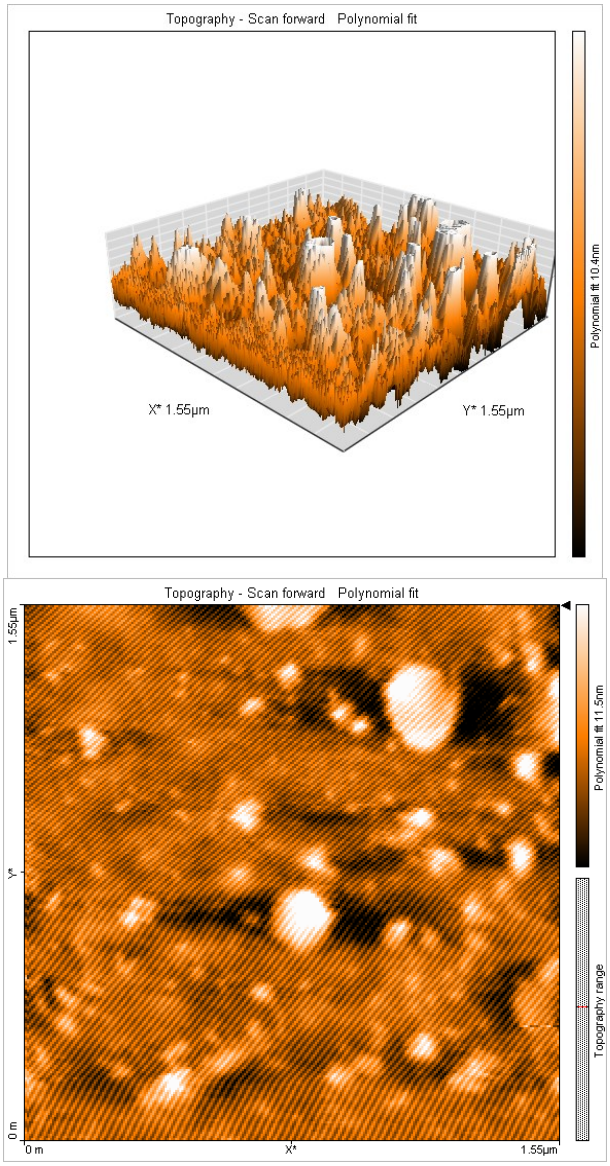
بـه منظـور بررسـی نـوع ذرات تشـکیل شـده در فراینـد سـایش مکانیکی، از نمونه تولید شده طیف پـراش پرتـو ایکـس (XRD) گرفته شد که نتیجه آن در شکل ۲ نمایش داده شده است.



شکل ۲: طیف XRD مربوط به نمونه تولید شده از نانوذرات برنج

پیک‌های اصلی که به ترتیب در موقعیـت هـای ۴۲,۵، ۵۰ و ۷۵ درجه در شکل ۱ بوجود آمده اند، مربوط به آلیاژ برنج هستند کـه تاییـد کننـده تولیـد نـانوذرات بـرنج بـه روش سـایش مکـانیکی است[۱۰].

همچنـین، بـه منظـور بررسـی شـکل نـانوذرات تولیـد شـده از میکروسکوپ نیروی اتمی دانشگاه شاهد استفاده شد که تصـاویر آن در شکل ۳ نمایش داده شده‌اند.

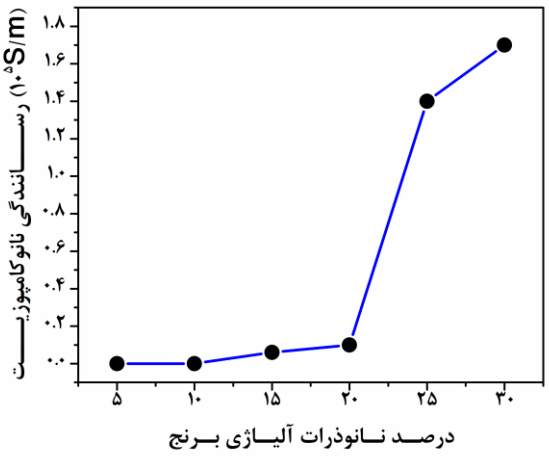


شکل ۳: تصاویر AFM مربوط به نانوذرات برنج

همانطور که در شکل ۳مشاهده می‌شود، نانوذرات تولید شده به شکل کروی هستند. اگر در مکان‌هایی ذرات به شکل کروی نمی‌باشند و یا در اندازه‌ای بزرگ‌تر از اندازه مورد نظر است به دلیل کلوخه‌ای ذرات و تغییر شکل کلی آنها است.

۳-۲- شناسایی هدایت الکتریکی نانو کامپوزیت

به منظور شناسایی هدایت الکتریکی نانوکامپوزیت پایه بسپاری تولید شده با نانوذرات آلیاژی برنج از آزمون پراب چهار نقطه شرکت آزمون دانا پلاستیک، استفاده شد. نتایج این شناسایی در شکل ۴ به نمایش در آمده‌اند.



شکل ۴: رسانندگی نانوکامپوزیت بر حسب درصد نانوذرات آلیاژی برنج

همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، به ازای درصدهای وزنی ۵ و ۱۰ برنج، تغییری در رسانندگی کامپوزیت ایجاد نمی‌شود و رسانندگی بسیار ناچیز بسپار غالب است. اما با افزایش درصد پرکننده، رسانندگی شروع به افزایش می‌کند و به ازای ۲۵ و ۳۰ درصد از نانوذرات برنج، رسانندگی افزایش چشمگیر پیدا می‌کند و کامپوزیت رسانا می‌شود. علت این مشاهدات به شرح زیر است: در کامپوزیتهای پایه بسپاری با افزایش بارگذاری پرکننده، مقدار رسانایی پرکننده به تدریج در ماتریس عایق افزایش می‌یابد. ابتدا که بارگذاری پرکننده شروع می‌شود، فاصله بین ذرات رسانا زیاد است و هدایت‌پذیری با ماتریس بسپاری محدود می‌شود. هنگامی که مقدار کافی پرکننده اضافه می شود، ذرات پرکننده به یکدیگر نزدیکتر می‌شوند و با یکدیگر ارتباط برقرار می کنند که منجر به رسانایی اولیه در کل مواد می شود. به این نقطه‌ای که در بسپار رسانایی ایجاد می‌شود، آستانه نفوذ می‌گویند. در نقطه آستانه نفوذ نمودار شیب تند پیدا می‌کند. روند بارگذاری پرکننده ادامه دارد تا جایی که دیگر با افزایش پرکننده رسانایی تغییر نمی کند. دلیل اشباع شدن نمودار این است که در ابتدا در صد فیلر کم و رسانندگی همان رسانندگی بسپار است. با افزایش درصد فیلر و رسیدن به آستانه نفوذ، نمودار شیب تند پیدا می کند که نشان می‌دهد رسانندگی افزایش پیدا کرده است. پرکننده که از یک درصدی بیشتر می شود نمودار به اشباع می‌رسد زیرا رسانندگی همان رسانندگی فیلر می‌شود که دیگر ثابت می ماند.

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله، ابتدا روش سایش مکانیکی برای تولید نانوذرات برنج شرح داده شد و نانوذرات آلیاژی برنج تولید شده به این روش مورد شناسایی قرار گرفتند. نتایج نشان می‌دهند که نانوذرات، کروی و دارای اندازه‌ای در گستره ۱۳۰ نانومتر هستند. سپس، با استفاده از حلال کلروفرم و نانوذرات تولید شده، کامپوزیتی بر پایه بسپار ABS تولید شد که با استفاده از حمام التراسونیک، پراکندگی یکنواخت نانوذرات در ماتریس بسپار تضمین می شود. سپس، به منظور بررسی هدف اصلی مقاله، که تولید نانوکامپوزیت رسانا است، گرفت. نتایج نشان می‌دهند که به ازای افزودن نانوذرات آلیاژی برنج به مقدار ۲۵ درصد و بالاتر، کامپوزیت رسانا می‌شود.

۵- سپاسگزاری

نویسنده مسئول مقاله (محمدرضا سعیدی) از مسئولین آزمایشگاه شیمی دانشگاه شاهد تشکر و قدردانی می کند و اعلام می‌دارد که این مقاله با حمایت مالی دانشگاه شاهد و تحت طرح پژوهشی با کد ۹۸۰۳/۸۲ انجام شده است.

۶- مراجع

[1] K. Schutte, H. Meyer, C. Gemel, J. Barthel, R. A. Fischer, C. Janiak, “Synthesis of Cu, Zn and Cu/Zn brass alloy nanoparticles from metal amidinate precursors in ionic liquids or propylene carbonate with relevance to methanol synthesis”, Nanoscale, 6, 3116-3126, 2014.

[2] I. A. Sukhov, G. A. Shafeev, V.V.Voronov, M. Sygletou, E. Stratakis, C. Fotakis, “Generation of nanoparticles of bronze and brass by laser ablation in liquid”, Applied Surface Science, 302, 79-82, 2014.

[3] C. Liu, X. Mao, S.S. Mao, R. Greif, R.E. Russo, “Particle Size Dependent Chemistry from Laser Ablation of Brass”, Analytical Chemistry, 77, 6687-6691, 2005.

[4] P.V. Kazakevich, V.V.Voronov, A.V. Simakin, G. A. Shafeev, “Production of copper and brass nanoparticles upon laser ablation in liquids”, Quantum Electronics, 34, 951-956, 2004.

[5] S. Mohd Alauddin, I. Ismail, F. S. Zaili, N.F. Ilias, N. F. Kamalul Aripin, “Electrical and Mechanical Properties of Acrylonitrile Butadiene Styrene/Graphene Platelet Nanocomposite”, Materials Today: Proceedings, 5, S125-S129, 2018.

[6] S. Dul, A. Pegoretti, L. Fambri, “Effects of the Nanofillers on Physical Properties of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Nanocomposites: Comparison of Graphene Nanoplatelets and Multiwall Carbon Nanotubes”, Nanomaterials, 8, 674, 2018.

[7] R.D. Farahani, M. Gagne, J.E. Klemberg-Sapieha, D. Therriault, “Electrically Conductive Silver Nanoparticles-Filled Nanocomposite Materials as Surface Coatings of Composite Structures”, Advanced Engineering Materials, 18, 1189-1199, 2016.

[8] B. Prasad, V. Panwar, M. Chaturvedi, V. Rathi, F. S. Gill, K. Sharma, P. P. Patil, “Development of Conductive Nanocomposite for Sensing Application”, International Journal of Engineering and Technology, 7, 17625, 2018.

[9] S. Ghozatloo, Production of brass alloy nanoparticles by mechanical scratching, M. Sc. Thesis, Shahed University, 2019.

[10] O. Antonoglou, J. Moustaka, I.D.S. Adamakis, I. Sperdouli, A. A. Pantazaki, M. Moustakas, C. Dendrinou-Samara, “Nanobrass CuZn Nanoparticles as Foliar Spray Nanphytotoxic Fungicides”, 10, 4450-4461, 2018.

Nanomeghyas
www.nanomeghyas.ir
نانومقیاس

Synthesis and characterization of electrical conductivity of polymer (Acrylonitrile Botadiene Styrene) based nanocomposite by Brass alloy nano particles

S. Ghozatloo[1], M. Saeidi[1,*] and A. Nabipour Chakoli[2]

[1]Department of Physics, Faculty of Basic Sciences, Shahed University, Tehran

[2]Nuclear Safety and Reactor Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Atomic Energy Organization of Iran, Tehran

Abstract: In this paper, synthesis method of a polymer-based nano composite and use of brass nanoparticles are investigated. First, brass nanoparticles are produced by mechanical scratching and are characterized by AFM, DLS and XRD to investigate the size, distribution and phase of nano particles. Then, nanoparticles are added to ABS solved in chloroform to produce the mentioned nano composite. Next, the 4 probe point test is used to investigate the electrical conductivity of synthesized nano composite samples with different weight percentages of brass. Results show that electrical conductivity is increased by increasing of brass nano particle percentage, as electrical conductivity of the sample with 30 percent of brass reaches 1.8×10^5 S/m. Therefore, a polymer-based nano composite is synthesized which has many industrial applications.

Keywords: Electrical conductivity, Brass Alloy Nano particles, Nano Composite, Acrylonitrile Botadiene Styrene polymer.

*Correspondent Author Email: m.saeidi@shahed.ac.ir *Autumn 2020| volume7 | Issue 3| pages 56-61*