مطالعه اثرات PTC و NTC در پلی‌اتیلن پر شده با دوده

حسن اسلامی[1]×، جلیل مرشدیان[1]، حسین علی خنکدار[1]، سید حسن جعفری[2]
۱. پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، صندوق پستی ۱۵۹-۱۴۹۶۵
۲. دانشگاه تهران، دانشکدهٔ فنی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۴۵۶۳-۱۱۳۶۵
H.Eslami@ippi.ac.ir

نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

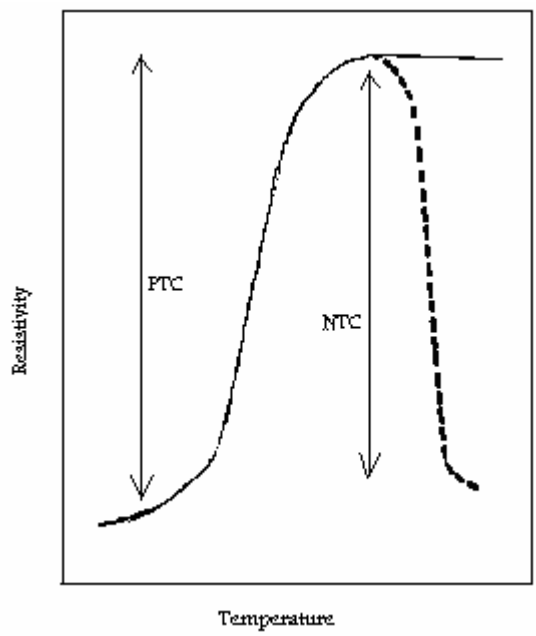
چکیده

در این پژوهش پلی‌اتیلن نیمه رسانا با افزودن نوع خاصی از دوده (Carbon Black (CB)) و پخش مناسب آن بداخل پلی‌اتیلن با چگالی بالا (HDPE) بدست آمده است. بطور خاص دو ویژگی مهم این مواد بنام های اثرات PTC (Positive Temperature Coefficient) و NTC (Negative Temperature Coefficient) مورد مطالعه قرار گرفته است. از خصوصیات اصلی مواد PTC این است که مقاومت الکتریکی آن با افزایش دما افزایش می‌یابد و از خصوصیات مواد NTC این است که مقاومت الکتریکی آنها با افزایش دما کاهش می‌یابد. اثر مقدار دوده بر مقاومت الکتریکی در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تغییرات مقاومت الکتریکی با دما برای ترکیبات با مقادیر مختلف دوده بررسی شده و اثرات PTC و NTC مورد تحلیل قرار گرفته است. از آنجائی که اثر NTC پدیده نا مطلوبی است برای کاهش اثر NTC با استفاده از دی‌کیومیل پراکسید (DCP) پلی‌اتیلن پر شده با دوده شبکه ای شده و اثر مقادیر مختلف DCP برای کاهش NTC مطالعه شده است.

کلمات کلیدی: پلی‌اتیلن، دوده، اثرات PTC و NTC، مقاومت الکتریکی، دی‌کیومیل پراکسید

مقدمه

مواد نیمه هادی را می‌توان با مخلوط کردن مواد پلیمری و پرکننده های هادی (Conductive Fillers) بدست آورد این سیستم مواد با هدایت جزئی، اهمیت قابل ملاحظه‌ای در صنعت الکترونیک دارند. نمونه‌ای از این نوع نیمه هادی‌ها، پلی‌اتیلن پرشده با دوده می‌باشد. پلی‌اتیلن، پلیمری عایق با خواص خیلی خوب و قیمت ارزان است، پلی‌اتیلن نیمه رسانا با افزودن نوع خاصی از دوده و پخش مناسب آن بداخل پلی‌اتیلن بدست می‌آید. پلی‌اتیلن پرشده با دوده یک کامپوزیت است که مقاومت انتخابی (Resistance Switching) از خود نشان می‌دهد و در صنایع مختلف از جمله صنایع کابل‌سازی، مخابرات، صنایع خودروسازی و بخصوص در صنایع الکترونیک کاربرد فراوان دارد[۳-۱]. همچنین پلی‌اتیلن پر شده با دوده بعد از شبکه‌ای شدن به دلیل کاربرد زیاد در صنایع الکترونیک از قبیل فیوزها، ترمیستور (Thermistor)، محدود کننده‌های جریان (Current limiters)، محافظهای جریان بالا(Over curent protectors) و گرم‌کن‌های خود تنظیم (Self-regulating hearts) توجه محققان و صنعتگران بی شماری را به خود جلب کرده است [۴]. از ویژگی های مهم این مواد این است که اثرات PTC و NTC از خود نشان می دهند. منظور از اثر PTC این است که بعضی از مواد نیمه هادی وقتی تحت تاثیر حرارت قرار می‌گیرد، با افزایش دما، مقاومت الکتریکی آنها افزایش می‌یابد به این پدیده یعنی افزایش مقاومت الکتریکی بر اثر افزایش دما اثر PTC گویند و موادی که دارای این خصوصیت باشند به مواد PTC معروف می‌باشند. منظور از اثر NTC این است که بعضی ازمواد نیمه‌هادی وقتی تحت تاثیر حرارت قرار می‌گیرند با افزایش دما، مقاومت الکتریکی آنها کاهش می‌یابد به این پدیده یعنی کاهش مقاومت الکتریکی بر اثر افزایش دما را اثر NTC گویند. موادی که دارای این خصوصیت باشند به موادی NTC معروف می‌باشند[۶، ۵، ۱]. شکل ۱ منحنی شماتیک اثرات PTC و NTC را نشان می‌دهد[۴].



شکل ۱- منحنی شماتیک اثرات PTC و NTC

وقتی به پلی‌اتیلن پر شده با دوده حرارت داده می‌شود با افزایش دما مقاومت الکتریکی آن افزایش می‌یابد و در حوالی نقطه ذوب پلی‌اتیلن یک افزایش ناگهانی درمقاومت الکتریکی خواهیم داشت (اثر PTC) و با افزایش دما تا بالاتر از نقطه ذوب مقاومت الکتریکی کاهش می‌یابد(اثر NTC). بنابراین از خصوصیات مطلوب پلی‌اتیلن پر شده با دوده داشتن اثرات بالای PTC و مقاومت دمای اتاق (Room Temperature Resistivity) پائین و از خصوصیات نامطلوب آن وجود اثر NTC بعد از نقطه ذوب می باشد. زیرا در کاربرد این مواد بعنوان قطعات الکترونیکی در اثر افزایش ناگهانی ولتاژ حرارت تولید می‌شود که این حرارت باعث بالا رفتن مقاومت الکتریکی شده و در نتیجه جریان قطع می‌گردد ولی اگر این میزان حرارت تولید شده در اثر افزایش ولتاژ زیاد باشد و دمای پلی‌اتیلن پر شده با دوده به بالاتر از نقطه ذوب پلی‌اتیلن برسد مقاومت الکتریکی کاهش یافته و جریان دوباره برقرار می‌شود و در نتیجه کاربرد آن را مختل می‌کند[۳، ۵، ۷]. یکی از کارهایی که برای کاهش پدیدهٔ NTC انجام می‌گیرد شبکه‌ای کردن پلی‌اتیلن می‌باشد[۴، ۸]. بنابراین در این پژوهش اثرات PTC و NTC در پلی‌اتیلن پر شده با مقادیر مختلف دوده بررسی شده و برای کاهش اثر NTC با استفاده از DCP پلی‌اتیلن پر شده با دوده، شبکه‌ای شده و اثر مقادیر مختلف DCP بر روی پدیده NTC مطالعه شده‌است.

مواد

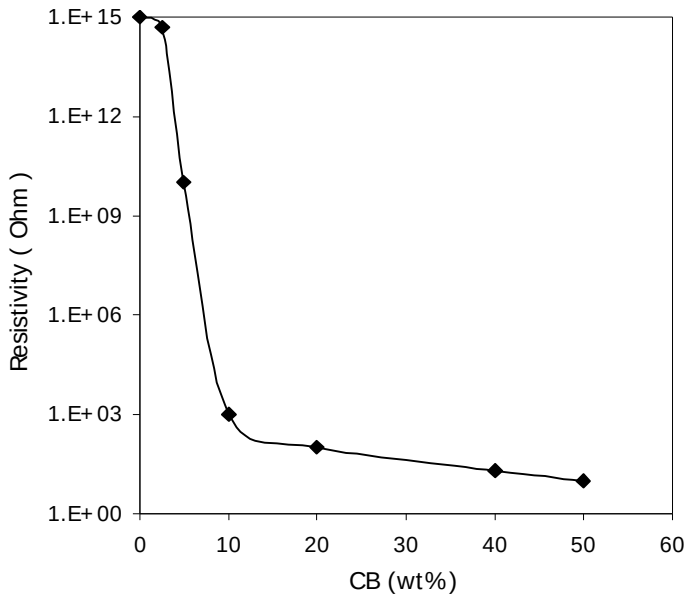
در این تحقیق از پلی‌اتیلن با چگالی بالا (HDPE) با شاخص جریان مذاب ۴/۵ گرم بر ۱۰ دقیقه از شرکت پتروشیمی اراک، ضد اکسنده ایرگانوس ۱۰۱۰ از شرکت سیباگایکی، دی‌کیومیل‌پراکساید با خلوص ٪۹۸ و دانسیته ۱/۰۲ گرم برسانتی‌متر مکعب از شرکت Hercules و از دوده گرید HIBLACK از شرکت دگوسا (Degussa) استفاده شده‌است.

دستگاهها

برای مخلوط کردن مواد از دستگاه Hakke با سرعت اختلاط ۵۰ rpm استفاده شده است. ابتدا پلی‌اتیلن در دمای ۱۷۰ °C به مدت ۲ الی ۳ دقیقه ذوب شده و سپس دوده به آرامی به مذاب حاصل اضافه شده و اختلاط به مدت ۱۵ دقیقه انجام شده است (توجه به این نکته ضروری است که دوده حتما باید در حالت مذاب به پلیمر اضافه شود) برای ترکیبات دارای DCP، در لحظات پایانی اختلاط، DCP به ترکیب اضافه می‌شد تا زمان بسیار کمی داشته باشد و پخت در داخل Hakke انجام نشود. در ادامه از مخلوط حاصل توسط پرس گرم در دمای ۱۸۰ °C و تحت فشار ۱۵ MPa ورقه هائی با ابعاد cm^3 ۱۰×۱۰×۱/۵ تهیه شده‌است. برای تعیین مقاومت الکتریکی از نمونه های با ابعاد cm^2 ۲×۲ از دستگاه اندازه‌گیری مقاومت سطحی و حجمی برای تعیین مقاومتهای بالا و از دستگاه اهم‌متر دیجیتالی برای اندازه‌گیری مقاومتهای پایین استفاده شده‌است و برای اندازه‌گیری تغییرات مقاومت الکتریکی با دما نمونه بین دو الکترود قرار داده‌شده و مجموعه به داخل یک اون منتقل شده و از الکترودها سیمهایی به اهم‌متر متصل شده و مقاومتها اندازه‌گیری شدند.

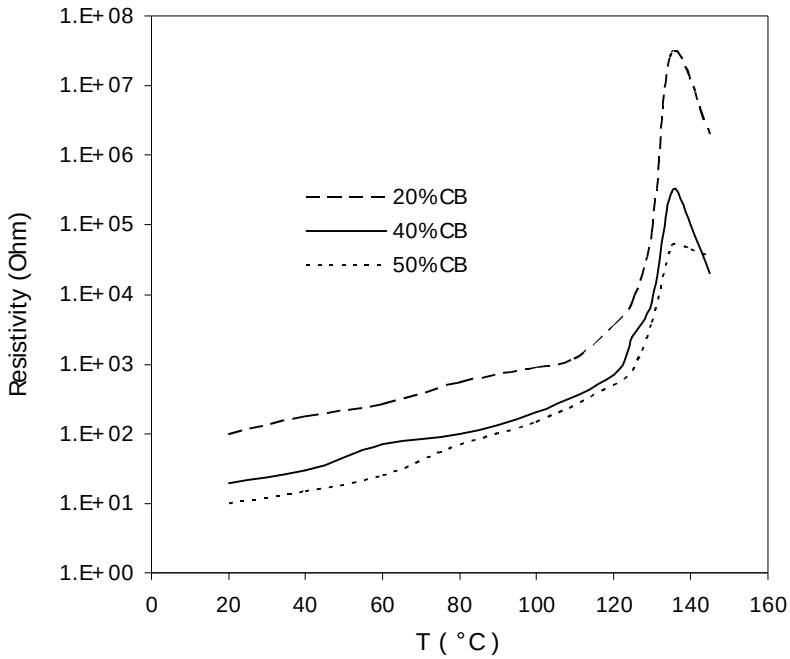
نتایج و بحث

همانطور که گفته‌شد وقوع انتقال PTC مهمترین پدیده در رفتار کامپوزیت‌های پلیمری پرشده با دوده می‌باشد وقتی یک پلیمر نیمه کریستالی مثلاً پلی‌اتیلن را با دوده مخلوط می‌نماییم مقدار دوده‌ای که اضافه می‌شود نقش تعیین کننده‌ای در رفتار الکتریکی کامپوزیت نهایی دارد. واضح است که با افزایش میزان دوده هدایت الکتریکی افزایش و مقاومت الکتریکی کاهش می‌یابد بنابراین برای رسیدن به میزان هدایت بیشتر بایستی میزان درصد دوده را افزایش دهیم بنابراین برای هر کاربرد خاصی بستگی به رنج مقاومتی را که می‌خواهیم بایستی میزان معینی دوده اضافه نمائیم شکل ۲ منحنی تغییر مقاومت الکتریکی را با افزایش مقدار دوده نشان می‌دهد و همانطوریکه در شکل مشاهده می‌شود با افزایش مقدار دوده هدایت الکتریکی افزایش و مقاومت الکتریکی کاهش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش درصد دوده مقاومت الکتریکی کاهش می‌یابد و در یک درصد مشخصی که آن را درصد بحرانی می‌نامند مقاومت الکتریکی به شدت کاهش می‌یابد و بعد از آن با افزایش درصد دوده تغییرات محسوسی در مقاومت الکتریکی مشاهده نمی‌شود. بنابراین باید توجه داشت که همیشه یک درصد مشخصی از دوده وجود دارد که در آن تغییر ناگهانی در مقاومت الکتریکی خواهیم داشت و این مقدار درصد دوده بستگی به خصوصیات و ساختار دوده دارد.



شکل۲- تغییرات مقاومت الکتریکی بر حسب درصد وزنی دوده برای HDPE/CB

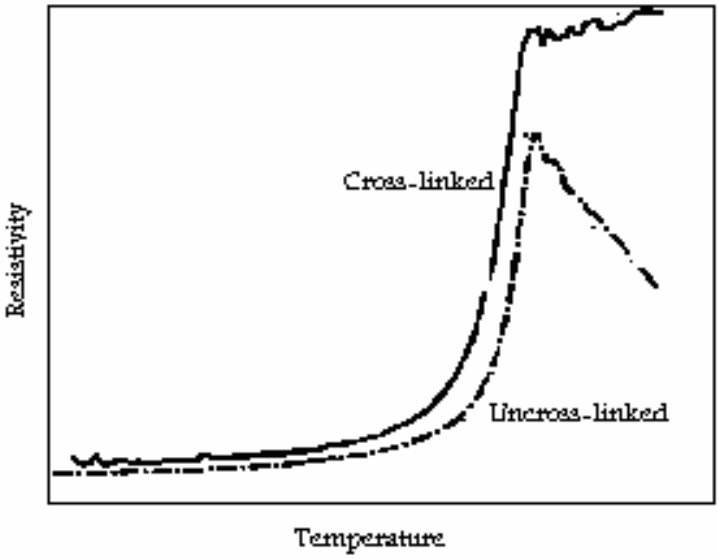
شکل ۳ اثر درصد دوده بر روی مقاومت دمای اتاق و شدت PTC را نشان می‌دهد همانطوری که مشخص است در درصدهای پائین دوده مقاومت دمای اطاق زیاد می‌باشد و اثر PTC نیز دارای شدت زیادی است با افزایش درصد دوده مقاومت دمای اتاق و شدت PTC کاهش می‌یابد بنابراین در کاربردهای خاصی مثل تهیه ترمیستور که بایستی مقاومت دمای اتاق پایین و شدت PTC بالائی داشته باشیم بایستی درصد دوده را بهینه کنیم چون درصدهای بالای دوده باعث کاهش شدت PTC می‌شود که مورد نظر ما نسبت و درصدهای پائین دوده باعث افزایش مقاومت دمای اتاق خواهد شد که آن نیز منظور نظر ما نیست.



شکل۳- اثر درصد دوده بر روی مقاومت دمای اتاق و شدت PTC برای HDPE/CB

مکانیسم پدیده‌های NTC,PTC هنوز بطور واضح مشخص نیست. دانشمندان زیادی مکانیسم انتقال الکترون در این مواد را بررسی کرده، پایداری و کاربردپذیری این مواد را مطالعه نموده‌اند. اکثر دانشمندان علت پدیده PTC را انبساط حجمی پلیمر پایه (ماتریس) می‌دانند و معتقدند که باافزایش دما و حرکت زنجیرهای مولکولی، شبکه‌های هدایت شکسته خواهند شد، در نتیجه یک افزایش مقاومت الکتریکی، مخصوصاً در نزدیکی نقطه ذوب پلیمر ماتریس رخ می‌دهد (حدود ۱۳۵ °C برای HDPE/CB) در مورد علت پدیدهٔ NTC نیز بعضی از دانشمندان معتقدند که اثر NTC با کاهش مدول الاستیک پلیمر ماتریس در نقطه ذوب حاصل می‌شود. این کاهش مدول الاستیک حرکت شبکه‌های هادی را آسان می‌کند و برخورد الکترونها به یکدیگر بیشتر شده و هدایت الکتریکی افزایش می‌یابد و یک کاهش در مقاومت الکتریکی خواهیم داشت[۹و۱۰].

همانطوری که قبلاً اشاره شد پلی‌اتیلن پر شده با دوده که برای کاربردهایی از قبیل ترمیستورها، دیودها، هیترهای خود کنترل و سنسورهای دمائی مورد استفاده قرار می‌گیرد دارای یک عیب می‌باشد وآن این است که وقتی دما بالاتر از نقطه ذوب پلیمر پایه می‌رسد پدیدهٔ NTC رخ می‌دهد وجود پدیدهٔ NTC باعث می‌گردد که مقاومت نمونه در بعد از نقطه ذوب کاهش یابد و کاربرد آن را مختل کند. برای ضعیف نمودن این اثر کامپوزیت پلی‌اتیلن-دوده را به روش‌های مختلف از جمله پرتوافکنی تابشی با اشعه گاما یا EB و یا به روش شیمیایی شبکه‌ای می‌کنند. شکل۴ بطور شماتیک اثر شبکه‌ای کردن را روی پدیده‌های NTC و PTC نشان می‌دهد[۱۰].



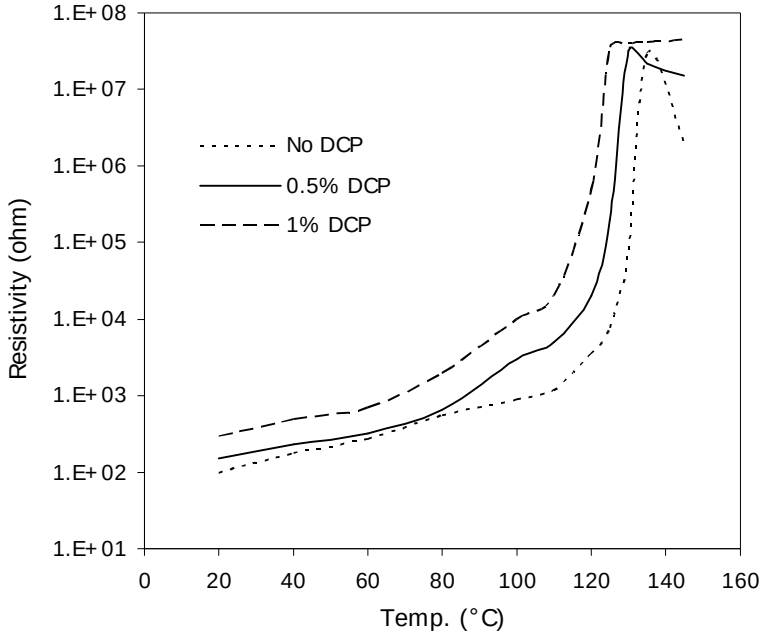
شکل۴- منحنی شماتیک اثر شبکه‌ای کردن بر روی پدیده‌های PTC و NTC

همانطوری که از روی شکل پیداست شبکه‌ای کردن پلی‌اتیلن باعث می‌شود که شدت PTC افزایش یافته واثر NTC نیز تا حدودی کاهش یابد و یا بکلی از بین برود ولی یک مشکل که شبکه کردن بوجود می‌آورد این است که مقاومت دمای اتاق را اندکی افزایش می‌دهد که پدیده‌ای نامطلوب می‌باشد زیرا ما مایل هستیم که در دمای اتاق (دمای کاربرد معمول این قطعات) مقاومت الکتریکی پایین باشد تا هدایت الکتریکی به خوبی صورت گیرد.

یکی از روش‌های شبکه‌ای کردن پلی‌اتیلن روش پراکسیدی می‌باشد که در این روش تحت فشار و حرارت و در حضور دی‌کیومیل پراکسید پلی‌اتیلن را می‌توان شبکه‌ای نمود. مقدار کمی از DCP بطور مستقیم در زمان پایانی فرایند اختلاط به ترکیب حاصل اضافه می‌شود (باید توجه داشت که زمان اختلاط از زمان تخریب پراکسید بکار گرفته شده کمتر باشد) رادیکال‌های اولیه از تخریب حرارتی دی‌کیومیل پراکسید در دمای بالا و تحت فشار ایجاد می‌شوند[۲].

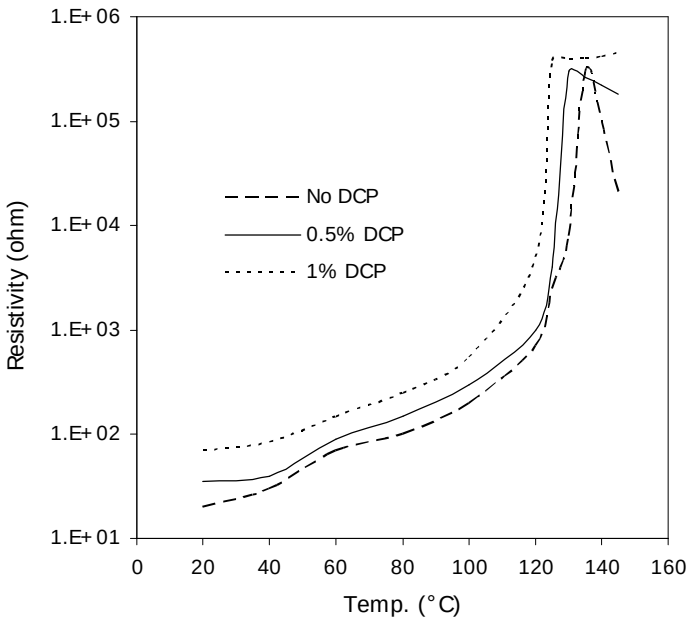
شکل ۵ اثر DCP را بر مقاومت دمای اتاق و پدیده‌های PTC و NTC برای HDPE/20%CB نشان می‌دهد. همانطوری که شکل ۵ نشان می‌دهد با افزایش میزان DCP از ۰/۵ تا ۱ درصد(این بدان معناست که میزان شبکه‌ای کردن بروش شیمیائی زیاد شده‌است) مقاومت دمای اتاق افزایش می‌یابد و اثر PTC اندکی افزایش می‌یابد و دمای انتقال PTC به دماهای پائین‌تر منتقل می‌شود و اثر نا مطلوب NTC کاهش می‌یابد.

شکل ۶ اثر DCP را بر مقاومت دمای اتاق و پدیده‌های PTC و NTC برای HDPE/40%CB نشان می‌دهد. همانطور که شکل ۶ نیز نشان می‌دهد با افزایش درصد شبکه‌ای شدن مقاومت دمای اتاق و اثر PTC افزایش و اثر نا مطلوب NTC کاهش می‌یابد.



شکل ۵- اثر شبکه‌ای کردن بروش شیمیائی بر روی پدیده‌های PTC و NTC برای HDPE/20%CB

نتایج شکلهای ۵ و۶ نشان می‌دهد که بعد از شبکه‌ای شدن پلی‌اتیلن پر شده با دوده شبکه‌ها به شدت به یکدیگر می‌پیوندند و این پیوستگی شدید آزادی حرکت ذرات دوده را در ناحیه ذوب پلی‌اتیلن کاهش می‌دهد و در نتیجه پدیدهٔ NTC محدود می‌شود. در درصدهای بالای DCP که شبکه‌های کراسلینک شده در این ناحیه زیاد خواهند شد نه تنها پدیدهٔ NTC رخ نداده است بلکه مقاومت الکتریکی با افزایش دما افزایش یافته‌است و این رفتار برای هر دو ترکیب HDPE/20%CB و HDPE/40%CB قابل رویت است.



شکل ۶- اثر شبکه‌ای کردن بروش شیمیائی بر روی پدیده‌های PTC و NTC برای HDPE/40%CB

نتیجه‌گیری

در این پژوهش پلی‌اتیلن نیمه رسانا با افزودن دوده هادی و پخش مناسب آن بداخل پلی‌اتیلن با چگالی بالا بدست آمده‌است. اثرات PTC و NTC در این مواد مورد مطالعه قرار گرفته‌است. اثر مقدار دوده بر مقاومت الکتریکی دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که با افزایش درصد دوده مقاومت الکتریکی کاهش یافته‌است و در یک درصد مشخصی که آن را درصد بحرانی می‌نامند مقاومت الکتریکی به شدت کاهش می‌یابد و بعد از آن با افزایش درصد دوده تغییرات محسوسی در مقاومت الکتریکی مشاهده نمی شود. همچنین تغییرات مقاومت الکتریکی با دما برای ترکیبات با مقادیر مختلف دوده بررسی شد و نتایج نشان داده‌است که با افزایش درصد دوده شدت PTC و مقاومت دمای اتاق کاهش یافته‌است اثر میزان شبکه‌ای شدن برای کاهش اثر NTC مطالعه شده و نتایج نشان داده‌است که با افزایش درصد DCP، اثر نامطلوب NTC از بین رفته و با افزایش بیشتر درصد DCP حتی بر شدت PTC اضافه شده‌است.

منابع و مراجع

1. Myong-Goo Lee and Young Chang Nho, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 83, 2440, (2002).
2. Xiao-Su, Guozhang Wu and Dongling Ma., J. Appl. Polym. Sci., Vol. 67, 131, (1998).
3. Hao Tang, Xingang Chen and Yunxia Luo, Eur. Polym. J., Vol. 33, No. 8, 1383, (1997).
4. Gencheng Yang, Polymer Composites, Vol. 18, 484, (1997).
5. Wentao Jia, Xifang Ghen, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 54, 1219, (1994).
6. Narkis M., Ram A.., Stein Z., J. Appl. Polym. Sci., Vol. 25, 1515, (1980).
7. Meyer, J. Polym. Eng. Sci., Vol. 14, 706, (1974).
8. Xiao-Su Yi, Jian-Fengzhahg, Qiang Zheng, J. Appl. Polym. Sci, Vol. 77, 494, (2000).
9. Yanling Luo, Genchao Wang, Bingyu Zhang, Eur. Polymer J., Vol. 34, 1221, (1998).
10. Xiao-Su Yi, Guozhang Wu, Yi Pan, Polymer International, Vol. 44, 117, (1997).