

مشخصه‌یابی ساختاری پودر نانوکامپوزیت زمینه پلیمری PTFE/Al₂O₃ تولید شده به روش آسیاب کاری گلوله‌ای پرانرژی

فرید نعیمی^{۱*}، مهدی هدایتی^۲

۱- مربی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد لنجان، گروه مهندسی مواد، اصفهان، ایران

۲- مربی، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، ایران

*Naeimi@iauln.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۰/۱۹، تاریخ پذیرش: ۹۰/۱۲/۲)

چکیده

در این پژوهش، پودر نانوکامپوزیت زمینه پلیمری پلی‌تترافلورواتیلن-آلومینا (PTFE/Al₂O₃) به روش آسیاب کاری گلوله‌ای پرانرژی در دمای محیط ساخته شد. مورفولوژی و ساختار کریستالی و ملکولی ذرات نانوکامپوزیت نهایی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS)، تفرق اشعه‌ی X (XRD) و اسپکترومتر مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR) مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج ارزیابی‌ها نشان دادند که با آسیاب کاری تا مدت ۲۰ ساعت، نانوذرات Al₂O₃ به‌طور مناسب از حالت آگلومره خارج شده و به صورت همگن درون ذرات پلیمر توزیع شده‌اند. همچنین مشاهده شد که فرایند آسیاب کاری گلوله‌ای سبب تخریب جزئی در ساختار کریستالی PTFE شده و در نتیجه اندازه واحدهای کریستالی را تا حدودی کاهش می‌دهند. بر طبق نتایج حاصل از FTIR، پس از ۲۰ ساعت آسیاب کاری، تغییری در ساختار ملکولی PTFE که حاکی از تخریب آن باشد مشاهده نشد.

واژه‌های کلیدی:

نانو کامپوزیت زمینه پلیمری، پلی‌تترافلورواتیلن، نانوذرات آلومینا، آسیاب کاری گلوله‌ای

۱- مقدمه

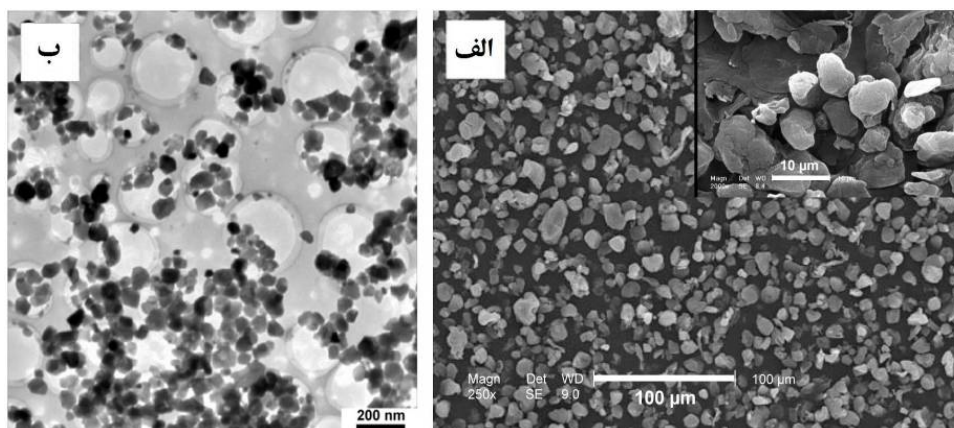
کربن-فلوئور و نیز پوشش کامل اتم‌های کربن زنجیره توسط اتم‌های فلوئور باعث شده است که PTFE یکی از مقاوم‌ترین مواد در برابر تخریب‌های شیمیایی باشد به‌طوری‌که کمتر حلالی یافت می‌شود که بتواند خواص PTFE را تغییر دهد [۱-۲]. با این وجود، علیرغم ضریب اصطکاک بسیار پایین فلوئور، این ماده دارای نرخ سایش نسبتاً بالایی است که سبب شده است استفاده از آن در بسیاری از کاربردهای تریبولژیکی با محدودیت‌هایی

پلی‌تترافلورواتیلن (PTFE^۱) که به تفلون نیز مشهور است، از جمله پلیمرهای مهندسی با قابلیت کار در دماهای بالاست. این پلیمر به دلیل ساختار ملکولی ویژه، از خواص مکانیکی و شیمیایی منحصربفردی در بین سایر پلیمرها برخوردار است. بیشترین شهرت تفلون به دلیل ضریب اصطکاک بسیار پایین آن است (μ<۰/۲) که سبب شده است از این ماده به عنوان یک روانکار جامد استفاده شود. به علاوه، پیوند بسیار قوی

Shaw و Gowler برای اولین بار امکان کاربرد فرآیند آسیاب کاری را برای تولید کامپوزیت‌های زمینه پلیمری بررسی کردند. آن‌ها کامپوزیت پلی-پروپیلن - SiC را به روش آسیاب کاری مکانیکی در دمای محیط تولید کردند و در گزارشات خود، اندازه‌ی متوسط $30 \mu\text{m}$ را برای ذرات کامپوزیت ثانویه و اندازه متوسط 380 nm را برای ذرات SiC پس از آسیاب کاری به مدت ۱۹ ساعت اعلام کردند [۵]. پس از آن، محققین دیگر این روش را برای ساخت سیستم‌های کامپوزیتی پلیمر-فلز [۶] و پلیمر-سرامیک [۷] توسعه دادند. Giri و همکارانش [۸]، اولین محققانی بودند که نانوکامپوزیت PE/Fe را به روش آسیاب کاری گلوله‌ای در دمای برودتی ساختند. Zhu و همکارانش نیز از این روش برای ساخت نانوکامپوزیت‌های PET/SiO₂ [۹]، ABS/Fe [۱۰]، و Polyaniline/Fe [۱۱]، استفاده کردند.

در تحقیق حاضر، به منظور رفع مشکلات مطرح شده در روش‌های مرسوم ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری و نیز دستیابی به یک توزیع همگن از نانوذرات در ذرات پلیمر زمینه، امکان تولید پودر نانوکامپوزیت PTFE/Al₂O₃ به روش آلیاژسازی مکانیکی مورد بررسی قرار می‌گیرد. بدین منظور از یک آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای پراثری استفاده شد.

مواجهه شود [۲-۳]. یکی از راه‌های بهبود مقاومت سایشی و مکانیکی PTFE، اضافه کردن ذرات یا الیاف یک فاز سخت سرامیکی یا فلزی به آن و تشکیل یک کامپوزیت است. در سال‌های اخیر روش‌های فرآوری و ساخت مواد چنان توسعه پیدا کرده‌اند که ورود به فضای نانومتری را امکان پذیر ساخته‌اند. انتقال از مقیاس میکرومتری به نانومتری، تغییرات قابل توجهی را در خواص فیزیکی و مکانیکی مواد به وجود می‌آورد. تا کنون از نانوذرات مختلفی (نظیر ZnO، ZrO₂، SiC، Al₂O₃ و ...) برای بهبود رفتار سایشی و سایر خواص PTFE استفاده شده است. با این حال، به دلیل دمای ذوب نسبتاً بالای تفلون (حدود 330°C)، و رفتار ذوبی پیچیده آن و نیز مقاومت بسیار بالای تفلون در برابر تقریباً کلیه‌ی حلال‌ها، ساخت نانوکامپوزیت‌های آن از روش‌های مرسوم ذوبی و انحلالی امکان‌پذیر نیست. برای فائق آمدن بر این محدودیت‌ها، یک راه حل استفاده از روش‌ها فرآوری در حالت جامد است که علاوه بر رفع مشکلات ذکر شده دارای سهولت و انعطاف‌پذیری در تولید است [۴]. از مهمترین و کارآمدترین روش‌های فرآوری در حالت جامد، روش آلیاژسازی مکانیکی (MA) است. در این روش مخلوطی از پودر مواد اولیه با نسبت مورد نظر در داخل یک آسیاب ریخته شده و بسته به شرایط آزمایش و نیز خواص و ریزساختار مطلوب برای چندین ساعت آسیاب می‌شوند. در سال ۱۹۸۸،



شکل (۱): تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) و عبوری (TEM) به ترتیب از: (الف) ذرات پودر PTFE، (ب) نانوذرات آلومینای آلفا مورد استفاده در

این پژوهش

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد مورد استفاده

در این پژوهش، از پودر PTFE (ساخت شرکت Aldrich) با متوسط اندازه ذرات ۱۲ μm و نانوذرات آلومینای α (ساخت شرکت Neutrino) با اندازه ذرات ۸۰ nm و مساحت سطح ویژه ۱۰ m²/g به ترتیب به عنوان ماده زمینه و فاز تقویت کننده نانو کامپوزیت استفاده شد. قبل از آسیاب کاری، مواد اولیه در یک آون در دمای ۱۱۰ °C و به مدت ۸ ساعت قرار گرفته و خشک شدند. در شکل ۱ (الف و ب)، به ترتیب تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) و عبوری (TEM) از مورفولوژی ذرات PTFE و نانوذرات آلومینای مورد استفاده نشان داده شده است.

۲-۲- فرایند آسیاب کاری و ساخت نانو کامپوزیت

ابتدا مقدار ۲۵ گرم از مخلوطی از پودرهای PTFE و ۱۰ درصد وزنی نانوذرات آلومینا در یک مخلوط کن دستی آزمایشگاهی ریخته شد تا پس از ۱۰ دقیقه، یک مخلوط فیزیکی نسبتاً همگن از آن‌ها بدست آید. سپس مخلوط بدست آمده درون محفظه‌ی آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای (Retsch PM100) و در دمای محیط تا ۲۰ ساعت تحت آسیاب کاری قرار گرفتند. شرایط کامل فرایند آسیاب کاری انجام شده در جدول (۱) آورده شده است. در این حین، در مدت زمان‌هایی مشخص، عملیات متوقف شده و مقداری بسیار کم از ماده برای بعضی از ارزیابی‌های مورد نظر خارج می‌گردید.

جدول (۱): شرایط فرایند آسیاب کاری در این پژوهش.

۲۰	قطر گلوله‌ها (mm)
۸	تعداد گلوله‌ها
۸:۱ ~	نسبت وزنی گلوله به پودر (BPR)
۲۲۰	سرعت چرخش محفظ (rpm)
فولاد کروم سخت شده	جنس گلوله‌ها
فولاد زنگ‌نزن	جنس محفظه
دمای محیط	دما
آرگون	اتمسفر محفظه

۲-۳- ارزیابی‌ها

مورفولوژی ذرات کامپوزیت PTFE/Al₂O₃ حاصل از آسیاب کاری به مدت ۲۰ ساعت، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Philips, XL30) مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور ذرات پودر با لابه‌ای بسیار نازک از طلا پوشش داده شدند. بررسی مورفولوژی نانوذرات آلومینا توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (LEO-912AB 100 KV) انجام گرفت. برای تهیه نمونه‌های TEM، پس از پخش کردن کامل نانوذرات آلومینا در اتانول توسط عملیات آلتراسونیک، یک قطره از محلول کلئیدی نانو آلومینا بر روی شبکه توری با مش ۲۰۰ قرار گرفت و سپس اجازه داده شد تا حلال در دمای اتاق تبخیر گردد و نانوذرات آلومینا بر روی شبکه توری باقی بمانند. اتصال نانوذرات آلومینا به ذرات پلیمر زمینه و تشکیل ذرات نانو کامپوزیتی توسط طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) بررسی گردید.

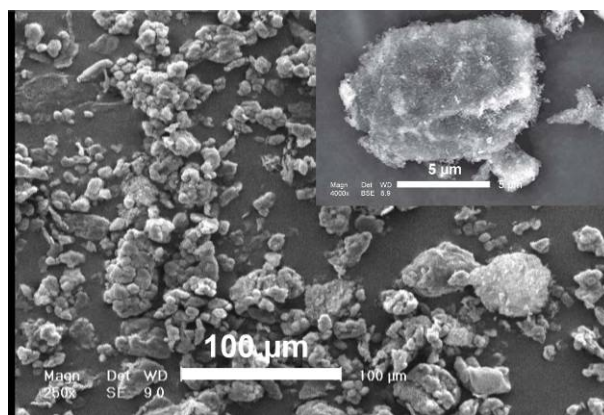
به منظور مطالعه ساختار کریستالی PTFE و نانو کامپوزیت PTFE/Al₂O₃ و تاثیر فرایند آسیاب کاری بر آن، از پودر PTFE خالص و نیز PTFE/nano-Al₂O₃ آسیاب کاری شده به مدت زمان‌های ۲ و ۲۰ ساعت الگوهای XRD تهیه شد. بدین منظور از دستگاه تفرق‌سنج Philips X'PERT MPD با اشعه‌ی Cu K_α در محدوده‌ی زاویه‌ای (2θ) بین ۱۰ تا ۱۲۰° و نرخ اسکن ۰/۰۵ درجه بر ثانیه استفاده گردید.

جهت تعیین تخریب احتمالی ساختار به وسیله‌ی افزایش‌های ناگهانی دما در حین برخورد گلوله‌ها، از اسپکتروفتومتر مادون قرمز با تبدیل فوریه (Jasco FTIR 680 Plus) بهره گرفته شد و پیوندهای ملکولی مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور از پودر PTFE خالص و نیز نمونه‌ی کامپوزیتی آسیاب شده برای مدت ۲۰ ساعت، طیف‌نگاری FTIR در محدوده‌ی عدد موجی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ [cm⁻¹] به عمل آمد. برای نمونه‌سازی از پودر KBr استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ارزیابی‌های ریزساختاری

شکل (۲)، تصویر SEM از مورفولوژی مخلوط PTFE و ۱۰ درصد وزنی نانوذرات آلومینای حاصل از مخلوط‌کن دستی (قبل از آسیاب کاری) را نشان می‌دهد. به دلیل انرژی بسیار پایین اعمالی از طرف چنین میکسری به ذرات پودر، تغییر قابل توجهی در شکل ذرات PTFE ایجاد نشده است، ولی به وضوح دیده می‌شود که ذرات عمدتاً به یکدیگر کلوخه شده‌اند و نانوذرات آلومینا توزیع یکنواختی ندارد به طوری که اطراف برخی از ذرات PTFE کاملاً پوشیده از نانوذرات است. نمونه‌ای از چنین ذراتی در بزرگنمایی بالاتر توسط الکترون‌های برگشتی (دکتور BSE) در شکل (۲) نشان داده شده است.

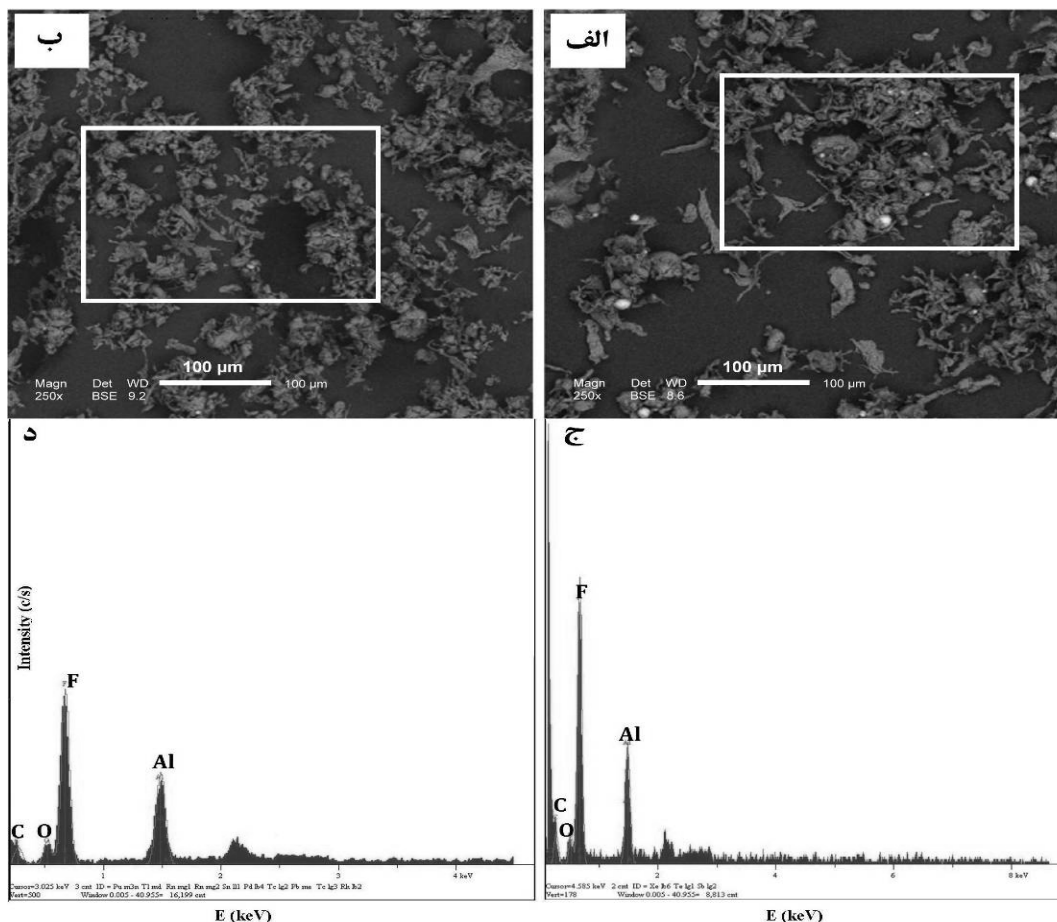


شکل (۲): تصاویر SEM از مورفولوژی عمومی مخلوط PTFE و نانوذرات آلومینا پس از ۱۰ دقیقه مخلوط کردن در یک میکسر آزمایشگاهی

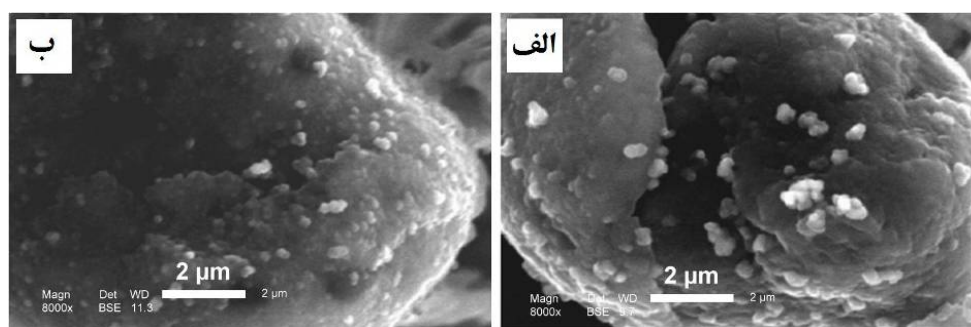
نانوذرات در این حالت دارای چسبندگی مناسب به ذرات پلیمر زمینه نیستند و بدین لحاظ نمی‌توان آن را به عنوان یک پودر نانو کامپوزیتی در نظر گرفت. در شکل ۳ (الف و ب)، تصاویر SEM (دکتور BSE) از مورفولوژی عمومی ذرات پودر PTFE/nano- Al_2O_3 آسیاب شده به مدت زمان‌های به ترتیب، ۲ و ۱- الف و ۲، دیده می‌شود که مورفولوژی و اندازه‌ی ذرات PTFE پس از ۲ ساعت آسیاب کاری به طور قابل توجهی تغییر کرده‌اند، به طوری که مورفولوژی ذرات پلیمر به شکل ورقه‌ای و کشیده تغییر یافته‌اند. در حقیقت در حین فرایند آسیاب کاری و

در هنگام بر خورد گلوله‌ها به یکدیگر و نیز به دیواره به دلیل انرژی اعمالی بسیار بالا، دما به صورت موضعی و آنی افزایش زیادی می‌یابد که فراتر از دمای تبدیل شیشه‌ای PTFE خواهد بود. در این دماها زنجیره‌های پلیمری به اندازه‌ی کافی قابلیت تحرک خواهند داشت و پلیمر بسیار انعطاف پذیر است. ذرات پلیمر در حین آسیاب کاری ورقه‌ای و تخت شده و اندازه‌ی آن‌ها افزایش قابل ملاحظه‌ای پیدا کرده‌اند. این مرحله که مختص آسیاب کاری در دمای محیط است، در تحقیقات محققین دیگر نیز دیده می‌شود [۱۲ - ۱۳].

مقایسه شکل‌های ۳- الف و ۳- ب، نشان می‌دهد که ذرات پلیمر بعد از ۲۰ ساعت آسیاب کاری نسبت به ۲ ساعت آسیاب کاری، بسیار ریزتر و یکنواخت‌تر هستند و ذرات ورقه‌ای و کشیده، کمتر دیده می‌شود. ذرات برگی شکل و کشیده شده پلیمر توسط ضربات مکرر و سخت گلوله‌ها به تکه‌های کوچکتر تبدیل شده‌اند. با قرارگیری ذرات آلومینا درون ذرات ورقه‌ای پلیمر، در حقیقت مناطق تمرکز تنش در آن‌ها ایجاد شده و روند خرد شدن آن‌ها را تسریع می‌کنند. در شکل ۳- الف، آگلومرهایی از نانوذرات آلومینا دیده می‌شوند (نقاط سفید رنگ) که نشان می‌دهد پس از ۲ ساعت آسیاب کاری، نانوذرات هنوز به‌طور کامل از حالت آگلومره خارج نشده و به طور یکنواخت درون ذرات پلیمر قرار نگرفته‌اند. آنالیز EDS (تصاویر ۳- ج و ۳- د) از ذرات کامپوزیت نشان دهنده حضور نانوذرات آلومینا در ذرات PTFE زمینه است. آنالیز EDS از میدان دید بالایی گرفته شده است به طوری که در برگیرنده تعداد زیادی از ذرات کامپوزیت در هر دو شکل ۳- الف و ۳- ب است. تفاوت در شدت پیک‌های مربوط به PTFE در تصاویر EDS، حاکی از این مطلب است که ذرات PTFE پس از ۲ ساعت آسیاب کاری کاملاً توسط نانوذرات آلومینا پوشش نیافته‌اند. در شکل ۴ (الف و ب) که تصاویر SEM حاصل از الکترون‌های برگشتی (BSE) از ذرات کامپوزیت PTFE/nano- Al_2O_3 آسیاب شده به مدت زمان‌های به ترتیب ۱۵ و ۲۰ ساعت است، نشان داده شده است.



شکل (۳): (الف و ب) تصاویر SEM از مورفولوژی ذرات کامپوزیت PTFE-10 wt% nano-Al₂O₃ آسیاب کاری شده به مدت زمان‌های به ترتیب ۲ و ۲۰ ساعت، (ج و د): نتایج EDS از حضور نانوذرات آلومینا در ذرات پلیمر زمینه.



شکل (۴): تصاویر SEM (دکتور BSE) از یک ذره کامپوزیت PTFE/nano-Al₂O₃ بعد از آسیاب کاری به مدت: (الف) ۱۵ ساعت (ب) ۲۰ ساعت

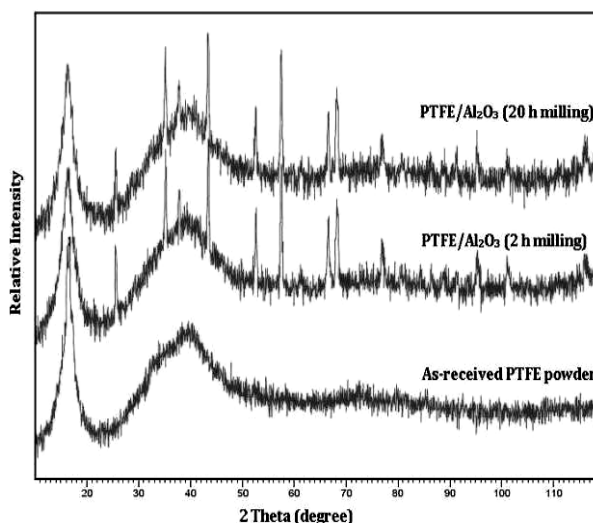
ساعت آسیاب کاری (شکل ۴-الف) است. به علاوه توزیع نانوذرات بر روی سطح ذره PTFE در شکل ۴-ب به طور محسوسی همگن تر است.

همانطور که در این شکل به وضوح دیده می‌شود، ذرات آلومینا بر روی ذرات پلیمر زمینه قرار گرفته‌اند.

با این حال، میزان آگلومراسیون نانوذرات پس از ۲۰ ساعت آسیاب کاری (شکل ۴-ب) به طور قابل ملاحظه‌ای کمتر از ۱۵

۲-۳- بررسی ساختار کریستالی

الگوهای XRD پودر اولیه PTFE و نیز پودرهای آسیاب کاری شده PTFE/Al₂O₃ در زمان‌های ۲ و ۲۰ ساعت در شکل (۵) نشان داده شده‌اند. الگوی PTFE خالص نشان می‌دهد که این ماده، نیمه کریستالی است. PTFE در دمای اتاق (۳۰-۱۹°C) دارای ساختار کریستالی هگزاگونال است [۱-۱۴]. در الگوهای مربوط به نمونه‌های کامپوزیتی دیده می‌شود که با افزایش زمان آسیاب کاری، عرض پیک تبلور PTFE (۱۷-۲۰) افزایش یافته است که این نشان دهنده ریزتر شدن واحدهای بلوری تفلون که در نتیجه تخریب آنها در حین آسیاب کاری است می‌باشد. در یک تحقیق قبلی، هدایتی و همکاران [۱۵] نشان دادند که فرایند آسیاب کاری باعث تخریب ساختار کریستالی و در نتیجه کاهش نظم بلوری پلیمر PEEK می‌شود به طوری که در همان ساعات اولیه آسیاب کاری، ساختار کریستالی کاملاً آمورف می‌گردد. محققین دیگر نیز نتایج مشابهی را گزارش کرده‌اند [۱۲-۱۳]. در اینجا به نظر می‌رسد، فرایند آسیاب کاری تخریب قابل توجهی در ساختار کریستالی PTFE ایجاد نمی‌کند.

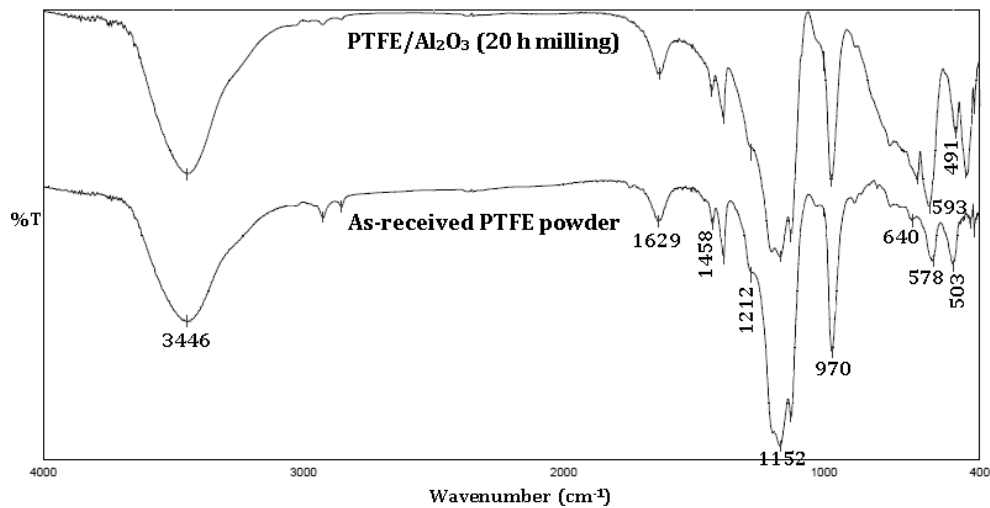


شکل (۵): الگوهای XRD از پودر PTFE اولیه و پودرهای PTFE/nano-Al₂O₃ آسیاب شده به مدت ۲ و ۲۰ ساعت

۳-۳- ارزیابی طیف‌نگاری FTIR

شکل (۶)، طیف‌های FTIR پودر PTFE اولیه (قبل از آسیاب کاری) و PTFE/Al₂O₃ بعد از ۲۰ ساعت آسیاب با مقایسه‌ی این دو طیف، حضور ترکیبات ناشی از تخریب حرارتی آشکار نمی‌گردد و نیز تفاوت محسوسی بین آنها مشاهده نمی‌شود. در حین فرایند آسیاب کاری گلوله‌ای، در حین ضربات گلوله‌ها، دما به صورت موضعی افزایش چشمگیری می‌یابد. اما به نظر می‌رسد با توجه به شرایط انجام فرایند، این دماها به اندازه‌ای نیستند که بتوانند منجر به تخریب پیوندهای بسیار مستحکم C-F در تفلون شوند.

در طیف‌های FTIR شکل ۶، پیک‌های مشخصه در فرکانس‌های ۵۰۳ و ۶۴۰ [cm⁻¹] مربوط به ارتعاشات خمشی C-F [۱] و پیک مشخصه در عدد موجی ۵۷۸ [cm⁻¹] مربوط به ارتعاشات خمشی C-F-C در گروه‌های CF₂ می‌باشند [۱۶و۱]. پیک‌های مشخصه α-Al₂O₃ در عدد‌های موجی ۴۹۱ [cm⁻¹] و ۵۹۰ و ۶۳۹ قرار دارند [۱۷]. لذا به نظر می‌رسد پیک ۵۷۸ [cm⁻¹] در طیف PTFE خالص، به عدد موجی ۵۹۳ [cm⁻¹] در طیف مربوط به نانو کامپوزیت PTFE/nano-Al₂O₃ شیفت پیدا کرده است. پیک‌های مشخصه در عدد‌های موجی ۱۱۵۲ [cm⁻¹] [۱۷و۱۵] و ۱۴۶۰ [cm⁻¹] [۱۶]، به ارتعاشات کششی متقارن پیوند C-F مربوط می‌شوند. پیک نشان داده شده در [cm⁻¹] ۱۲۱۲ نیز نشان دهنده ارتعاشات کششی نامتقارن پیوند C-F است [۱۸و۱]. پیک‌های مشخص شده در فرکانس‌های ۱۶۲۹ و ۳۴۴۶ [cm⁻¹] نیز به ترتیب مرتبط با ارتعاشات خمشی و کششی گروه هیدوکسیل (O-H) موجود در سطح ذرات Al₂O₃ و PTFE می‌باشد.



شکل (۶): طیف‌های FTIR پودر PTFE اولیه و کامپوزیت PTFE/nano-Al₂O₃ آسیاب شده به مدت ۲۰ ساعت

۳- نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان دادند که روش آسیاب کاری گلوله‌ای سیاره‌ای یک روش موفق در ساخت نانوکامپوزیت PTFE/Al₂O₃ است نتایج بدست آمده از بررسی‌های ریزساختار نشان دادند که پس از ۲۰ ساعت آسیاب کاری، نانوذرات آلومینا به طور نسبتاً همگن به درون ذرات پلیمر نفوذ داده شده‌اند. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد که آسیاب کاری گلوله‌ای باعث تخریب چندانی در ساختار کریستالی PTFE نمی‌شود. در طیف‌نگاری FTIR نیز هیچ‌گونه تخریب ملکولی در ساختار پلیمر پس از ۲۰ ساعت آسیاب کاری مشاهده نشد.

۴- تشکر و قدردانی

نویسندگان برخود لازم می‌دانند که از حمایت مالی حوزه معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد لنجان از این کار تحقیقاتی و تهیه این مقاله، تشکر و قدردانی به عمل آورند.

۵- مراجع

- [2] S. K. Biswas, Kalyani Vijayan, "Friction and Wear of PTFE - a Review", *Wear*, Vol. 158, pp. 193-211, 1992.
- [3] W. G. Sawyer, K. D. Freudenberg, P. Bhimaraj, L. S. Schadler, "A Study on the Friction and Wear Behavior of PTFE Filled with Alumina Nanoparticles", *Wear*, Vol. 254, pp. 573-580, 2003.
- [4] Y. G. Zhu, Z. Q. Li, D. Zhang and T. Tanimoto, "PET/SiO₂ Nanocomposites Prepared by Cryomilling", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 44, pp. 1161-1167, 2006.
- [5] J. Pan, W. J. D. Shaw, "Effects of Processing Parameters on Material Properties of Mechanically Processed Polyamide", *Microstructure Science*, Vol. 19 pp. 659, 1992.
- [6] M. Karttunen, P. Ruuskanen, "The Microstructure and Electrical Properties of Mechanically-Alloyed Copper-Polymer Composites", *Materials Science Forum*, Vol. 269-272, pp. 849-854, 1998.
- [7] S.L. Nambodri, H.Y. Zhou, A. Aning, R.G. Kander, "Formation of Polymer-Ceramic Composite Grain Boundary Capacitors by Mechanical Alloying", *Polymer*, Vol. 35, pp. 4088, 1994.
- [8] A. K. Giri, "Magnetic Properties of Iron- Polyethylene Nanocomposites Prepared by High Energy Ball Milling", *Journal of Applied Physics*, Vol. 81, pp. 1348-1350, 1997.
- [9] Y. G. Zhu, Z. Q. Li, J. J. Gu, D. Zhang, T. Tanimoto, "PET/SiO₂ Nanocomposites Prepared by Cryomilling", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 44, pp. 1161-1167, 2006.
- [10] Y. G. Zhu, Z. Q. Li, J. J. Gu, D. Zhang, T. Tanimoto, "ABS/Iron Nanocomposites Prepared by Cryomilling", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 99, pp. 501-505, 2006.

- [1] J. R. Fried, *Polymer Data Handbook*. p. 466-470, Oxford University Press, Inc., 1999.

- Nanocomposite", Powder Technology, Vol. 207, pp. 296-303, 2011.
- [16] C. Y. Liang, S. Krimm, "Infrared Spectra of High Polymers. III. Polytetrafluoroethylene and Polychlorotrifluoroethylene", The Journal of Chemical Physics, Vol. 25, pp. 563-571, 1956.
- [17] C.H. Shek, J.K.L. Lai, T.S. Gu and G.M. Lin, "Transformation Evolution and Infrared Absorption Spectra of Amorphous and Crystalline Nano- Al_2O_3 powders", Nano-Structured Materials, Vol. 8, pp. 605-610, 1997.
- [18] Yan Fengyuan, Xue Qunji, "IR study of the Interaction Between Graphite and PTFE During Mixing Process", Chinese Science Bulletin, Vol. 42, pp. 1164-1168, 1997.
- [11] Y. G. Zhu, Z. Q. Li, J. J. Gu, D. Zhang, T. Tanimoto, "Polyaniline/Iron Nanocomposites Prepared by Cryomilling", Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 44, pp. 3157-3164, 2006.
- [12] Bai, C., Spontak, R.J., Koch, C.C., Saw, C.K., Balik, C.M., "Structural Changes in Poly (Ethylene Terephthalate) Induced by Mechanical Milling", Polymer, Vol. 41, pp. 7147-7157, 2000.
- [13] Y. G. Zhu, Z. Q. Li, J. J. Gu, D. Zhang, T. Tanimoto, "Structural Changes in Poly (Ethylene Terephthalate) Induced by Cryomilling and Ambimilling", Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 44, pp. 986-993, 2006.
- [14] E. N. Brown, D. M. Dattelbaum, "The Role of Crystalline Phase on Fracture and Microstructure Evolution of Polytetrafluoroethylene (PTFE)", Polymer, Vol. 46, pp. 3056-3068, 2005.
- [15] M. Hedayati, M. Salehi, R. Bagheri, M. Panjepour, A. Maghzian, "Ball Milling Preparation and Characterization of Poly (Ether Ether Ketone)/Surface Modified Silica

۶- پی نوشت

1- Polytetrafluoroethylene