

Morphological Parameters in Relation to the Electromagnetic Properties of Microcellular Thermoplastic Polyurethane Foam in X-Band Frequency Ranges

Mohammad Hassan Moeini¹, Mohammad Hossein Navid Famili^{1*}, Kayvan Forooraghi², Mazyar Soltani Alkough¹, and Mozafar Mokhtari Motameni Shirvan¹

1. Polymer Engineering Group, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box: 14115-111, Tehran, Iran

2. Communication Engineering Group, Faculty of Electrical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box: 14115-111, Tehran, Iran

Received: 29 May 2016, accepted: 19 December 2016

ABSTRACT

Microcellular thermoplastic polyurethane foams are examined as absorbing materials in the X-band (8.2-12.4 GHz) frequency range by means of experiment. In this work, we aim to establish relationships between foam morphology including cell size and air volume fraction and electromagnetic properties including absorption, transmission and reflection quality. Nanocomposites based on thermoplastic polyurethane containing carbon black were prepared by coagulation method. In this procedure 15 wt% carbon black-containing nanocomposite was converted to microcellular foams using batch foaming process and supercritical carbon dioxide as physical foaming agent. The morphology of the foams were evaluated by scanning electron microscopy. S-parameters of the samples were measured by a vector network analyzer (VNA) and the effect of morphological parameters such as cell size and air volume fraction on the absorbing properties were investigated. We also established structure/properties relationships which were essential for further optimizations of the materials used in the construction of radar absorbing composites. Foaming reduced the percolation threshold of the nanocomposites by reducing the average distance between nanoparticles. Foaming and dielectric constant reduction reduced the reflection of the samples significantly. The increase in air volume fraction in the foam increased absorption per weight, due to multiple scattering in the composite media. The sensitivity of electromagnetic wave due to the variation of cell size is strongly weaker than that of the variation of air volume fraction. Electromagnetic properties of the microcellular foams deviated a little from effective medium theories (EMTs). Air volume fraction of the cells were a function of cell size and smaller cells showed higher absorption.

Keywords:

microcellular foam,
radar absorbing materials,
thermoplastic polyurethane,
foam morphology,
electromagnetic properties

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: nfamili@modares.ac.ir

Please cite this article using:

Moeini M.H., Famili M.H.N., Forooraghi K., Soltani Alkough M. and Motameni Shirvan M.M., Morphological Parameters in relation to the Electromagnetic Properties of Microcellular Thermoplastic Polyurethane Foam in X-Band Frequency Ranges, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 19-30, 2017.

اثر پارامترهای شکل‌شناسی بر خواص الکترومغناطیسی اسفنج

میکروسلولی پلی‌یورتان گرمانرم در محدوده بسامد نوار X

محمد حسن معینی^۱، محمد حسین نوید فامیلی^{۱*}، کیوان فرورقی^۲، مازیار سلطانی الکوئه^۱، مظفر مختاری مؤتمنی شیروان^۱

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، صندوق پستی ۱۱۱-۱۴۱۱۵:

۱- دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر؛ ۲- دانشکده مهندسی برق، گروه مهندسی مخابرات

دریافت: ۱۳۹۵/۳/۹، پذیرش: ۱۳۹۵/۹/۲۹

چکیده

در این پژوهش، خواص الکترومغناطیسی اسفنج‌های میکروسلولی پلی‌یورتان گرمانرم به‌عنوان مواد جاذب رادار به روش تجربی در محدوده بسامد نوار X (۸/۲-۱۲/۴ GHz) تحلیل شد. در چارچوب پژوهش حاضر، هدف این است که به ارتباط میان شکل‌شناسی اسفنج شامل اندازه و کسر حجمی سلول‌های هوا و خواص الکترومغناطیسی آن شامل درصد جذب، عبور و بازتاب پی‌برد. نانوکامپوزیت‌ها با درصدهای مختلف دوده با روش انعقاد تهیه شدند. نانوکامپوزیت ۱۵٪ وزنی، با استفاده از روش اسفنج‌سازی ناپیوسته و گاز CO₂ ابربحرانی، در کسر حجمی و اندازه سلول‌های مختلف به اسفنج میکروسلولی تبدیل شد. شکل‌شناسی سلولی اسفنج‌ها، با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی و خواص الکترومغناطیسی با دستگاه Vector Network Analyzer ارزیابی شد. اثر پارامترهای شکل‌شناسی اسفنج، شامل کسر حجمی و نیز اندازه سلول‌های هوا روی خواص جذب بررسی شد که در طراحی اسفنج‌های جاذب رادار نقش بسزایی دارند. در نهایت، ارتباط میان ساختار اسفنج و خواص الکترومغناطیسی آن بنا شد. اسفنج‌سازی سبب کاهش آستانه شبکه‌ای شدن نانوکامپوزیت به علت کاهش متوسط فاصله میان نانوذرات می‌شود. اسفنج‌سازی با کاهش ثابت دی‌الکتریک مقدار بازتاب را به مقدار قابل توجهی کاهش داده و افزایش کسر حجمی سلول‌های هوا به علت تعدد پراش داخل ماده سبب افزایش درصد جذب به ازای واحد جرم اسفنج می‌شود. حساسیت موج الکترومغناطیسی در برابر تغییرات اندازه سلول نسبت به تغییرات کسرحجمی اسفنج‌های میکروسلولی به مراتب کمتر است. خواص الکترومغناطیسی اسفنج‌های میکروسلولی از نظریه‌های محیط مؤثر قدری انحراف دارد. کسر حجمی سلول‌های هوا تابع اندازه سلول نیز هستند و سلول‌های ریزتر خواص جذب بهتری نشان می‌دهند.

واژه‌های کلیدی

اسفنج میکروسلولی،
مواد جاذب رادار،
پلی‌یورتان گرمانرم،
شکل‌شناسی اسفنج،
خواص الکترومغناطیسی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

nfamili@modares.ac.ir

مقدمه

با توجه به اهمیت فناوری استتار راداری، مواد جاذب رادار جایگاه ویژه‌ای در اهداف نظامی پیدا کرده‌اند. در سال‌های اخیر اسفنج‌های میکروسلولی کامپوزیتی به دلیل داشتن خواص مکانیکی و الکترومغناطیسی مناسب و شکل‌شناسی قابل کنترل توجه ویژه‌ای را به خود اختصاص داده‌اند [۱]. سفتی، چقرمگی و پایداری گرمایی زیاد، ثابت دی‌الکتریک کم، خواص تضعیف قوی در بسامدهای گیگاهرتز و مهم‌تر از همه وزن کم این مواد باعث شده که آن‌ها برای کاربردهای صنایع هوایی، موشکی و تجاری منحصر به فرد باشند [۱، ۲]. سازوکار اصلی اتلاف در جاذب‌های دی‌الکتریک، کاهش رسانایی (conductance loss) بوده که ناشی از افزودن پرکننده‌های رسانا مانند دوده، نانولوله کربنی، گرافیت و برخی ذرات فلزی به ماتریس پلیمری است. در این سازوکار، هنگامی که میدان الکتریکی متناوب به ماده رسانا برخورد می‌کند، ماده جریان رسانا تولید کرده و در نهایت انرژی اولیه به انرژی گرمایی تبدیل می‌شود [۳، ۴]. برخی پژوهشگران از دوده برای ایجاد خواص جذب رادار در ماتریس‌های پلیمری استفاده کرده‌اند [۵-۷].

ذرات دوده به دلیل برهم‌کنش‌های بین‌ذره‌ای بسیار قوی تمایل به تشکیل خوشه در ماتریس پلیمری دارند [۸]. بنابراین، روش مناسب اختلاط از اهمیت ویژه برخوردار است. متداول‌ترین روش‌های تهیه نانوکامپوزیت‌های دوده، اختلاط مذاب، تشکیل فیلم از تعلیق دوده در محلول پلیمر و روش انعقاد است [۹-۱۲]. در بسیاری از پژوهش‌ها به دلیل دستیابی به مخلوط یکنواخت نانوکامپوزیت از روش انعقاد استفاده شده است [۹].

نفوذ ذرات دوده در ماتریس پلیمری، رسانایی الکتریکی پلیمر نارسانا را افزایش می‌دهد و فرایند جذب امواج را میسر می‌سازد. این اثر با افزایش ثابت دی‌الکتریک ماده و بنابراین بازتاب توأم است. کاهش ثابت دی‌الکتریک با فرایند اسفنج‌سازی میسر است [۹، ۱۰، ۱۳، ۱۴].

استفاده از عوامل اسفنج‌ساز فیزیکی و شیمیایی دو روش متداول برای تشکیل اسفنج هستند [۱۵]. عوامل اسفنج‌ساز شیمیایی با ماتریس پلیمری مخلوط شده، طی فرایند اسفنج‌سازی گرما داده می‌شوند تا تخریب شوند. در اثر فرایند تخریب گاز آزاد می‌شود که این موضوع سبب تشکیل اسفنج می‌شود. این فرایند به یک مرحله اضافی برای حذف باقی‌مانده عوامل اسفنج‌ساز شیمیایی نیاز دارد. به دلیل وجود چالش در زدودن محصولات جانبی و دستیابی به ساختار یکنواخت، روش فیزیکی به‌طور کلی به روش شیمیایی ترجیح داده می‌شود [۱۶].

کربن دی‌اکسید دوست‌دار محیط زیست، غیرسمی و اشتعال‌ناپذیر بوده، بنابراین عامل اسفنج‌ساز فیزیکی بسیار متداولی است [۱۷]. پژوهشگران معدودی خواص الکترومغناطیسی اسفنج‌های میکروسلولی را بررسی کرده‌اند. Thomasin و همکاران اثر شکل‌شناسی اسفنج پلی‌متیل متاکریلات-نانولوله‌های کربنی چنددیواره PMMA/MWNTs را بر رسانایی الکتریکی آن ارزیابی کردند. آن‌ها دریافتند، برای دستیابی به اسفنج‌های با رسانایی الکتریکی زیاد باید اسفنج را به‌گونه‌ای طراحی کرد که انبساط حجمی زیاد، اندازه سلول ریز، چگالی سلول زیاد و ضخامت دیواره سلولی کم باشد [۱].

قابلیت حفاظت از تداخل امواج الکترومغناطیسی به‌کمک اسفنج میکروسلولی (پلی‌متیل متاکریلات-گرافن) توسط Yu و همکاران بررسی شد. نتایج نشان داد، این اسفنج‌ها بازده حفاظت از تداخل امواج الکترومغناطیسی (electromagnetic interference shielding efficiency) را دارند به‌گونه‌ای که برای اسفنج میکروسلولی ۱/۸٪ حجمی گرافن، این مقدار ۱۹-۱۳ dB در محدوده نوار بسامد X است [۲].

Jerome و همکاران نیز بازده حفاظت از تداخل امواج الکترومغناطیسی اسفنج سلول باز PCL/MWNTs را بررسی کردند. این اسفنج‌ها به دلیل جذب زیاد و بازتاب کم، بازده قابل ملاحظه‌ای در حفاظت از تداخل امواج الکترومغناطیسی دارند [۱۴].

فامیلی و همکاران اثر اسفنج‌سازی بر خواص جذب راداری کامپوزیت‌های PMMA/MWCNT را بررسی کردند. آن‌ها دریافتند، اسفنج‌سازی سبب کاهش مقدار بازتاب و افزایش آستانه شبکه‌ای شدن می‌شود و به‌طور کلی افزودن نانوذرات و اسفنجی کردن راهبردی مناسب برای ساخت جاذب‌های سبک وزن است [۱۸].

هدف از این پژوهش، بررسی اثر پارامترهای شکل‌شناسی شامل اندازه سلول و کسر حجمی هوا بر خواص الکترومغناطیسی شامل مقدار جذب، عبور و بازتاب اسفنج‌های میکروسلولی پلی‌یورتان گرمانرم با ضریب اتلاف است. به‌عبارت دیگر، ایجاد ارتباط میان ریزساختار اسفنج‌های میکروسلولی و خواص الکترومغناطیسی آن‌ها هدف اصلی پژوهش است.

در این مطالعه، ابتدا مشخصات مواد، اسفنج‌سازی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان گرمانرم-دوده به‌وسیله گاز ابربحرانی کربن دی‌اکسید و روش اندازه‌گیری خواص الکترومغناطیسی بررسی شد. سپس، اثر تغییرات کسر حجمی هوا در اندازه سلول ثابت، تغییرات اندازه سلول و کسر حجمی ثابت بر خواص الکترومغناطیسی، شامل مقدار بازتاب، عبور و جذب بحث و ارزیابی شد. در نهایت، ارتباط میان ساختار اسفنج میکروسلولی و خواص الکترومغناطیسی تبیین شد.

تجربی

مواد

شدیدی در آن ایجاد می‌شد، قطره قطره ریخته و کامپوزیت منعقد شد. برای تولید اسفنج و نیز اندازه‌گیری خواص الکترومغناطیسی، نمونه‌ها به شکل ورق‌هایی با ابعاد $3 \times 10/16 \times 22/86 \text{ mm}^3$ تهیه شدند. برای این کار از دستگاه پرس داغ ۵ تنی استفاده شد. نمونه‌ها در دمای 180°C و فشار ۳۰ bar قالب‌گیری شدند.

ساخت اسفنج

اسفنج‌های پلی‌یورتان گرمانرم-دوده (TPU/C) در فرایند ناپیوسته تهیه شدند. در هر فرایند یک نمونه از نانوکامپوزیت‌های ۱۵٪ با ابعاد $3 \times 10/16 \times 22/86 \text{ mm}^3$ در مخزن دستگاه قرار داده شد. سپس، گاز CO_2 به وسیله فشارافزا (بوستر) به مخزن، تزریق و فشار آن تا ۱۳۰ bar افزایش یافت تا گاز در حالت ابربحرانی خود قرار گیرد. در این حالت، سامانه در فشار و دمای ثابت بیش از دمای انتقال شیشه‌ای مخلوط گاز و پلیمر به مدت ۸ h قرار داده شد تا پلیمر کاملاً از CO_2 اشباع شود و به پایداری ترمودینامیکی برسد. پس از گذشت این مدت با شیر، کاهش فشار اعمال و پس از فاصله زمانی کوتاه، که همان زمان تثبیت اسفنج است، سیال سرد با دمای 12°C - زیر فشار وارد مخزن شد تا ساختار اسفنج تثبیت شود. برای دستیابی به اندازه سلول‌ها و کسر حجمی‌های مختلف، از دماها و مقدار کاهش فشارهای مختلف استفاده شد [۲۰-۱۸] که شرایط فرایند برای نانوکامپوزیت ۱۵٪ وزنی در جدول ۱ آمده است.

اندازه‌گیری خواص الکترومغناطیسی

اندازه‌گیری خواص الکترومغناطیسی نمونه‌ها در بازه بسامد $12/4 - 8/2 \text{ GHz}$ با دستگاه VNA انجام شد. ابعاد نمونه‌های اسفنج‌نشده به‌طور دقیق در اندازه موج‌بر نوار X (WR90) بوده و به اصلاح نیاز نداشتند. اما، ابعاد نمونه‌های اسفنج‌شده با استفاده از قالب Die Cut

جدول ۱- شرایط فرایند اسفنج‌سازی نانوکامپوزیت ۱۵٪ وزنی دوده در پلی‌یورتان گرمانرم.

نمونه	دما ($^\circ\text{C}$)	فشار (bar)	زمان تثبیت (s)	dp/dt (bar/s)
A ₁	۱۱۰	۱۲۵	۵ ms	آنی
A ₂	۱۱۰	۱۲۵	۱	۳
A ₃	۱۱۰	۱۲۵	۱	۱
B ₁	۸۰	۱۳۰	۵ ms	آنی
B ₂	۸۰	۱۳۰	۱	۳
B ₃	۸۰	۱۳۰	۱	۱

برای تهیه کامپوزیت‌ها از پلی‌یورتان گرمانرم مربوط به شرکت ENPLAST با نام تجاری RAVATHANE130A65 به‌عنوان ماتریس پلیمری (سختی Shore A ۶۰ و چگالی $1/317 \text{ g/cm}^3$)، نانودوده مربوط به شرکت US Nano Research با اندازه ذره ۵۰ nm، رسانایی الکتریکی 333 S/m^2 و مساحت ویژه $< 700 \text{ m}^2/\text{g}$ به‌عنوان افزودنی دی‌الکتریک اتلافی، دی‌متیل فراماید شرکت Merck با خلوص بیش از ۹۹/۵٪ به‌عنوان حلال پلی‌یورتان گرمانرم و استون شرکت Merck با خلوص بیش از ۹۹٪ به‌عنوان حلال نانودوده استفاده شد.

دستگاه‌ها

تجهیزات به‌کار رفته در این پژوهش عبارت از دستگاه فراصوت با توان ۱۰۰۰ W و بسامد رزونانس ۲۰ kHz، پرس داغ ۵ تنی شرکت شهاب ماشین ایران، دستگاه VNA شرکت Agilent مدل E8362B و میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل XL30 ساخت شرکت Philips هلند بود.

روش‌ها

ساخت نانو کامپوزیت

برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها از روش انعقاد Li و همکاران استفاده شد [۹]. در این روش، ابتدا نانودوده به حلال استون اضافه شد تا محلولی با غلظت $0/3 \text{ mg}$ نانودوده در 1 mL حلال استون تهیه شود. این محلول حین هم‌خوردن با همزن مغناطیسی، به روش فراصوت‌دهی به مدت ۲۰ min با وقفه‌های ۲ min به پراکنش مطلوب رسید. محلول مزبور طی این مدت در حمام آب-یخ قرار داشت تا دمای آن کمتر از 40°C باشد و از نیروهای اندروالسی C-C ناشی از انرژی سطحی بسیار زیاد نانوذرات [۷] جلوگیری شود که با افزایش دما حین فراصوت‌دهی افزایش می‌یابند. سپس، مقدار معینی محلول DMF/TPU با غلظت $0/125 \text{ g}$ از TPU در 1 mL محلول که از پیش با همزن مغناطیسی آماده شده بود، به نانودوده پراکنش یافته در استون اضافه شد تا نانوکامپوزیت ۳/۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۵٪ نانودوده در پلیمر به‌دست آید. مخلوط حاصل به مدت ۱۰ min با وقفه‌های ۲ min مانند شرایط پیشین فراصوت‌دهی شد تا تعلیقی یک‌دست حاصل شود. تعلیق حاصل از مرحله پیشین بدون اتلاف وقت، در بشری که حاوی ۵ برابر حجم تعلیق، آب مقطر بود و با همزن مغناطیسی اختلاط

معادله‌های (۴) و (۵) استفاده شد [۲۲]:

$$\sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon'' \quad (4)$$

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (5)$$

در این معادله‌ها، σ رسانایی (S/m^2)، ω بسامد زاویه‌ای، ϵ'' بخش موهومی ثابت دی‌الکتریک، ϵ' بخش حقیقی ثابت دی‌الکتریک و $\tan \delta$ ضریب اتلاف الکتریکی است.

تعیین اندازه سلول

با استفاده از نرم‌افزار Measurement اندازه سلول‌ها اندازه‌گیری شد. بدین ترتیب که ابتدا تصاویر میکروسکوپ الکترونی در این نرم‌افزار باز شده و با کالیبره کردن خط‌کش این نرم‌افزار با مقیاس داده شده در پایین هر تصویر، اندازه سلول مشخص شد.

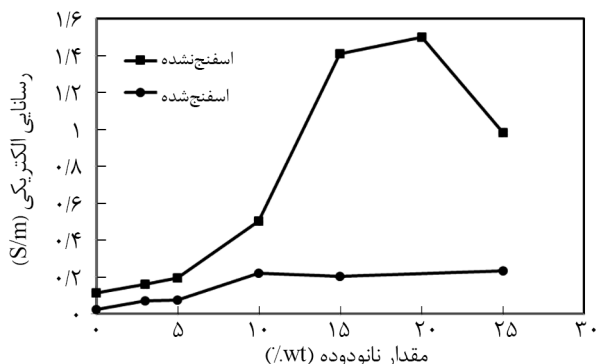
تعیین کسر حجمی سلول‌های هوا

برای تعیین کسر حجمی سلول‌های هوا ابتدا چگالی اسفنج مطابق استاندارد ASTM D792 اندازه‌گیری و سپس مطابق معادله (۶) تعیین شد:

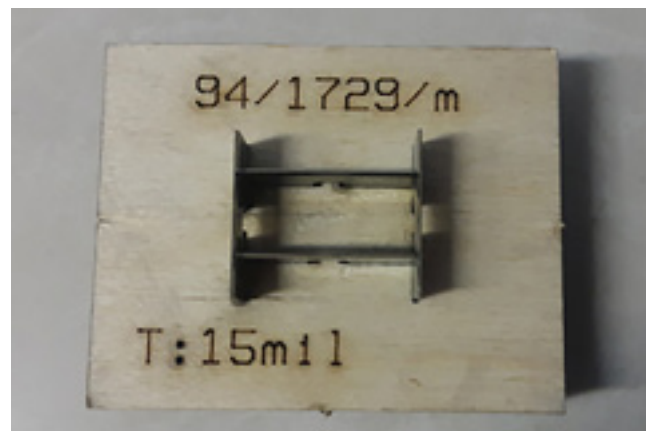
$$v_{air} = 1 - \frac{\rho_{Foam}}{\rho_{Polymer}} \quad (6)$$

نتایج و بحث

شکل ۳ تغییرات متوسط رسانایی الکتریکی نانوکامپوزیت پلی‌یورتان



شکل ۳- تغییرات رسانایی نانوکامپوزیت پلی‌یورتان گرمانرم-دوده و اسفنج آن (نمونه B_3) برحسب درصد وزنی نانودوده.



شکل ۱- قالب Die Cut با ابعاد $22/86 \times 10/16$ mm².

مطابق شکل ۱ اصلاح شدند. پس از اصلاح ابعادی، نمونه‌ها در نگه‌دارنده دستگاه بین دو موج‌بر قرار گرفته و پارامترهای S اندازه‌گیری شد. نمای کلی دستگاه VNA در شکل ۲ نشان داده شده است.

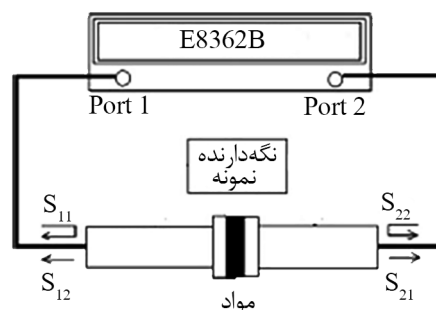
خروجی دستگاه دامنه و فاز پارامترهای S بوده و ضرایب الکترومغناطیسی شامل ($\epsilon', \epsilon'', \mu', \mu''$) به شکل تابعی از بسامد با استفاده از الگوریتم Nicolson-Ross-Weir (NRW) از پارامترهای S استخراج شد. بزرگی پارامترهای S با استفاده از 10^{-20} محاسبه و در نهایت درصد بازتاب، عبور و جذب مطابق معادله‌های زیر محاسبه شد [۲۱]:

$$\text{بازتاب } (\%) = |S_{11}|^2 (= |S_{22}|^2) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{عبور } (\%) = |S_{21}|^2 (= |S_{12}|^2) \times 100 \quad (2)$$

$$\text{جذب } (\%) = 100 - \text{بازتاب } (\%) - \text{عبور } (\%) \quad (3)$$

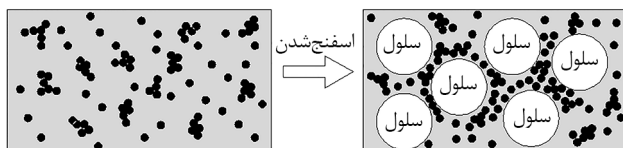
برای به‌دست آوردن رسانایی و ضریب اتلاف الکتریکی به ترتیب از



شکل ۲- طراحی سامانه برای اندازه‌گیری خواص الکترومغناطیسی.

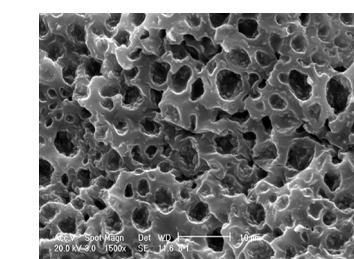
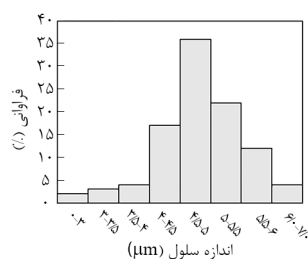
نسبت داده می شود. همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، اسفنج سازی سبب کاهش متوسط فاصله میان نانوذرات شده و بنابراین تشکیل شبکه رسانا در درصدهای کمتر اتفاق می افتد.

برای اسفنج سازی از نمونه ۱۵٪ استفاده شد که پس از آستانه شبکه ای شدن بوده و بنابراین رسانایی و ضریب اتلاف آن زیاد است. شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع اسفنج حاصل از نانوکامپوزیت ۱۵٪ وزنی دوده را نشان می دهد. تصاویر نشان دهنده تشکیل سلول های میکرونی در سراسر اسفنج است. این سلول های نسبتاً کروی متوسط اندازه سلول ۲ تا ۱۰ μm دارند که در جدول ۲ نشان داده شده است. دست یابی به ساختار میکروسلولی یکنواخت در فرایند اسفنج سازی فیزیکی نانوکامپوزیت ها با استفاده از گاز ابربحرانی، طبق نظریه کلاسیک هسته زایی توجیه می شود. طبق این نظریه سد انرژی هسته زایی ناهمگن با وجود ذرات پرکننده کاهش می یابد و با افزایش سرعت هسته زایی و کاهش فاصله زمانی ایجاد هسته ها، شرایط برای رشد هم زمان هسته ها فراهم می شود [۲۹،۳۰]. طبق شکل ۵ دست یابی به ساختار میکروسلولی یکنواخت در این

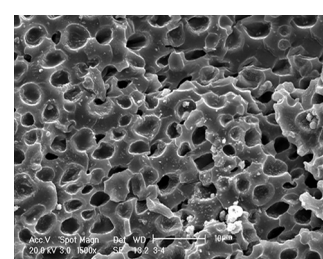
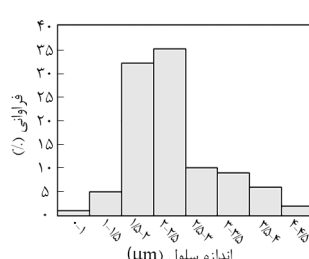


شکل ۴- اثر اسفنج شدن بر کاهش آستانه شبکه ای شدن.

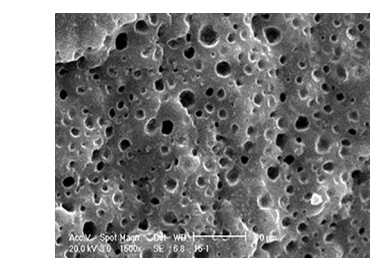
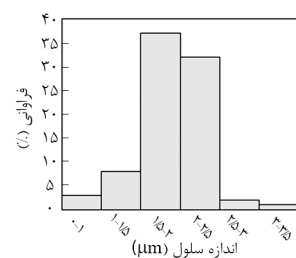
گرمانرم و اسفنج آن در نوار بسامد X را برحسب مقدار نانوذده نشان می دهد. در درصدهای کم دوده، رسانایی بسیار کم است و با افزایش نانوذرات رسانایی افزایش می یابد. در نانوکامپوزیت ۱۵٪ وزنی، رسانایی به شدت افزایش پیدا کرده که معرف آستانه شبکه ای شدن به دلیل تشکیل شبکه رسانا در ماتریس پلیمری است [۷]. با افزایش نانوذرات در ۲۵٪ وزنی رسانایی الکتریکی کاهش می یابد که به تجمع نانوذرات در درصدهای زیاد و بنابراین تشکیل شبکه رسانایی ضعیف نسبت داده می شود [۷]. آستانه شبکه ای شدن در نمونه های اسفنج شده در ۱۰٪ وزنی اتفاق افتاده که نسبت به نمونه های اسفنج نشده قدری کمتر است. این پدیده به قرارگیری ذرات نانوذده در دیواره سلول



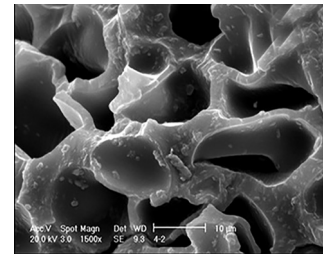
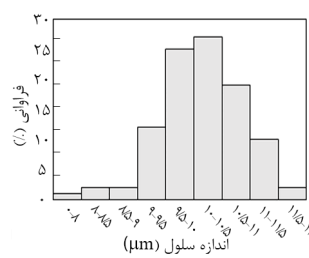
(ب)



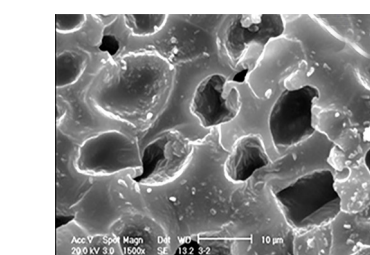
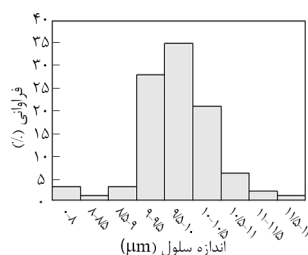
(الف)



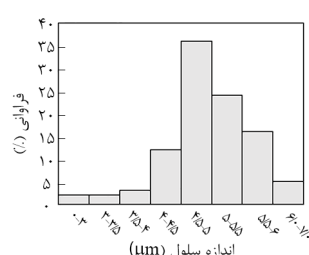
(د)



(ج)



(و)

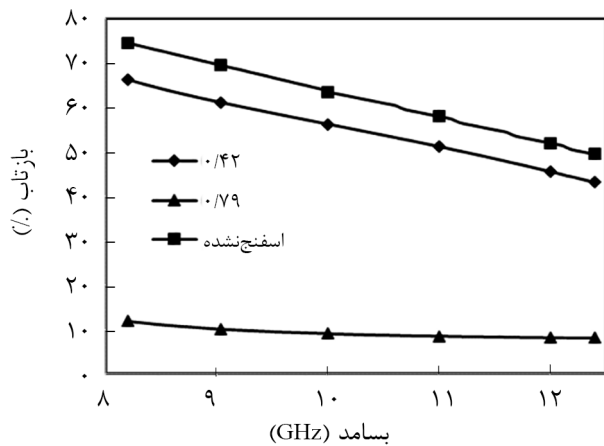


(ه)

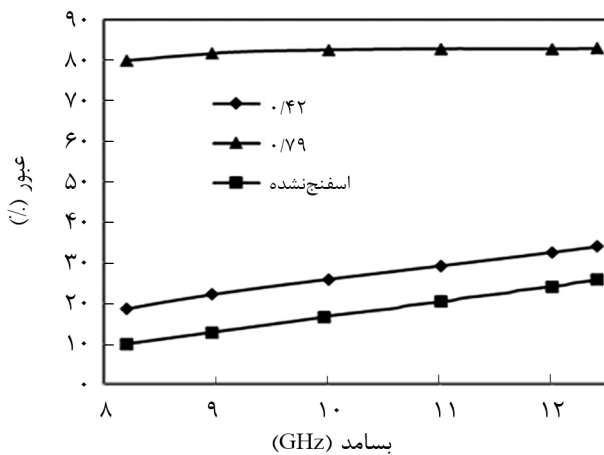
شکل ۵- تصاویر SEM و توزیع اندازه سلولی نمونه های: (الف) A₁، (ب) A₂، (ج) A₃، (د) B₁، (ه) B₂ و (و) B₃.

جدول ۲- اندازه سلول و کسر حجمی هوا در هر یک از نمونه‌ها.

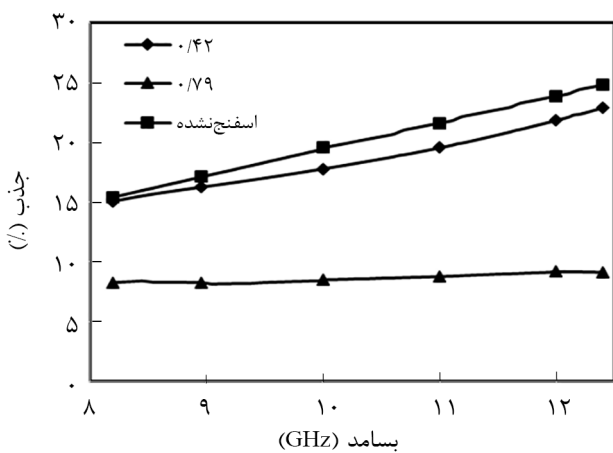
نمونه	متوسط اندازه سلول (μm)	انحراف استاندارد اندازه سلول	کسر حجمی هوا
A ₁	۲/۳	۰/۴۸	۰/۷۸
A ₂	۴/۹	۰/۵۹	۰/۸
A ₃	۱۰	۰/۶۱	۰/۷۹
B ₁	۱/۶	۰/۲۵	۰/۴۱
B ₂	۵	۰/۵۹	۰/۴۱
B ₃	۹/۷	۰/۵۵	۰/۴۲



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۶- تغییرات: (الف) بازتاب، (ب) عبور و (ج) جذب برحسب بسامد نانوکامپوزیت اسفنج نشده (پلی یورتان گرمانرم- ۱۵٪ وزنی دوده) و اسفنج‌های آن در اندازه سلول ثابت تقریباً $10 \mu\text{m}$ و کسر حجمی‌های مختلف هوا (۰/۴۲ و ۰/۷۹).

پژوهش میسر شده است. این بدان معناست که پیش‌نیازهای لازم برای برآورده شدن نظریه کلاسیک هسته‌زایی مانند پخش مناسب نانوذرات و نیز انتخاب صحیح عامل اسفنج‌ساز فیزیکی محقق شده است [۱۸،۲۳]. بنابراین، روش انعقاد به کار رفته برای پخش نانوذرات مناسب است.

بررسی اثر کسر حجمی سلول‌های هوا بر خواص جذب

برای ارزیابی اثر کسر حجمی سلول‌های هوا بر خواص الکترومغناطیسی، نمونه‌های A₃ و B₃ مقایسه شدند. هر دو نمونه اندازه سلول تقریباً $10 \mu\text{m}$ و کسر حجمی به ترتیب ۰/۷۹ و ۰/۴۲ دارند. پارامترهای S نمونه‌ها از طریق آزمون VNA استخراج و سپس با استفاده از معادله‌های (۱) تا (۳) درصد بازتاب، عبور و جذب نمونه‌ها محاسبه شد. برای اندازه‌گیری، ضخامت همه نمونه‌ها ۳ mm و ابعاد آن‌ها مطابق موج‌بر نوار X (۰/۴×۰/۹ in) تهیه شده است. تغییرات درصد بازتاب، عبور و جذب اسفنج‌ها در کسر حجمی‌های مختلف به شکل تابعی از بسامد در شکل ۶ مشاهده می‌شود.

همان‌طور که در شکل ۶-الف دیده می‌شود، درصد بازتاب تابع کسر حجمی سلول‌های هواست و با افزایش کسر حجمی درصد بازتاب کاهش می‌یابد. این پدیده را می‌توان ناشی از آن دانست که با افزایش کسر حجمی سلول‌های هوا مطابق نظریه‌های محیط مؤثر، ثابت دی‌الکتریک مؤثر اسفنج کاهش می‌یابد. بنابراین، اختلاف ثابت دی‌الکتریک میان اسفنج و فضای آزاد به حداقل می‌رسد. در نهایت، درصد بازتاب کاهش می‌یابد [۱۸،۱۹،۲۴،۲۸]. بنابراین، در کسر حجمی‌های کم، بخش زیاد موج از سطح اسفنج بازتاب شده که به دلیل اختلاف زیاد میان امپدانس اسفنج و فضای آزاد است. پراکنش پرکننده رسانا در زمینه عایق، رسانایی الکتریکی آن را افزایش داده

اما، وقتی ماده به اسفنج تبدیل می‌شود، چگالی آن کاهش می‌یابد، از این رو در ضخامت یکسان جرم کمتری دارد. از آنجا که درصد جذب به جرم ماده اتلافی ارتباط دارد، بنابراین مقایسه صحیح، مقایسه درصد جذب به ازای واحد جرم ماده است. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، درصد جذب به ازای واحد جرم نمونه اسفنج‌نشده کمترین بوده و با افزایش کسر حجمی سلول‌های هوا درصد جذب به ازای واحد جرم افزایش می‌یابد. توجیه این پدیده به نظریه پراش Rayleigh مربوط می‌شود. از آنجا که سلول‌های هوا در مقایسه با طول موج الکترومغناطیسی در نوار X بسیار کوچک هستند، در این ناحیه پراش Rayleigh اتفاق می‌افتد [۲۴]. بنابراین، علت این پدیده را می‌توان ناشی از آن دانست که اسفنج‌سازی سبب ایجاد پراکندگی‌های متعدد (multiple scattering) داخل ماده متخلخل می‌شود. این پراکندگی‌های متعدد، سبب افزایش مسیر انتشار موج در دیواره سلول‌ها و در نهایت تضعیف و میرایی موج الکترومغناطیسی می‌شود. بنابراین، اسفنج‌سازی با کاهش ثابت دی‌الکتریک و درصد بازتاب و نیز افزایش درصد جذب به ازای واحد جرم سبب بهبود خاصیت جذب راداری می‌شود.

بررسی اثر اندازه سلول‌های هوا بر خواص جذب

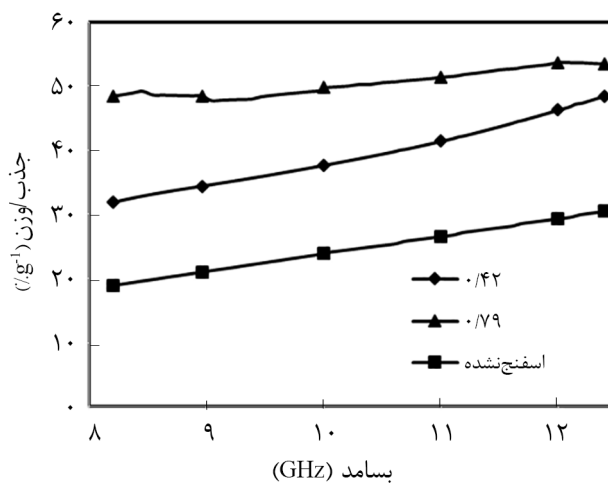
برای ارزیابی اثر اندازه سلول‌های هوا بر خواص الکترومغناطیسی اسفنج‌ها، نمونه‌های B_1 ، B_2 و B_3 با یکدیگر مقایسه شدند که هر سه دارای کسر حجمی حدوداً ثابت ۰/۴۱ و اندازه سلول متغیر حدوداً $2 \mu\text{m}$ تا $10 \mu\text{m}$ بودند. پارامترهای S نمونه‌ها از آزمون VNA استخراج و سپس با استفاده از معادله‌های (۱) تا (۳) درصد بازتاب، عبور و جذب نمونه‌ها محاسبه شد. برای اندازه‌گیری، ضخامت همه نمونه‌ها ۳ mm و ابعاد آن‌ها مطابق موج‌بر نوار X ($0.4 \times 0.9 \text{ in}$) تهیه شده است. تغییرات درصد بازتاب، عبور و جذب اسفنج‌ها در اندازه سلول‌های مختلف به شکل تابعی از بسامد در شکل ۸ مشاهده می‌شود.

همان‌طور که در شکل ۸-الف مشاهده می‌شود، درصد بازتاب تابع اندازه سلول‌های هوا بوده و با کاهش اندازه سلول درصد بازتاب افزایش می‌یابد. این پدیده را می‌توان ناشی از آن دانست که هنگامی که اندازه سلول‌های هوا در کسر حجمی ثابت کاهش می‌یابد، تعداد سلول‌ها افزایش پیدا می‌کند. بنابراین به علت تفاوت ثابت دی‌الکتریک سلول‌ها و زمینه، پراکندگی داخل ماده افزایش می‌یابد. تعداد زیاد سلول‌ها مانند مانع در برابر موج الکترومغناطیسی عمل می‌کند، مقدار عبور کم می‌شود و در نهایت بازتاب کلی افزایش می‌یابد. توصیف این پدیده در شکل ۹ نشان داده شده است. در شکل ۸-ب تغییرات درصد عبور

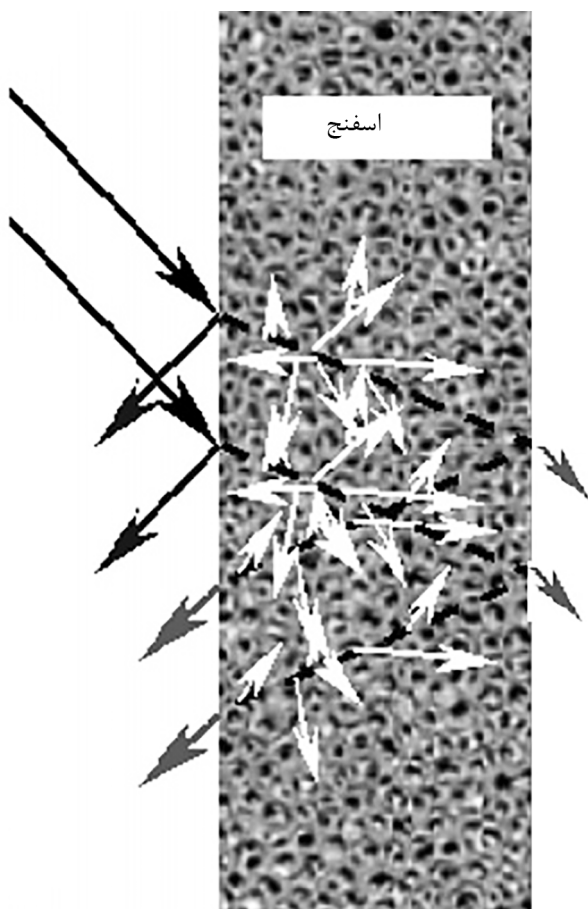
است. این اثر هم‌زمان با افزایش ثابت دی‌الکتریک ماده و بنابراین بازتاب بوده که خاصیت نامطلوبی برای مواد جاذب رادار است. کاهش ثابت دی‌الکتریک با اسفنج‌سازی محقق می‌شود [۱۹، ۲۴].

در شکل ۶-ب تغییرات درصد عبور نشان داده شده است. درصد عبور نیز تابع کسر حجمی سلول‌های هواست و با افزایش کسر حجمی، درصد عبور افزایش می‌یابد. از آنجا که سلول‌های هوا در مقایسه با طول موج بسیار کوچک هستند، نظریه محیط مؤثر (effective medium theory) برای تخمین گذردهی و تراوایی مواد ناهمگن استفاده می‌شود [۲۶]. فرمول‌های متعددی برای محاسبه محیط مؤثر وجود دارد که از این میان نظریه ماکسول-گارتن و براگمن به‌طور گسترده استفاده می‌شوند [۲۷-۲۵]. بنابراین مطابق نظریه محیط مؤثر، اسفنج میکروسلولی می‌تواند به‌عنوان محیط مؤثر فرض شود که گذردهی با افزایش کسر حجمی سلول‌های هوا کاهش می‌یابد. بنابراین، اختلاف امپدانس اسفنج با فضای آزاد به حداقل رسیده و درصد عبور افزایش می‌یابد [۲۵، ۲۶].

درصد جذب که مهم‌ترین پارامتر در بررسی مواد جاذب رادار است، در شکل ۶-ج بررسی شده است. نمونه اسفنج‌نشده بیشترین درصد جذب و در نمونه‌های اسفنجی با افزایش کسر حجمی سلول‌های هوا درصد جذب کاهش می‌یابد. پدیده مزبور به این نسبت داده می‌شود که آنچه باعث اتلاف در ماده می‌شود، ضریب اتلاف زیاد جرم ماده اتلافی است. در واقع، با اسفنج‌سازی ضریب اتلاف کاهش یافته و بنابراین درصد جذب در ضخامت یکسان کاهش می‌یابد.



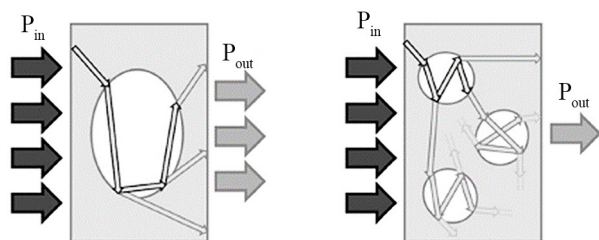
شکل ۷- تغییرات درصد جذب به ازای واحد جرم برحسب بسامد در نانو کامپوزیت اسفنج‌نشده (پلی یورتان گرمانرم - ۱۵٪ وزنی دوده) و اسفنج‌های آن در اندازه سلول ثابت تقریباً $10 \mu\text{m}$ و کسر حجمی‌های مختلف هوا (۰/۴۲ و ۰/۷۹).



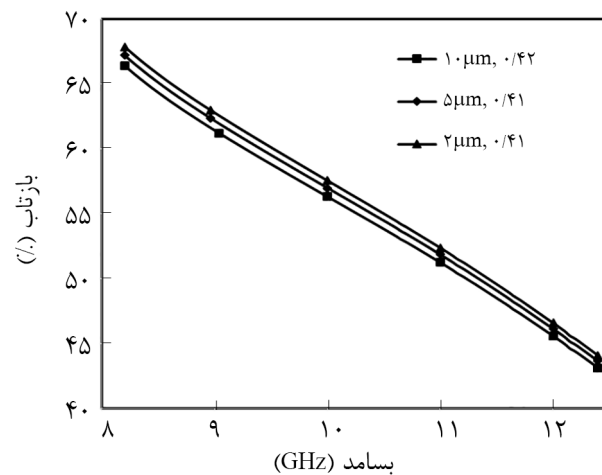
شکل ۹- توصیف عملکرد رفتار اسفنج با اندازه سلول بسیار ریز در برابر موج الکترومغناطیسی.

نشان داده شده است. درصد عبور نیز تابع اندازه سلولهای هوست و با کاهش اندازه سلول درصد عبور کاهش می یابد.

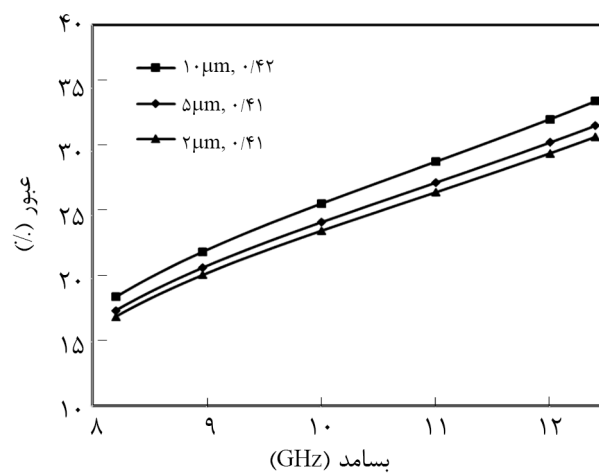
درصد جذب که مهم ترین پارامتر در بررسی مواد جاذب رادار است، در شکل ۸-ج بررسی شده است. با کاهش اندازه سلول درصد جذب افزایش می یابد. این پدیده بدان نسبت داده می شود که تعداد بیشتر سلولهای هوا در اسفنج سبب پراکندگی های متعدد داخل ماده می شود که میرایی امواج الکترومغناطیسی را به همراه دارد. پراکندگی های



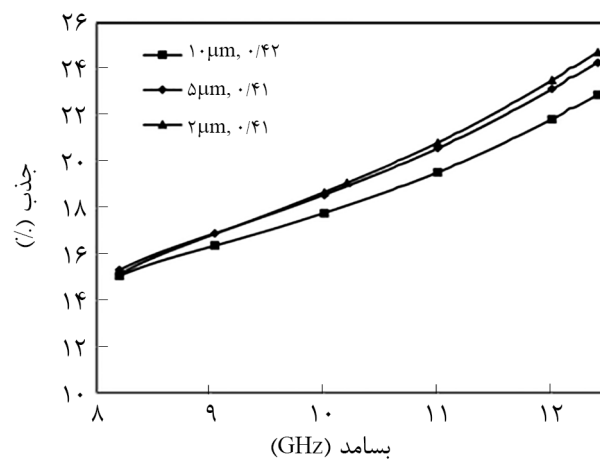
شکل ۱۰- تصویر کلی از پراکندگی های متعدد داخل اسفنج به سبب کاهش اندازه سلول.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۸- تغییرات: (الف) بازتاب، (ب) عبور و (ج) جذب بر حسب بسامد نانوکامپوزیت اسفنجها در کسر حجمی ثابت (۰/۴۲ و ۰/۴۱) و اندازه سلولهای مختلف (حدود ۲، ۵ و ۱۰ μm).

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، اسفنج میکروسلولی پلی‌یورتان گرمانرم-دوده تهیه و خواص الکترومغناطیسی آن با استفاده از آزمون‌های تجربی با تغییر پارامترهای شکل‌شناسی ارزیابی شد. نتایج نشان داد، در اثر اسفنج‌سازی آستانه شبکه‌ای شدن نانوکامپوزیت کاهش می‌یابد که به علت کاهش متوسط فاصله میان نانوذرات است. اسفنج‌سازی با کاهش ثابت دی‌الکتریک سبب کاهش چشمگیر درصد بازتاب می‌شود. افزایش کسر حجمی سلول‌های هوا در اندازه سلول ثابت باعث افزایش درصد جذب به ازای واحد جرم اسفنج می‌شود که به دلیل تعدد پراکندگی داخل ماده جاذب است. کاهش اندازه سلول‌های هوا در کسر حجمی ثابت، سبب افزایش درصد جذب ماده اسفنجی می‌شود. بنابراین، ساخت اسفنج‌های میکروسلولی به‌عنوان مواد جاذب رادار اهمیت ویژه‌ای دارد. حساسیت موج الکترومغناطیسی در برابر تغییرات اندازه سلول اسفنج‌های میکروسلولی کمتر از تغییرات کسر حجمی سلول‌های هواست که ناشی از کوچکی قابل ملاحظه اندازه سلول‌ها در برابر طول موج ورودی است. خواص الکترومغناطیسی اسفنج‌های میکروسلولی به مقدار ناچیزی تابع اندازه سلول‌های هوا هستند. این موضوع بیانگر آن است که خواص الکترومغناطیسی این اسفنج‌ها از نظریه‌های محیط مؤثر قدری انحراف دارد. افزودن نانوذرات رسانا در ماتریس سبب افزایش رسانایی و ثابت دی‌الکتریک می‌شود که با اسفنج‌سازی، ثابت دی‌الکتریک و بنابراین مقدار بازتاب آن کاهش می‌یابد. بنابراین، افزودن نانوذرات و سپس اسفنج‌سازی راهبردی مناسب برای ساخت مواد جاذب رادار سبک وزن است.

مراجع

- Tran M.P., Detrembleur C., Alexandre M., Jerome C., and Thomassin J.M., The Influence of Foam Morphology of Multi-Walled Carbon Nanotubes/Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites on Electrical Conductivity, *Polymer*, **54**, 3261-3270, 2013.
- Zhang H.B., Yan Q., Zheng W.G., He Z., and Yu Z.Z., Tough Graphene-Polymer Microcellular Foams for Electromagnetic Interference Shielding, *Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 918-924, 2011.
- Park K.Y., Lee S.E., Kim C.G., and Han J.H., Fabrication and Electromagnetic Characteristics of Electromagnetic Wave Absorbing Sandwich Structures, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 576-584, 2006.
- Huo J., Wang L., and Yu H., Polymeric Nanocomposites for Electromagnetic Wave Absorption, *Mater. Sci.*, **44**, 3917-3927, 2009.
- Jung W.K., Kim B., Won M.S., and Ahn S.H., Fabrication of Radar Absorbing Structure (RAS) Using GFR-Nanocomposite and Spring-Back Compensation of Hybrid Composite RAS Shells, *Compos. Struct.*, **75**, 571-576, 2006.
- Oh J.H., Oh K.S., Kim C.G., and Hong C.S., Design of Radar Absorbing Structures Using Glass/Epoxy Composite Containing

- Carbon Black in X-Band Frequency Ranges, *Composites: Part B*, **35**, 49-56, 2004.
7. Gurunathan T., Rao Chepuri R.K., Narayan R., and Raju K.V.S.N., Polyurethane Conductive Blends and Composites: Synthesis and Applications Perspective, *Mater. Sci.*, **48**, 67-80, 2013.
 8. Peng M., Zhou M., Jin Z., Kong W., Xu Z., and Vadillo D., Effect of Surface Modifications of Carbon Black (CB) on the Properties of CB/Polyurethane Foams, *Mater. Sci.*, **45**, 1065-1073, 2010.
 9. Li F., Qi L., Yang J., Xu M., Luo X., and Ma D., Polyurethane/Conducting Carbon Black Composites: Structure, Electric Conductivity, Strain Recovery Behavior, and Their Relationships, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 68-77, 2000.
 10. Xiong C., Zhou Z., Xu W., Hu H., Zhang Y., and Dong L., Polyurethane/Carbon Black Composites with High Positive Temperature Coefficient and Low Critical Transformation Temperature, *Carbon*, **43**, 1778-1814, 2005.
 11. Chodak I., Omastova M., and Pionteck J., Relation Between Electrical and Mechanical Properties of Conducting Polymer Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1903-1906, 2001.
 12. Novak I., Krupa I., and Chodak I., Relation Between Electrical and Mechanical Properties in Polyurethane/Carbon Black Adhesives, *Mater. Sci. Lett.*, **21**, 1039-1041, 2002.
 13. Quievy N., Bollen P., Thomassin J.M., Detrembleur C., Pardoën T., Bailly C., and Huynen Isabelle, Electromagnetic Absorption Properties of Carbon Nanotube Nanocomposite Foam Filling Honeycomb Waveguide Structures, *IEEE Trans. Electromagn. Compat.*, **54**, 43-51, 2012.
 14. Thomassin J.M., Pagnouille C., Bednarz L., Huynen I., Jerome R., and Detrembleur C., Foams of Polycaprolactone/MWNT Nanocomposites for Efficient EMI Reduction, *Mater. Chem.*, **18**, 792-796, 2008.
 15. Lee S.T. and Ramesh N.S., *Polymeric Foams*, CRC, USA, 1st ed., 1-6, 2004.
 16. Rende D., Schadler L.S., and Ozisik R., Controlling Foam Morphology of Poly(methyl methacrylate) Via Surface Chemistry and Concentration of Silica Nanoparticles and Supercritical Carbon Dioxide Process Parameters, *Chemistry*, **2013**, 1-13, 2013.
 17. Foresta C., Chaumont P., Cassagnau P., Swobodab B., and Sonntag P., Polymer Nano-Foams for Insulating Applications Prepared from CO₂ Foaming, *Prog. Polym. Sci.*, **41**, 122-145, 2015.
 18. Soltani Alkough M., Famili M.H.N., and Moeini M.H., The Investigation of Foaming Effect on Radar Absorbing Properties of PMMA/MWCNT Composites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 189-195, 2015.
 19. Mokhtari Motameni Shirvan M. and Famili M.H.N., Effect of Stabilization on the Morphology of Polystyrene and Supercritical Carbon Dioxide Thermoplastic Foam, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 505-515, 2016.
 20. Mokhtari Motameni Shirvan M., Famili M.H.N., Soltani Alkough M., and Golbang A., The Effect of Pressurized and Fast Stabilization on One Step Batch Foaming Process for the Investigation of Cell Structure Formation, *J. Supercrit. Fluids*, **112**, 143-152, 2016.
 21. Hong Y.K., Lee C.Y., Jeong C.K., Lee D.E., and Kim K., Method and Apparatus to Measure Electromagnetic Interference Shielding Efficiency and Its Shielding Characteristics in Broadband Frequency Ranges, *Rev. Sci. Instrum.*, **74**, 1098-1102, 2003.
 22. Zhanga T., Huangb D., Yangd Y., Kanga F., and Gub J., Fe₃O₄/Carbon Composite Nanofiber Absorber With Enhanced Microwave Absorption Performance, *Mater. Sci. Eng. B*, **178**, 1-9, 2013.
 23. Zeng C., Hosseiny N., Zhang C., and Wang B., Synthesis and Processing of PMMA Carbon Nanotube Nanocomposite Foams, *Polymer*, **51**, 655-664, 2010.
 24. Balanis C.A., *Advanced Engineering Electromagnetics*, John Wiley and Sons, USA, 1st ed., 180-229, 1989.
 25. Zhang H., Zhang J., and Zhang H., Electromagnetic Properties of Silicon Carbide Foams and Their Composites with Silicon Dioxide as Matrix in X-Band, *Composites, Part A*, **38**, 602-608, 2007.
 26. Kolokolova L. and Gustafson B.A.S., Scattering by Inhomogeneous Particles: Microwave Analog Experiments and Comparison to Effective Medium Theories, *J. Quantitative Spectrosc. Radiat. Transf.*, **70**, 611-625, 2001.
 27. Zhang H., Zhang J., and Zhang H., Numerical Predictions for Radar Absorbing Silicon Carbide Foams Using a Finite Integration Technique with a Perfect Boundary Approximation, *Smart Mater. Struct.*, **15**, 759-766, 2006.
 28. Aghajari E., Morady S., Famili M.H.N., Zakiyan E., and Golbang A., Responses of Polystyrene/MWCNT Nanocomposites to Electromagnetic Waves and the Effect of Nanotubes Dispersion,

- Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 193-201, 2014.
29. Arab-Baraghi M., Mohammadizadeh M., and Jahanmardi R., A Simple Method for Preparation of Polymer Microcellular Foams by In-Situ Generation of Supercritical Carbon Dioxide from Dry Ice, *Iran. Polym. J.*, **23**, 427-435, 2014.
30. Wee D., Seong D.G., and Youn J.R., Processing of Microcellular Nanocomposite Foams by Using a Supercritical Fluid, *Fiber. Polym.*, **5**, 160-169, 2004.
31. Zakiyan E., Famili M.H.N., and Ako M., Heterogeneous Nucleation in Batch Foaming of Polystyrene in Presence of Nanosilica as a Nucleating Agent, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 231-240, 2012.