

Polymerization
Quarterly, 2019
Volume 9, Number 2
Pages 61-71
ISSN: 2252-0449

Synthesis Methods and Electromagnetic Loss of Composites Containing Polyaniline

Reza Boudaghi¹, Mohammad Reza Pourhosseini^{1*},

Hamid Reza Baharipour^{1,2}, Elahe Shafie¹

1. Composite Research Institute, Malek Ashtar University, Postal Code 14875-1774,
Tehran, Iran

2. Faculty of Physics, Sharif University of Technology, Postal Code 11155-1639,
Tehran, Iran

Received: 28 December 2018, Accepted: 12 March 2019

Abstract

Technologies based on microwave absorption are based on science of absorber materials in this frequency range. The nature of microwave is an alternating electrical and magnetic field that could be naturally absorbed in transmission through materials with non-zero conductivity or imaginary part of permittivity (dielectric loss) and nonzero imaginary part of magnetic permeability (magnetic loss). Meanwhile, microwave absorbing polymer composites due to their light weight, low fabrication cost, and high performance have significant importance. Polymer matrix of these composites are generally nonconductive materials that are host for microwave absorbing materials such as carbon nanotube, ferrite, and titanium dioxide, and so conductivity enhancement of polymer matrix could be effective on improvement of absorption mechanism especially in nonconductive magnetic absorbers. In this regard, polyaniline as a conductive polymer, has important role in improvement of quality of absorbing composites in microwave range. Also, improvement of various characteristics of polyaniline has strong dependence on properties of other components and especially on synthesis method. Therefore, especial consideration on various kinds, components, and synthesis methods of such composites and key role of polyaniline in their properties is critical for researchers in the field. In this paper, after introducing the mechanism of electromagnetic wave absorption, we introduce different kinds of composites including polyaniline with other organic and inorganic materials, synthesis methods, and properties related to design of microwave absorbers.

Key Words

polyaniline,
composite,
synthesis methods,
microwave absorber,
reflection loss

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mrp_polycrc@mut.ac.ir

روش‌های سنتز و اتلاف الکترومغناطیسی کامپوزیت‌های دارای پلی‌آنیلین

بسپارش
فصلنامه علمی
سال نهم، شماره ۲،
صفحه ۷۱-۶۱، ۱۳۹۸
ISSN: 2252-0449

رضا بوداگی^۱، محمدرضا پورحسینی^{۱*}، حمیدرضا بهاری پور^۲، الهه شفیع^۱
۱- تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، پژوهشکده کامپوزیت، کد پستی ۱۷۷۴-۱۴۸۷۵
۲- تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده فیزیک، کد پستی ۱۶۳۹-۱۱۱۵۵

دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۷، پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۲۱

فناوری‌های مبتنی بر جذب ریزموج نیازمند استفاده از دانش مواد جاذب در این محدوده بسامد هستند. ماهیت ریزموج در واقع میدان متناوب الکتریکی و مغناطیسی است که می‌تواند طی عبور از موادی با رسانندگی یا بخش موهومی ضریب دی‌الکتریک غیرصفر (اتلاف دی‌الکتریکی) و تراوایی مغناطیسی موهومی غیرصفر (اتلاف مغناطیسی) جذب شوند. در این میان، کامپوزیت‌های پلیمری جاذب ریزموج به دلیل وزن و هزینه ساخت کم و کارایی مناسب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. ماتریس پلیمری این کامپوزیت‌ها عمدتاً مواد نارسانا بوده که میزبان مواد جاذب ریزموجی چون نانولوله‌های کربنی، فریت و تیتانیم دی‌اکسید است. بنابراین، افزایش رسانندگی ماتریس پلیمری می‌تواند در بهبود سازوکار جذب، به‌ویژه در جاذب‌های مغناطیسی نارسانا موثر باشد. در این میان، پلی‌آنیلین به عنوان پلیمری رسانا نقش موثری در بهبود کیفیت کامپوزیت‌های جاذب امواج الکترومغناطیس، به‌ویژه جاذب‌های مغناطیسی، در ناحیه ریزموج دارد. همچنین، بهبود خواص مختلف کامپوزیت‌های دارای پلی‌آنیلین وابستگی شدیدی به خواص سایر مواد شکل‌دهنده کامپوزیت، به‌ویژه روش‌های ساخت آن دارد. بنابراین، توجه ویژه به انواع، ترکیبات و روش‌های ساخت چنین کامپوزیت‌هایی و نقش کلیدی پلی‌آنیلین در بهبود خواص آن‌ها برای پژوهشگران این حوزه امری ضروری است. در این مقاله، پس از آشنایی با سازوکار جذب امواج الکترومغناطیس، انواع کامپوزیت‌های دارای پلی‌آنیلین همراه با سایر مواد آلی و غیرآلی، روش‌های ساخت آن‌ها و ویژگی‌های موثر بر طراحی جاذب‌های ریزموج، به‌ویژه خواص دی‌الکتریک و مغناطیسی معرفی می‌شوند.

چکیده



رضا بوداگی



محمدرضا پورحسینی



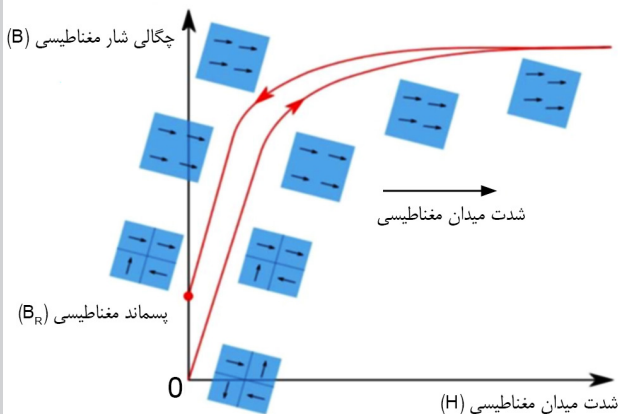
حمیدرضا بهاری پور



الهه شفیع

واژگان کلیدی

پلی‌آنیلین،
کامپوزیت،
روش‌های سنتز،
جاذب ریزموج،
اتلاف بازتابی



شکل ۱- نمودار حلقه پسماند ماده مغناطیسی در میدان مغناطیسی [۶].

ماده برحسب میدان اعمالی در شکل ۱ نشان داده شده است. مواد جاذب امواج الکترومغناطیسی که دارای حلقه پسماند مغناطیسی بزرگتری هستند، موج الکترومغناطیسی را به خوبی تلف می‌کنند. به بیان دیگر، مقدار جذب امواج الکترومغناطیسی بیشتری دارند [۶].

پلی‌آنیلین در کامپوزیت‌های جاذب ریزموج

ویژگی رسانندگی الکتریکی پلی‌آنیلین که در جاذب‌های ریزموج نقش کلیدی دارد، در دامنه وسیعی از رسانندگی (10^{-6} Scm^{-1} تا 10^2 Scm^{-1}) بسته به نوع و مقدار دوپه‌کننده‌ها، نوع اکسندرها و شرایط سنتز تغییر می‌کند. به‌عنوان مثال، رسانندگی این پلیمر با افزودن دوپه‌کننده‌های HCl ، H_2SO_4 ، HClO_4 و H_3PO_4 به ترتیب ۲۷۰، ۲۰۰، ۳۲۰ و 260 Scm^{-1} می‌شود. در واقع، ابر الکترونی نامستقر بر سامانه اوربیتالی مزدوج مولکول دوپه‌کننده باعث افزایش پرش الکترونی درون‌زنجیری و بهبود رسانندگی می‌شود. همچنین، بهبود رسانندگی با استفاده از ترکیبی از ناخالصی‌ها به نسبت‌های مختلف امکان‌پذیر است. به عبارت دیگر، تمرکز بار غیرنسبی در قطبش زنجیر پلی‌آنیلین که با آنیون‌های آلاینده با الکترون‌کشایی (electronegativity) متفاوت ایجاد می‌شود، می‌تواند به بهبود رسانندگی کمک کند (شکل ۲) [۷].

پلی‌آنیلین برای اصلاح ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی و در نتیجه فرایندپذیری بیشتر و در عین حال استفاده از ویژگی‌های ذاتی پلی‌آنیلین مانند رسانش الکتریکی، سینتیک پرشدن-تخلیه سریع و واکنش اکسایش-کاهش سریع آن در کنار ویژگی‌های سایر مواد به شکل کامپوزیت درمی‌آید. از این رو، روش‌های ساخت چنین کامپوزیت‌هایی نقش مهمی در ویژگی‌های محصول نهایی دارند. در ادامه این مقاله، روش‌های سنتز متداول برای ساخت این

مقدمه

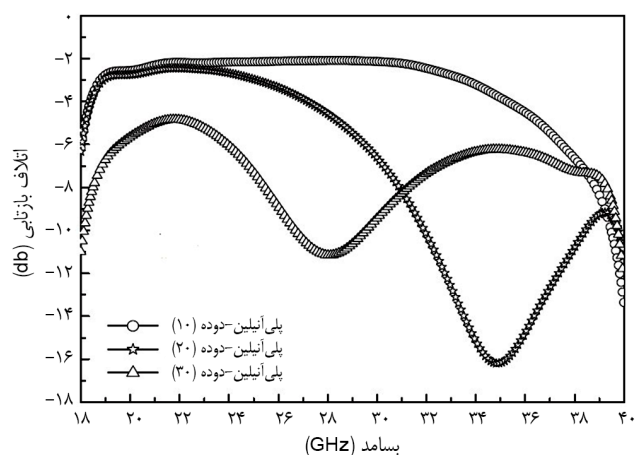
لایه‌های چندگانه جاذب امواج الکترومغناطیسی دارای کاربردهای فراوانی در مهندسی از جمله پوشش‌های محافظ ریزموج، اتاقک‌های ضدپژواک سازگار با امواج الکترومغناطیسی، سامانه‌های مخابراتی بی‌سیم، فناوری شناساگریزی (stealth) به‌عنوان لایه‌های جاذب امواج الکترومغناطیسی هستند. بنابراین، مواد جاذب ریزموج نقش مهمی را در کنترل آلودگی الکترومغناطیسی، حفاظت از تداخل الکترومغناطیسی و فناوری شناساگریزی ایفا می‌کنند [۱].

ماده جاذب ریزموج آرمانی ویژگی‌هایی چون ضخامت و چگالی کم، پهنای باند وسیع و انعطاف‌پذیری را به‌طور هم‌زمان دارد. مواد جاذب ریزموج سنتی مانند فلزات و مواد مغناطیسی، خواص مکانیکی و جذب خوبی دارند، اما معایبی مانند وزن سنگین، خوردگی و فرایندپذیری ضعیف نشان می‌دهند. در مقابل، کامپوزیت‌های حاوی پلیمرهای رسانا به‌طور گسترده به‌عنوان مواد جاذب ریزموج به‌علت سبکی، مقاومت در برابر خوردگی، فرایندپذیری آسان و شکل‌پذیری خوب مطالعه می‌شوند [۲]. در میان پلیمرهای رسانا، پلی‌آنیلین به‌دلیل روش‌های آماده‌سازی آسان‌تر و ارزان‌تر، پایداری محیطی خوب، خواص شیمیایی و مکانیکی عالی و رسانندگی زیاد در بسامدهای ریزموج از ارزش کاربردی ویژه‌ای برخوردارند [۳]. همچنین، ویژگی‌های متنوع کامپوزیت‌های حاوی پلی‌آنیلین به‌شدت به سایر مواد تشکیل‌دهنده آن‌ها بستگی دارند. از این رو، روش‌های ساخت چنین کامپوزیت‌هایی نقش کلیدی در ویژگی‌های محصول نهایی دارند. در این مقاله، روش‌های ساخت متداول و عملکرد کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین به‌عنوان مواد جاذب امواج ریزموج به تفصیل شرح داده می‌شود.

سازوکار جاذب‌های امواج الکترومغناطیسی

باتوجه به سازوکار جذب امواج، جاذب‌ها به دو دسته دی‌الکتریک و مغناطیسی تقسیم می‌شوند. کامپوزیت‌های دارای پرکننده‌های غیرمغناطیسی، اغلب از سازوکار جذب دی‌الکتریک در محیط کامپوزیتی پیروی می‌کنند. جاذب‌های دی‌الکتریک اساساً از راه اتلاف قطبی مواد دی‌الکتریک مانند باریم تیتانیات و سرامیک‌های فروالکتریک، امواج الکترومغناطیسی را جذب می‌کنند [۴].

استفاده از پرکننده‌های مغناطیسی در کامپوزیت‌های جاذب امواج الکترومغناطیسی به‌دلیل اشباع زیاد قطبش‌پذیری و تراوایی مغناطیسی مختلط آن‌ها نیازمند مطالعه پیچیده‌تری است. در واقع، جذب اتلاfi و رزونانسی در جاذب‌های مغناطیسی در موادی مانند فریت‌ها و کربونیل آهن رخ می‌دهد [۵]. نمودار نحوه مغناطیسی شدن



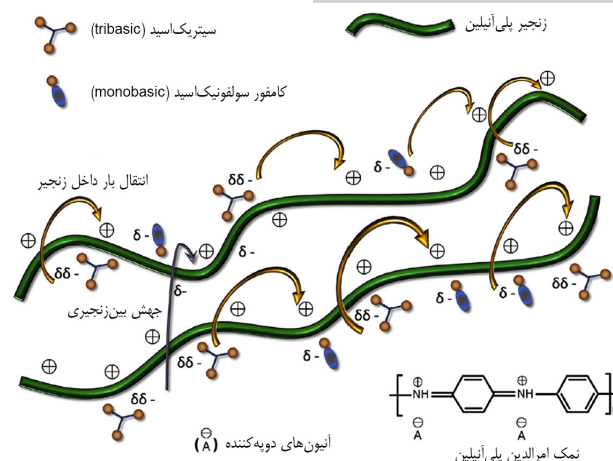
شکل ۳- اتلاف بازتاب ریزموج کامپوزیت‌های پلی‌انیلین-دوده با درصد‌های وزنی مختلف دوده در ۱۸-۴۰ GHz [۸].

مواد کربنی

با توجه به عملکرد بازتابش (بازتاب کم و جذب خوب)، رسانندگی الکتریکی زیاد، پایداری شیمیایی خوب، چگالی کم دوده و روش‌های آماده‌سازی آسان و کم‌هزینه کامپوزیت پلی‌انیلین-دوده، این مواد قابلیت زیادی در جذب ریزموج دارند. دوده پوشش‌یافته با پلی‌انیلین (هسته-پوسته) از راه پلیمر شدن درجا با مقادیر مختلف دوده (۵٪ تا ۳۰٪ وزنی) سنتز شده و درون رزین اپوکسی افزوده شد تا به جاذب ریزموج تبدیل شود. کامپوزیت‌های پلی‌انیلین-دوده ۲۰ و ۳۰٪ وزنی، عملکرد جذب خوبی را در پهنای باند گسترده ۱۸-۴۰ GHz نشان می‌دهند (شکل ۳). به علت رسانندگی ذرات دوده که موجب بازتاب کامل موج می‌شود، امواج الکترومغناطیس درون نانوبلورهای پلی‌انیلین که ذرات به شکل هسته-پوسته هستند، پی‌درپی پراکنده و بازتاب می‌شوند که در نهایت موجب افزایش مقدار جذب و بازتاب کم امواج الکترومغناطیس می‌شود [۸]. به عنوان مثال، می‌توان سایر الیاف کوتاه کربن پوشش‌یافته با پلی‌انیلین را نام برد که با روش پلیمر شدن درجا سنتز شده و موجب بهبود خواص الکترومغناطیس آن‌ها می‌شوند. تراوایی دی‌الکتریکی مختلط و تراوایی مغناطیسی مختلط الیاف کوتاه کربن پوشش‌یافته با پلی‌انیلین در قیاس با الیاف پوشش‌نیافته در محدوده ۲ GHz تا ۵۰ GHz بهبود می‌یابد [۹].

ذرات سرامیکی فریت

مواد کامپوزیتی متشکل از نانوذرات مغناطیسی پوشش‌یافته با پلیمر رسانا، سطح مشترک اضافی و بارهای قطبشی بیشتری را روی سطح ایجاد می‌کنند، به گونه‌ای که رفتار ریزموج را پیچیده‌تر می‌سازند. وجود یک لایه پلیمری رسانا روی سطح فریت شرایط مرزی را



شکل ۲- سازوکار دوپه کردن دوگانه برای افزایش رسانندگی [۷].

کامپوزیت‌ها و اثر آن بر جذب ریزموج ارائه می‌شود.

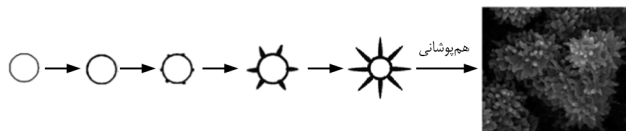
کامپوزیت‌های پلی‌انیلین-معدنی

به طور کلی، رفتار جاذب امواج الکترومغناطیس به شدت به خواص دی‌الکتریکی و مغناطیسی مواد بستگی دارد که به ترتیب با تراوایی دی‌الکتریکی مختلط و تراوایی مغناطیسی مختلط بیان می‌شود. خواص جاذب ریزموج کامپوزیت پلی‌انیلین، عمدتاً به ثابت دی‌الکتریک نسبت داده می‌شود، زیرا پلی‌انیلین یک ماده غیرمغناطیسی با $\mu_r' = 1$ و $\mu_r'' = 0$ است. پلی‌انیلین اصلاح شده (آرایش‌یافته) با مواد معدنی با خواص مغناطیسی عالی به شدت مورد توجه قرار گرفته است. زیرا، برهم‌کنش‌های بین مواد معدنی و ماتریس‌های پلیمری ممکن است، برخی خواص فیزیکی منحصر به فرد را در ساختار کامپوزیت‌های مختلف ایجاد کند. کامپوزیت‌های پلی‌انیلین-معدنی می‌توانند خواص پلی‌انیلین را با مواد معدنی مانند گرافن، نانولوله‌های کربنی، دوده، کربونیل آهن و غیره ترکیب کنند. آن‌ها با روش‌های ساخت مختلف زیر به دست می‌آیند:

- ۱- پلیمر شدن درجا،
- ۲- پلیمر شدن امولسیون،
- ۳- پلیمر شدن امولسیون درجا،
- ۴- پلیمر شدن شیمیایی و
- ۵- اختلاط.

پلیمر شدن درجا

با استفاده از روش پلیمر شدن درجا، کامپوزیت دارای خواص جذب بهتری است. موادی که در این روش به کار می‌روند عبارت‌اند از: مواد کربنی، فریتی و سایر مواد.



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی و نمایی از ساختار هسته-پوسته پلی‌آنیلین-باریم فریت [۱۱].

پوسته تشکیل نمی‌شود.

آن‌ها نشان دادند، زمانی که مقدار باریم فریت از ۳۳٪ وزنی بیشتر شود، مقدار پوسته (پلی‌آنیلین) کاهش می‌یابد. هر چه شاخه‌های تشکیل‌شده بر باریم فریت بیشتر باشد، سطح ویژه کامپوزیت افزایش می‌یابد. در حالی که با افزایش حد معینی از باریم فریت ساختار پوسته تضعیف شده و رسانندگی الکتریکی کامپوزیت کاهش می‌یابد [۱۱].

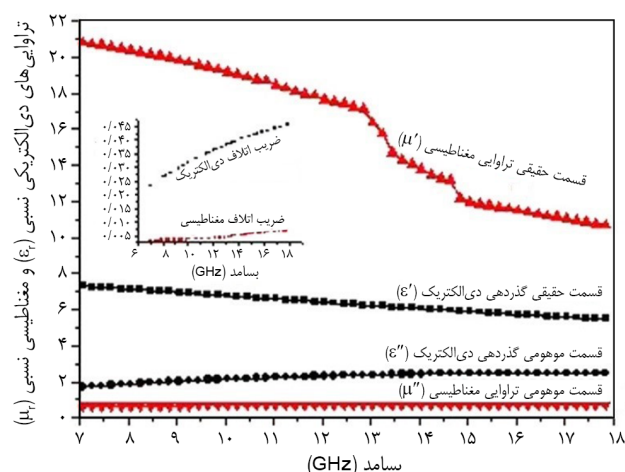
Ting و همکاران نشان دادند، اتلاف بازتابی نانوذرات باریم فریت در محدوده ۲-۱۸ GHz با پوشش پلی‌آنیلین بهبود درخور توجهی می‌یابد، پهنای جذب گسترش یافته و بسامد مربوط به حداکثر اتلاف بازتابی با افزایش مقدار باریم فریت به مقدار بیشتری انتقال می‌یابد. بنابراین، با کنترل درصد پلی‌آنیلین می‌توان خواص جذب امواج الکترومغناطیسی را بهینه کرد [۱۲].

Tang و همکاران کامپوزیت باریم فریت شش‌وجهی نوع M (M-Ba ferrite) پوشش‌یافته با لایه نازکی از پلی‌آنیلین (هسته-پوسته) را به‌روش پلیمرشدن درجا سنتز کردند. لایه نازکی از پلی‌آنیلین روی سطح ذرات باریم فریت تشکیل شد و ویژگی پراکنش بسامد جذب ریزموج را تغییر داد. نتیجه نشانگر حداکثر اتلاف بازتابی برای همه نمونه‌ها در بسامدهای زیاد بود. اما هنگامی که مقدار پلی‌آنیلین به ۱۵٪ حجمی رسید، مقدار اتلاف بازتابی ریزموج به‌علت کاهش تراوایی مغناطیسی کاهش یافت که به‌سبب افزایش کسر حجمی پلی‌آنیلین از یک حد بحرانی است [۱۳].

Ma و همکاران اتلاف بازتابی نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین-فریت کبالت روی ($\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) به‌دست آمده به‌روش پلیمرشدن درجا را با روش کاهش سطح مقطع راداری در بسامدهای ریزموج مختلف اندازه‌گیری کردند. نتایج شکل ۶ نشان می‌دهند، اتلاف بازتابی نانوکامپوزیت یادشده بیشتر از پلی‌آنیلین بوده که حداکثر اتلاف بازتابی در نانوکامپوزیت $\text{PANI-Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ حدود ۳۹/۹ dB- در ۲۲/۴ GHz است [۱۴].

سایر مواد معدنی

مثال‌های دیگری از کامپوزیت‌های ساخته‌شده به‌روش پلیمرشدن

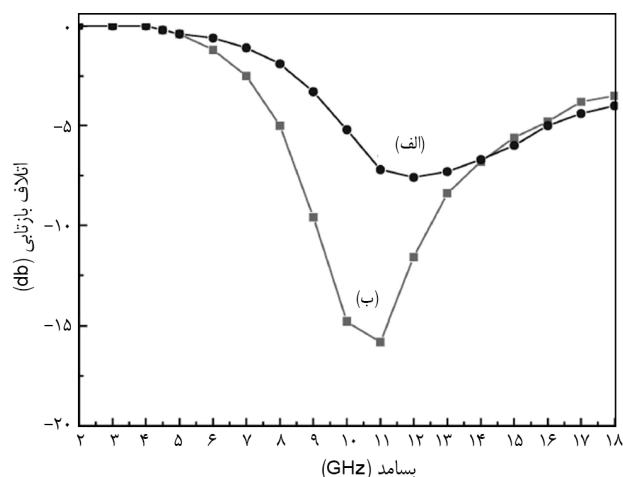


شکل ۴- نمودار تغییرات ضرایب تراوایی دی‌الکتریک و تراوایی مغناطیسی حقیقی و موهومی و اتلاف مغناطیسی و دی‌الکتریکی کامپوزیت پلی‌آنیلین-مگه‌میت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) در محدوده بسامد ۷-۱۸ GHz [۱۰].

برای میدان ریزموج در سطح مشترک بین ذرات فریت و پلیمر تغییر می‌دهد و در نتیجه بر رزونانس بسامد اثرگذار است.

Wang و همکاران نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-مگه‌میت ($\text{PANi}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) را با مقادیر مختلف مگه‌میت با روش پلیمرشدن درجا سنتز کردند. آن‌ها متوجه شدند، مقدار مگه‌میت اثر شایان توجهی بر رسانندگی نانوکامپوزیت می‌گذارد. اگر مقدار مگه‌میت به ۱۰، ۲۰ و ۳۰٪ وزنی افزایش یابد، رسانندگی نانوکامپوزیت از $9/8 \text{ Scm}^{-1}$ به‌ترتیب به مقادیر $0/3$ ، $0/1$ و $0/07 \text{ Scm}^{-1}$ به‌شدت کاهش می‌یابد. با توجه به شکل ۴، افزودن ذرات آهن به پلی‌آنیلین خالص (بدون خصلت مغناطیسی) موجب افزایش خاصیت مغناطیسی کامپوزیت می‌شود. در حالی که این ذرات موجب کاهش جزئی ضریب دی‌الکتریک کامپوزیت پلی‌آنیلین-مگه‌میت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) به‌ویژه در محدوده ۱۴-۱۸ GHz (کاهش ۸" به مقادیر کمتر از ۳) می‌شود. از طرفی، خاصیت ضریب اتلاف مغناطیسی از $0/3$ به $0/06$ افزایش می‌یابد و بدین معناست که عموماً وجود نانوذرات آهن موجب بهبود خاصیت جذب امواج الکترومغناطیسی می‌شود [۱۰].

Xu و همکاران نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-باریم فریت با ساختارهای مرجانی را به‌روش پلیمرشدن درجا سنتز کردند. با توجه به شکل ۵ که نمایانگر تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی ذرات هسته-پوسته کامپوزیت پلی‌آنیلین-باریم فریت است، اگر مقدار فریت بیش از حد (۳۳٪ وزنی) اضافه شود، از تشکیل پلی‌آنیلین به‌شکل شاخه‌ای جلوگیری می‌کند و ساختار هسته-

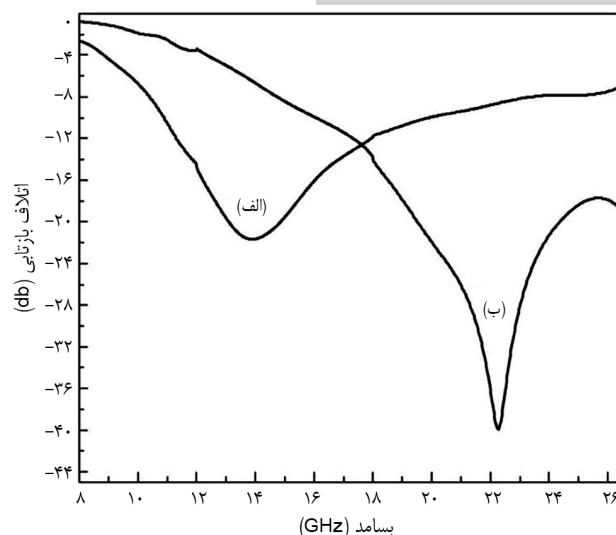


شکل ۷- اتلاف بازتابی نمونه‌های با ضخامت ۲ mm و ۵۰٪ وزنی: (الف) PANi-DBSA و (ب) PANi-DBSA/MMT [۱۸].

همچنین، اتلاف دی‌الکتریک و مغناطیسی کامپوزیت را در محدوده گسترده‌ای از بسامد بهبود می‌بخشد. بدین ترتیب ضریب‌های تراوایی مغناطیسی و دی‌الکتریک موهومی افزایش می‌یابند [۱۷]. مثال دیگری که از ساخت کامپوزیت به روش امولسیون می‌توان نام برد، نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین-دودسیل بنزن سولفونیک اسید-مونت‌موریلونیت است. رسانایی پلی‌آنیلین به لایه‌های مونت‌موریلونیت وارد شده و نمونه را به نانوکامپوزیتی با رسانندگی الکتریکی زیاد تبدیل می‌کند. پهنای اتلاف بازتابی نانوکامپوزیت، بیش از ۱۰ dB در محدوده ۹/۱-۱۲/۵ GHz به ۱۵/۸ dB در بسامد ۱۱ GHz می‌رسد (شکل ۷) [۱۸].

پلیمر شدن امولسیونی درجا

با استفاده از روش پلیمر شدن امولسیونی درجا نیز کامپوزیت‌های منحصر به فردی از جمله پلی‌آنیلین-نانولوله کربنی تک‌دیواره می‌توان تولید کرد. ضریب اتلاف این کامپوزیت زیاد است و مقدار جذب خوبی را در محدوده امواج ریزموج (۱۸-۲ GHz) نشان

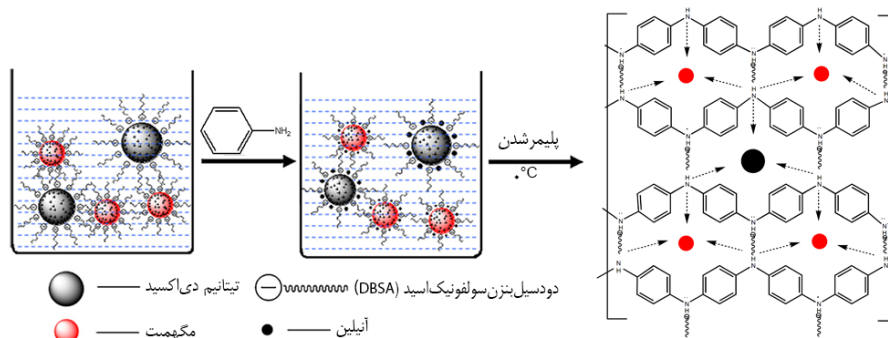


شکل ۶- نمودار اتلاف بازتابی کامپوزیت‌های: (الف) PANi و (ب) PANi-Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ [۱۴].

درجا با پوششی از پلی‌آنیلین برای جذب ریزموج عبارت از زغال چوب بامبو [۱۵]، سیلیکون-کربن-نیتروژن [۱۶] و غیره هستند که هر یک ظرفیت‌های جذب ویژه‌ای را نشان می‌دهند.

پلیمر شدن امولسیونی

نانوکامپوزیت‌های مختلفی از جمله پلی‌آنیلین-مگنتیت-دودسیل بنزن سولفونیک اسید و پلی‌آنیلین-مونت‌موریلونیت با روش پلیمر شدن امولسیونی تهیه می‌شوند. رسانندگی الکتریکی زیاد، خواص مکانیکی خوب و میرایی زیاد امواج الکترومغناطیسی از خواص منحصر به فرد این دسته از کامپوزیت‌هاست. باید خاطر نشان کرد، مقدار رسانندگی نانوکامپوزیت به درصد وزنی پرکننده و ضخامت فیلم بستگی دارد. بررسی‌ها نشان می‌دهند، مقدار مگنتیت در کامپوزیت پلی‌آنیلین-مگنتیت-دودسیل بنزن سولفونیک اسید نقش کلیدی در رفتار الکتریکی و فرومغناطیسی کامپوزیت دارد.



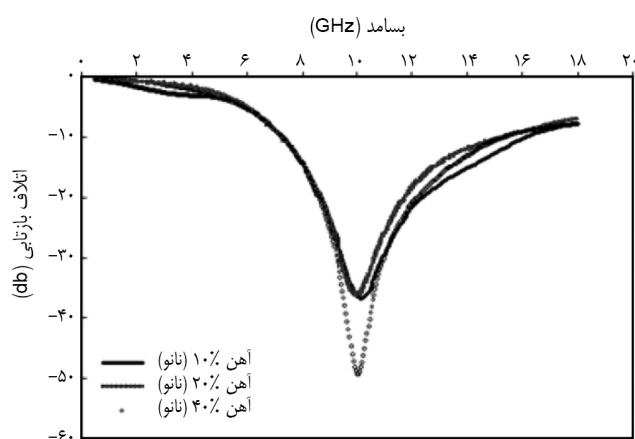
شکل ۸- نمایی از سنتز نانوکامپوزیت رسانای فرومغناطیس تیتانیم دی‌اکسید و مگنتیت [۲۱].

دی‌الکتریک نانوکامپوزیت شده است. افزون بر این، نفوذپذیری مغناطیسی بهینه نانوکامپوزیت در محدوده بسامدی ۲-۸ GHz رخ داده است [۲۳].

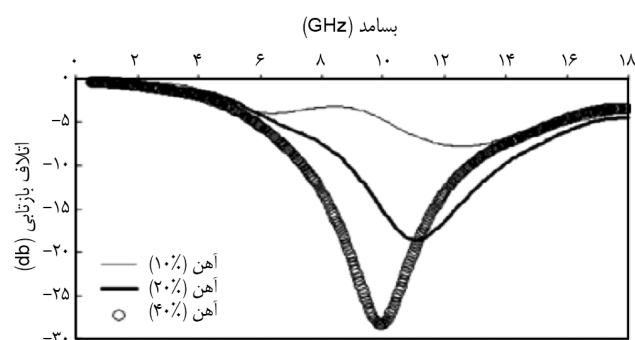
مثال دیگری از این گزارش نانوکامپوزیت هسته-پوسته پلی‌آنیلین-استرانسیم هگزا فریت ($\text{PANi/SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) که با روش پلیمر شدن شیمیایی تولید شده است. شکل ۹، نشانگر بهبود عملکرد جذب بوده که به تغییر گذردهی دی‌الکتریک نسبی القاشده به وسیله برهم‌کنش پلیمر رسانا و ماده مغناطیسی مربوط است [۲۴].

روش بدون قالب

نانوذرات ماگنتیت و تیتانیم دی‌اکسید به ترتیب به عنوان پرکننده مغناطیسی و دی‌الکتریک در ساخت کامپوزیت پلی‌آنیلین-ماگنتیت-تیتانیم دی‌اکسید با روش بدون قالب به کار گرفته شده‌اند. در شکل ۱۰ دیده می‌شود، نانوکامپوزیت‌های حاوی ۴۰٪ وزنی ماگنتیت که با آهن (III) کلرید هگزا هیدرات ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) عمل‌آوری



(الف)



(ب)

شکل ۱۰- اتلاف بازتابی کامپوزیت $\text{PANi/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$: (الف) نانوکامپوزیت‌های عمل‌آوری شده با $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و (ب) میکرو-نانوکامپوزیت‌های بدون عمل‌آوری [۲۵].

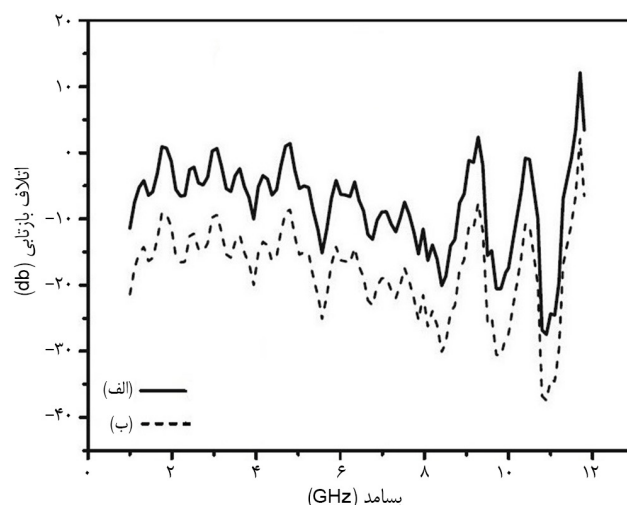
می‌دهد [۱۹]. همچنین، کامپوزیت پلی‌آنیلین-گرافیت از روش امولسیون درجا تهیه شده، اتلافی در حدود ۳۳/۶ dB- نشان داده است [۲۰].

نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین با استفاده از نانوذرات مگهمیت و تیتانیم دی‌اکسید ($\text{TiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Polyaniline}$) به روش پلیمر شدن امولسیونی درجا تهیه شده است (شکل ۸). جاذب حاوی پلی‌آنیلین-مگهمیت-تیتانیم دی‌اکسید اثر جذب امواج بهتری را نسبت به کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-تیتانیم دی‌اکسید و پلی‌آنیلین-مگهمیت ساخته شده به‌طور جداگانه از این نانوذرات، نشان داده است. ترکیب این دو نانوذره در پلی‌آنیلین موجب بهبود چشمگیری در ضریب دی‌الکتریک موهومی و حقیقی می‌شود [۲۱].

همچنین، نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین-باریم فریت-تیتانیم دی‌اکسید به روش پلیمر شدن امولسیونی درجا به دست آمده است و مقدار ۵۸ dB- اتلاف (برابر با ۹۹/۹۹٪ جذب امواج) را نشان می‌دهد. بهبود اتلاف مغناطیسی به دلیل افزودن باریم فریت و اتلاف دی‌الکتریک به علت افزودن تیتانیم دی‌اکسید و پلی‌آنیلین است که باریم فریت تراوایی مغناطیسی و تیتانیم دی‌اکسید و پلی‌آنیلین تراوایی دی‌الکتریک موهومی را بهبود بخشیدند [۲۲].

پلیمر شدن شیمیایی

گزارش‌هایی از ویژگی‌های جذبی مناسب از کامپوزیت‌های تهیه شده به روش پلیمر شدن شیمیایی، ارائه شده است. ویژگی‌های دی‌الکتریک و مغناطیسی نانوکامپوزیت هسته-پوسته پلی‌آنیلین-نیکل تهیه شده با این روش در محدوده بسامدی ۲-۱۸ GHz بررسی شده است. افزودن ۱۵/۶٪ وزنی پلی‌آنیلین موجب افزایش ضریب



شکل ۹- اتلاف بازتابی جاذب ریزموج: (الف) استرانسیم هگزا فریت و (ب) پلی‌آنیلین-استرانسیم هگزا فریت [۲۴].

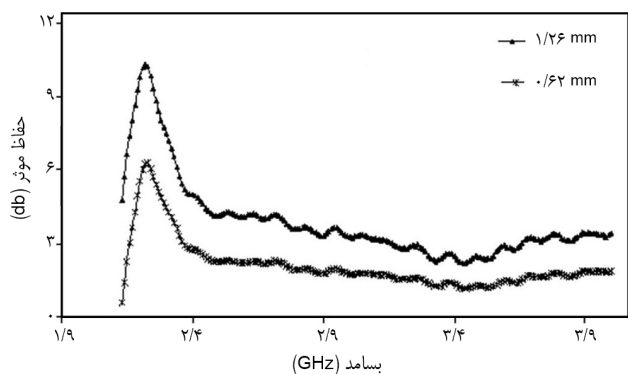
افزایش می‌یابد. از این رو، کامپوزیت دارای ۵۰٪ وزنی نانولوله کربنی ضریب دی‌الکتریک بیشتری نسبت به نمونه حاوی ۳۰٪ وزنی نانولوله کربنی دارد که این مقایسه در شکل ۱۱ نشان داده شده است [۲۶].

کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-پلیمر عایق

اگرچه پلی‌آنیلین برای جلوگیری از تداخل امواج الکترومغناطیس و اتلاف بارهای الکتروستاتیک مناسب است، اما چون خواص مکانیکی ضعیفی دارد، ضروری است که با ماتریسی که معمولاً بر پایه ساختارهای پلیمری است مخلوط شود. از روش‌های استفاده شده در فرایند پلی‌آنیلین برای بدون تغییر ماندن ساختار پلیمری، ترکیب آن با پلیمرهای متداول است. این آمیزه‌ها ممکن است ترکیبی از خواص مطلوب دو جزء یعنی رسانندگی الکتریکی پلی‌آنیلین و خواص فیزیکی و مکانیکی ماتریس پلیمری باشند. از مواد پلیمری متداول برای تهیه کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین می‌توان رزین اپوکسی، پلی‌یورتان، پلی‌وینیل کلرید (PVC) و سایر مواد را نام برد.

پلی‌یورتان

کامپوزیت پلی‌آنیلین-پلی‌یورتان دارای جذب ریزموج خوبی بوده و عامل بالقوه‌ای برای کاربردهای حفاظ تداخل الکترومغناطیس است. به‌عنوان مثال، نمونه کامپوزیتی متشکل از پلی‌آنیلین-پلی‌یورتان به‌شکل ورق در یک فلنج (نگه‌دارنده نمونه) با اندازه مشخص بین دو تنظیم‌کننده موج برهم‌محور قرار داده شده و سپس به تحلیل‌گر شبکه برداری متصل می‌شود. با انجام این کار پارامترهای پراکنش اندازه‌گیری شده و با استفاده از آن پارامترهای مدنظر محاسبه می‌شوند. شکل ۱۲، تغییرات در برابر تداخل امواج الکترومغناطیس کامپوزیت پلی‌آنیلین-پلی‌یورتان را برای ضخامت‌های مختلف در نوار بسامد با دامنه ۲-۴ GHz نشان می‌دهد. نتایج نشانگر افزایش

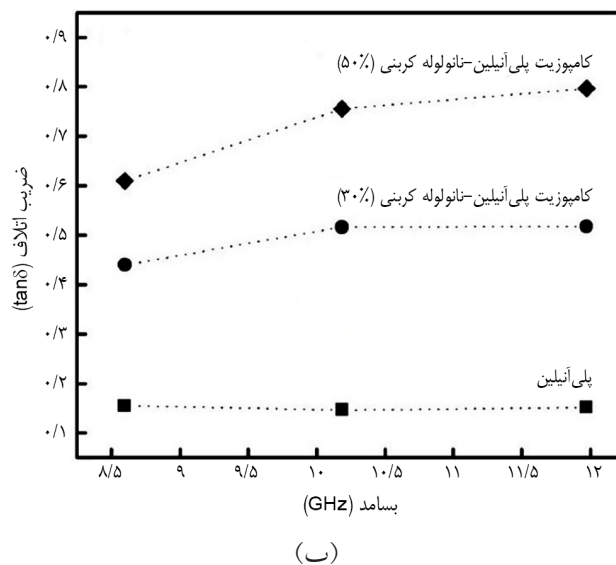
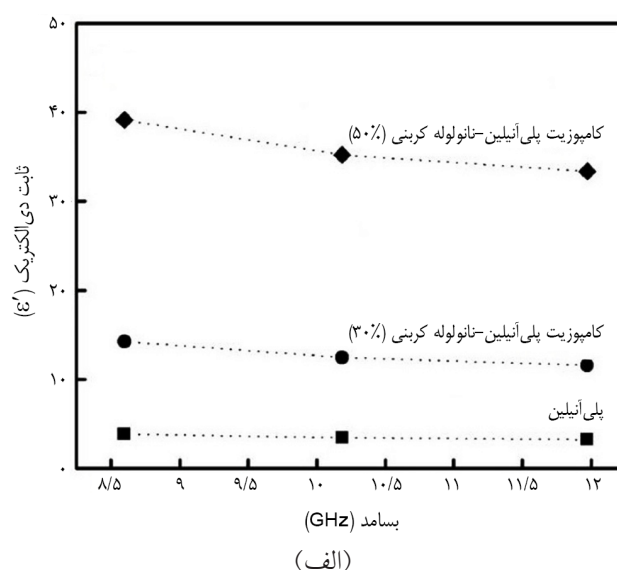


شکل ۱۲- تغییرات حفاظ موثر کامپوزیت پلی‌آنیلین-پلی‌یورتان برای ضخامت‌های مختلف در دامنه بسامد ۲-۴ GHz [۲۷].

شده‌اند، خاصیت جذب بهتری نسبت به میکرو-نانوکامپوزیت‌های عمل‌آوری نشده دارند، که این موضوع به علت رسانندگی الکتریکی زیاد، ناهمگنی و مغناطیس شدن زیاد است. دلیل دیگر مقدار جذب زیاد نانوذرات نسبت به میکروذرات در اثر نانومقیاس بودن آن‌هاست [۲۵].

روش اختلاط

فیلم‌های کامپوزیت پلی‌آنیلین-نانولوله کربنی با روش اختلاط تولید می‌شوند. ضریب دی‌الکتریک حقیقی و ضریب اتلاف این کامپوزیت بیش از فیلم پلی‌آنیلین است. زیرا زنجیرهای مولکولی پلی‌آنیلین با نانولوله کربنی واکنش داده و رسانندگی الکتریکی



شکل ۱۱- (الف) ثابت دی‌الکتریک و (ب) ضریب اتلاف نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-نانولوله کربنی با ۳۰٪ و ۵۰٪ وزنی نانولوله کربنی [۲۶].

افزودن مگنتیت به پلی‌آنیلین در ماتریس، افزایش درخور توجهی در قسمت حقیقی و موهومی تراوایی دی‌الکتریک مشاهده می‌شود [۲۹].

پلی‌وینیل کلرید

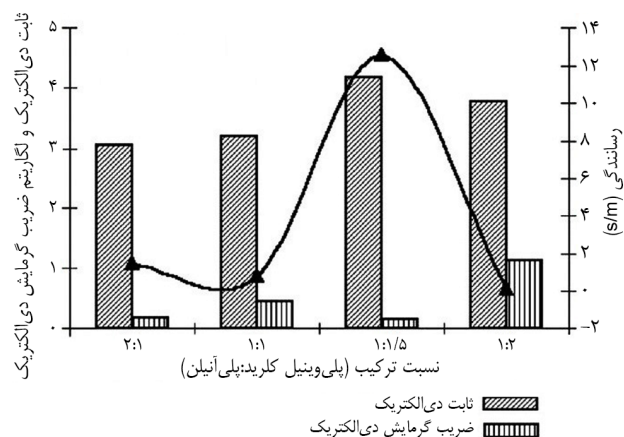
کامپوزیت‌های حاوی پلی‌آنیلین و PVC از انواع دیگر جاذب‌های ریزموج هستند. به‌عنوان نمونه، کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین رسانا محلول سیکلو هگزان به‌روش پلیمرشدن درجا در مجاورت PVC نوع امولسیون، سنتز شد. خواص دی‌الکتریک کامپوزیت‌ها به‌ویژه اتلاف دی‌الکتریک، رسانندگی، ضریب گرمایش دی‌الکتریک، ضریب جذب و عمق نفوذ به‌وسیله تحلیل گر شبکه برداری مطالعه شد (شکل ۱۳). ضریب جذب بیش از 200 m^{-1} بوده و می‌توان از آن به‌عنوان جاذب‌های ریزموج در کاربردهای هوافضایی استفاده کرد [۳۰].

نتیجه‌گیری

در این مقاله نشان داده شد، خواص کامپوزیت‌های پلیمری دارای جاذب‌های ریزموج از جمله مواد کربنی، فريت و تیتانیم دی‌اکسید در ترکیب با ویژگی‌های افزوده‌شده در اثر افزایش پلی‌آنیلین به پلیمر ماتریس، به‌ویژه رسانندگی خوب این ماده، بهبود می‌یابد. در واقع، ترکیب پلی‌آنیلین با پلیمرهای متداول ماتریس عایق مانند پلی‌یورتان، اپوکسی و پلی‌وینیل کلرید خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت‌های مزبور را بدون تغییر ساختار پلی‌آنیلین بهبود می‌بخشد. همچنین در این مقاله، روش‌های ساخت کامپوزیت‌های جاذب ریزموج حاوی پلی‌آنیلین مرور شد. این کامپوزیت‌ها به‌طور عمده با استفاده از روش‌های پلیمرشدن درجا، امولسیون، امولسیون درجا، شیمیایی و روش اختلاط ساخته شده و برای اندازه‌گیری ویژگی‌های جذبی ریزموج آماده‌سازی می‌شوند.

مراجع

1. Bahri Laleh N., Didehban K., and Yarahmadi E., Polymer Composites as Electromagnetic Wave Absorbers, *Polymerization (Persian)*, **6**, 13-22, 2016.
2. Wang Y., Wu X., Zhang W., Luo Ch., Li J., and Wang Y.,



شکل ۱۳- خواص دی‌الکتریک، ضریب گرمایش دی‌الکتریک و رسانندگی فیلم کامپوزیت پلی‌وینیل کلرید-پلی‌آنیلین در نوار C [۳۰].

بازده حفاظ کامپوزیت با ازدیاد ضخامت نمونه است و این ماده را به‌عنوان محافظ در برابر امواج الکترومغناطیس در بسامد GHz ۲/۲۳ آرمانی می‌سازد [۲۷].

رزین اپوکسی

از رزین‌های به‌کار رفته در کامپوزیت‌های جاذب امواج ریزموج رزین اپوکسی است. به‌عنوان مثال، ۳۰٪ وزنی این کامپوزیت جذب ریزموج بهتری را در بسامد ۹-۱۳ GHz با اتلاف بازتابی ۴۰ dB- نشان می‌دهد. در نتیجه با توجه به عملکرد بازتاب‌پذیری و روش‌های آماده‌سازی آسان و کم‌هزینه، کامپوزیت پلی‌آنیلین-دوده پراکنشی در رزین اپوکسی دیدگاه جدید و امیدوارکننده‌ای را برای جاذب ریزموج به همراه دارد. همچنین، مواد جاذب الکترومغناطیس هیبریدی آلی-معدنی بر پایه پرکننده‌های پلی‌آنیلین-مگنتیت (Fe_3O_4) با نسبت‌های مختلف در ماتریس رزین اپوکسی به‌منظور کاربردهای الکترومغناطیسی پراکنش یافتند [۲۸]. افزون بر این گزارش شده است، در پلی‌آنیلین به‌علت وجود پلارون و بی‌پلارون، قطبش قوی رخ می‌دهد که به‌مقدار زیاد ϵ' و ϵ'' منجر می‌شود. با

Fabrication of Flower-Like $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{OH})_2@ \text{PANI}$ and Its Enhanced Microwave Absorption Performances, *Mater. Res. Bull.*, **98**, 59-63, 2018.

3. Lin Y., Wang J., Yang H., and Wang L., In Situ Preparation

- of PANI/ZnO/CoFe₂O₄ Composite with Enhanced Microwave Absorption Performance, *J. Mater. Sci., Mater. Electron.*, **28**, 17968-17975, 2017.
4. Iskander M.F., *Electromagnetic Fields and Waves*, Waveland, USA, 768, 2013.
5. Duan Y. and Guan H., *Microwave Absorbing Materials*, Pan Stanford, USA, 387, 2016.
6. Spaldin N.A., *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*, Cambridge University, USA, 290, 2010.
7. Visakh P.M., *Polyaniline: Structure and Properties Relationship in Polyaniline Blends, Composites and Nanocomposites*, Elsevier, USA, 23-60, 2018.
8. Wu K.H., Ting T.H., Wang G.P., Ho W.D., and Shih C.C., Effect of Carbon Black Content on Electrical and Microwave Absorbing Properties of Polyaniline/Carbon Black Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 483-488, 2008.
9. Yu D.X., Chen M.T., Pi P.H., Wen X.F., Cheng J., and Yang Z.R., Preparation and Electromagnetic Characteristics of the Polyaniline-Coated Short Carbon Fibers, *J. Chem. Eng. China Univ.*, **23**, 148-153, 2009.
10. Wang Z., Bi H., Liu J., Sun Tao., and Wu X., Magnetic and Microwave Absorbing Properties of Polyaniline/ γ -Fe₂O₃ Nanocomposite, *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**, 2132-2139, 2008.
11. Xu P., Han X., Jiang J., Wang X., Li X., and Wen A., Synthesis and Characterization of Novel Coraloid Polyaniline/BaFe₁₂O₁₉ Nanocomposites, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 12603-12608, 2007.
12. Ting T.H. and Wu K.H., Synthesis, Characterization of Polyaniline/BaFe₁₂O₁₉ Composites with Microwave-Absorbing Properties, *J. Magn. Magn. Mater.*, **322**, 2160-2166, 2010.
13. Tang X. and Yang Y., Surface Modification of M-Ba-Ferrite Powders by Polyaniline: Towards Improving Microwave Electromagnetic Response, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 9381-9385, 2009.
14. Ma R.T., Zhao H.T., and Zhang G., Preparation, Characterization and Microwave Absorption Properties of Polyaniline/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Nanocomposite, *Mater. Res. Bull.*, **45**, 1064-1068, 2010.
15. Wu K.H., Ting T.H., Wang G.P., Yang C.C., and Tsai C.W., Synthesis and Microwave Electromagnetic Characteristics of Bamboo Charcoal/Polyaniline Composites in 2-40 GHz, *Synth. Met.*, **158**, 688-694, 2008.
16. Yin X., Kong L., Zhang L., Cheng L., and Greil P., Electro-magnetic Properties of Si-C-N Based Ceramics and Composites, *Int. Mater. Rev.*, **5**, 326-355, 2014.
17. Han X. and Wang Y.S., Studies on the Synthesis and Microwave Absorption Properties of Fe₃O₄/Polyaniline FGM, *Physica Scripta*, **2007**, 335-339, 2007.
18. Wang Q., Wang P., Liu Z., and Meng F., Microwave Absorbing Properties of Polyaniline/Montmorillonite Doped with Dodecylbenzensulfonic Acid Nanocomposite, *Prog. Nat. Sci.*, **15**, 124-130, 2005.
19. Dong-Lin Z., Xian-Wei Z., and Zeng-Min S., Synthesis of Carbon Nanotube/Polyaniline Composite Nanotube and its Microwave Permittivity, *Acta Phys. Sin.*, **8**, 3878-3883, 2005.
20. Saini P., Choudhary V., Sood K.N., and Dhawan S.K., Electromagnetic Interference Shielding Behavior of Polyaniline/Graphite Composites Prepared by in situ Emulsion Pathway, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 3146-3155, 2009.
21. Singh K., Ohlan A., Bakhshi A.K., and Dhawan S.K., Synthesis of Conducting Ferromagnetic Nanocomposite with Improved Microwave Absorption Properties, *Mater. Chem. Phys.*, **119**, 201-207, 2010.
22. Ohlan A., Singh K., Chandra A., Singh V.N., and Dhawan S.K., Conjugated Polymer Nanocomposites: Synthesis, Dielectric and Microwave Absorption Studies, *J. Appl. Phys.*, **106**, 044305, 2009. DOI: 10.1063/1.3200958
23. Dong X.L., Zhang X.F., Huang H., and Zuo F., Enhanced Microwave Absorption in Ni/Polyaniline Nanocomposites by Dual Dielectric Relaxations, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 013127, 2008. DOI: 10.1063/1.2830995
24. Yuan C.L. and Hong Y.S., Microwave Adsorption of Core-Shell Structure Polyaniline/SrFe₁₂O₁₉ Composites, *J. Mater. Sci.*, **45**, 3470-3476, 2010.
25. Phang S.W. and Kuramoto N., Microwave Absorption Property of Polyaniline Nanocomposites Containing TiO₂ and Fe₃O₄ Nanoparticles after FeCl₃·6H₂O Treatment, *Polym. Compos.*, **31**, 516-523, 2010.
26. Sharma B.K., Khare N., Sharma R., Dhawan S.K., Vankar V.D., and Gupta H.C., Dielectric Behavior of Polyaniline-CNTs Composite in Microwave Region, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 1932-1935, 2009.
27. Lakshmi K., John H., Mathew K.T., Joseph R., and George K.E., Microwave Absorption, Reflection and EMI Shielding of PU-PANI Composite, *Acta Mater.*, **57**, 371-375, 2009.
28. Belaabed B., Wojkiewicz J.L., Lamouri S., and Lasri T., Syn-

- thesis and Characterization of Hybrid Conducting Composites Based on Polyaniline/Magnetite Fillers with Improved Microwave Absorption Properties, *J. Alloys Compd.*, **527**, 137-144, 2012.
29. Yao Y., Jiang H., Wu J., Gu D., and Shen L., Synthesis of Fe_3O_4 /Polyaniline Nanocomposite in Reversed Micelle Systems and Its Performance Characteristics, *Procedia Eng.*, **27**, 664-670, 2012.
30. John H., Thomas R.M., Jacob J., Mathew K.T., and Joseph R., Conducting Polyaniline Composites as Microwave Absorbers, *Polym. Compos.*, **28**, 588-592, 2007.