

## The Effect of Foaming Process on the Radar Absorbing Properties of PMMA/MWCNT Composites

Maziar Soltani Alkuh, Mohammad Hossein Navid Famili\*, and M. Hasan Moeini

Polymer Engineering Group, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University,  
P.O. Box: 14115-143, Tehran, Iran

Received: 10 June 2014, accepted: 11 April 2015

### ABSTRACT

A lightweight polymer composite with a broad bandwidth, tunable absorption frequency and multi-functionality is an ideal material for making a radar absorber. In general, composite microcellular foams have many potential applications due to their lightweight, high mechanical properties and monotonous cell structure. In this research, the effect of foaming method on the radar absorbing properties of composite radar absorbers was investigated. In the first step, a controllable, repeatable and high pressure/temperature operation foaming system by supercritical CO<sub>2</sub> gas as foaming agent was designed and built. The composites based on poly(methyl methacrylate) (PMMA) and multiwall carbon nanotube (MWCNT) at different weight percentages were prepared by solvent-anti solvent coagulation method. The sample sheets with 3 mm thickness were molded using hot compression molding method. Then, the foaming process was performed and the cell morphology of the prepared foams was studied using scanning electron microscopy. Monotonous cell structure of the composite foams revealed a good dispersion of nanoparticles in the polymer matrix. The data of the reflected radar waves (before and after foaming) showed that the foaming reduced the reflection of the radar waves to less than 10 percent in all the samples. It is important to note that the absorption of radar waves was increased with the foaming of neat PMMA. It was observed that the foaming of composites increased the threshold of absorption of radar waves from less than 1 wt% nanotube for the unfoamed samples to 1-3 wt% nanotube for the foamed samples.

#### Keywords:

radar absorber,  
polymer foam,  
supercritical CO<sub>2</sub>,  
composite,  
multi-wall carbon nanotube

(\*)To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: [nfamili@modares.ac.ir](mailto:nfamili@modares.ac.ir)

# اثر فرایند اسفنج کردن بر خواص جذب رادار کامپوزیت‌های پلی‌متیل متاکریلات-نانولوله‌های کربن چنددیواره

مازیار سلطانی الکوه، محمدحسین نوید فامیلی<sup>\*</sup>، محمد حسن معینی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۱۱۵-۱۴۳

دریافت: ۹۳/۳/۲۰، پذیرش: ۹۴/۱/۲۲

## چکیده

جاذب امواج رادار کامپوزیتی پایه پلیمری با وزن کم، پهنای باند، بسامد جذب قابل تنظیم و چندعاملی بودن، جاذبی ایده آل به شمار می آید. به طور کلی، اسفنج‌های میکروسلولی کامپوزیتی پایه پلیمری، به دلیل خواص مطلوب مکانیکی در عین سبک وزنی و ساختار سلولی یکنواخت، پتانسیل استفاده را در کاربردهای مختلف دارند. در این پژوهش، اثر اسفنج کردن بر خواص جذب راداری جاذب‌های کامپوزیتی پایه پلیمری ردیابی شد. در گام نخست، سامانه اسفنج سازی با قابلیت کنترل و تکرارپذیری، عملکرد در فشار و دمای زیاد و با عامل اسفنج ساز گاز  $CO_2$  ابربحرانی طراحی و ساخته شد. کامپوزیت‌هایی برپایه پلی متیل متاکریلات، حاوی درصدهای مختلف نانولوله‌های کربن چنددیواره به روش انعقاد ساخته شدند. نمونه‌های تهیه شده با روش قالب گیری فشاری گرم به شکل ورق‌هایی به ضخامت ۳ mm تبدیل شدند. سپس، در شرایط یکسان فرایند اسفنج سازی انجام و شکل شناسی سلولی اسفنج‌ها با تصاویر میکروسکوپی الکترونی ارزیابی شد. ساختار سلولی یکنواخت اسفنج‌های کامپوزیتی حاکی از پراکنش مناسب نانوذرات در ماتریس پلیمری بود. بررسی مقدار بازتاب موج تابشی به نمونه‌ها (پیش و پس از اسفنج سازی) نشان داد، اسفنج کردن باعث کاهش چشمگیر متوسط بازتاب به مقادیر زیر ۱۰٪ شد. افزایش درصد جذب موج تابشی به اسفنج پلی متیل متاکریلات خالص نسبت به حالت اسفنج نشده از نتایج جالب این پژوهش بود. همچنین، در نمودار درصد جذب-بارگذاری نانوذرات مشاهده شد، اسفنج کردن کامپوزیت‌ها آستانه نفوذ را از کمتر از ۱٪ بارگذاری نانوذرات برای حالت اسفنج نشده به مقداری بین ۱٪ تا ۳٪ بارگذاری برای حالت اسفنج شده افزایش داد.

## واژه‌های کلیدی

جاذب رادار،  
اسفنج پلیمری،  
 $CO_2$  ابربحرانی،  
کامپوزیت،  
نانولوله کربن چنددیواره

<sup>\*</sup> مسئول مکاتبات، پیام نگار:  
[nfamili@modares.ac.ir](mailto:nfamili@modares.ac.ir)

## مقدمه

در سال‌های اخیر، تنوع و گستردگی پیشرفت وسایل الکترونیکی از روند چشمگیری برخوردار بوده است، به گونه‌ای که به‌کارگیری این تجهیزات که با بهره‌گیری از فناوری‌های الکترومغناطیسی طراحی و ساخته شده‌اند، مستلزم استفاده از امواج الکترومغناطیس از بسامدهای صنعتی تا بسامدهای امواج میکرو هستند. توسعه این نوع سامانه‌ها با وجود مزایای فراوان، باعث ایجاد مشکلاتی برای سایر وسایل الکترونیکی و نیز سلامتی انسان در توان‌های مصرفی زیاد شده است. برای غلبه بر این مشکلات، مواد جاذب امواج با قابلیت جذب انرژی امواج الکترومغناطیسی ناخواسته اکیداً مورد نیاز هستند [۱].

سبک‌بودن جاذب بسیار مهم و مطلوب است. بدین منظور، پژوهشگران برای کاهش بیشتر وزن جاذب‌های پایه پلیمری، جاذب‌های اسفنجی را پیشنهاد داده‌اند [۲]. از طرف دیگر، ساختار سلولی ویژه اسفنج‌ها و استفاده‌های متعدد از آنها به‌عنوان جاذب‌های صوت و عایق‌های گرمایی و ترکیب آنها با خواص مطلوب مکانیکی و رسانایی الکتریکی نانوذرات مختلف می‌تواند آنها را بهترین گزینه برای جاذب‌های امواج الکترومغناطیس کند.

اکثر پژوهشگران اثر اسفنج کردن بر ثابت دی‌الکتریک جاذب‌ها را بررسی کردند. Thomassin و همکاران [۳] خواص الکترومغناطیس نانوکامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون تقویت شده با نانولوله‌های کربن چنددیواره در دو حالت اسفنج شده و اسفنج نشده را با ضخامت‌های برابر بررسی کردند. طبق نتایج آنها، اسفنج شدن یک نمونه باعث کاهش ثابت دی‌الکتریک می‌شود. Fletcher و همکاران [۴] خواص الکترومغناطیس نانوکامپوزیت‌های فلوئوروکربن-نانولوله‌های کربن چنددیواره را اندازه‌گیری کردند. نتایج نشان داد، در درصدهای بارگذاری پرکننده کمتر از ۸٪ اسفنج‌سازی باعث کاهش ثابت دی‌الکتریک می‌شود و در درصدهای بیش از ۸٪ نتیجه معکوس به‌دست آمد. Fang و همکاران [۵] ثابت دی‌الکتریک اسفنج‌های کربنی را محاسبه کرده و با مقادیر مربوط به حالت توده (که حاصل از فشرده‌سازی اسفنج‌های پودر شده هستند) مقایسه کردند. آنها مشاهده کردند، ثابت دی‌الکتریک در حالت اسفنج شده کاهش یافت و بخش موهومی ثابت گذردهی نسبت به حالت توده بیشتر شد.

در زمینه اثر اسفنج کردن بر مقدار جذب یا بازتاب موج تابشی به جاذب، Thomassin و همکاران [۶] نشان دادند، اسفنج کردن کامپوزیت پلی‌متیل متاکریلات-نانولوله کربن درصد جذب را به مقدار زیادی افزایش داده است. البته مقایسه در ضخامت یکسان انجام نشد و با توجه به وابستگی خواص الکترومغناطیس به ضخامت جاذب [۷]، مقایسه صحیحی انجام نشد.

در این پژوهش، برای بررسی صحیح اثر اسفنج کردن بر خواص جذب رادار، مقدار جذب و بازتاب موج تابشی به جاذب‌های اسفنج شده و نشده در ضخامت‌های یکسان مقایسه شد. افزون بر این، اثر اسفنج کردن بر آستانه نفوذ در نمودار جذب موج-درصد بارگذاری نانوذرات بررسی شد. بدین منظور، از سامانه جدیدی با قابلیت زیاد کنترل ساختار اسفنج برای تولید اسفنج‌های کامپوزیت پلی‌متیل متاکریلات-نانولوله کربن چنددیواره با ساختارهای مشابه ولی درصدهای مختلف بارگذاری نانوذرات استفاده شد و خواص جذب رادار نمونه‌ها اندازه‌گیری شدند.

## تجربی

### مواد

برای تهیه کامپوزیت‌ها از پلی‌متیل متاکریلات با مصرف عمومی نوع ACRYPET VH001 محصول شرکت Mitsubishi Rayon به‌عنوان ماتریس پلیمری با چگالی  $1.19 \text{ g/cm}^3$ ، شاخص جریان مذاب  $2 \text{ g/10min}$  و وزن مولکولی متوسط گرانیوی  $123000 \text{ g/mol}$ ، نانولوله کربن چنددیواره (MWCNT) تهیه شده از پژوهشگاه صنعت نفت ایران با قطر داخلی  $3/8 \text{ nm}$ ، قطر خارجی  $10 \text{ nm}$  و خلوص ۹۵٪ به‌عنوان ماده اتلافی، ۱-متیل-۲-پیرولیدون (NMP) محصول شرکت Merck با خلوص ۹۹/۵٪ به‌عنوان حلال و آب مقطر شرکت زلال به‌عنوان ضدحلال استفاده شد. برای ساخت اسفنج، گاز  $\text{CO}_2$  با خلوص ۹۵٪ محصول شرکت بهنوش همدان به‌عنوان عامل هسته‌زا به کار گرفته شد.

### دستگاه‌ها

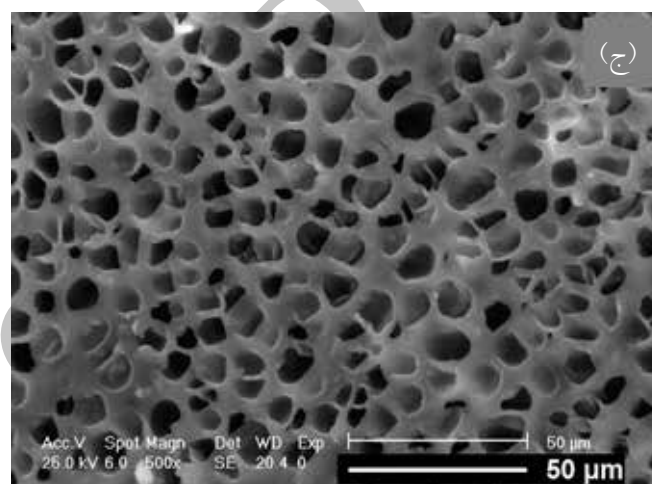
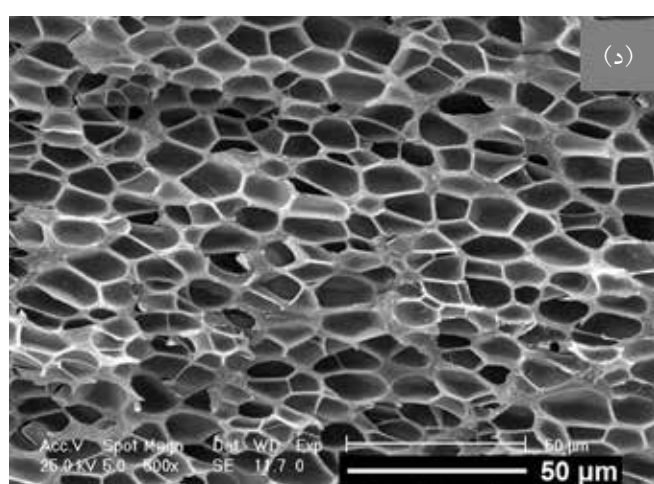
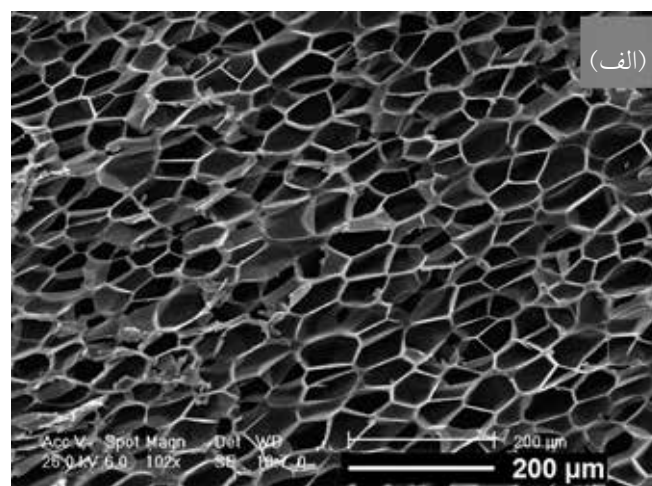
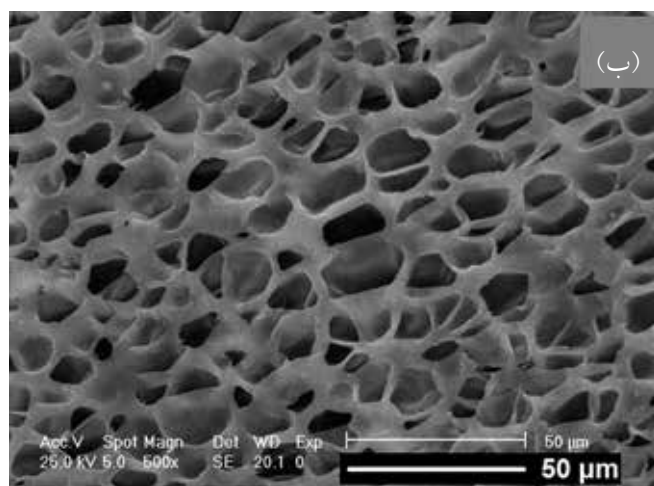
در این پژوهش، دستگاه فراصوت با قدرت  $1000 \text{ W}$  و بسامد  $20 \text{ kHz}$ ، حمام خشک، پرس داغ  $5$  تنی ساخت شرکت شهاب ماشین ایران، دستگاه VNA ساخت شرکت Hewlett-Packard آمریکا که شامل یک تجزیه‌گر HP8722D.06.10 و دو موج‌بر با استاندارد WR-90 است و میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل XL30 ساخت شرکت Philips هلند به کار گرفته شد.

## روش‌ها

### ساخت کامپوزیت

برای تهیه کامپوزیت‌ها از روش انعقاد ارائه شده توسط Du و همکاران [۸] استفاده شد. در این روش، ابتدا نانولوله کربن به حلال NMP اضافه شد تا محلولی با غلظت  $0.6 \text{ mg}$  از MWCNT در

194



شکل ۲- تصاویر SEM نمونه ها: (الف) پلی متیل متاکریلات خالص با بزرگنمایی ۱۰۰ برابر، (ب) کامپوزیت PMMA/MWCNT ۱٪ وزنی با بزرگنمایی ۵۰۰ برابر، (ج) کامپوزیت PMMA/MWCNT ۳٪ وزنی با بزرگنمایی ۵۰۰ برابر و (د) کامپوزیت PMMA/MWCNT ۵٪ وزنی با بزرگنمایی ۵۰۰ برابر.

مناسبی برای مقایسه خواص جذب رادار اسفنج های کامپوزیتی با مقادیر مختلف نانوذرات فراهم شد و می توان اثر افزایش نانوذرات را ردیابی کرد، بدون اینکه ساختار اسفنج به مقدار زیادی تغییر کند. سبک وزنی، عاملی مهم در جاذب های امواج رادار است [۲] و مطابق جدول ۱ چگالی اسفنج های تهیه شده از مقادیر بسیار مطلوبی برخوردارند.

کاهش اندازه سلول و افزایش چگال سلول شده است [۱۰، ۱۱]. تغییر اندازه سلول بر خواص الکترومغناطیسی اسفنج ها اثر گذار است [۵]. مطابق **جدول ۱** اندازه سلول ها در کامپوزیت ها تقریباً برابر است، بنابراین شرایط

جدول ۱- مشخصات ساختاری و چگالی اسفنج ها.

| چگالی<br>اسفنج<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | چگالی<br>سلول<br>(cell/cm <sup>3</sup> ) | اندازه سلول<br>(μm) | نمونه           |
|----------------------------------------|------------------------------------------|---------------------|-----------------|
| ۰/۱۸                                   | ۱/۲۰×۱۰ <sup>۷</sup>                     | ۳۸/۳۱±۵/۴۲          | PMMA            |
| ۰/۲۵                                   | ۹/۲۴×۱۰ <sup>۸</sup>                     | ۱۵/۳۳±۳/۱۷          | PMMA/MWCNT 1%wt |
| ۰/۲۷                                   | ۰/۹۸×۱۰ <sup>۹</sup>                     | ۱۳/۰۷±۲/۴۲          | PMMA/MWCNT 3%wt |
| ۰/۲۸                                   | ۱/۳۱×۱۰ <sup>۹</sup>                     | ۱۲/۵۴±۲/۶۱          | PMMA/MWCNT 5%wt |

### خواص جذب رادار اسفنج ها متوسط درصد بازتاب موج تابشی

درصد بازتاب موج تابشی به نمونه ها در نوار X در شکل ۳ آمده است. مطابق انتظار با افزایش مقدار نانوذرات و در پی آن افزایش رسانایی الکتریکی [۱۲، ۱۳]، درصد بازتاب کامپوزیت ها نیز افزایش یافت. در این شکل شیب تغییرات در مقدار کمتر از ۱٪ نانوذرات افزایش یافته که ناشی از پدیده آستانه نفوذ در کامپوزیت است. این



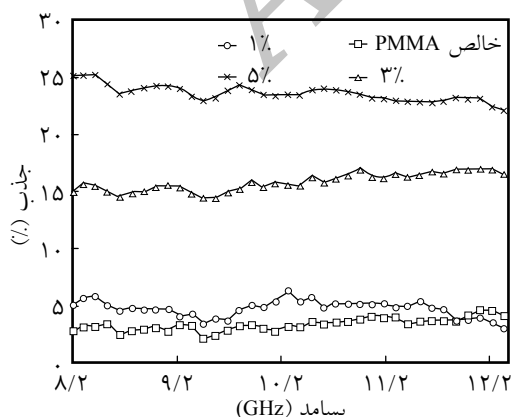


شکل ۵- طرح‌واره اثر اسفنج کردن بر آرایش نانولوله‌های کربن در ماتریس پلیمری.

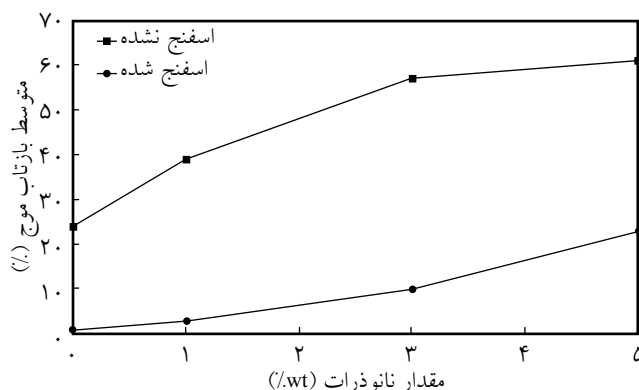
نشان‌دهنده پدیده آستانه نفوذ در این ناحیه است. در اثر اسفنج شدن کامپوزیت‌ها، خواص تغییر کرد. مشاهده شد، افزایش شیب تغییرات بین مقادیر ۱ و ۳٪ بارگذاری رخ داد. دلیل این پدیده را می‌توان مطابق **شکل ۵** ناشی از افزایش فاصله بین نانولوله‌های کربن در اثر اسفنج شدن دانست. افزایش فاصله نانوذرات باعث کاهش سازوکارهای اتلافی آنها [۱] در نانوکامپوزیت شده، بنابراین در اثر اسفنج شدن آستانه نفوذ افزایش یافت.

نکته جالب توجه در شکل ۴ افزایش درصد جذب نمونه اسفنج پلی‌متیل متاکریلات خالص نسبت به نمونه اسفنج نشده است. بدین معنا که اسفنج شدن به‌تنهایی سازوکاری برای جذب موج فراهم کرد. درصد جذب نمونه اسفنج ۱٪ نیز مقداری تقریباً برابر نمونه اسفنج پلیمر خالص دارد، یعنی به‌قدری نانوذرات از هم فاصله گرفته‌اند که هیچ اثر مثبتی بر جذب ندارند و مقدار جذب اسفنج ۱٪ به‌دلیل ساختار متخلخل اسفنج است. اما به‌تدریج و با افزایش مقدار نانوذرات در اسفنج‌ها، مشاهده شد، درصد جذب نمونه اسفنج شده و نشده در مقدار ۵٪ بارگذاری نانوذرات تقریباً دارای مقدار برابر است.

**شکل ۶** نمودار درصد جذب برحسب بسامد در بازه ۸-۱۲ GHz را برای نمونه‌های اسفنج شده نشان می‌دهد. مطابق این شکل، تغییرات درصد جذب نمونه‌ها برحسب بسامد چندان زیاد نبوده و تقریباً در تمام بازه بسامد با افزایش درصد نانوذرات، درصد جذب نیز افزایش یافته است.



شکل ۶- مقدار جذب اسفنج‌های پلی‌متیل متاکریلات خالص و حاوی مقادیر مختلف نانوذرات در بازه بسامد ۸-۱۲ GHz

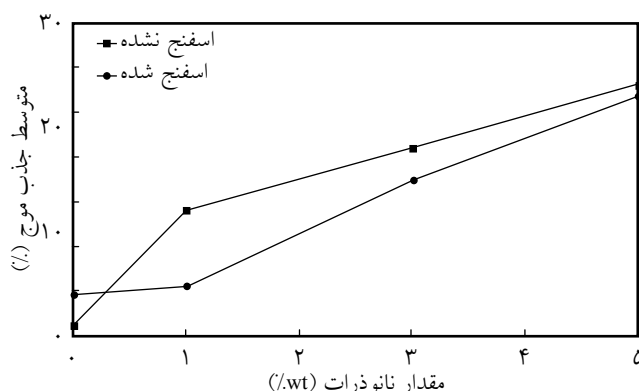


شکل ۳- متوسط مقدار بازتاب موج تابشی به نمونه‌ها در بازه بسامد ۸-۱۲ GHz

آستانه نفوذ نسبت به مقادیر گزارش شده در شرایط یکسان برای نانوکامپوزیت‌های پلی‌متیل متاکریلات-نانولوله‌های کربن مقدار مناسبی بوده [۱۵، ۱۴] و نشان‌دهنده پراکنش مناسب نانوذرات است. در اثر اسفنج شدن کامپوزیت‌ها، درصد بازتاب موج به مقدار قابل توجهی کاهش یافته و برای اکثر نمونه‌ها به کمتر از ۱۰٪ رسیده که این موضوع برای جاذب‌های امواج رادار بسیار مناسب است. کاهش درصد بازتاب موج را می‌توان به‌دلیل وجود هوا در جاذب در اثر اسفنج شدن دانست. وجود هوا در جاذب باعث نزدیکی امپدانس جاذب-محیط می‌شود [۱۶، ۱۷] و در نتیجه مقدار بازتاب موج در فصل مشترک کاهش می‌یابد.

#### متوسط درصد جذب موج تابشی

**شکل ۴** متوسط درصد جذب موج تابشی به نمونه‌ها را نشان می‌دهد. مشابه شکل ۳ در شکل ۴ نیز برای نمونه‌های اسفنج نشده بیشترین شیب تغییرات، در مقدار کمتر از ۱٪ نانوذرات مشاهده شد که



شکل ۴- متوسط مقدار جذب موج تابشی در نمونه‌ها در بازه بسامد ۸-۱۲ GHz

## نتیجه‌گیری

به‌عنوان نتیجه‌گیری کلی می‌توان بیان کرد، افزودن نانوذرات و اسفنج کردن خط مشی مناسبی برای ساخت جاذب‌های سبک‌وزن است. بدین ترتیب که افزودن نانوذرات باعث افزایش سازوکارهای

اتلافی می‌شود و اسفنج کردن افزون بر اینکه خود سازوکاری اتلافی است، باعث کاهش شدید بازتاب ناشی از وجود نانوذرات در جاذب نیز می‌شود. البته اسفنج کردن باعث افزایش آستانه نفوذ نانوذرات شده و خواص اتلافی ناشی از وجود نانوذرات در درصدهای بیشتر نانوذرات نسبت به حالت اسفنج نشده به‌دست می‌آید.

## مراجع

- Huo J., Wang L., and Yu H., Polymeric Nanocomposites for Electromagnetic Wave Absorption, *J. Mater. Sci.*, **44**, 3917-3927, 2009.
- Zhang H.B., Yan Q., Zheng W., Zhixian H., and Yu Z., Tough Graphene-Polymer Microcellular Foams for Electromagnetic Interference Shielding, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 918-924, 2011.
- Thomassin J.M., Pagnoulle C., Bednarz L., Huynen I., Jerome R., and Detrembleur C., Foams of Polycaprolactone/MWNT Nanocomposites for Efficient EMI Reduction, *J. Mater. Chem.*, **18**, 792-796, 2008.
- Fletcher A., Gupta M., Dudley K., and Vedeler E., Elastomer Foam Nanocomposites for Electromagnetic Dissipation and Shielding Applications, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 953-958, 2010.
- Fang Z., Li C., Sun J., and Zhang H., The Electromagnetic Characteristics of Carbon Foams, *Carbon*, **45**, 2873-2879, 2007.
- Thomassin J.M., Vuluga D., Alexandre M., Jerome C., Molenberg I., Huynen I., and Detrembleur C., A Convenient Route for the Dispersion of Carbon Nanotubes in Polymers: Application to the Preparation of Electromagnetic Interference (EMI) Absorbers, *Polymer*, **53**, 169-174, 2012.
- Ott H.W., *Electromagnetic Compatibility Engineering*, John Wiley and Sons, New Jersey, Chapt. 18, 688-731, 2009.
- Du F., Fischer J.E., and Winey K.I., Coagulation Method for Preparing Single-walled Carbon Nanotube/Poly(methyl methacrylate) Composites and Their Modulus, Electrical Conductivity, and Thermal Stability, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**, 333-3338, 2003.
- Zeng C., Hosseiny N., Zhang C., and Wang B., Synthesis and Processing of PMMA Carbon Nanotube Nanocomposite Foams, *Polymer*, **51**, 655-664, 2010.
- Famili M., Janani H., and Enayati M., Foaming of a Polymer-Nanoparticle System: Effect of the Particle Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 2847-2856, 2011.
- Zakiyan S.E., Famili M., and Ako M., Heterogeneous Nucleation in Batch Foaming of Polystyrene in Presence of Nanosilica as a Nucleating Agent, *Sci. Technol.*, **25**, 231-240, 2012.
- Zhang H.B., Yan Q., Zheng W.G., He Z., and Yu Z., Tough Graphene-Polymer Microcellular Foams for Electromagnetic Interference Shielding, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 918-924, 2011.
- Eswaraiah V., Sankaranarayanan V., and Ramaprabhu S., Functionalized Graphene-PVDF Foam Composites for EMI Shielding, *Macromol. Mater. Eng.*, **296**, 894-898, 2011.
- Du F., Scogna R., Zhou W., Brand S., and Fischer J., Nanotube Networks in Polymer Nanocomposites: Rheology and Electrical Conductivity, *Macromolecules*, **37**, 9048-9055, 2004.
- Mazov I., Kuznetsov V., Moseenkov C., Usoltseva A., Romanenko A., and Anikeeva O., Electromagnetic Shielding Properties of MWCNT/PMMA Composites in Ka-Band, *Physica Status Solidi (b)*, **246**, 2662-2666, 2009.
- Huynen I., Quiévy N., Bailly C., Bollen P., Detrembleur C., Eggermont S., and Molenberg I., Multifunctional Hybrids for Electromagnetic Absorption, *Acta Materialia*, **59**, 3255-3266, 2011.
- Eggermont S., Bollen P., Quiévy N., Detrembler C., Molenberg I., and Thomassin J., Novel Frequency Selective Electromagnetic Absorber Combining Honeycomb Waveguide and Carbon Nanotube Composites, *Antennas and Propagation (EUCAP), Proceedings of the 5th European Conference on*, 2201-2204, Rome, 11-15 April, 2011.