

سامانه نانومرکب ساختار اسفنجی رسانا با قابلیت جذب و پوشش‌دهی امواج الکترومغناطیس بر پایه لاستیک EPDM و MWCNT: تأثیر ریخت اسفنج و مقدار رسانش الکتریکی

هستی بیژنی^۱ و علی اصغر کتاب^{۲*}

۱. دانشجوی دکترای مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران
۲. استاد مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

دریافت: مرداد ۹۹ بازنگری: شهریور ۹۹ پذیرش: شهریور ۹۹

چکیده

در پژوهش حاضر، نانوجندسازه‌های رسانای جاذب امواج الکترومغناطیس بر پایه لاستیک اتیلن-پروپیلن-دی‌ان-مونومر (EPDM) و نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT) با عامل پفزای شیمیایی و روش قالب‌گیری فشاری تهیه شدند. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که نانوجندسازه‌های اسفنجی آستانه نفوذ الکتریکی پایین‌تر و جذب امواج الکترومغناطیس بالاتری نسبت به ترکیب‌های جامد همانند خود داشتند. نانوجندسازه‌های اسفنجی، پوشش‌دهی امواج ۲۸ تا ۴۵ دسی‌بل را در گستره بسامد نوار ایکس (۸۲-۱۲۴ گیگاهرتز) از خود نشان می‌دهند. همچنین، بازده پوشش‌دهی الکترومغناطیس نمونه اسفنجی تحت خمش‌های مکرر، نسبت به نمونه غیرمتخلخل، به دلیل رفتار بازیابی بالا، کاهش ناچیزی از خود نشان داد. نتیجه‌ها حاکی از قابلیت بالای اسفنج‌های شبکه‌ای شده EPDM/MWCNT به عنوان جاذب امواج الکترومغناطیس با وزن کم و انعطاف‌پذیری و تغییر فرم بالا است.

کلمات کلیدی: اتیلن-پروپیلن-دی‌ان-مونومر، نانولوله‌های کربنی چنددیواره، اسفنج‌ها، پوشش امواج الکترومغناطیس، جاذب امواج الکترومغناطیس.

مقدمه

اثرات منفی آن‌ها، لزوم استفاده از پوشش‌ها و جاذب‌های امواج الکترومغناطیس روزبه‌روز افزایش یابد. امواج الکترومغناطیس نه تنها اثرات منفی بر سلامتی انسان و سایر موجودات دارد بلکه موجب اختلال در عملکرد تجهیزات

رشد سریع تجهیزات الکترونیکی و به کارگیری آن‌ها در بخش‌های متفاوت مانند صنایع مخابرات و ارتباطات، نظامی، پزشکی و پرتو پزشکی، موجب شده است تا برای کاهش

یا از بین رفتن نقاط تماس نانوذره‌ها در زمینه‌های بسیاری سخت و در نتیجه آن کاهش رسانش الکتریکی شود. افزون‌براین، برخی از روش‌های پیشنهادی برای تولید اسفنج‌های رسانا در مقیاس انبوه محدودیت‌های بسیار مانند هزینه بالا، زمان‌بر بودن و فرایند دشوار و پیچیده دارند. از این‌رو، به‌کارگیری زمینه‌های لاستیکی به‌طور اندوخته می‌تواند موجب کاهش این محدودیت‌ها شود. برخی از پژوهشگران به بررسی ویژگی‌های پوشش‌دهی امواج الکترومغناطیس در اسفنج‌های لاستیکی مانند لاستیک طبیعی (NR) حاوی نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNT) [۲۰] و لاستیک سیلیکونی/MWCNT/اکسید آهن (Fe_3O_4) [۲۱] پرداخته‌اند. برای مثال، ژان و همکارانش اسفنج‌های نانوجندسازهای سلول بسته برپایه NR را با کربن دی‌اکسید فوق بحرانی تهیه کردند. آن‌ها مشاهده کردند که به‌کارگیری ساختار متخلخل، رسانش الکتریکی و پوشش‌دهی امواج الکترومغناطیس را بهبود می‌بخشد [۲۰].

هدف از این مطالعه، تهیه یک اسفنج الاستومری رسانا و جذب امواج الکترومغناطیس با روشی آسان و صنعتی است که برخلاف پژوهش‌های پیشین (که به‌طور عمده بر پایه مواد ترموپلاستیکی هستند)، توانایی مقاومت و حفظ ویژگی تحت خمش‌های مکرر را دارد. برای این منظور، از لاستیک ایتیلن-پروپیلن-دی‌ان-مونومر (EPDM)، به‌دلیل ویژگی‌هایی مانند آب‌گریزی زیاد و همچنین، مقاومت بالا در برابر اوزون و نور استفاده شد. این ویژگی‌ها موجب می‌شود EPDM به‌عنوان لاستیک متداول در صنایع متفاوت مانند صنعت خودرو به‌کار رود [۲۲]. در این پژوهش، نانوجندسازهای EPDM/MWCNT با هر دو ساختار متخلخل و غیرمتخلخل و با یک روش فرایند صنعتی شامل غلتک و قالب‌گیری فشاری تهیه شدند. نتیجه‌ها حاکی از تأثیر بسزای ساختار اسفنجی بر جذب امواج الکترومغناطیس نانوجندسازهای تولید شده است و با توجه به نرمش‌پذیری و

الکترونیکی از راه تداخل الکترومغناطیسی (EMI) می‌شوند. در سال‌های اخیر، پژوهشگران تلاش‌های بسیاری در راستای ساخت پوشش‌ها و جاذب‌های الکترومغناطیسی متفاوت برای کاهش اثرات منفی امواج الکترومغناطیس انجام داده‌اند [۱] و [۲]. نانوجندسازهای رسانای الکتریکی به دلیل رسانایی الکتریکی قابل تنظیم، وزن و هزینه کم، مقاومت در برابر خوردگی و فرایندپذیری آسان، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۳ تا ۱۲]. همان‌طور که اشاره شد، این مواد از آمیختن یک پرکننده رسانا با یک زمینه بسیاری به‌دست می‌آیند. بیشتر بسپارها از نظر الکتریکی عایق بوده و از ضریب دی‌الکتریک کم‌برخوردارند. از این‌رو، برای ایجاد رسانش در این مواد لازم است یک نانوپرکننده رسانا به زمینه بسیاری افزوده و شبکه‌های فیزیکی دوبعدی یا سه‌بعدی به‌هم متصل در بستر بسپار تشکیل شود. در میان مطالعه‌های اولیه، یانگ و همکارانش [۵ و ۶] اسفنج‌هایی برپایه پلی‌استایرن تهیه کردند، به‌گونه‌ای که نمونه حاوی ۱۵ درصد وزنی نانوالیاف کربنی و ۷ درصد وزنی نانولوله کربنی بازده پوشش‌دهی SE^2 در حدود ۲۰ دسی‌بل (dB) از خود نشان می‌داد. در این میان پژوهش‌های بسیاری برای دستیابی به SE مناسب در غلظت‌های کم از ذره‌های رسانا صورت گرفته است. همچنین، بیشتر این پژوهش‌ها بر سامانه‌های گرم‌انرم و یا اسفنج‌هایی که با نانوذره‌ها رسانا پوشش داده شده‌اند، است و کمتر به سامانه‌های لاستیکی پرداخته شده است [۷ و ۱۳ تا ۱۵]. همچنین، مطالعه‌های پیشین نشان داده‌اند که ساختار سلولی موجب توزیع دوباره نانوذره‌ها و کاهش فاصله متوسط بین نانوذره‌ها در امتداد دیواره سلولی و در نتیجه افزایش رسانایی الکتریکی و بهبود ویژگی پوشش‌دهی امواج الکترومغناطیس می‌شود [۱۶ تا ۱۹]. با این حال، به‌کار بستن بار مکرر ممکن است موجب ریختن نانوذره‌ها از دیواره اسفنج و

1. Electromagnetic interference

2. Shielding effectiveness

EPDM، مخلوط شد. سپس، MWCNT، مواد مربوط به سامانه پخت و عامل پفزا (OBSh) افزوده شد و آمیختن ادامه یافت. سپس به آمیزه‌های آماده شده ۲۴ ساعت زمان استراحت داده شد. شایان ذکر است که در این مطالعه، هر دو واکنش پخت و اسفنج‌شدن به‌طور هم‌زمان در فرایند قالب‌گیری فشاری انجام شد. فرایند قالب‌گیری در یک پرس (Gumix، ساخت کشور اسپانیا) با دمای °C ۱۶۰ و فشار ۲۰۰ bar، در مدت بهینه پخت (t90) انجام می‌گیرد. نام‌گذاری و فرمولاسیون همه نمونه‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱ نام‌گذاری و فرمول نمونه‌های ساخته‌شده در این پژوهش

نمونه	مواد (phr)							
	S	DCP	STA	Zinc oxide	OBSh	MWCNT	EPDM-g-MA	EPDM
S0	۰.۵	۱	۱.۵	۵	۰	۰	۵	۱۰۰
S2	۰.۵	۱	۱.۵	۵	۰	۲	۵	۱۰۰
S4	۰.۵	۱	۱.۵	۵	۰	۴	۵	۱۰۰
S6	۰.۵	۱	۱.۵	۵	۰	۶	۵	۱۰۰
S8	۰.۵	۱	۱.۵	۵	۰	۸	۵	۱۰۰
S10	۰.۵	۱	۱.۵	۵	۰	۱۰	۵	۱۰۰
F0	۰.۵	۱	۱.۵	۵	۵	۰	۵	۱۰۰
F2	۰.۵	۱	۱.۵	۵	۵	۲	۵	۱۰۰
F4	۰.۵	۱	۱.۵	۵	۵	۴	۵	۱۰۰
F6	۰.۵	۱	۱.۵	۵	۵	۶	۵	۱۰۰
F8	۰.۵	۱	۱.۵	۵	۵	۸	۵	۱۰۰
F10	۰.۵	۱	۱.۵	۵	۵	۱۰	۵	۱۰۰

آزمون‌های شناسایی

با داشتن حجم و وزن نمونه‌های نانوچندسازه، چگالی نمونه‌ها محاسبه شد. درصد تخلخل نیز با $(\rho_f/\rho_s - 1) \times 100$ (که ρ_s و ρ_f به ترتیب چگالی نانوچندسازه در حالت اسفنج و

قابلیت تغییر فرم بالا، این قابلیت در خمش‌های مکرر تحت تأثیر قرار نمی‌گیرد.

بخش تجربی

مواد

لاستیک EPDM با نام تجاری Keltan 2750، محتوای ۴۸ درصد وزنی اتیلن؛ ۷/۸ درصد وزنی ۵-اتیلیدن-۲-نوربورن (ENB) با گران‌روی مونی ۲۸، از شرکت ARLANXEO (هلند) تأمین شد. نانولوله کربنی با نام تجاری Nanocyl17000 از شرکت نانوسیل بلژیک خریداری شد. قطر میانگین، طول میانگین و خلوص این نانولوله چنددیواره به ترتیب ۹/۵ نانومتر، ۱/۵ میکرون و ۹۰ درصد بود. اکسی‌بیس‌بنزن‌سولفونیل هیدرازید^۱ (OBSh) با نام تجاری Genitron® OB به‌عنوان عامل پفزای معدنی، از شرکت Lanxess (آلمان) خریداری شد. همچنین، برای بهبود پراکنش نانولوله‌های کربنی در بستر لاستیکی از EPDM پیوند زده‌شده با مالئیک انیدرید (EPDM-g-MA) با نام تجاری 498 Royaltuf®، گران‌روی مونی ۳۰، درصد مالئیکه ۰/۸ تا ۱/۲ و چگالی ۰/۸۷ g/cm³، ساخت شرکت Crompton Co. Uniroyal Chemical Co. (ایالات‌متحده آمریکا) استفاده شد. همچنین، مواد تشکیل‌دهنده سامانه پخت شامل زینک اکسید (ZnO)، استتاریک اسید (STA)، گوگرد (S) و دی‌کیومیل پراکسید (DCP) از شرکت Sigma Aldrich با خلوص آزمایشگاهی خریداری شد.

تهیه نانوچندسازه‌های اسفنجی

همه آمیزه‌های EPDM/MWCNT با یک غلظت آزمایشگاهی در دمای °C ۹۰ و برپایه استاندارد ASTM D3182 ساخته شدند. ابتدا EPDM-g-MA با لاستیک

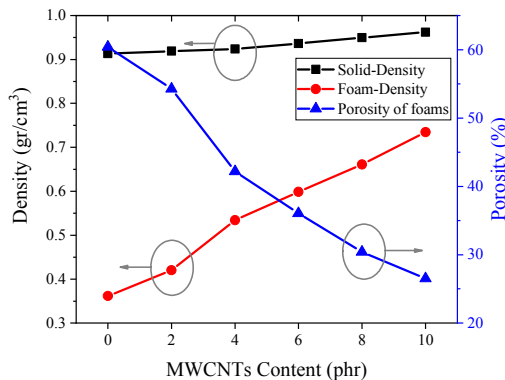
1. Oxybis(benzenesulfonyl hydrazide)

میلی متر بود). بازده پوشش دهی جذب (SE_A)، بازتاب (SE_R) و کل (SE_T) با دستگاه تحلیل گر شبکه برداری (Agilent E8364B) برای نانوجندسازهای اسفنجی و غیرمتخلخل با ضخامت ۲۵ میلی متر در گستره فرکانس ۸/۲ تا ۱۲/۴ گیگاهرتز (نوار ایکس) اندازه گیری شد.

نتیجه‌ها و بحث

ریخت‌شناسی، چگالی و درصد تخلخل

چگالی نمونه‌های آماده شده (غیرمتخلخل و اسفنجی) و درصد تخلخل اسفنج‌های نانوجندساز EPDM/MWCNT بر حسب مقدار MWCNT در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ چگالی نمونه‌های اسفنجی و غیرمتخلخل و درصد تخلخل اسفنج‌ها بر حسب مقدار MWCNT (phr) در اسفنج‌های نانوجندساز EPDM/MWCNT.

با افزایش مقدار MWCNT، چگالی نمونه‌های غیرمتخلخل و اسفنجی افزایش می‌یابد. مقدار افزایش چگالی در نمونه‌های غیرمتخلخل بسیار کم بوده و علت آن چگالی ذاتی بالاتر MWCNT است. این در حالی است که افزایش چگالی و کاهش درصد تخلخل اسفنج‌ها می‌تواند نتیجه افزایش گران‌روی و افزایش رسانش گرمایی آمیزه‌های تهیه شده باشد. در واقع با افزایش درصد نانوذره‌ها گران‌روی

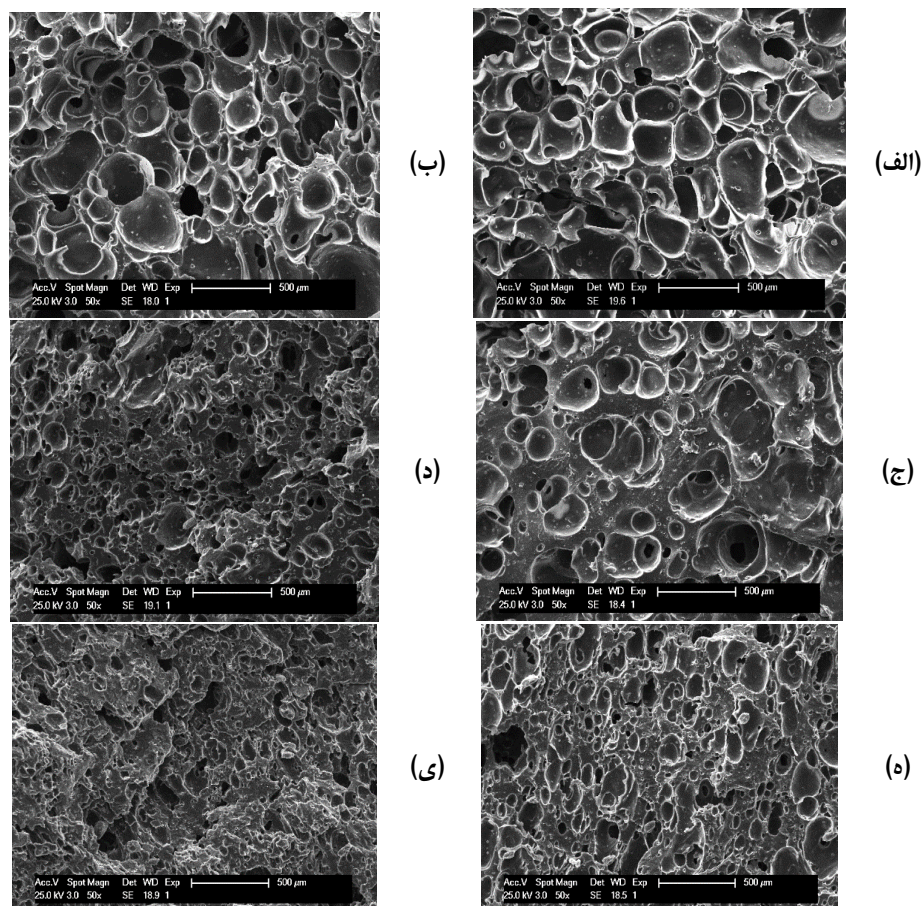
غیرمتخلخل هستند) محاسبه شد. ساختار متخلخل اسفنج‌های نانوجندساز و ریخت نانوجندسازهای غیرمتخلخل با میکروسکوپ الکترونی پویشی (Philips ESEM XL30، هلند) و در ولتاژ ۲۵ کیلوولت بررسی شد. برای این منظور، نمونه‌ها ابتدا در نیتروژن مایع شکسته و برای جلوگیری از تجمع بار در سطح نمونه‌ها، سطوح شکسته شده با طلا/پالادیم پوشش داده شدند. از نرم‌افزار دیجی مایزر^۱ برای بررسی توزیع اندازه سلول‌ها و اندازه میانگین سلول‌ها استفاده شد. از معادله ۱ برای به دست آوردن چگالی سلول‌ها استفاده شد.

$$N = \left(nM^2 / A \right)^{1.5} \quad (1)$$

که در آن، n تعداد سلول‌ها، M بزرگنمایی و A سطح مورد بررسی است. ویژگی‌های کششی نمونه‌ها بر پایه استاندارد BS ISO 37 اندازه‌گیری شد. این آزمایش در دمای اتاق و با سرعتی معادل ۲۰۰ میلی متر در دقیقه با دستگاه Instron 3366 (ساخت کشور آمریکا) انجام شد. همچنین، آزمون مقاومت فشاری بر نمونه‌های دایره‌ای شکل، با قطر ۲۸/۶ ± ۰/۱ و ضخامت ۱۲/۵ ± ۰/۵ میلی متر بر پایه استاندارد ASTM D575 - 91 (با سرعت ۱۲ میلی متر در دقیقه تا ۵۰٪ از ارتفاع اولیه نمونه‌ها) صورت پذیرفت. در هر دو آزمون کششی و فشاری، حداقل پنج نمونه برای هر نمونه آزمایش و میانگین مقادیر گزارش شد. رسانش الکتریکی متناوب (AC) نمونه‌های اسفنجی و جامد با دستگاه طیف‌سنج دی‌الکتریک پهن باند با روشنی بالا (Novocontrol، ساخت کشور آلمان) در گستره ۰/۱ هرتز تا ۱۰ مگاهرتز در ولتاژ ۱ ولت و دمای اتاق اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها در سلول دی‌الکتریک بین دو الکتروود طلاکاری شده قرار داده شدند (قطر الکتروودهای فوقانی و تحتانی به ترتیب ۲۰ و ۳۰

سلول‌ها فرصت کافی برای رشد بیشتر را نداشته باشند [۱۳]، ۲۳ و ۲۴]. تصویر میکروسکوپ الکترونی پوشی اسفنج‌های نانوجندسازه EPDM حاوی مقادیر متفاوت MWCNT در شکل ۲ آورده شده است.

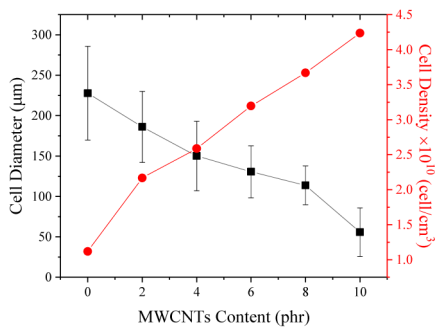
آمیزه افزایش یافته که موجب محدود شدن رشد سلول‌ها و کاهش درصد تخلخل و در نتیجه افزایش چگالی اسفنج‌ها می‌شود. همچنین، افزایش ضریب رسانش گرمایی آمیزه‌های تهیه‌شده می‌تواند موجب کاهش زمان برستگی و افزایش سرعت فرایند پخت شود که این خود موجب می‌شود که



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی اسفنج‌های نانوجندسازه EPDM حاوی مقادیر متفاوت MWCNT: صفر (الف)، ۲ (ب)، ۴ (ج)، ۶ (د)، ۸ (ه) و ۱۰ phr نانولوله کربنی (ی)

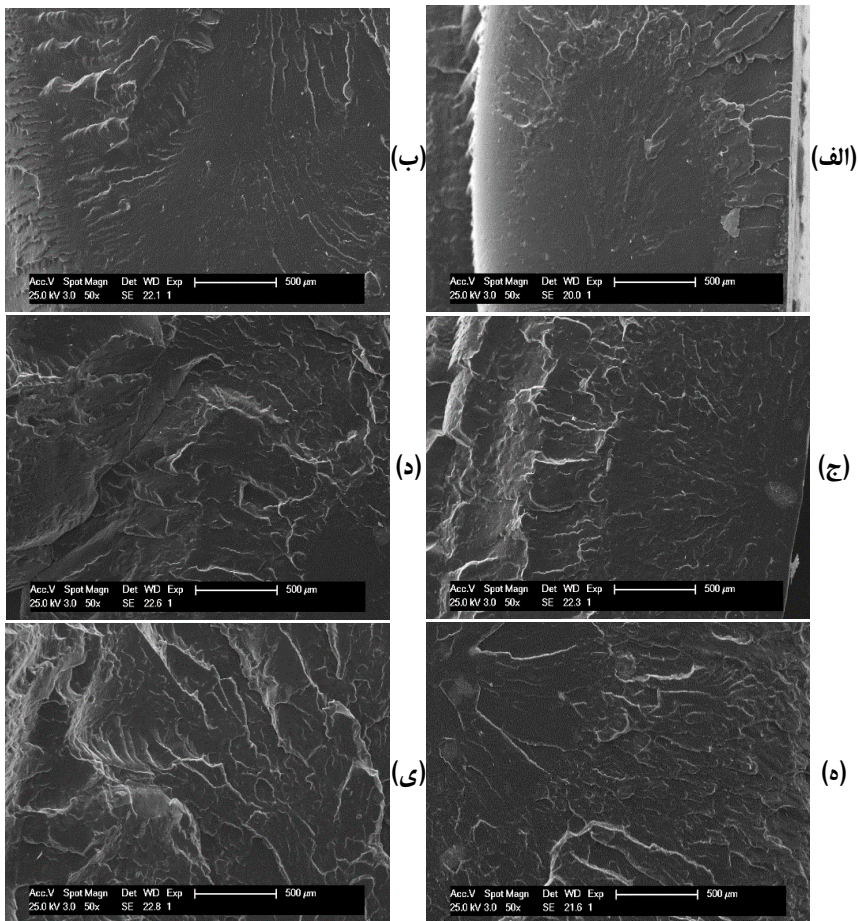
شده است [۲۵]. تصاویر به‌روشنی سازوکارهای متفاوت شکستگی را در نمونه‌ها نشان می‌دهد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی نانوجندسازه‌های غیرمتخلخل EPDM/MWCNT حاوی غلظت‌های متفاوت

که گفته شد، افزایش نانولوله‌های کربنی موجب افزایش گران‌روی و محدود شدن رشد حباب‌ها و کاهش قطر آن‌ها می‌شود. نتیجه همانندی برای نانوجندسازه هم‌بسیار اتیلن وینیل استات/MWCNT توسط یو و همکارانش گزارش



شکل ۳ میانگین قطر و چگالی

در شکل ۴ نشان داده شده است. این نمونه بدون MWCNT سطح شکستی متداول برای سامانه‌های پرنشده را از خود نشان می‌دهد. این در حالی است که با افزایش MWCNT سطح شکست خشن‌تر و موج‌دار می‌شود که نشانگر اثر تقویت‌کنندگی MWCNT است. این اثر می‌تواند به برهم‌کنش بین سطحی مناسب بین زمینه EPDM و MWCNT به دلیل استفاده از EPDM-g-MA نسبت داده شود [۲۵ تا ۲۷].



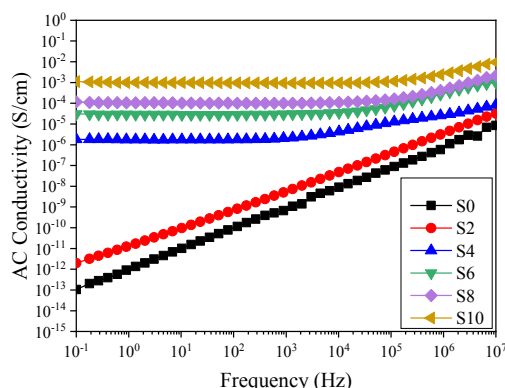
شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی نانوجندسازهای EPDM حاوی درصد‌های متفاوت MWCNT: صفر (الف)، ۲ (ب)، ۴ (ج)، ۶ (د)، ۸ (ه) و ۱۰ نانولوله کربنی (ی)

σ_{AC} هر ماده را می‌توان بر حسب رسانش الکتریکی DC (σ_{DC}) به صورت معادله ۲ تعریف کرد [۳۰].

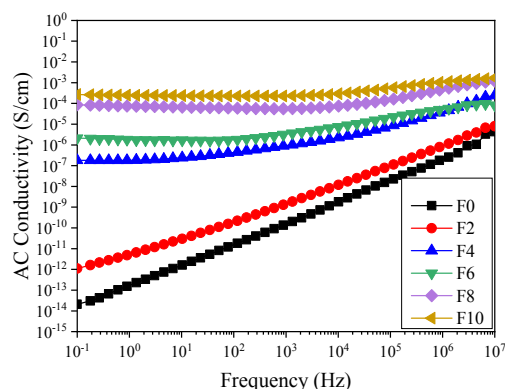
$$\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A\omega^s \quad (2)$$

که در آن، $\omega = 2\pi f$ ، σ_{DC} رسانش الکتریکی DC (که منشأ آن رسانایی یونی یا الکترونیکی است)، A یک ثابت و s عامل تجربی است که مقداری بین صفر الی یک دارد (برای بسیاریها s=1) است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که مقدار σ_{AC} در بسامدهای پایین به σ_{DC} همگرا می‌شود. به منظور بررسی تأثیر ساختار متخلخل بر رفتار رسانش الکتریکی، رسانش DC نانوجندسازه‌ها از داده‌های رسانش الکتریکی AC استخراج و به عنوان تابعی از کسر حجمی MWCNT در شکل ۶ نشان داده شده است. نمونه‌های عاری از MWCNT رفتاری عایق‌گونه (رسانشی در حدود 10^{-14} S/cm) از خود نشان می‌دهد. این در حالی است که با افزایش غلظت MWCNT، در غلظتی ویژه (که آستانه رسانش نامیده می‌شود)، رسانش الکتریکی هر دو نمونه غیرمتخلخل و اسفنجی به صورت ناگهانی چندین مرتبه افزایش می‌یابد. شناخت آستانه رسانش الکتریکی برای بهینه‌سازی مقدار پرکننده رسانا و دستیابی به ویژگی الکتریکی مطلوب لازم است. برای به دست آوردن مقدار دقیق و کمی آستانه رسانش الکتریکی از قانون توانی $\sigma_{DC} = \sigma_0 (V - V_p)^t$ (که σ_0 عامل مرتبط با رسانایی ذاتی پرکننده، V کسری حجمی پرکننده، V_p کسر حجمی در آستانه رسانش و t یک عامل بحرانی است) استفاده می‌شود. با قراردادن داده‌های رسانش DC مربوط به بالای آستانه رسانش در معادله توانی، آستانه رسانش برای نمونه‌های غیرمتخلخل و اسفنجی به ترتیب ۰/۹ و ۰/۴ درصد حجمی محاسبه شد (پیوست شکل ۶). این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که اسفنج‌ها نسبت به نمونه‌های غیرمتخلخل رسانش الکتریکی بالاتر و آستانه رسانش پایین‌تری دارند. دلیل این رفتار را می‌توان کاهش فاصله بین

شکل ۵ رسانش الکتریکی متناوب (σ_{AC}) را به عنوان تابعی از بسامد در دمای اتاق نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده کرد که با افزایش غلظت MWCNT رسانش الکتریکی در بسامد ۰/۱ هرتز از 10^{-13} به 10^{-3} افزایش می‌یابد. از طرفی در بسامدهای پایین، نمونه‌های حاوی غلظت‌های بیشتر از ۲ phr از MWCNT، رسانش الکتریکی AC مستقل از بسامد را نشان می‌دهند که شاهدهی بر وجود یک شبکه سبدهی رسانا در زمینه بسپاری است [۲۸ و ۲۹].



(الف)



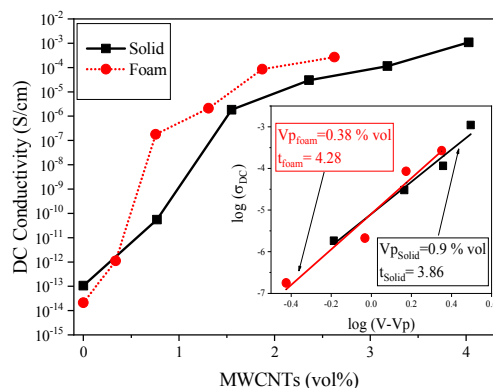
(ب)

شکل ۵ رسانش الکتریکی AC به عنوان تابعی از بسامد در دمای اتاق برای نانوجندسازه‌های غیرمتخلخل (الف) و اسفنجی (ب)

ضخامت ۲۵ میلی‌متر اندازه‌گیری شدند (شکل ۷). برای نمونه‌های بدون ذره‌های رسانا، SE_A ، SE_R و SE_T نزدیک به صفر هستند که به معنی عبور کامل امواج مغناطیسی از آن‌ها است. می‌توان مشاهده کرد که افزایش MWCNT به تدریج موجب افزایش SE_A و SE_R نانوجندسازه‌های غیرمتخلخل و اسفنجی می‌شود. افزایش SE_A با افزایش غلظت MWCNT را می‌توان به افزایش رسانش الکتریکی و اتلاف موج الکترومغناطیس از راه اتلاف رسانش نسبت داد. این در حالی است که افزایش رسانش الکتریکی موجب افزایش ناهمخوانی رهنبدی بین فضای آزاد و پوشش و بازتاب از سطح پوشش (SE_R) می‌شود. همچنین، مشاهده می‌شود که مقدار افزایش SE_A با غلظت ذرات رسانا بیشتر از SE_R است که نشان‌دهنده چیرگی سازوکار جذب در این سامانه است. همچنین، افزایش SE_A و SE_R با غلظت نانوذره‌ها موجب افزایش SE_T می‌شود.

برای مقایسه بهتر، SE_A و SE_R نمونه‌های آماده‌شده در بسامد ۱۰ GHz از نمودارهای پیشین استخراج و در شکل ۸ آورده شده است. شایان ذکر است که در غلظت‌های بالای آستانه رسانش (۴ phr)، نمونه‌های اسفنجی نسبت به نمونه‌های جامد (حاوی مقادیر یکسان MWCNT) SE_A بالاتری از خود نشان می‌دهند. این رفتار را می‌توان به ساختار سلولی و ناهمگونی ناشی از آن ارتباط داد. این ناهمگونی‌ها موجب بازتاب‌های چندگانه و کاهش انرژی موج الکترومغناطیس می‌شود. در همین حال، در زیر آستانه رسانش، هیچ تفاوت معنی‌داری بین نمونه‌های غیرمتخلخل و اسفنجی مشاهده نمی‌شود [۳۲]. همچنین، همان‌طور که گفته شد فرایند تشکیل اسفنج موجب افزایش تماس نانوذره‌ها با یکدیگر و افزایش رسانش الکتریکی شده است که می‌تواند جذب امواج الکترومغناطیس از راه سازوکار اتلاف رسانش را افزایش دهد [۱۶ و ۳۵]. همچنین، SE_T نمونه‌ها روند مشابه با SE_A دارد. برای مثال، اسفنج حاوی ۶ phr از

MWCNTs و افزایش تماس این ذره‌ها دانست. از طرفی کشش دو محوره در هنگام رشد حباب‌ها موجب جهت‌گیری و آرایش یافتگی MWCNT می‌شود که این خود موجب کاهش آستانه رسانش الکتریکی و بهبود رسانش الکتریکی می‌شود [۱۹ و ۳۱ تا ۳۳].



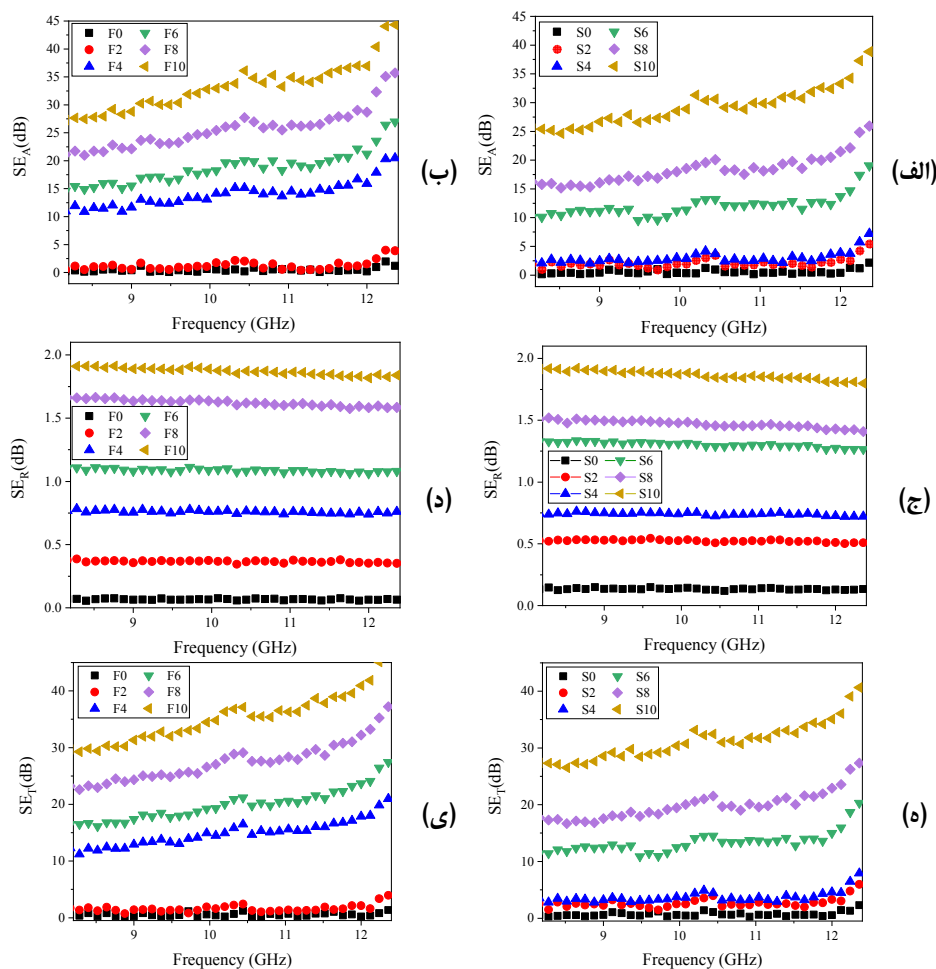
شکل ۶ رسانش الکتریکی DC و مدل توانی (پیوست تصویر) مربوط به نانوجندسازه‌های غیرمتخلخل و اسفنجی EPDM/MWCNT بر حسب درصد حجمی پرکننده MWCNT

پوشش‌دهی امواج الکترومغناطیس

پوشش‌دهی امواج الکترومغناطیس SE EMI با سه سازوکار انجام می‌شود: (۱) بازتاب از سطح پوشش (SE_R)، به دلیل ناهمخوانی رهنبدی بین فضای آزاد و پوشش، (۲) جذب امواج الکترومغناطیس با عبور موج الکترومغناطیس از پوشش (SE_A) و (۳) بازتاب چندگانه (SE_M) که می‌تواند به دلیل ناهمگونی درون ماده (حباب‌ها و نانوذره‌ها) اتفاق بیفتد. از آنجایی که ضخامت نمونه‌ها در این پژوهش بیشتر عمق پوسته (عمقی از پوشش است که انرژی موج الکترومغناطیس به 1/e انرژی اولیه خود می‌رسد) است، از SE_M صرف‌نظر شده است [۱۲ و ۳۴]. بنابراین، بازده پوشش‌دهی کل (SE_T) به‌صورت مجموع SE_A و SE_R تعریف می‌شود. SE_A ، SE_R و SE_T مربوط به نانوجندسازه‌های EPDM/MWCNT غیرمتخلخل و اسفنجی حاوی مقادیر متفاوت MWCNT با

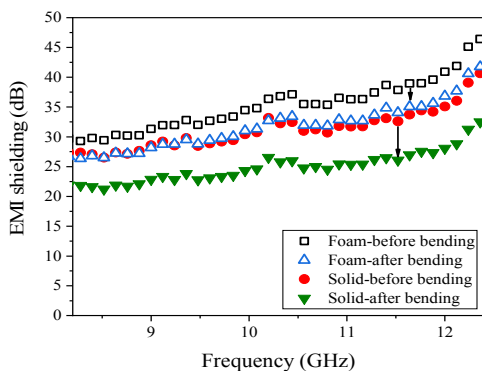
۳۵ دسی‌بل در ۱۰ GHz دارند. همان‌طو که پیش‌تر ذکر شد، دلیل عملکرد مناسب سامانه اسفنجی تهیه شده را می‌توان پراکنش مناسب نانوذره‌ها و ناهمگونی ناشی از حضور حباب‌ها دانست که مقدار اتلاف انرژی موج و بازده پوشش‌دهی را افزایش می‌دهد.

MWCNT بازده پوشش‌دهی ۱۹٫۱ دسی‌بل از خود نشان می‌دهد که این عدد به مقدار مورد نظر برای کاربردهای تجاری (۲۰ دسی‌بل) بسیار نزدیک است. این در حالی است که نمونه غیرمتخلخل حاوی ۶ phr MWCNT بازده پوشش‌دهی ۱۱٫۹ دسی‌بل در ۱۰ GHz دارد. در همین حال، هر دو نمونه غیرمتخلخل و اسفنج پرشده با ۱۰ phr از MWCNT به ترتیب ضریب پوشش‌دهی عالی برابر با ۳۰ و

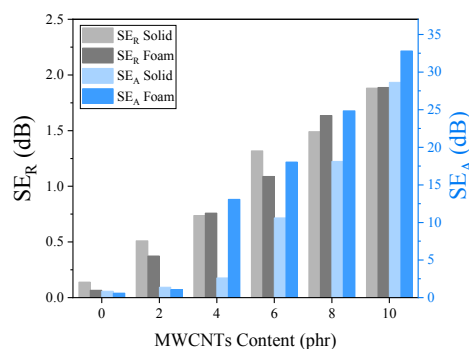


شکل ۷ SE_A (الف و ب)، SE_R (ج و د) و SE_T (ه و ی)؛ نانوجندسازه‌های EPDM حاوی غلظت‌های متفاوت MWCNT مربوط به نمونه‌های غیرمتخلخل (سمت راست) و اسفنجی (سمت چپ)

۱۰ phr از MWCNT به ترتیب دارای پوشش‌دهی ویژه 30 و $50 \text{ dB.cm}^3/\text{g}$ هستند. انعطاف‌پذیری ناکافی بسیاری از پوشش‌های محافظ EMI به‌عنوان یکی از اصلی‌ترین کاستی‌های موجود در کاربردهای آن‌ها در نظر گرفته می‌شود. یکی دیگر از نگرانی‌های جدی تولیدکنندگان و کاربران نهایی این پوشش‌ها، پایداری رفتاری تحت فشار مداوم است. نانوجنس‌سازهای EPDM/MWCNT غیرمتخلخل و اسفنجی حاوی 10 phr از MWCNT تحت خمش‌های متناوب مشخص قرار گرفتند. هر دو نمونه با اعمال نیروی کم خم شده و پس از حذف نیرو، نمونه‌ها در مدت‌زمان کوتاهی به موقعیت اولیه خود برمی‌گشتند. باین‌حال، نمونه اسفنجی سرعت بازگشت سریع‌تری را نسبت به نمونه جامد از خود نشان می‌داد که می‌توان علت آن را ویژگی آنتروپیک شبکه‌های لاستیکی دارای اتصال‌های عرضی و مولکول‌های هوای به دام افتاده دانست. بازده پوشش‌دهی امواج الکترومغناطیس پیش و پس از تغییر فرم متناوب (خمیدگی با شعاع 2 میلی‌متر برای 1000 مرتبه) اندازه‌گیری شد (شکل ۱۰).

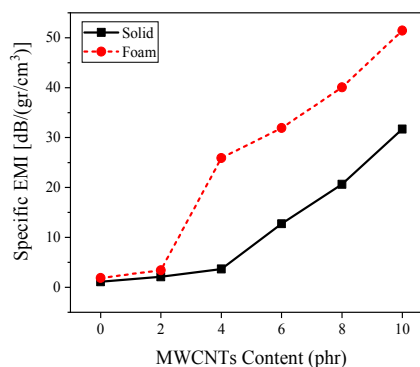


شکل ۱۰ EMI SE نانوجنس‌سازهای اسفنجی و غیرمتخلخل حاوی 10 phr از MWCNT (به‌عنوان تابعی از فرکانس) پیش و پس از خمیدگی‌های متناوب



شکل ۸ SE_R و SE_A نانوجنس‌سازهای متخلخل و غیرمتخلخل حاوی غلظت‌های متفاوت از MWCNT در فرکانس 10 GHz .

از آنجاکه مقدار مواد استفاده شده (بسیار و ذره‌ها رسانا) و چگالی نمونه‌های اسفنجی و غیرمتخلخل یکسان نیست، برای بررسی دقیق‌تر توانایی پوشش‌دهی امواج نمونه‌های آماده شده، پوشش‌دهی ویژه Specific EMI (نسبت پوشش‌دهی به چگالی) محاسبه و نمودار تغییر آن بر حسب غلظت ذره‌های رسانا بررسی شد (شکل ۹).

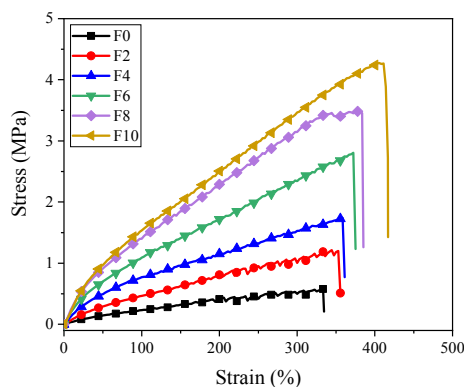


شکل ۹ پوشش‌دهی ویژه نانوجنس‌سازهای اسفنجی و غیرمتخلخل حاوی غلظت‌های متفاوت MWCNT در فرکانس 10 GHz

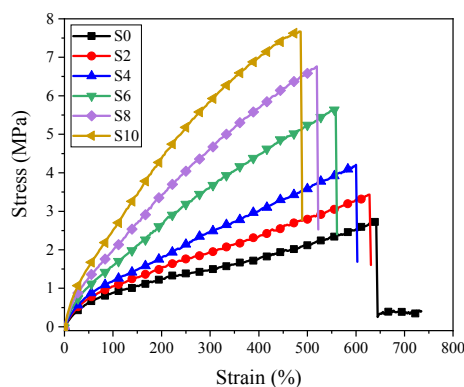
این نمودار به‌روشنی پوشش‌دهی بهتر سامانه اسفنجی نسبت به سامانه غیرمتخلخل به‌ازای حجم برابر را نشان می‌دهد. برای مثال، نمونه‌های اسفنجی و غیرمتخلخل حاوی

نمونه‌ها نیروی کمتری لازم دارد. این موجب می‌شود تا کاهش EMI در نمونه‌های اسفنجی نسبت به جامد کمتر باشد. شکل ۱۱ ویژگی مکانیکی نمونه‌ها را در هر دو حالت کششی و فشاری نشان می‌دهد. مقدار تنش در کرنش‌های ۱۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰٪ برای آزمون کششی و ۱۰، ۳۰ و ۵۰٪ برای آزمون فشاری در جدول ۲ آورده شده است.

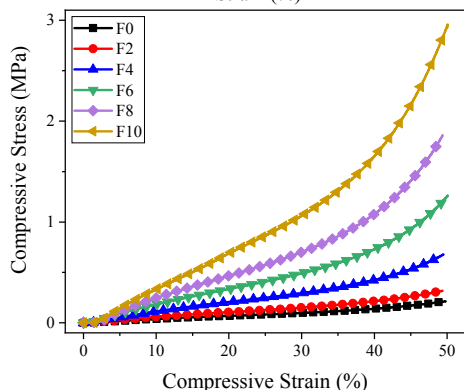
می‌توان مشاهده کرد که پوشش‌دهی امواج الکترومغناطیس نانوجنس‌سازه‌های غیرمتخلخل و اسفنجی پس از اعمال تغییر فرم تکراری، در گستره بسامد نوار ایکس، به ترتیب حدود ۲۲ و ۹ درصد کاهش می‌یابد. علت این کاهش را می‌توان تغییر در پیوندهای شبکه سه‌بعدی به هم‌پیوسته MWCNT در زمینه EPDM بیان کرد. به دلیل وجود مولکول‌های هوا در نمونه‌های اسفنجی، خم کردن این



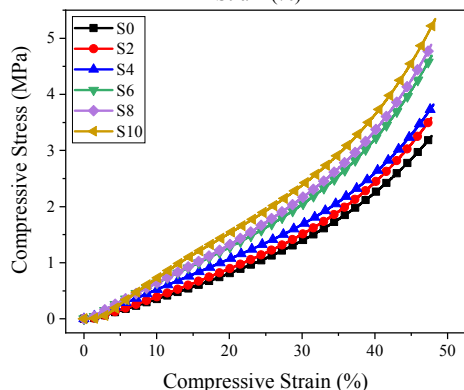
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۱۱ نمودار تنش-کرنش در حالت کششی (بالا) و فشاری (پایین) برای نمونه‌های غیرمتخلخل (سمت راست) و اسفنج (سمت چپ)

که افزایش غلظت MWCNT، به دلیل محدود شدن تحرک زنجیره بسیار ناشی از حضور ذره‌های پرکننده، موجب کاهش ازدیاد طول در نقطه شکست برای نمونه‌های غیرمتخلخل می‌شود [۳۷]. می‌توان مشاهده کرد که افزودن ۱۰ phr از MWCNT موجب افزایش ۱۵۱ و ۵۶۸٪ مقاومت کششی در

نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که افزایش غلظت MWCNT به تدریج موجب افزایش مقاومت کششی و فشاری می‌شود که دلیل آن را می‌توان افزایش اثر تقویت‌کنندگی MWCNTs با مدول و استحکام بالا و پیوند مناسب MWCNT و زمینه EPDM دانست [۳۶]. این در حالی است

MWCNT تهیه و روند مشابهی را در افزایش ازدیاد طول در نقطه شکست و تنش کششی مشاهده کردند [۳۸]. لازم به ذکر است که نمونه‌های تهیه‌شده در این مطالعه بهبود بیشتری را از نقطه نظر ویژگی‌های کششی از خود نشان می‌دهد که علت آن می‌تواند چسبندگی سطحی و پراکندگی بهتر MWCNT در بستر EPDM، به دلیل به کارگیری EPDM-g-MA باشد.

کرش ۵۰٪، به ترتیب برای نمونه‌های غیرمتخلخل و اسفنجی می‌شود. درحالی‌که مقاومت فشاری برای نمونه غیرمتخلخل ۶۰٪ و برای نمونه اسفنجی ۱۲۶٪ افزایش می‌یابد. همچنین، افزایش غلظت نانوذره‌ها موجب افزایش ازدیاد طول در نقطه شکست در نمونه‌های اسفنجی می‌شود که علت آن را می‌توان کاهش تخلخل با افزایش غلظت MWCNT دانست. دینارلو و همکارانش، اسفنج EPDM همانندی حاوی ۲ phr از

جدول ۲ ویژگی کششی و فشاری نانوپندسازهای EPDM/MWCNT اسفنجی و غیرمتخلخل

نمونه	تنش کششی در (MPa)				کرش شکست (%)	تنش فشاری (MPa)		
	۵۰٪	۱۰۰٪	۳۰۰٪	۵۰۰٪		۱۰٪	۳۰٪	۵۰٪
S0	۰.۶۲±۰.۰۴	۰.۸۷±۰.۱۰	۱.۵±۰.۱	۲.۱±۰.۲	۶۴۱±۵۳	۰.۳۵±۰.۰۱	۱.۴±۰.۰۲	۳.۶±۰.۱
S2	۰.۷۴±۰.۰۳	۱.۰۵±۰.۰۳	۱.۹±۰.۱	۲.۸±۰.۳	۶۳۰±۳۱	۰.۳۹±۰.۰۲	۱.۵±۰.۰۳	۴.۰±۰.۲
S4	۰.۸۳±۰.۰۵	۱.۱۹±۰.۰۷	۲.۵±۰.۱	۳.۶±۰.۱	۶۰۰±۳۹	۰.۵۲±۰.۰۴	۱.۷±۰.۰۶	۴.۲±۰.۱
S6	۱.۰۵±۰.۰۳	۱.۵۹±۰.۰۵	۳.۶±۰.۱	۵.۲±۰.۲	۵۶۰±۴۲	۰.۶۳±۰.۰۱	۲.۰±۰.۰۷	۵.۳±۰.۱
S8	۱.۲۷±۰.۰۶	۱.۹۸±۰.۰۷	۴.۶±۰.۱	۶.۶±۰.۲	۵۲۰±۳۹	۰.۶۴±۰.۰۴	۲.۲±۰.۱	۵.۵±۰.۳
S10	۱.۵۶±۰.۰۷	۲.۵۱±۰.۰۹	۵.۹±۰.۱	-	۴۸۳±۲۸	۰.۷۲±۰.۰۸	۲.۴±۰.۱	۵.۸±۰.۲
F0	۰.۱۵±۰.۰۲	۰.۲۳±۰.۰۳	۰.۵±۰.۱	-	۳۴۴±۴۰	۰.۰۴±۰.۰۱	۰.۱۰±۰.۰۱	۰.۲۲±۰.۰۲
F2	۰.۲۹±۰.۰۳	۰.۴۷±۰.۰۵	۱.۰±۰.۲	-	۳۵۱±۲۱	۰.۰۶±۰.۰۲	۰.۱۵±۰.۰۲	۰.۳۳±۰.۰۶
F4	۰.۵۰±۰.۰۵	۰.۷۷±۰.۰۷	۱.۵±۰.۱	-	۳۶۱±۷۵	۰.۱۱±۰.۰۴	۰.۳۰±۰.۰۱	۰.۷۰±۰.۱۹
F6	۰.۷۰±۰.۰۷	۱.۰۹±۰.۰۷	۲.۳±۰.۲	-	۳۷۷±۵۴	۰.۱۸±۰.۰۳	۰.۵±۰.۱	۱.۲۵±۰.۰۳
F8	۰.۹۱±۰.۰۷	۱.۴۰±۰.۰۹	۳.۲±۰.۱	-	۳۹۲±۶۵	۰.۲۵±۰.۰۶	۰.۷±۰.۱	۱.۹۴±۰.۳۳
F10	۰.۹۷±۰.۱۰	۱.۵۴±۰.۱۴	۳.۵±۰.۲	-	۴۰۵±۳۷	۰.۳۳±۰.۰۱	۱.۱±۰.۱	۲.۹۴±۰.۰۴

نتیجه گیری

چندگانه و بهبود جذب و پوشش‌دهی امواج الکترومغناطیس می‌شود. نانوپندسازهای اسفنجی رسانایی الکتریکی بالایی برابر با 2.7×10^{-4} S/cm و بازده پوشش‌دهی ۴۵ دسی‌بل از خود نشان می‌دهد که پس از خمش‌های متناوب کاهش نمی‌یابد. همچنین، این اسفنج نسبت به همتای غیرمتخلخل خود ۶۶٪ پوشش‌دهی ویژه بیشتری از خود نشان می‌دهد. چنین ویژگی نتیجه تشکیل یک شبکه به هم پیوسته سه‌بعدی در زمینه EPDM است. نمونه‌های تولیدشده در پژوهش

به‌طور خلاصه، در پژوهش حاضر پوشش امواج الکترومغناطیس اسفنجی برپایه EPDM و MWCNT و با روشی صنعتی تولید شد. بررسی‌ها نشان داد که ساختار اسفنجی موجب کاهش آستانه رسانش الکتریکی و افزایش مقدار رسانش DC می‌شود. همچنین، حضور سلول‌های هوا موجب محبوس‌شدن موج الکترومغناطیس، افزایش بازتاب

برای بسیاری از کاربردها، مانند حمل و نقل، تلفن‌های همراه و دستگاه‌های الکترونیکی قابل حمل سبک وزن مناسب هستند. نتیجه‌های به دست آمده قابلیت بالای اسفنج‌های

برای بسیاری از کاربردها، مانند حمل و نقل، تلفن‌های همراه و دستگاه‌های الکترونیکی قابل حمل سبک وزن مناسب هستند. نتیجه‌های به دست آمده قابلیت بالای اسفنج‌های

مراجع

- [1] Luo, J.; Wang, L.; Huang, X.; Li, B.; Guo, Z.; Song, X.; Lin, L.; Tang, L.C.; Xue, H.; Gao, J.; ACS applied materials & interfaces 11, 10883-10894, 2019.
- [2] Geetha, S.; Satheesh Kumar, K.; Rao, C.R.; Vijayan, M.; Trivedi, D.; Journal of Applied Polymer Science 112, 2073-2086, 2009.
- [3] Kuang, T.; Chang, L.; Chen, F.; Sheng, Y.; Fu, D.; and Peng, X.; Carbon 105, 305-313, 2016.
- [4] Thomassin, J.M.; Pagnoulle, C.; Bednarz, L.; Huynen, I.; Jerome, R.; Detrembleur, C.; Journal of Materials Chemistry 18, 792-796, 2008.
- [5] Yang, Y.; Gupta, M.C.; Dudley, K.L.; Lawrence, R.W.; Nano Letters 5, 2131-2134, 2005.
- [6] Yang, Y.; Gupta, M.C.; Dudley, K.L.; Lawrence, R.W.; Advanced Materials 17, 1999-2003, 2005.
- [7] Shen, B.; Li, Y.; Zhai, W.; Zheng, W.; ACS Applied Materials & Interfaces 8, 8050-8057, 2016.
- [8] Duan, H.; Zhu, H.; Yang, J.; Gao, J.; Yang, Y.; Xu, L.; Zhao, G.; Liu, Y.; Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 118, 41-48, 2019.
- [9] Jeddi, J.; Katbab, A.A.; Polymer Composites 39, 3452-3460, 2018.
- [10] Jeddi, J.; Katbab, A.A.; Mehranvari, M.; Polymer Composites, 40, 4056-4066, 2019.
- [11] Kim, J.M.; Lee, Y.; Jang, M.G.; Han, C.; Kim, W.N.; Journal of Applied Polymer Science 134, 44373, 2017.
- [12] Bizhani, H.; Nayyeri, V.; Katbab, A.; Jalali-Arani, A.; Nazockdast, H.; European Polymer Journal 100, 209-218, 2018.
- [13] Bernal, M.M.; Martin-Gallego, M.; Molenberg, I.; Huynen, I.; Manchado, M.A.L.; Verdejo, R.; RSC Advances 4, 7911-7918, 2014.
- [14] Jiang, Q.; Liao, X.; Li, J.; Chen, J.; Wang, G.; Yi, J.; Yang, Q.; Li, G.; Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 123, 310-319, 2019.
- [15] Li, Y.; Shen, B.; Yi, D.; Zhang, L.; Zhai, W.; Wei, X.; Zheng, W.; Composites Science and Technology 138, 209-216, 2017.
- [16] Zhang, H.; Zhang, G.; Tang, M.; Zhou, L.; Li, J.; Fan, X.; Shi, X.; Qin, J.; Chemical Engineering Journal 353, 381-393, 2018.
- [17] Li, J.; Zhang, G.; Ma, Z.; Fan, X.; Fan, X.; Qin, J.; Shi, X.; Composites Science and Technology 129, 70-78, 2016.
- [18] Ameli, A.; Jung, P.; Park, C.; Carbon 60, 379-391, 2013.
- [19] Ameli, A.; Nofar, M.; Wang, S.; and Park, C.B.; ACS Applied Materials & Interfaces 6, 11091-11100, 2014.
- [20] Zhan, Y.; Oliviero, M.; Wang, J.; Sorrentino, A.; Buonocore, G.G.; Sorrentino, L.; Lavorgna, M.; Xia, H.; Iannace, S.; Nanoscale 11, 1011-1020, 2019.
- [21] Yang, J.; Liao, X.; Li, J.; He, G.; Zhang, Y.; Tang, W.; Wang, G.; Li, G.; Composites Science and Technology 181, 107670, 2019.
- [22] Bizhani, H.; Katbab, A.A.; Verdejo, R.; "Elastomeric nanocomposite foams with improved properties for extreme conditions In High-Performance Elastomeric Materials Reinforced by Nano-Carbons"; Elsevier BV, Amsterdam, 2020.
- [23] Verdejo, R.; Stämpfli, R.; Alvarez-Lainez, M.; Mourad, S.; Rodriguez-Perez, M.A.; Brühwiler, P.A.; Shaffer, M.; Composites

- Science and Technology 69, 1564-1569, 2009.
- [24] Verdejo, R.; Barroso-Bujans, F.; Rodriguez-Perez, M.A.; Antonio de Saja, J.; Arroyo, M.; Lopez-Manchado, M.A.; Journal of Materials Chemistry 18, 3933-3939, 2008.
- [25] Yu, D. R.; Kim, G.H.; Polymer-Plastics Technology and Engineering 52, 699-703, 2013.
- [26] Yan, N.; Wu, J.; Zhan, Y.; Xia, H.; Plastics, rubber and composites 38, 290-296, 2009.
- [27] Cheng, Q.; Wang, J.; Jiang, K.; Li, Q.; Fan, S.; Journal of Materials Research 23, 2975-2983, 2008.
- [28] Sadeghi, S.; Arjmand, M.; Otero Navas, I.; Zehtab Yazdi, A.; Sundararaj, U.; Macromolecules 50, 3954-3967, 2017.
- [29] Li, T.; Zhao, G.; Wang, G.; Polymer Composites 40, E1786-E1800, 2019.
- [30] Jana, S.; Garain, S.; Sen, S.; Mandal, D.; Physical Chemistry Chemical Physics 17, 17429-17436, 2015.
- [31] Zhang, H.; Zhang, G.; Gao, Q.; Tang, M.; Ma, Z.; Qin, J.; Wang, M.; and Kim, J.K.; Chemical Engineering Journal 379, 122304, 2020.
- [32] Liu, H.; Liang, C.; Chen, J.; Huang, Y.; Cheng, F.; Wen, F.; Xu, B.; Wang, B.; Composites Science and Technology 169, 103-109, 2019.
- [33] Hamidinejad, M.; Zhao, B.; Zandieh, A.; Moghimian, N.; Filleter, T.; and Park, C.B.; ACS Applied Materials & Interfaces 10, 30752-30761, 2018.
- [34] Al-Saleh, M.H.; Saadeh, W.H.; Sundararaj, U.; Carbon 60, 146-156, 2013.
- [35] Yousefi, N.; Sun, X.; Lin, X.; Shen, X.; Jia, J.; Zhang, B.; Tang, B.; Chan, M.; Kim, J.K.; Advanced Materials 26, 5480-5487, 2014.
- [36] Peddini, S.; Bosnyak, C.; Henderson, N.; Ellison, C.; Paul, D.; Polymer 56, 443-451, 2015.
- [37] Inuwa, I.; Arjmandi, R.; Ibrahim, A.N.; Haafiz, M.M.; Wong, S.; Majeed, K.; Hassan, A.; Fibers and Polymers 17, 1657-1666, 2016.
- [38] Shojaei Dindarloo, A.; Karrabi, M.; Hamid, M.; Ghoreishy, R.; Plastics, Rubber and Composites 48, 218-225, 2019.

Electrically Conductive nanocomposite foam with electromagnetic wave absorption and shielding ability based on EPDM rubber and MWCNT: Effect of foam morphology and electrical conductivity

Hasti Bizhani¹, Ali Asghar Katbab^{2,*}

1. PhD student in Department of Polymer and Color Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.
2. Professor of Polymer Engineering, Department of Polymer and Color Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

Abstract: In the present study, electromagnetic wave absorber nanocomposite foams based on Ethylene-propylene-diene-monomer (EPDM) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) were fabricated using a chemical blowing agent and compression molding. Foam nanocomposites showed lower electrical percolation threshold and higher electromagnetic wave absorption compared to their solid counterparts. Above the percolation threshold, the foam nanocomposites show a shielding effectiveness of 28-45 dB in the X-band frequency range (8.2- 12.4 GHz). It was shown that the dominant shielding mechanism is absorption for the prepared foams. Also, the electromagnetic shielding effectiveness of the foam was insignificantly affected under repeated bending. Our results indicate the high potential of cross-linked EPDM/MWCNT foams as a lightweight electromagnetic wave absorber with high flexibility and deformability.

Keywords: Ethylene-propylene-diene-monomer, Multi-walled carbon nanotubes, Foams, Electromagnetic interference shielding, Electromagnetic wave absorber