نشریه علمی پژوهشی





سنتز نانوکامپوزیتهای پلیآنیلین/ فریتکبالتروی و استفاده از آنها در ساخت پوشش ضد رادار

 5 سيد امين ميرمحمدى 1* ، سماحه سجادى 2 ، خديجه ديدهبان 8 ، الهام ياراحمدى 4 ، نعيمه بحرى لاله

1- استاديار، مهندسي شيمي، واحد تهران مركزي، دانشگاه آزاد اسلامي، تهران

2- دانشيار، شيمي، پژوهشكده تبديل گاز، پژوهشگاه پليمر و پتروشيمي ايران، تهران

3- دانشیار، شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران

4- دكترا، شيمي، دانشگاه پيام نور، تهران

5- دانشیار، مهندسی پلیمر، پژوهشکده مهندسی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران

* تهران، صندوق پستى 195584788،: sa.mirmohamadi@iauctb.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیدہ
دريافت: 97/10/18	در این پژوهش ابتدا ذرات فریت کبالت- روی (با فرمول Co _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O4) به روش سل ژل خود احتراقی سنتز شدند. صحت انجام
پذيرش: 99/02/13	سنتز فوق توسط روش های FT-IR و پراش اشعه ایکس با زاویه پهن (WAXD) تایید شد. در آزمون WAXD ذرات، پیک های مربوط
	به ساختار بلوری اسپینل دیده شد. ذرات مغناطیسی سنتزی، در تهیه کامپوزیتهای پلی آنیلین / فریت کبالت- روی با نسبت های 1:3،
کلیدواز کان:	1:1 و 1:1 به كار گرفته شدند. براى تهيه اين كامپوزيت ها، پليمريزاسيون اكسايشي درجاي أنيلين با شروع كننده آمونيوم پرسولفات و
فريت	در حضور ذرات فریت کبالت- روی صورت گرفت. کامپوزیت های سنتز شده توسط روشهای WAXD ،FT-IR و SEM مورد آنالیز قرار
جاذب رادار الکترینیا ا	گرفتند. از پخش کامپوزیت های پلی آنیلین/ فریت کبالت- روی در ماتریس اپوکسی در درصد وزنی 20٪، کامپوزیت های نهایی سنتز
الكترومعناطيس	شدند. آنالیز TEM پخش مناسب ذرات در مقیاس nm یا10-100 را نشان داد، لذا کامپوزیت های سنتزی در مقیاس نانوکامپوزیت به
پلیانیلین انا	حساب می آیند. خاصیت جذب این کامپوزیتها در محدوده فرکانس CHz GHz که محدوده رادار محسوب می شود، مورد بررسی قرار
رسانایی	گرفت. نتایج نشان داد که در بین مواد سنتز شده، کامپوزیت حاوی پلیآنیلین/فریت کبالت- روی با نسبت 1 به 1 کمترین میزان جذب،
	برابر با 16 dB- را در فرکانس 11.5 GHz نشان میدهد.

Synthesis of polyaniline/zinc-cobalt ferrite nanocomposites and their use in the preparation of radar absorber coatings

Seyed Amin Mirmohammadi^{1*}, Samahe Sadjadi², Khadijeh Didehban³, Elham Yarahmadi³, Naeimeh Bahri-Laleh⁴

1- Department of Chemical Engineering, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2- Faculty of Petrochemicals, Gas Conversion Department, Iran Polymer and Petrochemical Institute (IPPI), Tehran, Iran.

3- Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran.

4- Polymerization Engineering Department, Iran Polymer and Petrochemical Institute (IPPI), Tehran, Iran.

* P.O.B. 1955847881 Tehran, Iran, sa.mirmohamadi@iauctb.ac.ir

Keywords	Abstract		
Ferrite	In this research, first Zinc- Cobalt ferrite particles, with $C_{0.5}Z_{0.5}Fe_2O_4$ formula, was prepared via		
Radar absorber	techniques. WAXD analysis exhibited the diffraction peaks of the cubic spinel structure for the		
Electromagnetic	synthesized nanoparticles. Then, they were employed in the preparation of PANI/ $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$		
Polyaniline	composites, with 3:1, 1:1 and 1:6 weight ratios, by in situ polymerization of aniline monomer in the		
Conductivity	presence of proper amount of $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nano particles and ammonium persuitate as initiator. The synthesized composites were analyzed by FT-IR, SEM and XRD methods. Subsequently, polyaniline/ $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ particles were incorporated (in 20 wt. %) in an epoxy resin matrix to produce final nanocomposites. The morphological properties of these composites were investigated by TEM. Based on TEM image, particle sizes between 10-100 nm were found for polyaniline/ $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nano powders. The reflection loss of fabricated nano composites was measured in the radar region, i.e. the frequency range of 8-12 GHz. In the proper amount of 1:1 weight ratio of polyaniline to $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, reflection loss reached its minimum value of -16 dB.		

Please cite this article using:

د کامپوزیت

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

Mirmohammadi, A., Sadjadi, S., Didehban, Kh., Yarahmadi, E., Bahri-Laleh, N., "Synthesis of polyaniline/zinc-cobalt ferrite nanocomposites and their use in the preparation of radar absorber coatings", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 7, No. 1, pp. 761-767, 2020.

1–مقدمه

مواد جاذب امواج الکترومغناطیس یکی از اساسی ترین قسمتهای سیستمهای دفاعی، مخابرات، و پزشکی میباشند که در دهه اخیر توجه زیادی را به خود جلب کردهاند. این مواد مقدار انرژی موج برگشتی را هنگامی که از آنها عبور می کند، کاهش داده و به این ترتیب باعث تضعیف امواج الکترومغناطیس می-شوند [1]. همانند یک مقاومت که انرژی یک جریان الکتریکی را مصرف می کند، مواد جاذب امواج نیز انرژی امواج جذب شده را به گرما تبدیل می کند، از آنجائیکه امواج الکترومغناطیسی شامل دو جزء الکتریکی و مغناطیسی است بنابراین منطقی می باشد که مکانیسمهای جذب مغناطیسی و دی الکتریکی جدا از هم صورت بگیرند. برای اینکه یک جاذب امواج بیشترین کارایی را داشته باشد، باید دارای بخش هایی باشد که بتواند هم بخش الکتریکی و هم بخش مغناطیسی امواج را جذب نماید.

به طور معمول، جاذبهای امواج شامل فلزات واسطه، اکسیدها، هیدروکسیدها و نانو ذرات آنها، پلیمرهای رسانا و کامپوزیتهای شامل پلیمرهای رسانا و ذرات مغناطیسی میباشند [2-4]. از آنجاییکه هر مادهای دارای مزایا و معایبی است، انتخاب مواد جاذب مشکل بوده و میتواند به نوع کاربرد آن وابسته باشد. یکی از مهمترین اصول تعیین ماده جاذب، کشف ناحیه رزونانس طبیعی آن ماده میباشد که باید متناسب با طول موجی از امواج باشد که قرار است تضعیف گردند. بنابراین مطالعه نفوذ پذیری مغناطیسی و گذردهی الکتریکی مواد میتواند مفید واقع شود [5].

در این میان کامپوزیتهای سنتز شده به روشهای مختلف نقش مهمی را در تحقیقات این زمینه ایفا میکنند. این کامپوزیتها از مخلوط کردن اجزاء دیالکتریک مانند کربن سیاه، نانوتیوب کربن، گرافیت، با ذرات مغناطیسی مانند فریتها، کربونیل آهن، لانتانیم آهن، و اکسید مس در داخل ماتریس پلیمری ساخته میشود [6-9]. نوع دیگری از کامپوزیتهای جاذب شامل بلیمرهای رسانا (جذب بخش الکتریکی طول موج را انجام میدهند) و ذرات مغناطیسی (که جذب بخش مغناطیسی طول موج را انجام میدهند) می-باشند. هنگامی که ابعاد ساختارهای ترکیبات معدنی به مقیاس نانو کاهش میابد، اثرات قابل توجهی را بر روی خواص مکانیکی، نوری، الکتروشیمیایی، گرمایی و همچنین جذب امواج الکترومغناطیس آنها میگذارند [11,1]. تاکنون کارهای زیادی در زمینه سنتز کامپوزیتهای حاوی پلیمرهای رسانا/

لی و همکارانش یک نوع کامپوزیت جاذب را از مخلوط کردن پلیپیرول و کربونیل آهن در درصدهای مختلف تهیه کردند. پلیپیرول ماده دیالکتریک و کربونیل آهن یک ماده مغناطیسی به شمار میرود. نتایج مربوط به جذب امواج در ناحیه میکروویو نشان داد که در نسبت وزنی 20:1 پلیپیرول به کربونیل آهن کمترین مقدار بازتاب حاصل میشود [12].

نانوذرات نقره با پوشش فریت نیکل با ساختار هسته-پوسته، به روش هیدروترمال تهیه و در داخل ماتریس پلییورتان پخش گردیدند. در این نانوکامپوزیتها نسبت فریت/نقره برابر با 1.6، 1.4، 1.1، 1.1 و 6.1 بود. نتایج مربوط به اتاق آنتن نشان داد که کاهش بازتاب در این مواد در بالاتر از 9 گیگاهرتز صورت میگیرد و مقدار آن کمتر از 25- دسیبل است که مقدار قابل توجهی میباشد. در این مطالعه دیده شد که هرچه نسبت فریت/نقره کاهش پیدا کند، پیک جذب به سمت فرکانس بالاتر منتقل میشود. بنابراین؛ با تغییر نسبت فریت/نقره میتوان آن را برای کاربردهای خاص در فرکانس های بالای 9 گیگاهرتز کنترل کرد [13].

در مطالعه دیگری، فریت نیکل-روی دوپه شده با کبالت و نانو ذرات تیتانات باریم به روش همرسوبی و هیدروترمال سنتز شدند. سپس خواص جذب امواج آنها در یک ساختار تک لایه در گستره فرکانسی 2 HS -12.4 مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد که در ضخامت 2 mm 1 از نمونه، کمترین کاهش بازتاب برابر با 2.53- دسیبل و در فرکاس 11.81 GHz رخ میدهد. همچنین، تنظیم خواص جذب امواج با کنترل مقدار تیتانات باریم و تغییر ضخامت نمونه امکان پذیر بود [14].

در مطالعه دیگری در این زمینه، نانوکامپوزیت PANI/TiO₂/Fe₃O₄ از طریق پلیمریزاسیون در جای آنیلین با شروع کننده آمونیوم پرسولفات در حضور ترکیبات TiO₂/Fe₃O₄ سنتز و خاصیت جذب امواج آن مورد آنالیز قرار گرفت. مشاهده شد که پراکندگی ذرات، موجب بهبود رسانایی نانوکامپوزیت و افزایش خواص جذبی امواج در محدوده فرکانسی GHz بهترین جذب را نانوکامپوزیت PANI/TiO₂/Fe₃O₄ با محتوای 40% از Fe₃O₄ بهترین جذب را در فرکانسی GHz نشان داد [15].

به عنوان مثالی دیگر، فریت باریم (BaM) به روش سل-ژل سنتز و با پودر TiO₂ با نسبت های جرمی مختلف مخلوط شد. آنگاه ترکیب 2BaM-TiO توسط یک لایه پلیپیرول پوشش داده شد. خصوصیات مغناطیسی و جذب میکروموج مخلوط پوششدار و بدون پوشش در محدوده فرکانسی 8-18 GHz مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد کامپوزیتهای بدون پوشش دارای کاهش بازتاب کمتری نسبت به نمونههای پوشش دار میباشد [16].

نانومواد ترکیبی متشکل از نانولوله BaTiO₃ و پلیآنیلین توسط پلیمریزاسیون درجا تهیه و خواص جذب امواج مواد ترکیبی فوق مورد بررسی قرار گرفت. در مقایسه با پلیآنیلین خالص، در نانومواد ترکیبی، کاهش بازتاب به مقدار قابل توجهی بهبود یافت. همچنین مشاهده شد، با کنترل مقدار نانولوله BaTiO₃ می توان به سادگی جذب را در باند فرکانسی مورد نظر تنظیم کرد [17].

در تحقیقی دیگر کامپوزیت پلی آنیلین/نانولوله کربن چندلایه (PANI/MWNT) به روش پلیمریزاسیون درجا سنتز شد. کامپوزیت حاصل در رزین اپوکسی پخش و پخت گردید. سپس، خصوصیات جذب امواج در محدوده فرکانس SHZ GHz و SHZ 40 مورد بررسی قرار گرفت. دیده شد که افزودن پلی آنیلین موجب دستیابی به جذب بهتر و کاهش بازتاب کمتر به ویژه در محدوده فرکانس بالاتر می شود [18].

قبلا کامپوزیتهای پلی آنیلین/کربونیل آهن [19] و پلی آنیلین/فریت نیکل روی [20] در نسبتهای مختلف پلیمر به نانوذرات توسط گروه ما تهیه و در رزین اپوکسی پخش گردیدند. بررسی خاصیت جذب این مواد در محدوده رادار نشان داد که هم نسبت پلیمر به نانو ذره و هم نوع نانو ذره تاثیر بسزایی در میزان کاهش بازتاب کامپوزیت نهایی دارد، بطوریکه کمترین میزان بازتاب در کامپوزیت پلی آنیلین/کربونیل آهن در نسبت 1:6 بدست می آید که برابر با طB 20- می باشد.

در ادامه کارهای قبلی، در این تحقیق قرار است کامپوزیتهای پلی-آنیلین/فریت کبالت- روی در نسبت های مختلف پلیمر به نانوذره سنتز و بعد از شناسایی کامل ساختار، در ماتریس اپوکسی پخش گردند تا کامپوزیتهای اپوکسی/پلیآنیلین/فریت کبالت روی تهیه گردد. انتظار میرود با وجود داشتن بخش دیالکتریک (پلیآنیلین) و مغناطیس (نانو ذرات فریت کبالت-روی)، کامپوزیتهای تهیه شده در محدوده رادار از امواج مغناطیسی جذب مناسبی را ارائه دهند. لازم به ذکر است که قبلا خواص جذب موج در ناحیه OHZ 64-8 کامپوزیتهای پلیآنیلین/فریت کبالت- روی مورد مطالعه قرار

گرفته است [21]. اما به دلیل اینکه این کامپوزیت فقط در یک نسبت نامناسب پلیآنیلین به فریت کبالت- روی سنتز شده، نمونه تهیه شده در ناحیه رادار جذبی را نشان نداده است. همچنین، دیگر تفاوت مقاله فوق با پژوهش حاضر نوع ماتریس است. در آن مقاله پلیآکریلآمید به عنوان ماتریس انتخاب شده در حالیکه ما از رزین اپوکسی استفاده کردهایم. نقطه قوت پژوهش حاضر در این مقاله، سنتز نمونههای با نسبتهای مختلف پلی-آنیلین به فریت کبالت- روی است، به طوریکه نمونهها جذب مناسبی را در ناحیه رادار نشان میدهند.

2-تجربی

1-2-مواد

در این پژوهش، رزین اپوکسی بر پایه دی گلیسیدیل اتر بیس فنول A با نام تجاری Epikote 828 از شرکت ممنتیو⁽ آمریکا خریداری شد. این رزین دارای گرانروی 2800 cp در دمای $^{\circ}$ 20 و اکیوالان وزنی اپوکسی برابر با -195 (دایسی، 2800 cp) و شتاب دهنده بنزیل دیمتیل آمین (BDMA) ساخت شرکت (دایسی، Dicy) و شتاب دهنده بنزیل دیمتیل آمین (BDMA) ساخت شرکت مرک استفاده شد چراکه قبلا این سیستم امتحان شده و نتیجه مناسبی حاصل شده بود [22]. سایر موادی که در سنتز نانوذرات $Co_5Zn_05Fe_0$ کامپوزیتهای پلی آنیلین/ $Co_5Zn_0.5Fe_2O_4$ مورد استفاده قرار گرفتند، همگی از شرکت آلدریچ تهیه گردیدند. قبل از واکنش پلیمریزاسیون به منظور خالص سازی و جدا کردن بازدارنده های پلیمریزاسیون، آنیلین دو بار تحت خلاء تقطیر شد، اما سایر مواد به همان صورت دریافت شده مورد استفاده قرار گرفت.

2-2-دستگاهها

طيفهاى FT-IR توسط دستگاه IR Prestige-21(FT-IR) – SHIMADZU با تهيه قرص توسط پودر KBr ثبت گرديد. الگوهاى پراش اشعه ايكس توسط دستگاه XRD6000- SHIMADZU انجام گرفت. ترموگرامهاى تجزيه وزنسنجى حرارتى توسط دستگاه Vegall-Tescan حاصل توزنسنجى حرارتى توسط دستگاه TGA-PL- polymer Laboratory حاصل شد. براى بررسى جذب امواج الكترومغناطيس در محدوده GHZ حاصل تجزيهگر شبكه⁷ Agilent 85070E استفاده شد. به منظور تهيه نمونه براى انجام آناليز مربوط به اتاق آنتن، نمونههايى در ابعاد 23 mm 2 ته 20 م

3-2-روشها

Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ -1-3-2

برای تهیه این نانو ذرات، مقادیر 00.291 گرم (mol mol) نیترات کبالت 6 آبه، 0.26 گرم (mol mol) نیتراتروی 4 آبه، 1.616 گرم (mol mol) نیتراتآهن 9 آبه و 1.154 گرم (mol mol) اسیدسیتریک در 60 میلی لیتر آب مقطر حل گردید. در حالی که محلول توسط یک همزن مغناطیسی همزده می شد، هیدروکسیدآمونیوم قطره قطره به محلول اضافه شد تا به 6 \Rightarrow Hq برسد (کنترل PH توسط H متر صورت گرفت). در مرحله بعد، بالن به ستون رفلاکس و دماسنج مجهز شده و در حمام روغن قرار گرفت. پس از رسیدن دمای محلول به 2° 5±07، محلول در یک ظرف مسطح ریخته و روی

گرم کن حرارت داده شد تا بصورت ژل درآید. با ادامه حرارتدهی، ژل به تدریج خشک گردید و ناگهان نقاط روشنی روی آن پدیدار شد. در این هنگام با شروع سوختن ژل خشک شده، ذرات پودر حاصل فوران کردند و با گسترش احتراق خود پیش رونده در نهایت خاکستر پودر بر جای ماند. آنگاه پودر در دمای $^\circ$ 1000 به مدت یک ساعت تکلیس شد تا ذرات فریت کبالت- روی حاصل شود.

2-3-2-سنتز كامپوزيت پلى آنيلين/فريت كبالت-روى

در ابتدا 0.91 میلیایتر (0.01 امان) از آنیلین تازه تقطیر شده به 50 میلیایتر اسید کلریدریک 0.05 مولار اضافه و ظرف واکنش در حمام یخ و کلرید سدیم قرار گرفت تا دما به 5- الی صفر درجه سانتی گراد برسد. محلول فوق نیم ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفت بطوری که آنیلین به خوبی پراکنده شده و محلول شفافی بدست آید. سپس، مقدار 22.0، 0.46، و 0.8 گرم فریت-شده و محلول شفافی بدست آید. سپس، مقدار 22.0، 1.46، و 0.8 گرم فریت-اکبالت-روی برای تهیه کامپوزیتهای پلیآنیلین/فریت کبالت-روی 1:3، 1:1 و براکنش صورت گیرد. آنگاه 2.28 گرم (100 0.0) آمونیوم پرسولفات به عنوان آغاز گر پلیمریزاسیون در 50 میلی لیتر آب مقطر حل و به تدریج در طی 2 ساعت به محلول افزوده شد. با حفظ حمام یخ و کلریدسدیم محلول به مدت 6 ساعت به محلول افزوده شد. با حفظ حمام یخ و کلریدسدیم محلول به مدت 10 مولار و آب مقطر تا بی رنگ شدن کامل زیر صافی شسته و در آون خلاء در دمای 2° 0.8 به مدت 24 ساعت خون کامل زیر صافی شسته و در آون خلاء در دمای 2° 0.8 به مدت 24 ساعت خشک شد. پودر حاصل کامپوزیت پلی-در دمای 2° 0.8 به مدت 24 ساعت خون این این زمان سوسپانسیون آنیلین/فریت کبالت-روی است.

2-3-3-تهیه کامپوزیتهای اپوکسی/(پلی آنیلین/فریتکبالت-روی)

برای تهیه کامپوزیتهای اپوکسی/(پلی آنیلین/فریت کبالت- روی)، مقدار g 1.5 برای تهیه کامپوزیتهای اپوکسی/(پلی آنیلین/فریت کبالت- روی)، مقدار g 1.5 برزین اپی کوت به درون بشر منتقل و روی گرم کن قرار داده شد. زمانی که گرانروی رزین کاهش یافت، phr 5.13 دایسی g 20 گامپوزیت پلی-آنیلین/فریت کبالت- روی به آن اضافه و مخلوط فوق به مدت 2.5 ساعت در دمای 0.32 توصط همزن مغناطیسی همزده شد. سپس LD 20.0 از شتاب-دهنده BDMA به مخلوط اضافه و عمل هم زدن به مدت نیم ساعت دیگر در همان دما ادامه یافت. سپس؛ محتویات بشر را در داخل قالب مورد نظر ریخته و در دمای 0° 01 در مدت 3 ساعت عمل پخت انجام شد.

3-نتايج و بحث

به دلیل اهمیت ترکیبات فریت در مواد جاذب رادار، و در ادامه پژوهش قبلی ما بر روی آنها [19,20]، در این مقاله سنتز کامپوزیتهای پلیآنیلین/فریت کبالت-روی و کاربرد آنها در پوششهای جاذب رادار مورد بحث قرار می گیرد. فریت کبالت جزء دسته فریتهای نرم مغناطیسی است که به طور گستردهای در صنایع مختلف از صنایع نظامی و الکترونیکی گرفته تا پزشکی مورد استفاده قرار می گیرد. یکی از روشهای تغییر ترکیب شیمیایی این ترکیب، جایگزین کردن یونهای غیرمغناطیسی کبالت با روی در ساختار شبکهای فریت کبالت می باشد [23]. واکنش انجام گرفته بین مواد اولیه برای تشکیل ژل و همچنین پودر حاصل بعد از احتراق به صورت زیر است:

 $\begin{array}{cccc} Co(NO_3)_2.6H_2O + Zn(NO_3)_2.4H_2O + Fe(NO_3)_3.9H_2O + C_6H_8O_7 + \\ NH_4OH & \rightarrow & Gel & \rightarrow \\ & & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & &$

¹ Momentive

²Network Analyzer

CoO، CoD و Fe₂O₆ نیز بعد از کلسینه شدن در C^o 1000 به مدت یک ساعت به فریت کبالت-روی تبدیل میشود [23]. شناسایی ساختار و تعیین شکل بلور ذرات سنتز شده با روشهای FT-IR و XRD انجام شد. شکل 1 طیف FT-IR ذرات Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ انشان میدهد.

در طیف FT-IR پیک ظاهر شده در عدد موجی^{۱-}F73 cm مربوط به ارتعاش کششی پیوند Fe-O در موقعیت تترا هدرال فریت کبالت-روی میباشد [2].

الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O$ در شکل 2 نمایش داده شده است. در این طیف، پیکهایی در 20 برابر با 7.7۱، 2.96، 34.98، 36.57، 42.58، 25.96 و $^{\circ}$ 56.55 ظاهر شده است، که ضرایب بلورینگی آنها به ترتیب مربوط به صفحات (111) ، (220)، (111)، (222)، (400)، (242) و (415) میباشد. وجود این پیکها در طیف XRD تشکیل لایههای بلوری ساختار اسپینل در ترکیب $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O$ را تایید میکند [2.24].



Fig. 1 FT-IR spectrum of Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nanoparticles شکل 1 طيف FT-IR نانو ذرات FT-IR نانو درات 400 co_{0.5}Zn



با استفاده از اطلاعات بدست آمده از طیفXRD و قرار دادن آنها در فرمول شرر^۱ می توان اندازه متوسط ذرات را بدست آورد. فرمول شرر به صورت زیر تعریف می شود:

 $D = \frac{0.89\,\lambda}{\beta Cos\theta}$

که در آن، D اندازه متوسط ذرات بر حسب نانومتر، λ طول موج تابیده شده بر حسب نانومتر، eta پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) که بر حسب درجه است و باید به واحد طول تبدیل شود و heta زاویه پراش پیک بیشینه است [25]. طول موج تابیده شده در دستگاه مورد استفاده مقدار در میباشد. پیک اصلی در $^\circ$ 34.98 واقع شده که دارای 0.154056 نانومتر میباشد. FWHM برابر با 0.320 مىباشد. پس از قرار دادن مقادير در فرمول شرر، اندازه متوسط كريستاليت Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ برابر با 27 نانومتر تعيين شد. در مرحله بعد کامپوزیتهای پلیآنیلین با درصدهای متفاوت نانوذرات Co0.5Zn0.5Fe2O4 تهیه گردیدند. برای این منظور، از پلیمریزاسیون درجای آنیلین در حضور نانو ذرات فریت کبالت-روی با شروع کننده آمونیوم پر سولفات در محلول اسیدی استفاده شد. در مورد مکانیسم این سنتز، گزارش شده است که در شرایط اسیدی بار سطح اکسید فلز مثبت میباشد. در این حالت آنیونها روی سطح فریت جذب می شوند. همچنین در شرایط اسیدی منومرهای آنیلین به کاتیون آنیلیوم تبدیل میشوند. بنابراین؛ فعل و انفعال الکتروستاتیکی بین آنیون های جذب شده روی سطح فریت و کاتیون های آنیلیوم رخ می دهد. با اضافه کردن آمونیوم پر سولفات به عنوان آغازگر، پلیمریزاسیون منومرهای آنیلین شروع میشود. پلی آنیلین سطح فریت را می پوشاند و کامپوزیت پلی آنیلین/ فریت تشکیل می شود. با وجود پیوند هیدروژنی بین گروه های هیدروکسیل سطح فریت و =N- زنجيره پلي آنيلين اين ارتباط تقويت مي شود [26].

مشخصات کامپوزیتهای تهیه شده در جدول 1 آورده شده است.

الگوی پراش اشعه ایکس نانوکامپوزیت پلیآنیلین/ Co0.5Zn0.5Fe2O4 (شکل 4) ترکیبی از الگوی پراش اشعه ایکس پلیآنیلین و فریتکبالت-روی میباشد که تشکیل کامپوزیت را تایید میکند. دو پیک در 20.42 و نشریه علوم و فناوری **کا میو زیت**

^{42.76} 36.80[,] 35.14[,] 29.8[,] 25.26[,] 36.80[,] 25.26[,] 42.76[,] 64.76[,] 25.26[,] 65.20[,] (220), 65.56[,] 65.56[,] 65.20[,] 65.20

مورفولوژی نانو کامپوزیتهای تهیه شده توسط SEM مورد مطالعه قرار گرفت. شکل 5 مربوط به تصاویر SEM نانو کامپوزیتهای PANI-Co31 PANI-Co11 و PANI-Co16 میباشد. همانطور که دیده میشود نانو کامپوزیتهای فوق به شکل کلوخه در آمدهاند و بیشتر به شکل شبه کروی میباشند. کلوخهای شدن ممکن است به دلیل مکانیسم رشد جهتیافتهای باشد که به کاهش انرژی سطحی میانجامد. این مساله به رفتار تجمعی نانوذرات و نیروهای بین مولکولی در آنها مربوط میشود [27].

جدول 1 مشخصات كامپوزيتهاى تهيه شده

Table 1 Characteristics of the prepared composites		
نسبت پلیآنیلین به ذره مغناطیسی	کد نمونه	
3 به 1	PANI-Co31	
1 به 1	PANI-Col1	
1 به 1	PANI-Co16	



Fig. 3 FT-IR spectrum of the PANI-Co31 nanocomposite PANI-Co31 نانو کامپوزیت FT-IR طيف FT-IR نانو کامپوزیت



Fig 4 XRD pattern of the PANI-Co31 sample MNI-Co31 نانو کامپوزیت XRD (XRD لا الگوی **4** الگوی



С

Fig. 5 SEM images of the a) PANI-Co31, b) PANI-Co11 and c) PANI-Co16 nanocomposites

شكل 5 تصاوير SEM نانوكامپوزيتهاى a) PANI-Co11 (b ،PANI-Co31 (a) و c) PANI-Co16 (و c)

بعد از سنتز و شناسایی نانوکامپوزیتهای پلیآنیلین/فریت کبالت-روی با نسبتهای متفاوت، کامپوزیت اپوکسی/پلیآنیلین/فریتکبالت-روی حاوی 20٪ از نانو پودرهای سنتز شده تهیه شد. مشخصات کامپوزیتهای تهیه شده در جدول 2 آورده شده است.

رزین اپوکسی مورد استفاده در این پروژه که با نام تجاری اپی کوت 828 شناخته می شود، از مونومرهای بیس فنول A و اپی کلروهیدرین تشکیل شده است. این رزین در حالت اولیه دارای گروه های اپوکسی در ساختار خود است که توسط واکنش با عامل پخت (دایسی که یک نوع دی آمین می باشد و لذا چهار عاملی به حساب می آید) موجب بوجود آمدن شبکه سه بعدی (همانند طرح 1) بعد از عمل پخت می شود.

نقش شتاب دهنده بنزیلدیمتیلآمین (BDMA) تسریع در روند پخت رزین است. این کار با برهمکنش جفت الکترون ناپیوندی روی نیتروژن BDMA با CH2 گروه اپوکسی انجام میشود که آنرا برای واکنش با Dicy مستعدتر میسازد.

عکس TEM نمونه 20-PANI-Coll در شکل 6 به عنوان نمونه نشان داده شده است. همانطور که دیده می شود، نانوذرات پلی آنیلین/فریت کبالت-روی به خوبی در درون رزین اپوکسی پخش شدهاند و دارای اندازه ذرات بین nm 100-10 می باشند. پخش مناسب نانوذرات فوق در نانو کامپوزیت نهایی منجر به افزایش جذب امواج الکترومغناطیس خواهد شد. نمودار بدست آمده از آنالیز شبکه نانوکامپوزیتهای اپوکسی/پلی-آنیلین/فریت کبالت-روی در محدوده رادار در شکل 7 نشان داده شده است.

جدول 2 مشخصات کامپوزیتهای تهیه شده، پر شده با پودرهای سنتز شده **Table 2** Characteristics of the prepared composites filled with synthesized fillers

درصد وزنی پرکننده (/w/w)	ترکیب پرکننده سنتز شده ¹	کد نانو کامپوزیت
20	PANI-Co31	R-PANI-Co31-20
20	PANI-Co11	R-PANI-Co11-20
20	PANI-Co16	R-PANI-Co16-20
		. 1

جهت مشاهده مواد متشكله تركيبات فوق به جدول 1 مراجعه شود.



Fig. 5 Three dimensional graphic view of the cured epoxy resin شکل 5 نمایش سه بعدی رزین اپوکسی پخت شده



Fig. 6 TEM image of the R-PANI-Co11-20 nanocomposite R-PANI-Co11-20 نمونه نانو کامیوزیت TEM همکل **6** عکس



Fig. 7 Reflection loss of the prepared nanocomposites in the radar region

شکل 7 نمودار کاهش بازتاب نانوکامپوزیتهای تهیه شده در محدوده امواج راداری

همانطور که در شکل دیده می شود، نانو کامپوزیت R-PANI+Co-3:1-20 در 9.5، 10، 11.5 و 11.0 GHz كاهش بازتاب كمى برابر با 3.5- الى 4 B- نشان میدهد. اما کمترین میزان کاهش بازتاب در 9.3 GHz میباشد که برابر با dB 8.5- است. نانو كامپوزيت R-PANI-Co11-20 در 11.5 GHz كاهش بازتاب قابل ملاحظهای برابر با 16.0 dB- نشان میدهد. علاوهبراین، یک پیک دیگر در 9.3 GHz دیده می باشد که کاهش بازتاب برابر با BB -11.0 دارد. بنابراین مى توان اذعان نمود كه ميزان كاهش بازتاب با افزايش نسبت فريت كبالت -روى كاهش قابل ملاحظهاى داشته است. نانو كاميوزيت R-PANI-Co16-20 در 10.8 GHz كاهش بازتاب قابل ملاحظهای برابر با 13.8 dB- نشان میدهد. علاوهبراین، یک پیک پهن دیگر در 8.7-9.8 GHz دیده می شود که کاهش بازتاب برابر با 6.2 dB- دارد. درحالیکه میزان کاهش بازتاب با افزایش نسبت فريت كبالت-روى به پلى آنيلين از 3:1 به 1:1 كاهش قابل ملاحظهاى داشته، با افزایش بیشتر نانو ذرات جاذب به 1:6 کاهش بازتاب بیشتر شده است. پس می توان نتیجه گرفت برای حضور ذرات مغناطیسی در پلیمر یک مقدار بهینه وجود دارد. این موضوع قبلا هم توسط گروه ما [19,20] و هم توسط سایر افراد [17] اثبات شده بود.

در کارهای قبلی گروه نانوکامپوزیتهای پلیآنیلین/کربونیل آهن [19] و پلی-آنیلین/فریتنیکل-روی [20] سنتز و در ماتریس اپوکسی پخش شده بود. در نسبت بهینه پلیآنیلین به کربونیل آهن برابر با 1 به 6 کمترین میزان جذب، برابر با dB 21-، و در نسبت بهینه پلیآنیلین به فریت نیکل-روی برابر با 1 به 3 کمترین میزان جذب، برابر با dB 20-، مشاهده شد. بنابراین از بین نانوکامپوزیتهای سنتز شده، نوع پلیآنیلین/فریت کبالت-روی کمترین میزان کارایی را نشان داد.

4-نتيجەگىرى

تولید نانوکامپوزیتهای جاذب امواج بر پایه پلی آنیلین/فریت کبالت-روی در این مقاله مد نظر بود. در این مسیر، نخست نانوذرات فریت کبالت-روی به روش سل-ژل خود احتراقی سنتز شدند. توسط الگوی پراش اشعه ایکس و به استفاده از پلیمریزاسیون درجای مونومر آنیلین در حضور مقادیر متفاوتی از نانو ذره مغناطیسی سنتز شده، کامپوزیتهای پلی آنیلین/فریت کبالت-روی سنتز گردید. بعد از شناسایی ساختار نانوکامپوزیتهای سنتز شده، این مواد مدر داخل رزین اپوکسی پخش و پخت شد تا نانوکامپوزیت نهایی ایوکسی/پلی آنیلین/فریت کبالت-روی تهیه گردند. با استفاده از تصاویر TEM اندازه ذرات کامپوزیت پلی آنیلین/فریت کبالت-روی برابر با nn 00-کاهش بازتاب را برای نانوکامپوزیتهای نهایی، کمترین میزان GHz شان داد. این نانوکامپوزیت کمترین بازتاب را در فرکانس GHz. 10.51 داشت که برابر با dB 16.0-بود.

5-تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب سپاس و قدردانی خود را نسبت به پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران اعلام میدارند.

6-مراجع

 yarahmadi, E., Bahri, N., Didehban, K., "Polymer Composites as Electromagnetic Wave Absorbers", Basparesh, In Persian, Vol. 6, No, 3, pp. 13-22, 2016. BaTiO₃ Nanotube/Polyaniline Hybrid Nanomaterials" Polym. Compos., Vol. 34, No. 2, pp. 265-273, 2013.

- [18] Ting, T. H., Jau, Y. N. and Yu, R. P., "Microwave Absorbing Properties of Polyaniline/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites with Various Polyaniline Contents" Applied Surface Science, Vol. 258, No. 7, pp. 3184-3190, 2012.
- [19] Bahri-Laleh, N., Didehban, K., Yarahmadi, E., Mirmohammadi, S. A. and Wang, G., "Microwave Absorption Properties of Polyaniline/Carbonyl Iron Composites" Silicon, Vol. 10, No. 4, pp. 1337-1343, 2018.
- [20] Didehban, K., Yarahmadia, E., Nouri-Ahangarani, F., Mirmohammadi, S. A. and Bahri-Laleh, N., "Radar Absorption Properties of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄/Pani/Epoxy Nanocomposites" J. Chin. Chem. Soc., Vol. 62, No. 9, pp. 826-831, 2016.
- [21] 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., Vol. 45, No. 9, pp. 1064-1068, 2010.
- [22] Hayaty, M., Honarkar, H. and Beheshty, M., "Curing Behavior of Dicyandiamide/Epoxy Resin System Using Different Accelerators" Iran. Polym. J., Vol. 22, No. 8, pp. 591-598, 2013.
- [23] Yousefi, M. H., Manouchehri, S., Arab, A., Mozaffari, M., Amiri, G. R. and Amighian, J., "Preparation of Cobalt–Zinc Ferrite (Co0.8zn0.2fe2o4) Nanopowder Via Combustion Method and Investigation of Its Magnetic Properties" Mater. Res. Bull., Vol. 45, No. 12, pp. 1792-1795, 2010.
- Ruiting, M., Yanwen, T., Haitao, Zh., Gang, Zh., and [24] ZHAO, Н., "Synthesis, Characterization and Electromagnetic Studies Nanocrystalline on Polyacrylamide Co0.5zn0.5fe2o4 Synthesized bv Gel" Journal of Materials Science & Technology., Vol. 24, No. 4, pp. 628-632, 2008.
- [25] Khorrami, S., Gharib, F., Mahmoudzadeh, G., Sadat Sepehr, S., Sadat Madani, S., Naderfar, N., and Manie., S., "Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Spinel Zinc Ferrite Prepared by Sol-Gel Auto-Combustion Technique" Int. J. Nano. Dim., Vol. 1, No. 3, pp. 221-224, 2011.
- [26] Prasanna, G. D., Jayanna, H. S., Lamani, A. R. and Dash, S., "Polyaniline/Cofe2o4 Nanocomposites: A Novel Synthesis, Characterization and Magnetic Properties" Synthetic Metals, Vol. 161, No. 21–22, pp. 2306-2311, 2011.
- [27] Mohapatra, S., Rout, S. R., Maiti, S., Maiti, T. K. and Panda, A. B., "Monodisperse Mesoporous Cobalt Ferrite Nanoparticles: Synthesis and Application in Targeted Delivery of Antitumor Drugs" J. Mater. Chem., Vol. 21, No. 25, pp. 9185-9193, 2011.

- [2] Bohara, R. A., Yadav, H. M., Thorat, N. D., Mali, S. S., Hong, C. K., Nanaware, S. G. and Pawar, S. H., "Synthesis of Functionalized Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Nanoparticles for Biomedical Applications" J. Magn. Magn. Mater., Vol. 378, pp. 397-401, 2015/03/15/, 2015.
- [3] Liu, X.-L., Lu, H.-J. and Xing, L.-Y., "Morphology and Microwave Absorption of Carbon Nanotube/Bismaleimide Foams" J Appl Polym Sci, Vol. 131, No. 9, pp. 111-118, 2014.
- [4] Zhu, X., Hou, K., Chen, C., Zhang, W., Sun, H., Zhang, G. and Gao, Z., "Structural-Controlled Synthesis of Polyaniline Nanoarchitectures Using Hydrothermal Method" High. Perform. Polym., Vol. 27, No. 2, pp. 207-216, 2015.
- [5] Tang, J., Ma, L., Huo, Q., Yan, J., Gan, M. and Xu, F., "Effect of a Constant Magnetic Field (0.4 T) on Electromagnetic Properties of Chiral Polyaniline" High. Perform. Polym., Vol. 27, No. 3, pp. 312-317, 2015.
- [6] Mirmohammadi, S. A., Sadjadi, S. and Bahri-Laleh, N., "Electrical and Electromagnetic Properties of Cnt/Polymer Composites" in: R. Rafiee, Carbon Nanotube-Reinforced Polymers, 1st Edition: From Nanoscale to Macroscale, Eds.: Elsevier, 2018.
- [7] Aghajari E., Morady, S., Navid Famili, M. H., Zakiyan, S. E., Golbang, A., "Responses of Polystyrene/MWCNT Nanocomposites to Electromagnetic Waves and the Effect of Nanotubes Dispersion ", In Persian, Iran J Polym Sci Tech., Vol. 27, No. 3, pp. 201-193, 2014.
- [8] Bigdilou, B., Eslami-Farsani, M., Ebrahimnezhad-Khaljiri,H., The effect of carbon nanotubes on high velocity impact behavior of hybrid Kevlar -ultrahigh molecular weight polyethylene fibers composite with interlayer configuration ", In Persian, Journal of Science and Technology of Composite, 2018, Published online.
- [9] Setoodeh A., Sokhandani, N., Zebarjad, S. M., "Theoretical and experimental study on the effect of multi-walled carbon nanotubes on improving the tensile properties and toughness of Vinyl ester resin ", In Persian, Journal of Science and Technology of Composite, 2018, Published online.
- [10] Mirmohammadi, S. A., Nekoomanesh-Haghighi, M., Mohammadian Gezaz, S. and Bahri-Laleh, N., "Polybutadiene/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanohybrid: Investigation of Various Reactants in Polyesterification Reaction" Polym. Int., Vol. 65, No. 5, pp. 516-525, 2016.
- [11] Zhao, T., Hou, C., Zhang, H., Zhu, R., She, S., Wang, J., Li, T., Liu, Z. and Wei, B., "Electromagnetic Wave Absorbing Properties of Amorphous Carbon Nanotubes" Sci. Rep., Vol. 4, 2014.
- [12] Li, D.-A., Wang, H.-B., Zhao, J.-M. and Yang, X., "Fabrication and Electromagnetic Characteristics of Microwave Absorbers Containing Ppy and Carbonyl Iron Composite" Materials Chemistry and Physics, Vol. 130, No. 1–2, pp. 437-441, 2011.
- [13] Peng, C.-H., Wang, H.-W., Kan, S.-W., Shen, M.-Z., Wei, Y.-M. and Chen, S.-Y., "Microwave Absorbing Materials Using Ag-Nizn Ferrite Core-Shell Nanopowders as Fillers" J. Magn. Magn. Mater., Vol. 284, pp. 113-119, 2004.
- [14] Mandal, A. and Das, C. K., "Effect of Batio3 on the Microwave Absorbing Properties of Co-Doped Ni-Zn Ferrite Nanocomposites" J. Appl. Polym. Sci., Vol. 131, No. 4, pp. 39926, 2014.
- [15] Phang, S. W. and Kuramoto, N., "Microwave Absorption Property of Polyaniline Nanocomposites Containing TiO₂ and Fe₃O₄ Nanoparticles after FeCl₃6H₂O Treatment" Polym. Compos., Vol. 31, No. 3, pp. 516-523, 2010.
- [16] Akman, O., Durmus, Z., Kavas, H., Aktas, B., Kurtan, U., Baykal, A. and Sözeri, H., "Effect of Conducting Polymer Layer on Microwave Absorption Properties of Bafe12019-Tio2 Composite" physica status solidi (a), Vol. 210, No. 2, pp. 395-402, 2013.
- [17] Zhu, Y.-F., Fu, Y.-Q., Natsuki, T. and Ni, Q.-Q., "Fabrication and Microwave Absorption Properties of