复合材料学报 第22卷 第3期 6月 2005年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 22 No. 3 June 2005

文章编号: 1000-3851(2005)03-0070-05

羰基铁/导电聚苯胺微管复合材料的电磁性能

刘建华*, 周新楣, 李松梅
(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 采用原位掺杂的方法合成了聚苯胺微管, 将具有介电损耗性能的高分子材料聚苯胺微管与具有磁损耗性能的无机材料羰基铁复合, 并采用波导法研究了复合材料在8.2～12.4 GHz频段内的电磁参数。结果表明, 在羰基铁/聚苯胺复合材料与石蜡的质量比为1∶1的情况下, 通过复合, 可以调节电磁参数, 提高材料的吸波性能。

关键词: 羰基铁/导电聚苯胺微管; 复合材料; 电磁特性
中图分类号: TB332; O633.2; **文献标识码**: A

ELECTROMAGNETIC PROPERTIES OF CARBONYL IRON/POLYANILINE MICROTUBULES

LIU Jianhua*, ZHOU Xinmei, LI Songmei
(School of Materials and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: The polyaniline microtubules were prepared by using an *in-situ* doping method. The polyaniline microtubules with the dielectric loss properties were composed with the carbonyl iron with the magnetic loss properties. The electromagnetic properties of the composite were studied. The results show that the electromagnetic parameter can be adjusted through changing the mass ratio of carbonyl iron to polyaniline microtubules in the composites when the mass ratio of paraffin wax to the composites of carbonyl iron/polyaniline microtubules is constant at 1∶1.

Keywords: carbonyl iron/polyaniline microtubules; composites; electromagnetic properties

导电高聚物是指某些具有共轭结构的聚合物[1,2]通过化学掺杂或电化学掺杂, 使共轭结构产生某种缺陷而表现出金属、半导体[3]、铁磁体[4]等功能。聚苯胺作为一种重要的导电高聚物, 具有结构多样化、易于合成、环境稳定性好[5,6]等特点备受人们关注。聚苯胺微管具有新颖的中空结构, 使聚苯胺微管具有独特的电磁特性, 并有望成为一种新型的微波吸收剂[7,8]。而优异的吸波材料必须具有良好的介电损耗和磁损耗特性, 且二者保持适当的比例[9,10]。将具有介电损耗型材料[11～13]与磁损耗型材料复合可以拓宽雷达波吸收材料吸收频带, 减小密度, 增强吸收强度, 满足雷达波吸收材料的要求[14,15], 所以将无机磁性材料羰基铁与聚苯胺微管复合, 以增强电磁损耗能力, 满足航天、航空的特殊要求。

本文中采用原位掺杂法[16]合成了聚苯胺微管, 将聚苯胺微管与羰基铁按照不同比例复合, 以等质量的石蜡作为粘合剂, 使用波导法研究了导电聚苯胺微管/羰基铁复合材料在8.2～12.4 GHz频段范围内的电磁特性。

1 实 验

1.1 试剂与仪器

苯胺(An): 分析纯, 北京市石鹰化工厂; β萘磺酸(βNSA): 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; 过氧化胺(APS): 分析纯, 北京通县育才精细化工厂; 羰基铁颗粒(产品规格:DT-5): 陕西兴化集团公司六六八分厂。红外光谱采用美国NOCOLET公司的傅立叶变换红外光谱仪测量(AVATAR-360, Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR); 试样形貌采用扫描电镜观察(HITACHI, S-530型, Japan)。

1.2 导电聚苯胺微管的制备

采用原位掺杂方法合成βNSA——聚苯胺微

收稿日期: 2004-06-14; 收修改稿日期: 2004-09-21
基金项目: 国防科学预研基金(99G142.2.1HK)
通讯作者: 刘建华, 博士, 教授(博导), 主要从事电化学、材料腐蚀与防护、传感器技术、隐身材料等研究 E-mail: liujh@buaa.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

管，合成条件与文献[16]略有不同，合成条件为：将 1 mL 苯胺移入适量去离子水中，用磁力搅拌器搅拌，并冷却至 0～5 ℃，加入 2.28 g $(NH_4)_2S_2O_8$ (APS)和 2.68 g β-NSA，反应 16～18 h，洗涤、过滤、干燥，得到产物。

1.3 羰基铁/导电聚苯胺微管复合材料试样的制备

将羰基铁粉体与聚苯胺微管粉体按不同质量比混合均匀，编号为 A(1∶0)、B(2∶1)、C(1∶1)、D(1∶2)、E(0∶1)，分别放入球磨机中球磨，球料比为 30∶1，转速为 200 r/min，球磨 30 min 后得到羰基铁/聚苯胺微管复合材料。

1.4 微波电磁性能测试

采用与复合材料等质量的石蜡作为粘合剂，使用浇注与刮涂等方法填充到 20 mm ×10 mm × 2 mm 波导模具中，待固化后打磨平整。试样在 8～12.4 GHz 频率范围内的复介电常数和磁导率采用 HB8510B 矢量网络分析仪进行测量，测试系统给出复介电常数和复磁导率。复介电常数的表达式：$\varepsilon_r = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r''$，复磁导率的表达式：$\mu_r = \mu_r' - j\mu_r''$。

介电损耗正切角的表达式为

$$\mathrm{tg}\delta_\varepsilon = \varepsilon_r''/\varepsilon_r' \tag{1}$$

磁损耗正切角的表达式为

$$\mathrm{tg}\delta_\mu = \mu_r''/\mu_r' \tag{2}$$

吸收体的电压反射系数的表达式为

$$\Gamma = \left[\sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}}\tanh \gamma d - 1\right] \Big/ \left[\sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}}\tanh \gamma d + 1\right] \tag{3}$$

式中：γ 为传播系数；d 为样品厚度。

功率反射系数 R(dB)表达式为

$$R = -20\log|\Gamma| \tag{4}$$

本文中通过软件计算得到材料的反射率系数曲线。

2 结果与讨论

2.1 聚苯胺微管(PANI)结构表征

2.1.1 红外光谱分析

在聚苯胺的红外谱图 1 中，1557 cm^{-1} 处的特征峰为醌环的伸缩振动吸收峰，1480 cm^{-1} 的特征峰为苯环的伸缩振动吸收峰，1296 cm^{-1}、1243 cm^{-1} 的特征峰分别为连接苯环-醌环、苯环-苯环的 N—H 伸缩振动吸收峰，1129 cm^{-1}、814 cm^{-1} 为 SO_3^- 根离子不对称伸缩振动吸收峰，1030 cm^{-1}、669 cm^{-1} 处出现两个吸收峰，这与文献[16]中报道的基本一致。

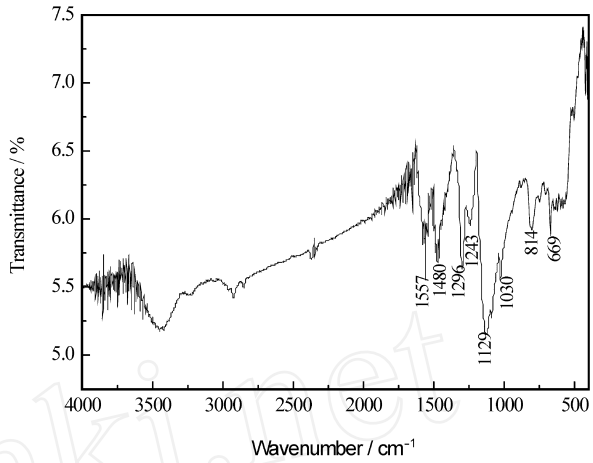


图 1 制备的 PANI 微管 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR of PANI microtubules

2.1.2 扫描电镜分析

图 2 为在 0～5 ℃、反应 16 h 条件下得到的产物 SEM 照片。从扫描电镜照片可以看出，所合成的产物是直径为 0.5～2.5 μm，管壁厚度为 < 0.01 μm，长度不均匀的中空微管，形貌非常规整。

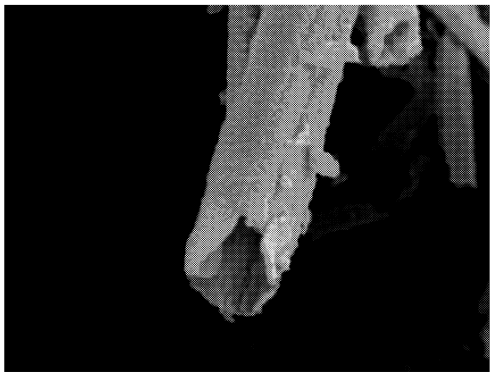


图 2 制备的 PANI 微管 SEM 照片

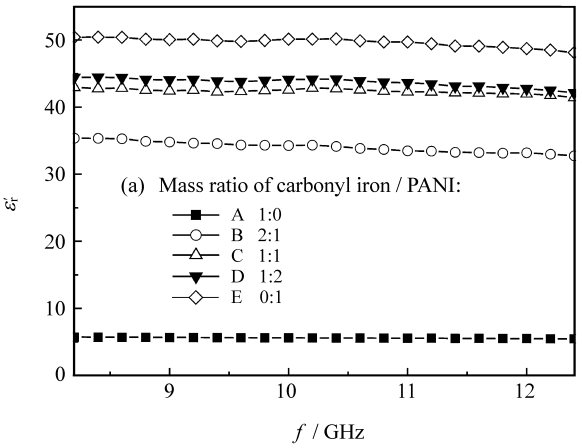
Fig. 2 SEM micrograph of PANI microtubules

2.2 介电性质分析

2.2.1 复介电常数

图 3(a)、3(b)分别为不同复合比例下羰基铁/导电聚苯胺的复介电常数实部 ε_r' 和虚部 ε_r'' 随频率变化曲线。在 8.2～12.4 GHz 频率范围内，聚苯胺的复介电常数的实部和虚部均为最大，羰基铁的复介电常数最小。试样羰基铁/聚苯胺 = 1∶1(曲线 C)与羰基铁/聚苯胺 = 1∶2(曲线 D)比较，实部 ε_r' 下降缓慢，而虚部 ε_r'' 几乎重合。羰基铁所占比例的继续增加，复介电常数的实部和虚部明显下降，这可能是由于试样中聚苯胺的含量减少，破坏了聚

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



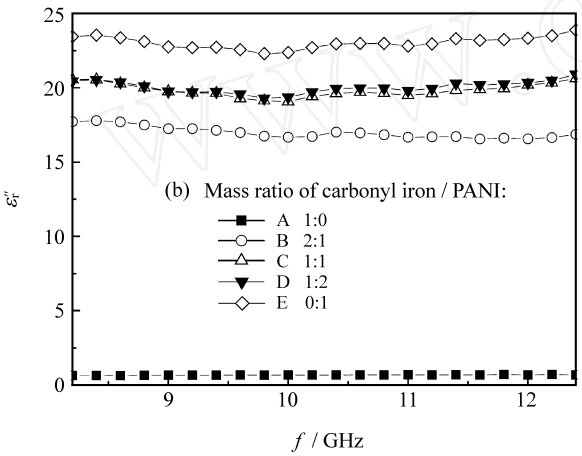


图 3　羰基铁/ 导电聚苯胺复合材料的复介电常数实部 ε_r' 和虚部 ε_r'' 随频率变化曲线

ig. 3　The relationships between dielectric constant and frequency of the composites containing carbonyl iron/ PANI

苯胺形成的导电网络，减弱了聚苯胺在电场作用下的极化程度，表现为实部的降低，同时由于极化程度降低，聚苯胺中的极化子转向极化所产生的介电损耗减少，但掺入羰基铁，增强了不同介质之间的界面极化，所以虚部下降较实部缓慢。

2. 2. 2　介电损耗正切角

按不同比例复合的羰基铁/ 导电聚苯胺微管复合材料采用 $\varepsilon_r''/\varepsilon_r'$ 表示的介电损耗正切角 $\mathrm{tg}\delta_\varepsilon$ 与频率的关系曲线如图 4 所示。可以观察到聚苯胺微管(曲线 E)、羰基铁/ 导电聚苯胺 = 1∶2(曲线 D)、羰基铁/ 导电聚苯胺 = 1∶1(曲线 C)的介电损耗正切角的变化不大；随着复合材料中羰基铁含量的继续增加，羰基铁/ 导电聚苯胺比例达到 2∶1(曲线 B)时，介电损耗最大，这是由于随着羰基铁含量的增加，复介电常数的虚部 ε_r'' 下降较实部 ε_r' 缓慢，而羰基铁本身的介电损耗极低。

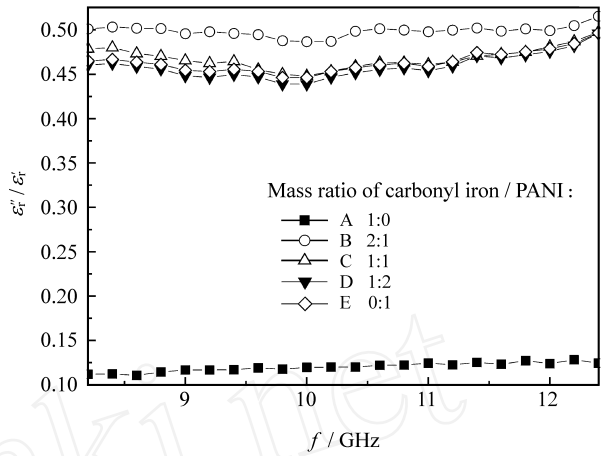


图 4　羰基铁/ 聚苯胺复合试样的频率与 $\varepsilon_r''/\varepsilon_r'$ 变化曲线

Fig. 4　Curves of $\varepsilon_r''/\varepsilon_r'(\mathrm{tg}\delta_\varepsilon)$-frequency for the composites containing carbonyl iron/ PANI

2. 3　磁性质分析

2. 3. 1　复磁导率

图 5(a)、5(b)分别为不同复合比例下羰基铁/ 导电聚苯胺复合材料的复磁导率实部 μ_r' 和虚部 μ_r'' 随频率变化曲线。从图 5(a)可以看出，羰基铁(曲线 A)、导电聚苯胺微管(曲线 E)复磁导率实部变化曲线比较接近；羰基铁/ 导电聚苯胺微管 = 2∶1(曲线 B)时的复磁导率实部变化曲线在较高频率时下降较快；羰基铁/ 导电聚苯胺微管 = 1∶1(曲线 C)与羰基铁/ 导电聚苯胺微管 = 1∶2(曲线 D)时，较其它曲线下降快，且这两条曲线的变化较为接近，这表明在交变磁场中，羰基铁/ 导电聚苯胺微管在复合比例为 1∶1 时，复合材料内储藏的磁能密度下降到最低值，之后随着羰基铁含量的增加，复合材料内储藏的磁能密度随之上升。由图 5(b)可以看出：聚苯胺是电损耗性材料[10]，不具有磁损耗特性；羰基铁与羰基铁/ 导电聚苯胺微管复合材料相比，磁损耗功率略低；在复合材料中，羰基铁/ 导电聚苯胺微管 = 2∶1(曲线 B)的复磁导率虚部变化曲线最高，磁损耗功率最大，这可能是由于羰基铁的密度大，与石蜡等质量混合，在试样中的体积密度很小，无法形成连续的微波吸收层，降低了羰基铁的磁损耗性能；而聚苯胺微管的密度较小，随着聚苯胺的含量增加，羰基铁/ 导电聚苯胺微管复合材料在试样中的体积密度增加，复合材料中所含颗粒形貌多样化，根据文献[17]中所述，电磁波的能量衰减与单位吸收材料中吸收剂颗粒的数量和颗粒的消光截面呈指数关系，因此就更有利于

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

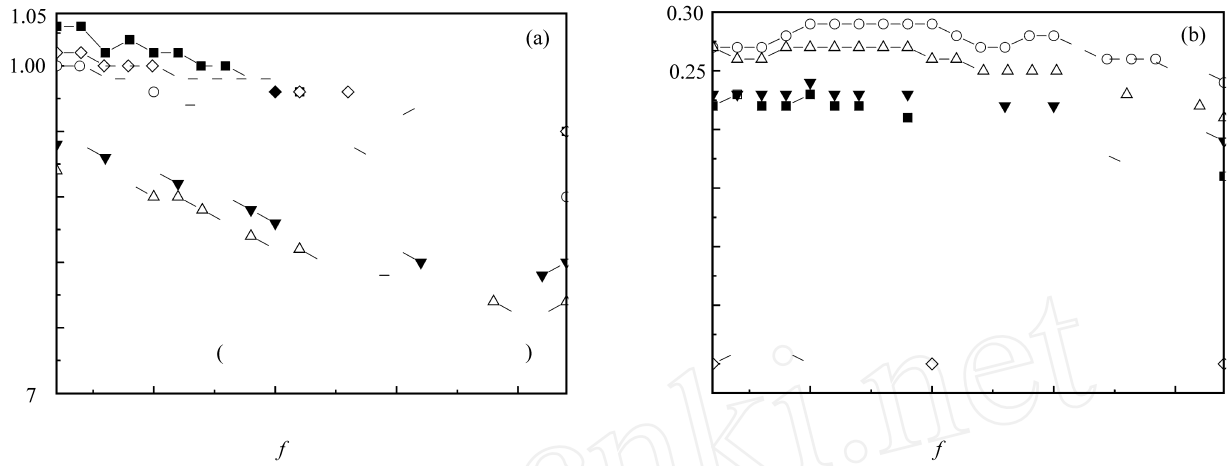


图 5 羰基铁/ 导电聚苯胺复合材料的复磁导率实部 μ_r' 和虚部 μ_r'' 随频率变化曲线

Fig. 5 The relationships between magnetic conductance and frequency of the composites containing carbonyl iron/ PANI

和电磁波相互作用、吸收并衰减。

2.3.2 磁损耗正切角

图 6 为羰基铁/ 聚苯胺复合试样频率随 μ_r''/μ_r' 变化曲线。可以看出: 羰基铁/ 导电聚苯胺复合材料的磁损耗正切角 $\mathrm{tg}\delta_\mu$ 大于羰基铁; 聚苯胺微管的磁损耗正切角 $\mathrm{tg}\delta_\mu$ 近似为 0; 而复合材料中, 羰基铁/ 导电聚苯胺 = 1 ∶1(曲线 C) 的 μ_r''/μ_r' 达到最大值, 其次为羰基铁/ 导电聚苯胺 = 1 ∶2(曲线 D), 羰基铁/ 导电聚苯胺 = 2 ∶1(曲线 B)。

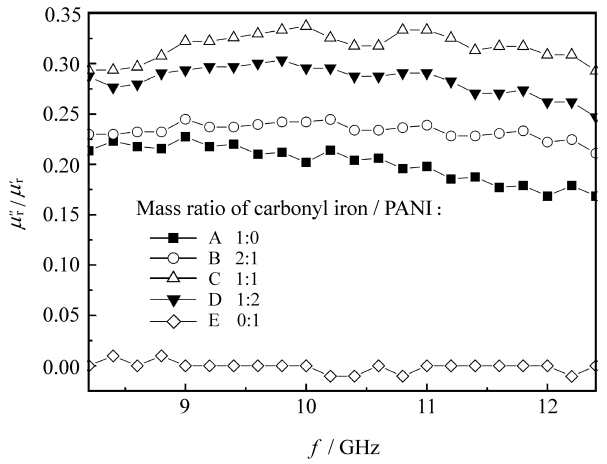


图 6 羰基铁/ 聚苯胺复合试样的频率随 μ_r''/μ_r' 变化曲线

Fig. 6 Curves of $\mu_r''/\mu_r'(\mathrm{tg}\delta_\mu)$-frequency for the composites containing carbonyl iron/ PANI

2.4 功率反射系数分析

图 7 为通过软件计算的不同比例复合羰基铁/ 导电聚苯胺微管的频率 f 与反射系数 R 的关系曲线(层厚 = 1.5 mm)。聚苯胺属于电损耗型材料, 在吸收涂层较薄的情况下, 不会有太大的吸收, 但吸收频带较宽, 在 8.2～18 GHz 成近似水平状, 这可能是由于聚苯胺微管的特殊形貌导致的; 而羰基铁的吸收性能较差, 最高为 - 1.605 dB, 这是因为在石蜡与羰基铁等质量比混合的情况下, 羰基铁所占体积过小, 电磁波透射率过高, 吸收效果不明显; 而羰基铁和聚苯胺复合, 形成了强吸收的介电损耗型、磁损耗型相结合的吸波材料, 曲线 B、C、D 的吸波性能较 A 和 E 有了很大提高。曲线 B 吸收频带较宽, 而曲线 C、D 随着聚苯胺含量的增

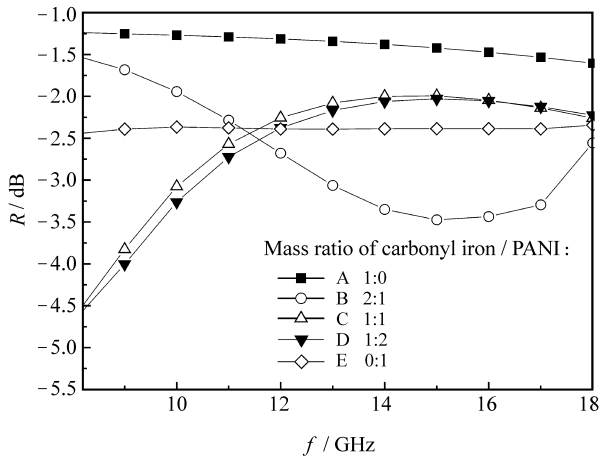


图 7 羰基铁/ PANI 复合试样的的频率 f 与反射率 R 关系曲线(层厚 = 1.5 mm)

Fig. 7 R-f curves of the composites containing carbonyl iron/ PANI(thickness = 1.5 mm)

高, 在高频的吸收减弱, 而低频的吸收增强, 且曲线 C 和 D 很接近, 这说明聚苯胺含量达到一定范围内, 反射率曲线变化将趋于稳定, 这可能是由于聚苯胺含量达到一定数量后连续的导电网络形成之

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

后，在一定变化范围内，由于羰基铁减少带来的磁损耗性能的损失，通过聚苯胺微管的加入引起的介电损耗得到补充。另外，从图中可以看出曲线 B 在 8.2～18 GHz 范围内，具有最大平均衰减 - 2.555 dB，而曲线 D 具有最大衰减 - 4.696 dB。可见通过对不同的电损耗材料和磁损耗材料复合进行设计，可调节电磁参数。

3 结　论

本文中采用原位掺杂法合成了聚苯胺微管，微管直径在 0.5～2.5 μm 之间，管壁厚度约为 0.01 μm，聚苯胺微管的复介电常数具有较大的实部和虚部，属于电损耗型材料，不具有磁损耗特性。聚苯胺微管与磁损耗型材料羰基铁按照不同质量比进行复合时，羰基铁/聚苯胺复合材料的介电损耗正切角 $tg\delta_\varepsilon$ 与磁损耗正切角 $tg\delta_\mu$ 都将增大，羰基铁/导电聚苯胺比例达到 2 ∶1 时，$tg\delta_\varepsilon$ 最大，羰基铁/导电聚苯胺 = 1 ∶1，$tg\delta_\mu$ 达到最大值。在 8.2～18 GHz范围内，羰基铁/导电聚苯胺比例达到 2 ∶1，具有最大平均衰减 - 2.555 dB，而羰基铁/导电聚苯胺比例达到 1 ∶2 具有最大衰减 - 4.696 dB。可见通过设计介电损耗型材料聚苯胺与磁损耗型材料羰基铁复合组分含量，调节电磁参数，将电损耗特性、磁损耗特性有效结合，改善了单一吸收剂在要求轻质条件下吸波性能差的缺点。

参考文献：

[1] Alcáer L. Conducting Polymers [M]. Dordrecht: Reidel Publishing Company, 1987. 105 - 120.

[2] Omastova M, Trchova M, Kovarova J, *et al*. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants [J]. *Synth Met*, 2003, 138(3): 447 - 455.

[3] Malinauskas A. Self-doped polyanilines [J]. *J Power Sources*, 2004, 126 (1 - 2): 214 - 220.

[4] Fernando P, Jose R, Cristina C. Magnetic polymers [J]. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1993, 232: 173 - 194.

[5] Stejskal J, Hlavata D, Holler P, *et al*. Polyaniline prepared in the presence of various acids: A conductivity study [J]. *Polymer International*, 2004, 53 (3): 294 - 300.

[6] Hobaica S C. Stability of polyaniline in air and acidic water [J]. *J Polym Sci Part B: Polymer Physics*, 2002, 41(8): 807 - 22.

[7] Boara G, Sparpaglione M. Synthesis of polyaniline with high electrical conductivity [J]. *J Synthetic Metals*, 1995, 72: 135 - 140.

[8] 王国强，章　平，王绍明. 掺杂聚苯胺电磁损耗与吸波性能的研究[J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报，2000(3): 56 - 59.
Wang Guoqiang, Zhang Ping, Wang Shaoming. Study on electro-magnetic loss and absorbing properties of doped polyaniline [J]. *Natural Sciences Journal of Normal University*, 2000(3): 56 - 59.

[9] 廖绍彬，尹光俊，周丽年. 微波吸收材料电磁参数的控制[J]. 宇航材料工艺，1989(4 - 5): 39 - 44.
Liao Shaobin, Yin Guangjun, Zhou Linian. Control on electromagnetic parameter of microwave absorbing materials [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 1989(4 - 5): 39 - 44.

[10] 王昕伟，戴　星，刘祖黎，等. 矩形波导内介质材料电磁参数的反射与吸收[J]. 宇航材料工艺，1996(6): 31 - 35.
Wang Xinwei, Dai Xing, Liu Zuli, *et al*. The absorption and reflection of material in a rectangular wave guide [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 1996 (6): 31 - 35.

[11] 刘建华，孙　杰，李松梅，等. 四脚状氧化锌晶须的微波电磁性能[J]. 复合材料学报，2003, 20(6): 121 - 124.
Liu Jianhua, Sun Jie, Li Songmei, *et al*. Preparation and electro-magnetic performance of tetrapod-shaped ZnO whiskers [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2003, 20(6): 121 - 124.

[12] 焦　桓，周万城，罗　发. Si/C/N 晶须的微波介电性能[J]. 复合材料学报，2003, 20(4): 35 - 38.
Jiao Huan, Zhou Wancheng, Luo Fa. Microwave dielectric property of Si/C/N nano whisker [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2003, 20(4): 35 - 38.

[13] 董丽杰，熊传溪，陈　娟，等. 聚偏氟乙烯-钛酸钡复合材料的介电性能[J]. 复合材料学报，2003, 20(3): 122 - 126.
Dong Lijie, Xiong Chuanxi, Chen Juan, *et al*. Dielectric property of $BaTiO_3$/PVDF composite prepared by a melt process [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2003, 20(3): 122 - 126.

[14] 秦　嵘，陈　雷. 国外新型隐身材料研究动态[J]. 宇航材料工艺，1997(4): 17 - 19, 23.
Qin Rong, Chen Lei. Recent development of study on new stealthy materials abroad [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 1997(4): 17 - 19, 23.

[15] 孟新强. 隐身技术和隐身武器的研究和应用现状[J]. 导弹与制导学报，1999 (3): 1 - 5.
Meng Xinqiang. Status of research and application of stealth technology and stealth weapons [J]. *Journal of Projectiles Rockets Missiles and Guidance*, 1999 (3): 1 - 5.

[16] Huang Jie, Wan Meixiang. *In situ* doping polymerization of polyanline microtubules in the presence of β-naphthalesulfonic acid [J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1999, 37: 151 - 157.

[17] 葛副鼎，朱　静，陈利民. 超微颗粒吸收与散射截面[J]. 电子学报，1996(6): 82 - 84.
Ge Fuding, Zhu Jing, Chen Limin. Scattering and absorption cross section of ultrafine particles [J]. *Acta Electronica Sinica*, 1996(6): 82 - 84.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net