

文章编号: 1000-3851(2008)04-0035-05

羰基铁粉/聚甲基丙烯酸甲酯/聚苯胺复合吸波剂的制备与性能

熊国宣^{*1,2}, 邓雪萍³, 曾东海^{1,2}, 陆春华²

(1. 东华理工大学 核资源与环境教育部重点实验室, 南昌 330013; 2. 南京工业大学 江苏省无机及其复合新材料重点实验室, 南京 210009; 3. 广州产协高分子有限公司, 广州 510800)

摘要: 以苯胺(ANI)、羰基铁粉(CIP)和甲基丙烯酸甲脂(MMA)等为原料, 采用化学氧化法和原位复合技术制备了掺杂聚苯胺(PANI)、羰基铁粉/聚甲基丙烯酸甲酯(CIP/PMMA)和羰基铁粉/聚甲基丙烯酸甲酯/聚苯胺(CIP/PMMA/PANI)吸波剂, 用XRD、SEM、TEM表征了吸波剂的结构与形貌, 通过矢量网络分析仪测定吸波剂的电磁参数表明CIP/PMMA/PANI复合吸波剂既有电损耗又有磁损耗。在2~18 GHz频段内, 材料厚度为1.0 mm时, 计算出其最小反射率达-11.26 dB, 反射率小于-10 dB的带宽为9.2 GHz、小于-8 dB的带宽达14 GHz, 计算结果表明该复合吸波剂具有良好的宽频吸波性能。

关键词: 纰基铁粉; 甲基丙烯酸甲脂; 苯胺; 复合吸波剂; 性能

中图分类号: TQ314.2; TB332; TM25 文献标志码: A

Property and preparation of carbonyl iron powder/polymethacrylate/poly-aniline composite absorbents

XIONG Guoxuan^{*1,2}, DENG Xueping³, ZENG Donghai^{1,2}, LU Chunhua²(1. Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment of Ministry of Education, East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China; 2. Key Laboratory of New Materials of Inorganic and its Composites of Jiangsu Province, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;
3. Guangzhou Chan Sieh Macromolecule Co., Ltd, Guangzhou 510800, China)

Abstract: The conductive poly-aniline (PANI) was synthesized by the chemical oxidation method, and the composite absorbents of carbonyl iron powder/polymethacrylate (CIP/PMMA) with core-shell structure and carbonyl iron powder/polymethacrylate/poly-aniline (CIP/PMMA/PANI) with two-coating structure were prepared by in-situ composite technique, using aniline, carbonyl iron powder and methacrylate. The structure and morphology of three absorbents were characterized by XRD, SEM and TEM. The electromagnetic parameters of them were measured by using vector network analyzer, and the results show that the CIP/PMMA/PANI composite absorbent has both electric losses and magnetic losses. When the thickness of the material is 1.0 mm, its least reflectivity of computing is -11.26 dB in 2~18 GHz frequency range, and the bandwidths for -10 dB and for -8 dB are respectively 9.2 GHz and 14 GHz. The computing results show that the composite absorbent has a better broad-frequency absorbing property.

Keywords: carbonyl iron powder; methacrylate; aniline; composite absorbents; property

无机磁性吸波材料具有较高的纯度和磁导率, 对电磁波有较强的吸收, 但存在密度大、吸波频带窄、高温特性差等特点^[1-2], 如羰基铁粉(CIP)是一种较好的吸收剂^[3-4]。而高聚物中的导电聚苯胺

属于电损耗型吸波剂, 具有质量轻、容易设计等优点, 在高频段有一定的吸波效果^[5-6]。如果将无机磁性吸波材料与聚合物进行有选择性的复合, 有可能提高复合材料的吸波性能、拓宽有效吸波频带,

并降低复合材料的密度^[7-10]。本文中以苯胺为原料采用化学氧化法合成了掺杂质的聚苯胺(PANI)，利用原位复合技术分别制备了碳基铁粉/聚甲基丙烯酸甲脂(CIP/PMMA)和双层包覆的碳基铁粉/聚甲基丙烯酸甲脂/聚苯胺(CIP/PMMA/PANI)复合吸波剂，其中PMMA作为包覆变换层，可有效改善电磁波的透射程度、减少反射、增加吸收，预期这种复合吸波剂具备吸波功能的同时，兼具质量轻、频带宽、兼容性好等特点。

1 实验

1.1 主要原料与试剂

苯胺、甲基丙烯酸甲脂和乙酸乙酯为化学纯，过硫酸铵、盐酸、无水乙醇、氨水和 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷等均为分析纯，碳基铁粉为工业品原料。

1.2 聚苯胺(PANI)的合成

将苯胺单体倒入装有质子酸的三口瓶中，置于水浴锅中搅拌，缓慢滴加氧化剂水溶液，滴加完后搅拌反应2 h；反应结束后过滤，分别用无水乙醇、蒸馏水洗涤，真空干燥12 h，得到掺杂质聚苯胺(HCl-PANI)。再将它与氨水混合并搅拌0.5 h，除掺杂反应结束后，过滤，依次用无水乙醇、蒸馏水洗涤。真空干燥12 h，得到本征态聚苯胺(PANI)。

1.3 CIP/PMMA 复合材料的制备

将碳基铁粉(CIP)加入含 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷偶联剂的乙酸乙酯溶液中，强力搅拌，得到硅烷偶联剂处理过的CIP；将处理过的CIP加到乙醇水溶液中，超声波分散并搅拌，再加入PMMA(PMMA:CIP的质量比为2:1)，升温至65℃滴加过硫酸铵水溶液引发反应(2 h滴完)，保温1 h后反应结束，将所得固体用盐酸及蒸馏水清洗后置于80℃烘箱内烘干、研磨、磁选得到CIP/PMMA复合材料。

1.4 CIP/PMMA/PANI 双层包覆复合吸波剂制备

将一定量CIP/PMMA复合材料置于装有盐酸的烧杯中，超声波分散并搅拌；再加入适量苯胺单体(加入量以CIP/PMMA/PANI复合材料中PANI质量分数达40%计算)，然后缓慢滴加过硫酸铵水溶液，滴完后继续反应2 h，反应结束后过滤，依次用无水乙醇和蒸馏水洗涤；过滤物在80℃真空干燥12 h，磁选后得到CIP/PMMA/PANI复合吸波剂。

2 结果与讨论

2.1 CIP/PMMA 和 CIP/PMMA/PANI 复合材料的XRD分析

在图1(a)的碳基铁粉(CIP)衍射图中， 2θ 分别为44.44°、65.24°、84.02°时出现较强的衍射峰，存在明显的晶相结构；而在CIP/PMMA复合材料的衍射图中，在相应的 2θ 位置上也存在衍射峰，但强度减弱。这是由于PMMA没有结晶结构所致，表明CIP已被PMMA所包覆。

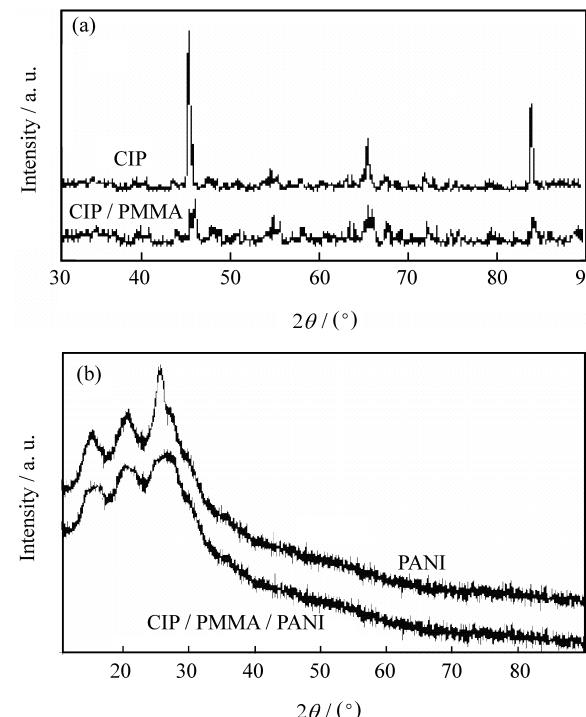


图1 (a) CIP 和 CIP/PMMA, (b) PANI 和 CIP/PMMA/PANI 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of (a) CIP and CIP/PMMA, (b) PANI and CIP/PMMA/PANI

从图1(b)中PANI的X衍射谱图可以看出： 2θ 为24.8°、20.5°和14.6°时有3个较强的衍射峰，表明PANI有较好的结晶性；而在CIP/PMMA/PANI复合材料的X衍射谱图中，其相应的 2θ 位置上也出现了衍射峰，但其衍射峰的强度降低，是因为试样中PANI质量分数只有40%的缘故，同时也表明复合材料外层包覆有PANI。

2.2 CIP/PMMA 和 CIP/PMMA/PANI 复合材料的形貌分析

由图2(a)可看出：CIP的形貌是光滑的球形颗粒，平均粒径约为1 μm；而图2(b)中经PMMA包

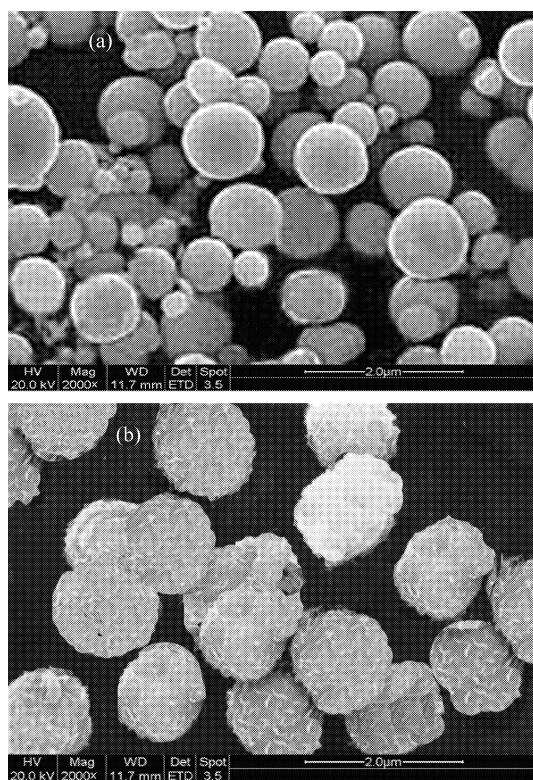


图 2 CIP(a) 和 CIP/PMMA(b) 的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM photos of CIP(a) and CIP/PMMA(b)

覆后的复合材料表面粗糙, 形貌类似于球形, 且粒径明显大于 CIP 的粒径, 约 $1\sim2\ \mu\text{m}$, 表明包覆的 PMMA 厚度小于 $1\ \mu\text{m}$ 。

从图 3 中可以看出: CIP/PMMA/PANI 复合材料的形貌为非规则的圆环形, 呈现明显的三层结构, 中心较黑的部分为颜色较深的 CIP, 中间层为颜色较浅的 PMMA, 外层是颜色较深的 PANI, 由此可知 PMMA 已包覆在 CIP 上, 而 PANI 又包覆在 CIP/PMMA 上, 且包覆较均匀。

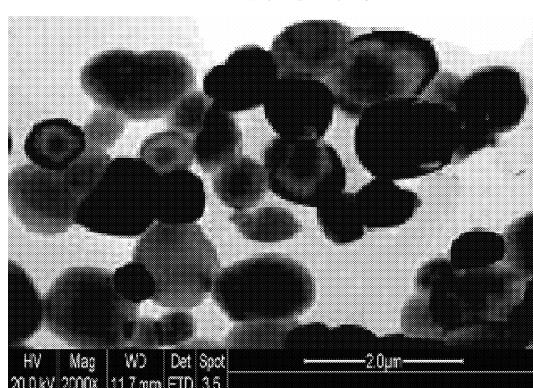


图 3 CIP/PMMA/PANI 的透射电镜照片

Fig. 3 TEM photo of CIP/PMMA/PANI

2.3 CIP/PMMA/PANI 复合材料的电磁特性

实验制备的 CIP/PMMA/PANI、CIP/PMMA 和 PANI 分别与石蜡按 3:7(质量比)的比例均匀混合制样, 用 HP8757E 网络分析仪测试样品的电磁参数。从图 4 中的电磁参数可以看出: 在 2~18 GHz 频率范围内, PANI 的 ϵ' 和 ϵ'' 均大于 15, ϵ'' 较大表明有一定的吸波能力, 且 ϵ' 和 ϵ'' 均随着频率的增加而逐渐下降, 而其 μ' 和 μ'' 均很小, 说明聚苯胺的磁损耗均很弱。CIP/PMMA 的 ϵ' 和 ϵ'' 都较小, 且随频率的增加变化较小; 而 μ' 和 μ'' 较大, 随频率的升高而降低, 表明 CIP/PMMA 复合材料以磁损耗为主。CIP/PMMA/PANI 复合材料的 ϵ' 和虚部 ϵ'' 都较大, 在 2~4 GHz 内其实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 随频率的增大出现小幅上升, 然后逐渐下降, 整体呈下降趋势; 而其 μ' 和 μ'' 随着频率的升高而降低, 表现出一定的频散特性。从其电磁参数可得知 CIP/PMMA/PANI 复合吸波剂既有电损耗又有磁损耗。

2.4 CIP/PMMA/PANI 复合吸波剂的吸波性能

由图 4 的电磁参数, 利用计算机辅助计算并绘制了厚度为 1 mm 的 CIP/PMMA/PANI、CIP/PMMA 和 PANI 三种材料在 2~18 GHz 频段内的吸波曲线。从图 5 可看出: 含 CIP/PMMA/PANI 的复合材料反射率明显低于 CIP/PMMA 和 PANI 材料, 其吸波性能最好。在 5.5 和 12.5 GHz 处存在 2 个吸收峰, 其峰值分别为 -11.07 和 $-11.26\ \text{dB}$, 在 2~16 GHz 的宽频范围内反射率均小于 $-8\ \text{dB}$, 在 4.8~14 GHz 频段内反射率基本上小于 $-10\ \text{dB}$, 计算结果表明该材料具有宽频吸收功能。

3 结 论

(1) 采用原位复合技术制备的 CIP/PMMA/PANI 复合吸波剂既有电损耗又有磁损耗, 并计算出在 2~18 GHz 频段内的最小反射率为 $-11.26\ \text{dB}$, 反射率小于 $-8\ \text{dB}$ 的带宽达 14 GHz, 在 4.8~14 GHz 频段内反射率基本上小于 $-10\ \text{dB}$, 具有良好的宽频吸收性能。

(2) PANI 是介电损耗物质, CIP 是磁损耗介质, 调整两者的比例可使复合材料兼具介电损耗和磁损耗; PMMA 作为透波层, 降低了吸波剂的界面反射, 改善了介电常数和磁导率的匹配, 从而提高了复合吸波剂的吸波性能。

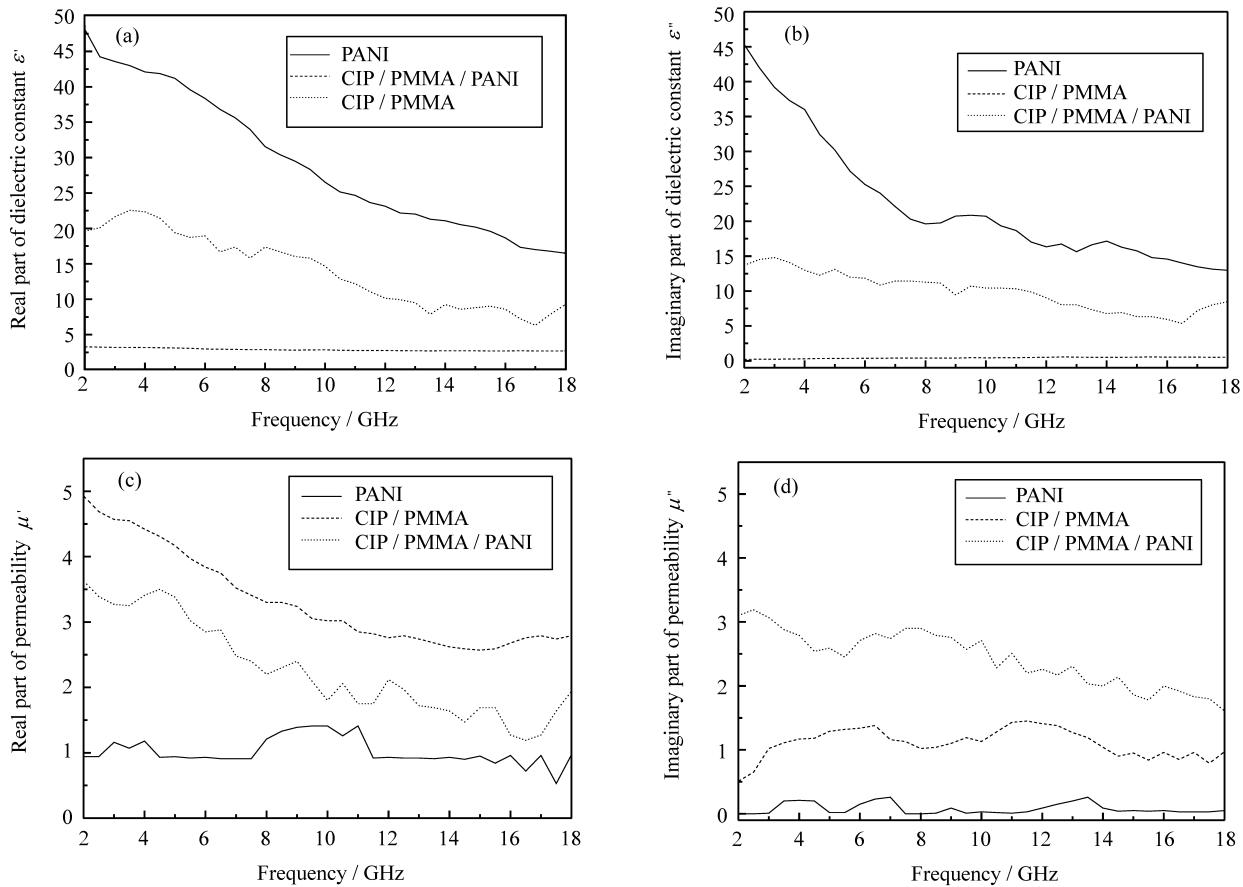


图 4 CIP/PMMA/PANI、CIP/PMMA 和 PANI 的电磁参数

Fig. 4 Electromagnetic parameters of CIP/PMMA/PANI, CIP/PMMA and PANI

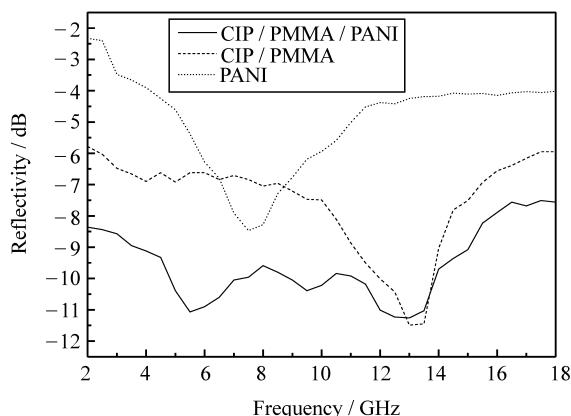


图 5 CIP/PMMA/PANI、CIP/PMMA 和 PANI 复合材料的反射率

Fig. 5 The reflectivity of CIP/PMMA/PANI, CIP/PMMA and PANI composites

参考文献：

[1] 李金儡, 陈康华, 范令强, 等. 雷达吸波材料的研究进展 [J].

功能材料, 2005, 36(8): 1151–1154.

Li Jinlei, Chen Kanghua, Fan Lingqiang, et al. Current status and developments in radar absorbing materials [J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(8): 1151–1154.

[2] Meshram M R, Nawal K. Characterization of M-type barium hexagonal ferrite-based wide band microwave absorber [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 271(2/3): 207–214.

[3] Olmedo L, Chateau G, Deleuze C, et al. Microwave characterization and modelization of magnetic granular materials [J]. J Appl Phys, 1993, 73(10): 6992–6994.

[4] 段跃新, 肇研, 马琳, 等. 碳基铁粉在 8 mm 波段吸波性能的研究 [J]. 功能材料, 2006, 37(增刊Ⅲ): 1052–1055.

Duan Yuexin, Zhao Yan, Ma Lin, et al. Study on the radar absorbing property of carbonyl iron powder in KA-band [J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37(Suppl Ⅲ): 1052–1055.

[5] 孔德明, 胡慧芳, 冯建辉, 等. 掺杂聚苯胺吸波材料的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(3): 169–171.

Kong Deming, Hu Huifang, Feng Jianhui, et al. Studies on microwave absorption properties of doped polyaniline [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2000, 16(3): 169

- 171.
- [6] 邹 勇, 王国强, 廖海星, 等. 掺杂聚苯胺复合材料吸波性能的研究 [J]. 华中科技大学学报, 2001, 29(1): 91-93.
Zou Yong, Wang Guoqiang, Liao Haixing, et al. Microwave absorption of the compound with doped polyaniline [J]. J Huazhong University of Science and Technology, 2001, 29 (1): 91-93.
- [7] 刘建华, 周新楣, 李松梅. 羰基铁/导电聚苯胺微管复合材料的电磁性能 [J]. 复合材料学报, 2005, 22(3): 70-74.
Liu Jianhua, Zhou Xinmei, Li Songmei. Electromagnetic properties of carbonyl iron/polyaniline microtubules [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(3): 70-74.
- [8] Wan M X, Fan J H. Synthesis and ferromagnetic properties of composites of a water-soluble polyaniline copolymer containing iron oxide [J]. Journal of Applied Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1998, 36(15): 2749-2755.
- [9] 毛卫民, 方 鲲, 吴其晔, 等. 导电聚苯胺/羰基铁粉复合吸波材料 [J]. 复合材料学报, 2005, 22(1): 11-14.
Mao Weimin, Fang Kun, Wu Qiye, et al. Conductive polyaniline/iron carbonyl powder composite material for wave absorbing [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22 (1): 11-14.
- [10] Courric S, Tran V H. Electromagnetic properties of blends of poly(*p*-phenylene vinylene) derivative [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2000, 11(6): 273-279.

KEYWORDS FOR COMPOSITES

A: MATERIAL

aramid fibre
carbon fibre
carbon-carbon composites
ceramic fibre
ceramic-matrix composites
discontinuous reinforcement
fabrics/textiles
fibres
foams
glass fibres
glasses
honeycomb
hybrid
intermetallics
lamina/ply
laminates
layered structures
metal-matrix composites
moulding compounds
nano-structures
particle-reinforcement

plates

polymer(textile)fibre

polymer-matrix composites

(PMCs)

preform

prepreg

recycling

resins

smart materials

strand

tape

thermoplastic resin

thermosetting resin

thin films

tow

3-dimensional reinforcement

wood

yarn

B: PROPERTY

chemical properties

corrosion

creep

cure behaviour

damage tolerance

debonding

defects

delamination

directional orientation

elasticity

electrical properties

embrittlement

environmental degradation

fatigue

fibre/matrix bond

fracture

fracture toughness

fragmentation

hardness

high-temperature properties

impact behaviour

interface/interphase

internal friction/damping

magnetic properties

mechanical properties

microstructure

optical properties/techniques

physical properties

plastic deformation

porosity

residual/internal stress

rheological properties

strength

stress concentrations

stress relaxation

stress transfer

surface properties

thermal properties

thermomechanical

transverse cracking

vibration

wear

wettability

C: ANALYSIS

analytical modelling