

文章编号: 1000-3851(2004)02-0045-05

高分子磁体/TiO₂复合缩波材料的电磁性能

林 云¹, 朱世富¹, 林展如²

(1. 四川大学 材料科学与工程学院, 成都 610065; 2. 四川师范大学 化学系, 成都 610066)

摘要: 研究了在 100 MHz~1800 MHz 的高频、微波下, 高分子磁体/TiO₂ (简称 OPM/TiO₂) 复合缩波材料的电磁参数变化。研究表明: 丙烯酸改性的 OPM/TiO₂ 复合缩波材料有效地提高其介电常数, 降低介电损耗和磁损耗, 而⁶⁰Co-r 辐照的 OPM/TiO₂ 材料却显著地提高其磁导率及介电常数, 但材料的磁损耗和介电损耗基本不变, 因此, OPM/TiO₂ 作为一种用于缩小电子器件及天线几何尺寸的复合缩波材料, 对高频、微波通信、宇航和计算机有重要的理论和应用价值。

关键词: 高分子磁体/TiO₂ 复合材料; 缩波; 电磁性能

中图分类号: TB332 文献标识码: A

ELECTROMAGNETIC PROPERTIES OF POLYMER MAGNET/TiO₂ COMPOSITE COMPACTWAVE MATERIALS

LIN Yun¹, ZHU Shifu¹, LIN Zhanru²

(1. College of Material Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Department of Chemistry, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China)

Abstract: The variation of electromagnetic parameters of the polymer magnet/TiO₂ (i.e. OPM/TiO₂) composite compactwave materials was studied in VHF and microwave frequency band at 100 MHz to 1800 MHz. The results show that the OPM/TiO₂ modified by acrylic acid has a higher dielectric constant as well as lower dielectric loss and magnetic loss. The magnetic conductivity (μ) and dielectric constant (ϵ) were remarkably raised for OPM/TiO₂ irradiated by cobalt-60 radiation, but its magnetic loss and dielectric loss have not changed basically. Thus, the OPM/TiO₂, as a good compactwave material, is of great value both in theory and in practice for the VHF and microwave communication, space science, computer and so on.

Key words: polymer magnet/TiO₂ composite; compactwave materials; electromagnetic properties

随着通信技术和遥控技术的迅猛发展, 电子器件正朝高频化、小型化、轻量化、平面化和高速传输, 即朝小、轻、薄方向发展。高介电常数、低介电损耗的 TiO₂, BaTiO₃ 等陶瓷材料已广泛应用于电子器件, 但它需在 1000 以上的高温烧结, 工艺复杂, 比重大, 性硬脆, 限制了它的应用。为寻求轻质、易加工的薄型介电材料, 利用高分子优良的加工性能和成膜性, 以及陶瓷材料的高介电性经共混或溶胶-凝胶 (Sol-gel) 技术制备的聚合陶瓷 (Polyceramics) 是陶瓷材料增韧的有效方法^[1]。虽然, 前人在制作高介电

常数、低介电损耗等薄型材料方面已做了许多工作^[2~3], 王庭慰等^[4]曾研究聚苯乙烯-钛酸钡复合介电材料, 试图解决电容器容量小、体积大的问题。薛庆忠等^[5]用平均极化理论及 Maxwell-Gernett 理论导出计算二元无规复合材料有效介电常数公式, 但这些研究基本上都在低频段 (< 10 MHz) 下进行, 甚少涉及高频、微波下高分子/无机复合材料的介电性能研究, 更未见报道无机磁性或高分子磁性复合材料在高频、微波下的电磁性能研究。

众所周知, 在相对介电常数为 X 和相对磁导率

表 1 OPM/TiO₂ 复合缩波材料的电磁参数Table 1 Electromagnetic parameters of OPM/TiO₂ composite compactwave materials^(a)

| 频率 f / MHz | 磁导率 ^(b) (u) | 磁损耗 ^(b) (u) × 10 ⁻² | 介电常数 ^(b) (X) | 介电损耗 ^(b) (X) × 10 ⁻² |
|---------------|---------------------------|--|----------------------------|---|
| 100 | 3.1(2.8, 2.6) | 1.4(1.3, 1.2) | 6.2(7.0, 7.8) | 2.0(3.1, 3.8) |
| 200 | 3.1(2.8, 2.6) | 1.4(1.3, 1.2) | 6.2(7.0, 7.8) | 2.0(3.1, 3.8) |
| 400 | 3.1(2.8, 2.6) | 1.4(1.3, 1.2) | 6.2(7.0, 7.8) | 2.0(3.1, 3.8) |
| 600 | 3.1(2.8, 2.6) | 1.4(1.3, 1.2) | 6.2(7.0, 7.8) | 2.0(3.1, 3.8) |
| 800 | 3.1(2.9, 2.8) | 1.5(1.3, 1.2) | 6.2(7.0, 7.8) | 2.0(3.1, 3.8) |
| 1000 | 3.2(2.9, 2.8) | 1.5(1.4, 1.2) | 6.5(7.3, 8.0) | 2.3(3.3, 4.0) |
| 1200 | 3.2(2.9, 2.8) | 1.6(1.4, 1.3) | 6.5(7.3, 8.0) | 2.5(3.5, 4.1) |
| 1400 | 3.4(3.1, 2.9) | 1.6(1.5, 1.4) | 6.6(7.4, 8.1) | 2.5(3.6, 4.1) |
| 1600 | 3.4(3.2, 2.9) | 1.6(1.5, 1.4) | 6.7(7.4, 8.2) | 2.6(3.6, 4.2) |
| 1800 | 3.6(3.3, 3.1) | 2.0(1.8, 1.5) | 7.0(7.5, 8.2) | 2.8(3.7, 4.2) |

(a) 样品测试时加入 5 % 聚乙烯热压成型, 磁环样品测试规格 h 7.9 mm × h 3.2 mm × 3 mm; 介电参数样品测试规格 16 mm × 16 mm × 1.5 mm。

(b) 第一行数据为 OPM/TiO₂ = 50/50; 括号内数据分别为 OPM/TiO₂ = 40/60 及 30/70(均为体积分数比)测得的电磁参数。

为 u_r 的介质材料中, 电磁波的波长按 $1/Xu_r$ 倍数

减小, 其中: F = Xu_r 称为缩波因子。因此, 要使电子器件或天线的几何尺寸减小, F 值要大, 即 X 及 u_r 应尽量大, 而直接影响电子器件或天线性能的输入阻抗和效率等参数的电磁损耗正切 tgW 要小。虽然, 常用的 PTFE/陶瓷介电基片的高频损耗小, 但它的介电常数都在 10 以下, 缩波因子小, 难以缩小电子器件的几何尺寸。近年来, 林展如等^[6~10] 合成了一系列常温稳定的二茂铁型高分子磁体, 研究其在高频、微波下的电磁性能及应用。虽有一定磁导率, 但介电常数较低。为了制成高频、微波下最大限度的缩小天线或电子器件的几何尺寸基材, 利用 PTFE/陶瓷介电基材常用的金红石型 TiO₂ 具有介电常数较大而介电损耗较小的特点, 将它与我们研制成功的有一定磁导率, 磁损耗又较低的新型有机软磁材料 OPM 复合, 将有可能得到一种缩波因子数倍于目前微波应用介电基材的新型缩波材料。因此, 研究了其在 100 MHz ~ 1800 MHz 广泛频率下 u, u, X 及 X 四个重要电磁参数的变化规律, 以便利用 OPM/TiO₂ 复合材料良好的缩波性能, 探索其在更轻、更小、更薄的电子器件及天线上的应用。

技术进行, 所有溶剂都用钠丝预处理后再在纯氮气氛中回流 6 h ~ 8 h 蒸出立即使用。按作者专利及论文[6, 10] 合成步骤大致如下: 在高纯氮保护下, 以二茂铁为原料, 经乙酰化后与胺或肼类芳香化合物反应生成无磁性的高分子中间体, 再与自制的金属磁化交联剂(含 Cu, Co, Ni 等)进行反应, 生成常温稳定的二茂铁高分子磁体(OPM)。

1.2 丙烯酸改性 OPM/TiO₂ 复合缩波材料的制备

将 1.1 合成的 OPM 按一定比例与 TiO₂ 在混合器中高速搅拌充分混合后, 倒入适量的丙烯酸、有机硅油及甘油(三者比例为 10 : 2 : 1)的丙酮溶液中, 再充分搅拌 1.5 h, 除去溶剂, 烘干得丙烯酸包覆 OPM/TiO₂ 复合材料。

1.3 OPM/TiO₂ 复合缩波材料的辐照条件

⁶⁰Co-r 射线辐照在四川省原子核应用技术研究所第 3 号 ⁶⁰Co-r 辐照场进行, 源活度 11.29 PBq, 辐照剂量率 5×10^4 Gy/h。

1.4 OPM/TiO₂ 复合缩波材料的电磁性能测试

用 HP4291B 阻抗分析仪测定 OPM/TiO₂ 复合缩波材料在 10 MHz ~ 1800 MHz 下, u, u, X 及 X 四个重要的电磁参数。IR 用 Nicolet-560 型 FF-IR 红外光谱仪测。

2 结果和讨论

2.1 OPM/TiO₂ 复合缩波材料在 1000 MHz 以下, 磁导率随 OPM 含量, 介电常数随 TiO₂ 含量而增

1 实验部分

1.1 二茂铁型高分子磁体(OPM)的合成

所有操作都在精制的高纯氮保护下用 Schlenk

加, 但基本不随频率而变。在 1000 MHz~1800 MHz 频段, 电磁参数变化也不太大, 这与无机铁氧体的电磁参数随频率急剧变化成强烈对比^[11]。

2.2 丙烯酸改性 OPM/TiO₂ 复合缩波材料的电磁参数

如图 1 所示, 丙烯酸改性的 OPM/TiO₂ 复合缩波材料的介电常数明显增大, 而电磁损耗却显著下降, 但材料的磁导率基本不变。这是由于弱极性的丙烯酸对 OPM 及 TiO₂ 都有较好的润湿作用, 且丙烯酸中的羧基有可能分别与 OPM 的二茂铁基团中的 Fe 及 TiO₂ 中的 Ti 相结合生成六元环, 从而降低了

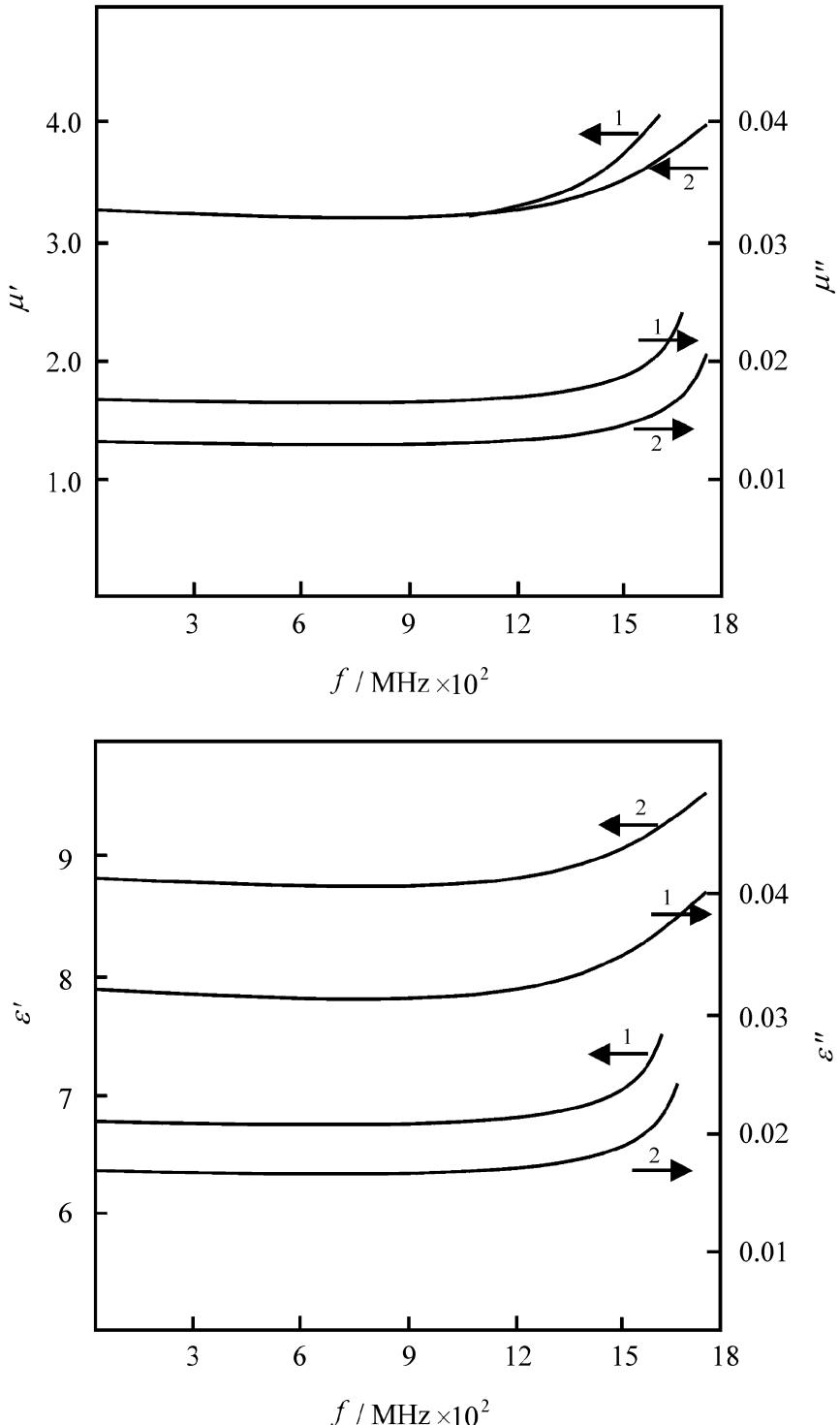


图 1 丙烯酸改性前后 OPM/TiO₂(V₁/V₂= 50/50) 的磁参数

(上图)及介电参数(下图)的对比

改性前为(1); 改性后为(2)

Fig. 1 Comparison of magnetic parameters (upper curve) and dielectric parameters (lower curve) before and after modified by acrylic acid (AA) for OPM/TiO₂ composites
Before modified by AA——(1); After modified by AA——(2)

OPM/TiO₂ 复合缩波材料的表面活化能, 所以外场作用下, 产生较弱的界面极化作用, 因此, 使材料的电磁损耗降低而介电常数增加。然而, 丙烯酸改性仅是一种表面化学处理, 并不影响磁体的基本结构, 也不影响磁体电子自旋的有序化, 因此, 丙烯酸改性对 OPM/TiO₂ 复合缩波材料的磁导率影响不大。

2.3 丙烯酸改性 OPM/TiO₂ 复合缩波材料的 IR 分析与机理探讨

图 2 的 IR 谱带(1)表明: TiO₂ 在 500 cm⁻¹~700 cm⁻¹有一很宽的吸收峰, 629 cm⁻¹附近为 O-Ti-O 的对称伸缩振动谱带, 而在 1400 cm⁻¹及 1625 cm⁻¹的吸收谱带可能是由于 TiO₂ 吸收少量水分引起的^[12], OPM 谱带(2)在 1700 cm⁻¹为-C=N 基的吸收峰, 1411 cm⁻¹, 816 cm⁻¹及 477 cm⁻¹归属于二茂铁基团的伸缩振动吸收, 而丙烯酸改性的 OPM/TiO₂ 复合缩波材料的谱带(4)中, 丙烯酸在 1730

cm⁻¹附近-C-O-吸收峰(谱带(3))以及 OPM 在 1700 cm⁻¹的吸收峰(谱带(2))分别向长波方向移至 1720 cm⁻¹及 1652 cm⁻¹, 而谱带(1)中的 O-Ti-O 在 629 cm⁻¹吸收峰也移至 650 cm⁻¹(谱带(4)),

这可能是丙烯酸-C-O-氧原子上的电子与 OPM 磁体中二茂铁的 Fe 及 Ti 以弱的化学键相结合, 使丙烯酸-C-O-基及 OPM 中-C=N 上的电子云更分散, 从而使吸收频率降低, 由此可推出 OPM/TiO₂ 复合缩波材料如图 3 所示的可能结构。

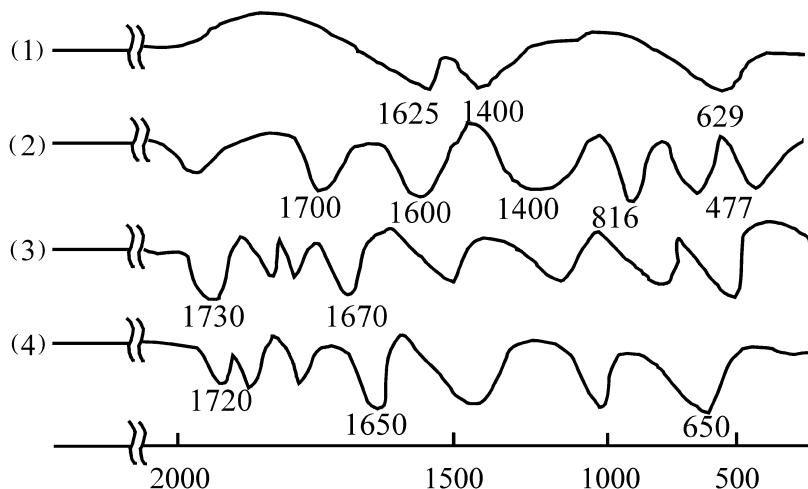


图 2 丙烯酸改性 OPM/TiO₂ 的红外谱图

TiO₂(1); OPM(2); 丙烯酸(3); 丙烯酸改性 OPM/TiO₂(4)

Fig. 2 Spectrum of OPM/TiO₂ modified by AA TiO₂(1); OPM(2); Acrylic acid(3); OPM/TiO₂ modified by AA(4)

2.4 ⁶⁰Co-r 辐照丙烯酸改性 OPM/TiO₂ 复合缩波材料的电磁参数

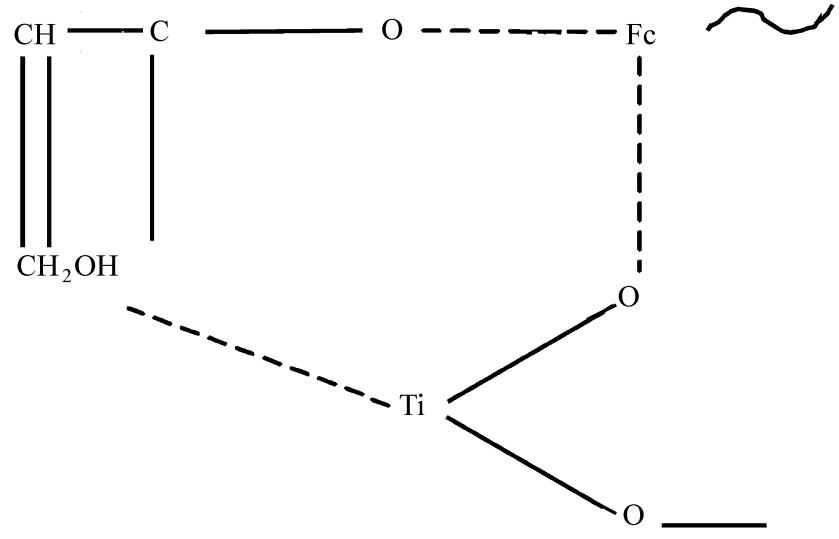
将装有样品的密封安瓿在室温下置于⁶⁰Co-r 放

表 2 辐照前后丙烯酸改性 OPM/TiO₂ 的电磁参数Table 2 Electromagnetic parameters before and after irradiation for OPM/TiO₂ modified by AA^(a)

| 频率 f / MHz | 磁导率 ^(b) (u) | 磁损耗 ^(b) (u) × 10 ⁻² | 介电常数 ^(b) (X) | 介电损耗 ^(b) (X) × 10 ⁻² |
|---------------|---------------------------|--|----------------------------|---|
| 300 | 3.1(3.6, 4.0) | 1.4(1.5, 1.5) | 6.2(7.0, 7.5) | 2.0(2.2, 2.3) |
| 600 | 3.1(3.6, 4.0) | 1.5(1.5, 1.5) | 6.2(7.0, 7.5) | 2.0(2.2, 2.3) |
| 900 | 3.1(3.6, 4.0) | 1.5(1.7, 1.7) | 6.4(7.2, 7.7) | 2.0(2.2, 2.3) |
| 1200 | 3.2(3.8, 4.2) | 1.6(1.7, 1.7) | 6.5(7.2, 7.7) | 2.3(2.4, 2.5) |
| 1500 | 3.3(3.8, 4.2) | 1.6(1.7, 1.7) | 6.6(7.5, 7.8) | 2.5(2.5, 2.7) |
| 1800 | 3.6(3.9, 4.3) | 2.0(2.1, 2.2) | 7.0(7.5, 8.0) | 2.8(3.0, 3.2) |

(a) OPM/TiO₂= 50/50(体积分数比)。

(b) 表中第一行为未辐照丙烯酸改性 OPM/TiO₂ 的参数, 括号内分别为辐照剂量率 5 × 10⁴Gy/h 的样品辐照 50 h 及 100 h 的参数。

图 3 丙烯酸改性 OPM/TiO₂ 的可能结构

Fc= 二茂铁高分子磁体^[6]

Fig. 3 Possible structure of OPM/TiO₂ modified by AA

Fc= Ferrocene-containing polymer magnet

射源中心的铝制圆筒中, 以 5 × 10⁴Gy/h 的辐照率对其进行 50 h 及 100 h 的辐照试验, 总剂量分别为 2.5 × 10⁶Gy 及 5 × 10⁶Gy。研究表明: 随着辐照剂量的增加, 丙烯酸改性 OPM/TiO₂ 的 u 及 X 显著增加, 但 u 及 X 却基本不变(表 2), 这是提高材料缩波因子的有效方法, 对于电子器件及天线的小型化有重要的应用价值。

2.5 缩波复合材料的电磁参数影响探讨

2.5.1 辐照和频率对材料磁参数的影响

OPM/TiO₂ 缩波复合材料既是磁性材料, 又是介质材料, 因此, 它在电子或光子的交变电磁场作用下, 发生磁化及极化双重作用。磁化使材料的磁参数改变, 极化使材料的介电参数变化。我们已在文[6, 9]中报道, OPM 是一种电阻率为 10⁻¹⁰ · cm 以上, 磁导率 u = 3.1(饱和磁化强度 es = 16.1 emu/g), 剩磁 er = 0.18 emu/g 及矫顽力 Hc = 3.0 的无定形低磁损新型软磁材料。按磁学理论, 磁性材料的

磁导率正比于饱和磁化强度的平方, 辐照后它的体积会发生变化^[13, 14]。在 1.5 × 10⁸KGy 高辐照剂量下, OPM 发生以辐照交联为主的反应, 但 OPM 中二茂铁基因十分稳定^[6], 因此, 在本研究的低辐照剂量下, 材料中的 OPM 不会发生降解成含铁的低分子物, 故仍保持高的电阻率, 仅可能发生部分交联。按高分子辐射化学的基本原理^[15], 交联主要发生在无定形 OPM 大分子链和添加物 TiO₂ 的聚集体之间形成的化学键, 以及 OPM 中-C=N 键断裂形成的末端自由基与 TiO₂ 中的 Ti 交联, 并形成网络结构。另一方面, 包覆 OPM/TiO₂ 缩波材料的丙烯酸也会发生辐照凝胶化或交联, 上述两种因素使缩波材料中各成份难以自由移动, 导致辐照后材料的体积收缩(实验表明: 辐照后材料收缩率约 2.5%), 而饱和磁化强度表示磁性材料单位体积内的磁矩矢量和, 体积收缩自然会使饱和磁化强度增加, 即材料的磁导率增加。最近的研究表明: 在高辐照剂量下, OPM 的磁导率增加可达 7% ~ 10%^[16]。

虽然, 磁性材料的总磁损耗 W 是由涡流损耗 We, 磁滞损耗 Wn 和剩余损耗 Wc 三部分组成, 但在高频微波下, 磁损耗主要是涡流损耗, 而材料的比涡流损耗与样品的厚度 d² 和频率 f 成正比, 与电阻率 d 成反比。

由此可知, 对于尺寸不大且电阻率高的 OPM 磁芯样品, 其涡流损耗是很小的。另外, 从 OPM 狹窄的磁滞回线可知^[9], 它的剩磁和矫顽力较小, 因此, 其磁滞损耗 Wn 也不大。最后一项剩余损耗 Wc 主要是磁后效损耗, 它与材料中的电子、空穴和离子扩散有关, 但在本研究的低辐照剂量下, 这些因素对稳定的 OPM 影响不大。因此, OPM/TiO₂ 缩波材料的磁损耗 w₁ 基本上不随频率或辐照剂量而变化。

2.5.2 辐照和频率对材料介电参数的影响

通常, 材料的介电性能是由介质的极化引起的, 它与内外电场作用下电荷的移动和介质表面及内部形成的被束缚电荷有关。Boltcher^[2] 和薛庆忠等^[5] 的研究表明: 当两种介电常数相差较大的材料形成复合物时, 两种材料的界面存在一个具有“双电层”结构的中间相, 使复合材料的介电常数增大。在本研究中, OPM 的 $\epsilon_r = 5.2$, 而 TiO₂ 的 $\epsilon_r = 100$, 因此, 在 OPM 与 TiO₂ 的界面也易形成这种中间相而使 OPM/TiO₂ 缩波材料的 X 随频率或辐照而增加。

虽然, 材料在极化过程中, 伴随着电子极化损耗, 离子损耗, 离子振动和形变损耗等主要能量损耗, 但 OPM 基本上是绝缘体, 又有良好的辐照稳定性, 因此, 缩波材料的介电损耗仍以 TiO₂ 的极化损耗为主。如图 3 所示。经丙烯酸包覆的 OPM/TiO₂ 缩波材料, 由于丙烯酸与 OPM 及 TiO₂ 有可能形成六元环, 使电子云分布较均匀, 松弛了极化流子, 而使材料的介电损耗较小。另一方面, 丙烯酸的包覆也能较好地消除缩波材料表面吸附的空气和水份, 降低界面层中的孔隙含量, 使表面残存的活性基团减少, 也会降低材料的介电损耗。因此, OPM/TiO₂ 缩波材料的介电损耗在频率或辐照增加时, 仍保持较低值。

最后, 应当指出, 虽然, 十多年来已合成了数以百计的有机(高分子)磁性材料, 但由于结构的复杂性, 理论探索难度极大。因此, 与有系统理论指导的无机磁性材料比较, 有机(高分子)磁性材料的研究仍处于探索阶段, 还有待于跨学科学者共同努力推动这一崭新领域的发展。

3 结 论

(1) 研究了 100 MHz~1800 MHz 广泛频段下, OPM/TiO₂ 复合缩波材料的 u , u' , X , X' 及四个重要参数。发现该材料的 u , X 基本不随频率而变化, 而 u' 及 X' 却变化也不大, 这与无机铁氧体的电磁参数随频率急剧变化明显不同。

(2) 丙烯酸改性的 OPM/TiO₂ 复合缩波材料的 X 显著提高, 而 u 及 X 却下降, 但其 u 基本不变, 这可能是丙烯酸处理 OPM/TiO₂ 仅是一种表面改性, 不影响材料的基本结构及磁体中电子自旋的有序化, 并根据 IR 光谱分析, 推出丙烯酸改性 OPM/TiO₂ 的可能结构。

(3) ⁶⁰Co-r 辐照丙烯酸改性 OPM/TiO₂ 复合缩波材料的 u , X 随辐照剂量而显著增加, 而 u' 及 X' 却基本不变, 因此, ⁶⁰Co-r 辐照能有效地改善材料的电磁参数, 是提高其缩波因子的有效方法, 这对电子器件, 天线的小型化有重要的应用价值。

(4) 用磁学理论, 研究了丙烯酸改性 OPM/TiO₂ 缩波材料的磁导率随频率及辐射剂量而增加, 但 u 基本不变或下降的原因, 并用界面中间相的形成, 丙烯酸包覆松弛了极化流子及降低界面层中孔隙含量, 初步探讨了材料的 X 随频率和辐照剂量增加而 X 下降的原因。

参 考 文 献:

- [1] 刘海兵, 周树根, 郑茂盛. 有机陶瓷概述及应用 [J]. 材料导报, 1996, 5(5): 76.
- [2] Boltcher J F. Theory of electric polarization [M]. New York: Academic Press, 1973. 65- 68.
- [3] Grannan D M, Garland D C, Tannor D B. Critical behavior of the dielectric constant of a random composite near the percolation threshold [J]. Phys Rev Lett, 1981, 45(5): 375.
- [4] 王庭慰, 陈逸范, 范福康. 聚苯乙烯-钛酸钡复合材料的介电特性研究 [J]. 功能高分子学报, 1996, 9(2): 35.
- [5] 薛庆忠, 卢贵武. 聚苯乙烯-钛酸钡复合材料的介电特性研究 [J]. 复合材料学报, 2001, 18(1): 55.
- [6] Lin Zhanru, Ni Xunming, Hu Hanjie. Novel metallocene-containing polymers, P and their unusual ferromagnetic properties [J]. Progress in Natural Sci, 1996, 6(1): 120.
- [7] 林展如, 倪训铭. 新型有机磁性材料及其在微波领域上的应用 [J]. 微波学报, 1999, 15(4): 329.
- [8] 林展如, 林云, 胡汉杰, 等. 有机磁性材料的磁损耗与微波电子器件的开发 [J]. 微波学报, 2000, 16(1): 78.
- [9] Lin Zhanru. Organometallic polymers with ferromagnetic properties [J]. Adv Mater (Special Issue), 1999, 11(13): 1153.
- [10] 林展如, 倪训铭. 金属有机磁性材料的制造方法 [P]. 中国(保密)发明专利 ZL, 91110991. 9. 1993—03—31.
- [11] 张有纲, 黄永杰, 罗迪民. 磁性材料 [M]. 成都: 成都电讯工程学院出版社, 1988. 47—53.
- [12] 卢涌泉, 邓振华. 实用红外光谱解析 [M]. 北京: 北京电子工业出版社, 1989. 126- 132.
- [13] 宛德福, 马兴隆. 磁性物理学 [M]. 北京: 北京电子工业出版社, 1999. 16.
- [14] 赵振声, 王孝秀, 聂彦. 核辐射对吸波材料电磁性能的影响 [J]. 磁性材料及器件, 2000, 31(14): 13.
- [15] 哈鸿飞, 吴季兰. 高分子辐射化学原理与应用 [M]. 北京: 北京大学出版社, 2001. 74—81.
- [16] 林云, 林展如, 干久志. 有机磁性材料及其在高频微波器件中的应用 [J]. 磁性材料与器件, 2002, 33(15): 20.