

文章编号: 1003-1480 (2003) 04-0021-03

新型雷达干扰材料——导电聚苯胺

乔小晶, 任慧, 张同来, 王长福

(北京理工大学机电工程学院, 北京 100081)

摘要: 导电聚苯胺(PAN)是一种具有潜在应用价值的新型射频与微波吸收剂。在聚苯胺中添加各种导电填料如碳黑、石墨、金属粉或通过化学掺杂,可使电导率得到显著提高,而且比重小、易加工成型。本文简述其合成方法,用XRD、FTIR对其结构进行表征,初步测试了该材料对毫米波雷达的衰减效果,测试结果表明导电聚苯胺在8mm波波段具有衰减性。

关键词: 聚苯胺; 电导率; 毫米波雷达; 衰减

中图分类号: TN972.44 **文献标识码:** A

Study on Millimeter Waves Radar Attenuation, Characteristics of Conducting Polyaniline

QIAO Xiao-jing, REN Hui, ZHANG Tong-lai, WANG Chang-fu

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract: As the electrical conductivity of intrinsic polymer can be improved through chemical doping and adding the conducting powders (eg. carbon black, graphite and metal powder), moreover, PAN has little weight and can be processed easily, so it is the best promising material used as RF and microwave absorber. The synthetic craft of PAN is introduced in this paper, its structure is investigated with XRD, FTIR and its electrical conductivity is tested. The property of the conducting PAN shields the MMW radar is also discussed.

Key words: Polyaniline; Electrical conductivity; Millimeter waves radar; Attenuation

随着商业、军事及科技电子产品和电子设备的大量问世,电磁干扰屏蔽(electromagnetic interference shielding)材料的研究越来越受到人们的关注。一般来说,采用电导率和介电常数较高的材料可获得良好的屏蔽效果。导电聚苯胺具有一定的环境稳定性且经济实用,目前国外已将它用作光电子发射二极管的电极材料、锂离子电池、防腐材料、防静电材料及射频与微波吸收剂^[1]。本文以碳系导电粉末石墨、乙炔黑为填料,在苯胺聚合过程或是聚合后加入,显著提高了聚苯胺的电导率,同时保持了聚合物低比重、易加工等传统优点。另外,由于碳材

料的加入,导电聚苯胺的力学特性、紫外线吸收及导热等功能都有很大的改观。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 过硫酸铵(北京化学试剂公司 CP 级); 苯胺(北京中联化工厂 CP 级); 盐酸(质量浓度 37%, CP 级); 石墨粉(1 000 目,山东南墅石墨公司); 乙炔黑。

仪器: X 射线衍射仪(理学 Dmax-RB 型,日

收稿日期: 2002-11-11

作者简介: 乔小晶(1961-),女,副教授,从事无源干扰光电对抗技术、软杀伤火工药剂、烟火效应与原理的研究。

本); FTIR 光谱仪 (Nicolet-560, 美国); 8mm 波衰减仪 (北京理工大学电子工程系)。

1.2 聚苯胺的合成

应用化学聚合法制备聚苯胺工艺: 在经氮气置换且保护的三口瓶中, 依次加入水、盐酸 (或高氯酸)、苯胺 (经减压蒸馏提纯), 反应体系中物质的量为 HCl 1mol, 苯胺 0.5mol, 在搅拌下滴加过硫酸铵, 氧化剂与苯胺的摩尔比为 2:1, 在冰水浴中聚合 24h, 然后用布氏漏斗抽滤得到墨绿色的聚苯胺粉末。后处理过程可用不同浓度的盐酸溶液对本征聚合物进行掺杂, 搅拌 0.5h, 静置一段时间后, 反复洗涤过滤, 滤饼在 45°C 及真空 0.01MPa 下干燥 24h, 得到掺杂态的 PAN。

如果在反应体系中引入经预处理的乙炔黑均匀小颗粒, 使苯胺首先被吸附到乙炔黑的表面再发生氧化聚合反应。乙炔黑的添入量为苯胺质量的 7%, 其余工艺不变, 即可合成乙炔黑-聚苯胺复合材料。如在聚合开始时加入处理过的微粉石墨, 则得到相应的产物。

1.3 产物性能测试与结构表征

(1) FTIR 测试: 采用 Nicolet 560 型傅立叶变换红外光谱仪对导电高聚物进行红外光谱分析。

(2) XRD 测试: Cu-K_a 靶, 扫描速度 2°/min, $\lambda=1.5418\text{nm}$, 粉末样品。

(3) 8mm 波衰减率测试: 室温, 用气囊将聚苯胺粉末吹入烟箱中, 通过探测装置捕捉烟幕信号。

2 性能表征

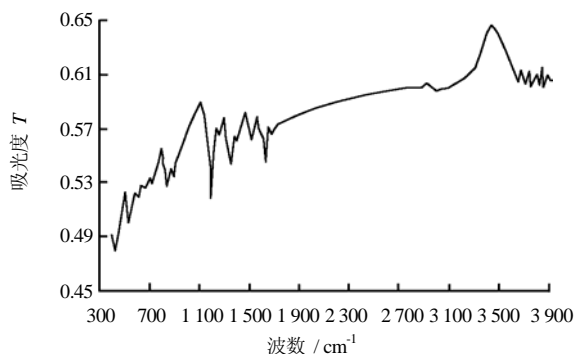
2.1 红外光谱测试

导电高聚物的红外光谱测试如图 1 所示。从图 1 可看出, 掺质子酸与乙炔黑吸附聚合后的聚苯胺几乎没有太大的变化, 峰的位置与形状基本一致, 对比 (a)、(b) 两图可以看出, 图 (b) 的谱带较尖锐, 表明乙炔黑吸附聚合 PAN 的晶体结构完整性相对较差且产物的纯度较低。

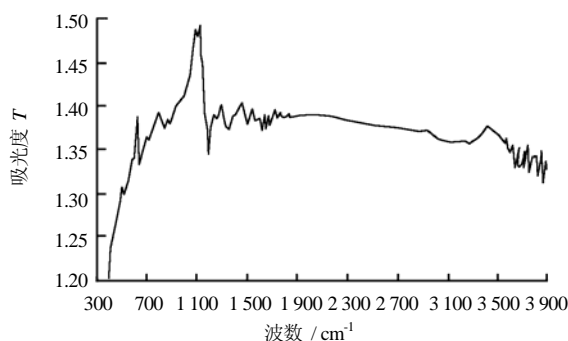
2.2 XRD 谱图表征

一些研究学者认为: 盐酸掺杂聚苯胺的结晶化程度比本征聚合物更为显著, 随着结构中微晶含量的增大, 物质的电导率亦随之成比例地增大^[2]。一般地, PAN 粉末在 $2\theta=19^\circ$ 有一较宽的无定形峰, 在 $2\theta=15^\circ$ 和 $2\theta=24^\circ$ 是两个微弱的晶体峰^[3]。采用广角 X-衍射法分别对 3 种不同掺杂剂作用下的聚苯胺

进行测试, 其 X-衍射图如图 2 所示。结果表明, 掺酸后的聚苯胺显现了较多的微晶结构, 与本征态 PAN 的特征峰略有不同, 其峰位为 $2\theta=9^\circ$, 15° , 21° 及 26° (如图 2 所示)。

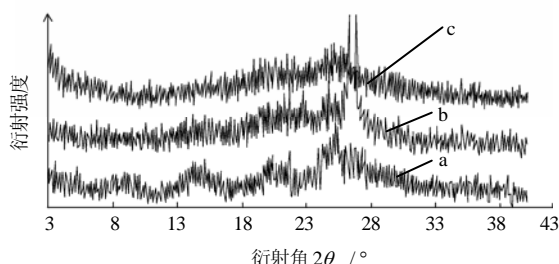


(a) 掺质子酸后的 PAN 红外光谱图



(b) 乙炔黑吸附聚合 PAN 的红外光谱图

图 1 聚苯胺基复合材料 FTIR 谱图



注: (a) 掺质子酸的 PAN; (b) 加石墨导电填料的 PAN; (c) 乙炔黑吸附聚合的 PAN。

图 2 粉末状掺杂态聚苯胺 X-衍射图

2.3 电导率测量

聚苯胺的电导率一直是人们关注和研究的对象。一般地, 随掺杂质子酸浓度的增加电导率迅速增加。从本征态的绝缘体到高掺杂态的导体, 聚苯胺的电导率可以存在 12 个数量级的差别。随着温度的升高, 聚苯胺的电导率升高, 低温 (室温) 与高温之间可能相差 3 到 4 个数量级^[4]。为检验掺杂

效果,使用中国计量科学研究所的SDY-VI型四探针电阻率测量仪对上述样品进行测试,数据如表1所示。从结果可以看出,质子酸掺杂前后电导率有数量级的变化。

表1 聚苯胺复合物的电导率

聚苯胺粉末	电导率 / (S·cm ⁻¹)
未掺杂	5.27×10 ⁻⁷
盐酸掺杂	6.00×10 ⁻²
充填乙炔黑	1.18×10 ⁻¹

2.4 8mm 雷达波衰减性能测试

通过控制质子酸的浓度或导电填料的加入量可达到调节聚苯胺电导率的目的。研究表明,将聚苯胺的电导率控制在半导体范围(10⁻⁴<σ<10⁻¹ S·cm⁻¹),它将会有较好的微波吸收功能。掺杂态聚苯胺的微波吸收类型为电损耗吸收,其介电系数(ε_r)随其电导率的增加而增加;而其磁导率(μ_r)却与电导率无关,且磁损耗小于电损耗。利用气囊将聚苯胺粉末喷入烟幕箱中并分散均匀,由自制的8mm雷达波测试系统得到图3所示的反射与透射曲线。由图3可知,导电聚苯胺对8mm电磁波有较强的衰减性。

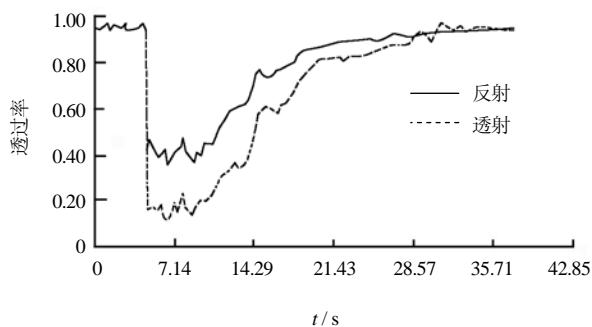


图3 乙炔黑-聚苯胺复合物衰减8mm波烟幕测试图

3 导电聚苯胺的吸波机理

当光通过固体材料时,由于光与固体中电子、原子(离子)间的相互作用,可以发生光的吸收。光照可以激发价带的电子到导带,形成电子-空穴对,这个过程称为本征光吸收,本征光吸收光子能量 $h\omega$ 应满足:

$$h\omega \geq E_g \text{ 或 } \frac{2\pi h C}{\lambda} \geq E_g \quad (1)$$

其中 h =普朗克常数/ 2π , E_g 为价带与导带间的带隙

宽度, λ 为光波的波长,且存在长波极限

$$\lambda_0 = \frac{2\pi h C}{E_g} \quad (2)$$

λ_0 称为本征吸收边^[5]。聚苯胺作为半导体材料也存在本征吸收区,由微观固体物理理论可知,聚苯胺在毫米波段有特征吸收。另外,聚苯胺的电导率通过“掺杂”后有显著提高,通常导电聚合物的掺杂总是伴随着其主链上电子的得失,而用质子酸掺杂聚苯胺时,其电子数不发生变化,但电子结构发生很大变化^[6]。1987年,J. M. Ginder等人观察到聚苯胺的泡利磁化率同掺杂浓度之间有一近似的线性关系,由此提出金属颗粒模型,掺杂态的聚苯胺可看成具有金属特性的颗粒无规则地被绝缘的基质相隔离体系,这些导电粒子相互直接接触,形成连续的导电网络,从而使电子流通,因此当导电填料的含量增加到某一临界值时,体系的电阻率急剧下降。电导率的增大使掺杂聚苯胺的电磁屏蔽性能有很大改善。

4 结论

(1)通过化学反应聚合得到聚苯胺,分别用盐酸溶液掺杂或加入导电填料(如微粉石墨、乙炔黑)得到导电聚合物;

(2)应用红外光谱技术、X-衍射手段对聚苯胺进行表征,并着重测试了其电导率;

(3)由8mm波衰减率测试系统的试验结果可知,导电聚苯胺在8mm波段具有衰减性,是一种极富应用潜力的吸波隐身材料。

参考文献:

- [1] P. Chandrasekhar, K. Naishadham. Broadband micro-wave absorption and shielding properties of a polyaniline [J]. Synthetic Metals, 1999, (105): 115~120.
- [2] 彭治林. 导电高分子微观结构及导电机理的正电子谱学结构 [D]. 上海: 复旦大学, 1995.
- [3] H. K. Chaudhari, D. S. Kelkar. X-ray diffraction study of doped polyaniline [J]. Journal of applied polymer science, 1996, (62): 15~18.
- [4] 向前. 聚苯胺改性功能化若干特殊性能的研究 [D]. 武汉: 华中理工大学, 1995.
- [5] 黄昆. 固体物理学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.
- [6] 谭松庭. 电磁屏蔽用导电性高分子复合材料的研究 [D]. 广州: 中山大学, 1999.