

聚苯胺/蒙脱土纳米复合微波吸收材料的制备及表征

王 鹏 王庆昭 邱光磊 范俊峰

邓景波

(山东科技大学化学与环境工程学院,青岛 266510) (72679 部队,肥城 271600)

摘要 以十二烷基苯磺酸(DBSA)作为乳化剂和掺杂剂,通过乳液聚合的方法制备了 DBSA 掺杂聚苯胺/蒙脱土(PANI/MMT)纳米复合材料,采用 X 射线衍射仪、傅立叶变换红外光谱仪、四探针电导率仪和矢量网络分析仪进行了初步表征。经测量和计算发现,PANI/MMT 纳米复合材料与石蜡质量比为 1:1 的 2 mm 厚试样在 2~18 GHz 范围内具有微波吸收性能,在 13~14 GHz 范围内反射损耗小于 -10 dB,在 13 GHz 处的最大反射损耗为 -10.3 dB。

关键词 聚苯胺 蒙脱土 纳米复合材料 电磁参数 微波吸收

随着商业、军事的发展及科技电子产品和电子设备的大量问世,微波吸收材料的研究越来越受到人们的关注^[1]。导电高分子聚苯胺(PANI)具有密度小、吸收频带宽、电磁参数可调等特点,研究开发新型 PANI 吸波材料成为国内外的研究热点^[2,3]。蒙脱土(MMT)是具有层状结构的天然矿物,其层间仅靠层间阳离子的弱静电引力连接,因而具有较强的层间离子交换和遇水膨胀性,将 PANI 与 MMT 进行复合制备 PANI/MMT 复合材料可实现有机相与无机相在纳米尺度上的复合,从而赋予该类复合材料新的优良性能。近几年来,大量结构及功能各异的 PANI/MMT 纳米复合材料不断问世和得到表征。研究发现,由于 PANI 分子链和 MMT 片层的协同作用,使得 PANI/MMT 纳米复合材料不仅具有良好的可掺杂性、高导电率和热稳定性^[4,5],而且还具有电致流变性等特性^[6,7],但迄今为止,尚未见文献报道这种材料的微波吸收性能。因此,研究 PANI/MMT 纳米复合材料的微波吸收性能,开发新型的吸波材料,在军事隐身和电磁屏蔽方面有着重大的现实意义。

笔者研究了通过乳液法制备的 PANI/MMT 纳米复合材料在 2~18 GHz 范围内的电磁参数和微波吸收性能,并通过 X 射线衍射(XRD)仪、傅立叶变换红外光谱(FT-IR)仪、四探针电导率仪对纳米复合材料进行了结构分析。

1 实验部分

1.1 主要原料

MMT:采用山东莱西出产的膨润土原矿,经重选加工得到阳离子交换容量(CEC)为 92 mmol/100 g 的钠基 MMT;

苯胺:分析纯,在锌粉存在下经二次减压蒸馏后使用,市售;

十二烷基苯磺酸(DBSA):分析纯,市售;
过硫酸铵[(NH₄)₂S₂O₈]:分析纯,市售。

1.2 主要设备、仪器

XRD 仪:Rigaku D/max-rB 型,日本理学株式会社;

FT-IR 仪:510P FT-IR 型,美国 Nicolet 公司;

四探针电导率仪:SDY-5 型,上海华岩仪器设备制造公司;

矢量网络分析仪:HP8722ES 型,美国 Agilent Technologies 公司。

1.3 PANI 及 PANI/MMT 纳米复合材料的制备

将苯胺和 DBSA 按 1:1 的物质的量之比加入到去离子水中,于 40℃搅拌 1 h,制备苯胺离子-DBSA 乳液,备用。将占苯胺质量分数 15% 的钠基 MMT 在去离子水中超声分散 1 h 后与苯胺离子-DBSA 乳液混合,于 40℃强烈搅拌 3 h,再于冰水浴中冷却至 0℃。以 (NH₄)₂S₂O₈ 为引发剂,按其 与 苯 胺 的 物 质 的 量 之 比 为 1:1 配 制 (NH₄)₂S₂O₈ 溶液,将该溶液缓慢滴加到上述混合液中,于 0℃中速搅拌。在聚合过程中,可以清楚地观察到体系的颜色从乳白色变为淡蓝色,最终变为墨绿色。分别记录从加入引发剂到体系变为淡蓝色、墨绿色所需的时间。反应 24 h 后,加入丙酮破乳,经离心洗涤、真空干燥、粉磨制得 PANI/MMT 纳米复合材料。在不加钠基 MMT 的情况下,重复上述步骤,制备 PANI 做对比试验。

1.4 性能测试

XRD:Cu 靶, K_α 射线,扫描速度 4°/min,扫描范围 0.8°~40°;

FT-IR:采用 KBr 压片法制样,分辨率 2 cm⁻¹;

直流电导率:将样品粉末在 30 MPa 压力下压制
成直径 30 mm、厚 1.5 mm 左右的圆片试样,参考
JJG 48-1990 进行测试;

电磁参数及吸波性能:将 PANI/MMT 和 PANI
分别与石蜡按 1:1 的质量比均匀混合,冷却后将混
合物压制成厚度 2 mm 的试样,在 2~18 GHz 范围
内测量试样的复介电常数和复磁导率,经计算得到
试样的反射损耗曲线。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 示出了 PANI、PANI/MMT、钠基 MMT 的
XRD 谱图。

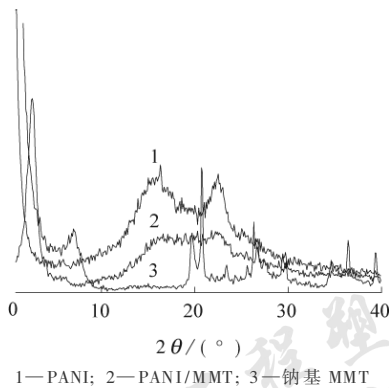


图 1 PANI、PANI/MMT、钠基 MMT 的 XRD 谱图

由图 1 可以看出, PANI 在 2θ 为 16.340°、
17.120°、17.680°、22.580°处出现了 4 个较强的衍
射峰,这是由于 PANI 分子层状有序排列的结果^[8]。
PANI/MMT 在 2θ 为 2.660°处出现了一个强烈的
001 衍射峰,其层间距(d_{001})为 3.318 7 nm,比 MMT
的层间距(0.96 nm)约扩大了 2.36 nm,同时在 2θ
为 15°~25°范围内, PANI 分子层面的衍射峰变成
一个漫衍射峰带,这充分表明 MMT 片层发生剥离与
分散,使 PANI 分子的有序结构遭到破坏, MMT 片层
与 PANI 实现了纳米尺度上的复合。

2.2 FT-IR 分析

图 2 示出 PANI 和 PANI/MMT 纳米复合材料的
FT-IR 谱图。由图 2 可以看出, PANI/MMT 纳米复
合材料在 1 242.58、1 404.09、1 488.01、1 565.28
 cm^{-1} 处有强的吸收谱带,分别对应 $\text{C}-\text{N}^+$ 、
 $\text{Q}-\text{N}-\text{B}$ 、 $\text{N}-\text{Q}-\text{N}$ 、 $\text{N}-\text{Q}-\text{N}$ 的收缩振动(其
中 Q 为醌式结构, B 为苯式结构)^[9,10],说明 PANI/
MMT 中掺杂态的 PANI 以导电聚苯胺盐的形式存
在;与 PANI 相比, PANI/MMT 纳米复合材料中 PANI
的吸收峰明显向高频区移动,表明刚性的 MMT 片

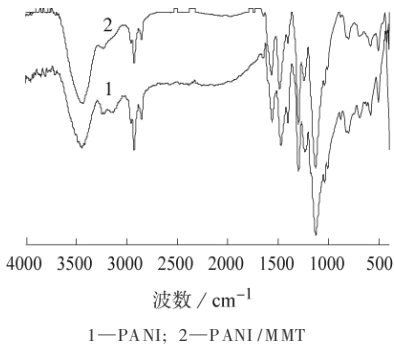


图 2 PANI、PANI/MMT 的 FT-IR 谱图

层与 PANI 分子链存在着较强的相互作用,从而使
自由电子在 PANI 链上的离域性增强,这与 Q. Wu
等^[10]报道的具有伸展链构象的 PANI/MMT 纳米复
合材料一致。

2.3 PANI/MMT 纳米复合材料的聚合和导电特性

文献[5]研究表明,苯胺离子-DBSA 聚合过程
中,体系由乳白色到淡蓝色的转变伴随着初级自由
基引发的开始,最终变为墨绿色预示着导电聚苯胺
盐的形成。苯胺离子-DBSA 和苯胺离子-DBSA
-MMT 体系颜色的变化所需时间及最终产物的室
温电导率如表 1 所示。

表 1 PANI 和 PANI/MMT 纳米复合材料的聚合特性及电导率

体系	诱导 期/min	聚合时 间/min	最终 产物	电导率/ $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
苯胺离子-DBSA	150	202	PANI	0.24
苯胺离子-DBSA-MMT	39	172	PANI/MMT	0.45

由表 1 可以看出,苯胺离子-DBSA 体系的诱
导期较长(150 min),而当加入钠基 MMT 形成苯胺
离子-DBSA-MMT 体系后,诱导期明显变短(39
min)。MMT 中含有的某些金属离子如 Fe^{3+} 、
(Fe^{2+})、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等对苯胺离子-DBSA 乳液的聚
合反应有催化作用,苯胺离子易在 MMT 表面发生
聚合,形成 PANI 包覆 MMT 片层的核壳结构。同
时,由于 MMT 具有较强的层间离子交换和遇水膨
胀性,加之其独特的插层复合机理,使其可与苯胺离
子和苯胺离子-DBSA 形成插层型 PANI/MMT 纳米
复合材料^[5,7,10,11]。综上所述,由苯胺离子-DBSA
-MMT 体系制备的纳米复合材料中主要有 3 种形
态的物质,即具有包覆型 PANI/MMT 纳米复合材
料、插层型 PANI/MMT 纳米复合材料和少量掺杂态
PANI 粒子。

由表 1 还可以看出, PANI/MMT 纳米复合材料的
电导率明显高于 PANI 的电导率,这是由于钠基
MMT 片层与 PANI 分子相互作用的结果。虽然绝缘

的钠基 MMT 片层阻碍限制了 PANI 不同分子链之间的电子传输,在一定程度上破坏了 PANI 三维有序的聚集态结构(体现在 XRD 谱图上是 PANI 分子层面衍射峰基本消失),使 PANI/MMT 纳米复合材料的电导率降低,但是,由于掺入 MMT 时产生的空间位阻效应使 PANI 分子链与链的间距变大,相互作用减弱,同时其有限的纳米空间限制了 PANI 分子内的相互作用,更有利于电荷的离域化(体现在 FT-IR 谱图上是 PANI 的吸收峰明显向高频区移动),使得 PANI/MMT 纳米复合材料的电导率增加。显然在加入少量钠基 MMT 的情况下,电荷离域化的提高对纳米复合材料的电导率的影响更为显著。

2.4 电磁参数分析

图 3 示出 PANI、PANI/MMT 纳米复合材料试样在 2 ~18 GHz 范围内的复介电常数实部(ϵ')、虚部(ϵ'')和复磁导率实部(μ')、虚部(μ'')随频率变化的曲线。

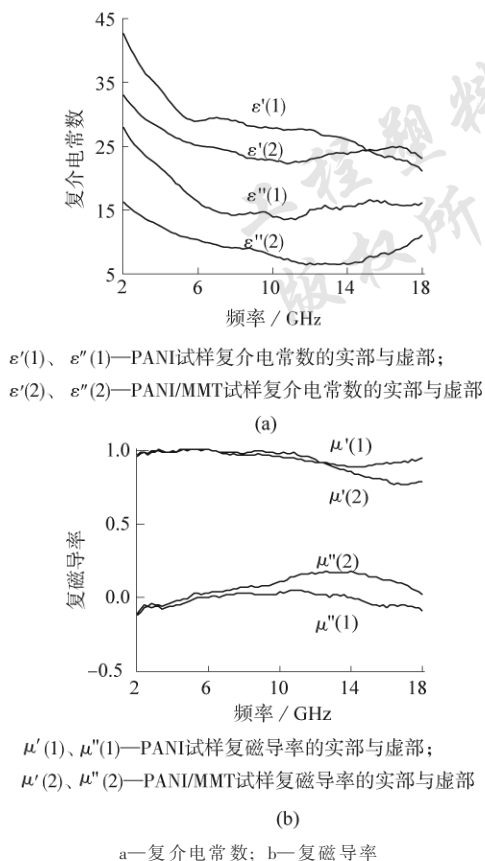


图 3 PANI、PANI/MMT 纳米复合材料试样的复介电常数和复磁导率随频率变化曲线

由图 3a 可以看出,与 PANI 相比, PANI /MMT 纳米复合材料的复介电常数发生了较大的变化,其 $\epsilon'(2)$ 和 $\epsilon''(2)$ 显著变小。这是由于绝缘的钠基

MMT 片层破坏了 PANI 形成的导电网络,减弱了 PANI 在电场下的极化程度,表现为 $\epsilon'(2)$ 的降低;由于极化程度的降低, PANI 中的极化子向极化转移所产生的介电损耗减小,表现为 $\epsilon''(2)$ 降低。由图 3b 可以看出,随着频率的增大, PANI/MMT 纳米复合材料的 $\mu'(2)$ 减小而 $\mu''(2)$ 增大,说明纳米复合材料储藏的磁能密度下降,但其磁损耗功率却明显提高,即 PANI /MMT 纳米复合材料对电磁波既有电损耗也有磁损耗。而 PANI 为典型的电损耗型 [$\mu'(1) \approx 1$ 、 $\mu''(1) \approx 0$] 材料,不利于对微波的吸收。MMT 作为一种无机硅酸盐矿物是不具有吸波功能的,但将其与电损耗型 PANI 复合制成纳米复合材料后,它的吸波性能发生如此大的变化,可能与 PANI 分子链与 MMT 片层相互作用形成 PANI 插层和包覆 MMT 的结构有关,有待于进一步研究证实。

2.5 PANI/MMT 纳米复合材料的微波吸收性能

对于单层吸波材料,当电磁波垂直入射时,其吸波性能可用公式(1)、(2)表示^[12]:

$$R = 20 \lg |(Z_{in} - Z_0) / (Z_{in} + Z_0)| \quad (1)$$

$$Z_{in} = Z_0 (\mu / \epsilon)^{1/2} \tanh [2 \pi d (\mu / \epsilon)^{1/2} / \lambda] \quad (2)$$

式中: R ——反射损耗, dB;

Z_{in} ——吸波材料与空气界面的输入阻抗, Ω ;

Z_0 ——空气的特性阻抗, Ω ;

μ ——吸波材料的复磁导率, $\mu = \mu' - j\mu''$;

ϵ ——吸波材料的复介电常数, $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$;

d ——吸波材料的厚度, mm;

λ ——电磁波在空气中的波长, mm。

由式(1)可以看出,要提高材料的反射损耗,需尽量增大输入阻抗 Z_{in} ;而式(2)表明,增大输入阻抗 Z_{in} 的途径之一是尽量降低材料的 ϵ 。由图 3 可知 PANI/MMT 纳米复合材料具有较好的吸波性能。

图 4 为 PANI、PANI/MMT 纳米复合材料试样的反射损耗曲线。由图 4 可知,在 2 ~18 GHz 范围内两种材料都具有微波吸收性能,但其吸波特性存在较大差异。PANI 在 12 GHz 处有最大反射损耗,为 -7.6 dB;而 PANI /MMT 纳米复合材料的吸波性能在 11.5 ~18.0 GHz 范围内得到改善,在 13 ~14 GHz 范围内的反射损耗小于 -10 dB,在 13 GHz 处有最大反射损耗,为 -10.3 dB。值得注意的是,在进行吸波性能测试时,虽然 PANI/MMT 纳米复合材料和 PANI 分别与石蜡都是按 1:1 的质量比混合制成试样,但是试样中 PANI 的实际含量是不相同的,由于 PANI /MMT 纳米复合材料中 MMT 为 PANI 质

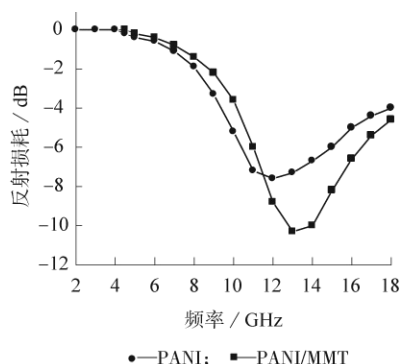


图4 PANI、PANI/MMT 纳米复合材料试样的反射损耗曲线

量的15%,使PANI/MMT纳米复合材料试样中PANI的质量分数为42.5%,小于PANI石蜡试样中PANI的质量分数。由此可见,PANI/MMT纳米复合材料的微波吸收性能得到明显改善,可作为吸波材料使用。

3 结论

(1) 用乳液聚合法制备的PANI/MMT复合材料具有纳米复合结构,与PANI相比,PANI/MMT纳米复合材料中的自由电子在PANI分子链上的离域性增强,电导率增加。

(2) 在PANI/MMT纳米复合材料制备过程中,钠基MMT能起到一定的催化作用,使聚合反应加速;PANI与MMT复合后的结构较为复杂,主要有包覆型PANI/MMT纳米复合材料、插层型PANI/MMT纳米复合材料和少量掺杂态PANI粒子。

(3) 与PANI相比,PANI/MMT纳米复合材料的电磁参数发生了明显的变化,其介电损耗降低,磁损耗功率增加,纳米复合材料在11.5~18.0 GHz范围内存在着更为明显的微波吸收性能,在13~14 GHz范围内的反射损耗小于-10 dB,在13 GHz处有最大反射损耗,为-10.3 dB。

参考文献

- 1 刘顺华,郭辉进.电磁屏蔽与吸波材料.功能材料与器件学报,2002,8(3):213
- 2 Bernhard Wessling. Dispersion as the link between basic research and commercial application of conductive polymers (polyaniline). Synthetic Metals, 1998, 93(2):143
- 3 王杨勇,张柏宇,王景平.本征型导电高分子电磁干扰屏蔽材料研究进展.兵器材料科学与工程,2004,27(3):54
- 4 Bandara W M A T, Krishantha D M M, Perera J S H Q, et al. Preparation, characterization and conducting properties of nanocomposites of successively intercalated polyaniline (PANI) in montmorillonite (MMT). Journal of Composite Materials, 2005, 39(9):759
- 5 Jia W, Segal E, Komemandel D, et al. Polyaniline-DBSA/organophilic clay nanocomposite: Synthesis and characterization. Synthetic Metals, 2002, 128(1):115
- 6 Lu Jun, Zhao Xiaopeng. Electrorheological behaviors of polyaniline-montmorillonite clay nanocomposite. International Journal of Modern Physics B, 2002, 16(17&18):2521
- 7 Kim J W, Kim S G, Choi H J, et al. Synthesis and electrorheological characterization of polyaniline and Na^+ -montmorillonite clay nanocomposite. International Journal of Modern Physics B, 2001, 15(6&7):657
- 8 Tsocheva D, Tsanov T, Terlemezyan L, et al. Structural investigations of polyaniline prepared in the presence of dodecylbenzenesulfonic acid. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2001, 63:133
- 9 Trehová M, Stejskal J, Prok J. Infrared spectroscopic study of solid-state protonation and oxidation of polyaniline. Synthetic Metals, 1999, 101(1-3):840
- 10 Wu Q, Xue Z, Qi Z, et al. Synthesis and characterization of PANI/clay nanocomposites with extended chain conformation of polyaniline. Polymer, 2000, 41(6):2029
- 11 Segal E, Aviel O, Narkis M. Polymerization of anilinium/DBSA in the presence of clay particles: Catalysis and encapsulation. Polymer Engineering & Science, 2004, 40(8):1915
- 12 孟凡君.雷达吸波材料的制备与研究:[博士论文].济南:山东大学,2003.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYANILINE/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES FOR MICROWAVE-ABSORBING

Wang Peng, Wang Qingzhao, Qiu Guanglei, Fan Junfeng

(Faculty of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China)

Deng Jingbo

(Unit 72679 of PLA, Feicheng 271600, China)

ABSTRACT Polyaniline (PANI) /montmorillonite (MMT) nanocomposite was synthesized by emulsion polymerization using dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) as dopant and emulsifier. The properties of the nanocomposite were characterized by X-ray diffractometer, FT-IR, conductivity measuring apparatus and vector analyzer. Measurement and calculation results showed that a 2 mm thick sample containing 50% PANI/MMT nanocomposite was capable of absorbing 2~18 GHz microwaves whose reflection loss was less than -10 dB within the frequency range of 13~14 GHz, while the maximum reflection loss was -10.3 dB at 13 GHz.

KEYWORDS polyaniline, montmorillonite, nanocomposite, electromagnetic parameter, microwave-absorbing