

导电高分子在隐身材料中的应用

郑国禹

(总装备部重庆军事代表局驻重庆地区军事代表室, 重庆 400050)

摘要 研究了导电高分子材料的导电机理, 并结合隐身材料的相关理论, 分析了导电高分子材料在雷达、红外隐身中的应用原理, 论述了国内外隐身导电高分子材料的研究现状, 最后分析了该类材料应用于隐身存在的问题及研究的方向。

关键词 导电高分子 隐身 机理 研究现状

高分子材料一般为电的绝缘体。1973 年, 人们发现四硫代富瓦(TTF) 与 7, 7', 8, 8'-四氰基 诺甲烷(TCNQ) 构成的络合物具有超导涨落现象, 并随后发现碘掺杂的单双键聚乙炔由绝缘体转变为导体, 由此开始了导电高分子材料的研究。导电高分子材料由于具有特殊的可加工性能与导电性能, 已成为 20 世纪后期的热门学科^[1-4], 在光电子器件^[5-6]、有机发光二极管^[7]、电磁屏蔽与吸收材料^[8-9]等许多领域有潜在的应用价值。经过 30 多年的研究, 在导电高分子设计与合成、掺杂方法与机理、导电机理等方面取得了长足进展, 并取得了一些实用化的成果。

与此同时随着现代探测技术的发展, 隐身材料成为各国竞相发展的军用关键技术。导电高分子材料由于具有独特的物理化学性能及电磁参数可调等特性而成为隐身材料的重要研究方向之一。笔者论述导电高分子材料的导电机理, 着重探讨导电高分子材料应用于隐身的机理、方法、现状及前景。

1 导电机理

导电高分子材料可分为结构型和掺杂型。结构型导电高分子本身具有导电性, 主要有 π 共轭型(如聚乙炔、线性聚苯、面型高聚物等)、金属型螯合物(如聚铜酞菁等)、电子转移络合物(如聚阳离子 Co 络合物等)。掺杂型导电高分子即在高分子材料中掺杂导电物质, 采用物理化学方法复合而成的既具有一定的力学性能, 又具有导电性能的高分子材料^[3-4, 10-11]。相对于结构型导电高分子材料合成困难、成本高的缺点, 掺杂型导电高分子材料成本低、加工方便、可设计性强, 因而得到了广泛的应用。电导率是导电高分子材料的主要指标之一, 常见导电高分子材料的电导率如表 1 所示。

表 1 常见导电高分子材料的电导率^[4, 10-11]

名称	发现年代	电导率/ $S \cdot cm^{-1}$
聚乙炔	1977	$10^{-10} \sim 10^5$
聚吡咯(PPY)	1978	$10^{-8} \sim 10^2$
聚吩(PTH)	1981	$10^{-8} \sim 10^2$
聚对亚苯(PPP)	1979	$10^{-15} \sim 10^3$
聚苯乙烯(PPS)	1979	$10^{-16} \sim 10^3$
聚苯胺(PANI)	1985	$10^{-10} \sim 10^2$

导电高分子材料的导电性来源于单极化子、双极化子和孤子的存在与跃迁, 电导率与高分子链长度、规整性及分子

结构对极化子的稳定作用有关。分子链越长、规整度越高, 导电性越强, 吸电子基团的存在可以使极化子趋于稳定, 因而含有这类基团的导电高分子材料的电导率较高^[12]。

2 在隐身材料中的应用

2.1 导电高分子材料的隐身机理

导电高分子材料可以在绝缘体、半导体、金属体之间变化, 当其电导率 $\sigma < 1 \times 10^{-4} S/m$ 时, 无明显吸波特性; 当 $1 \times 10^{-3} S/m < \sigma < 1 S/m$ 时, 材料呈半导体特性, 有较好的微波吸收特性; 当 $\sigma > 1 S/m$ 时, 材料呈金属特性, 具有电磁屏蔽作用^[13]。雷达隐身材料是通过电磁波的吸收而实现隐身效果的, 因此, 一方面要使电磁波最大限度地进入材料内部而不是在表面反射; 另一方面要使进入材料内部的电磁波最大限度地被吸收。要满足以上两个条件, 材料的电磁参数应相互匹配。

$$\epsilon_y = \epsilon' - j \epsilon'' \tag{1}$$

$$\mu_y = \mu' - j \mu'' \tag{2}$$

式中: ϵ_y ——材料的复介电常数;

ϵ' 、 ϵ'' ——复介电常数的实部、虚部;

μ_y ——材料的复磁导率;

μ' 、 μ'' ——复磁导率的实部、虚部。

当 $\epsilon' = \mu'$ 时, 材料表面对电磁波的反射率较小; 而 ϵ'' 和 μ'' 越大, 损耗越大。电磁参数依赖于高分子材料的主链结构、室温电导率、掺杂剂、掺杂浓度、合成方法和条件等因素。

导电高分子的吸波机理主要是电损耗和介电损耗。在雷达波的作用下, 一方面材料被反复极化, 分子电偶极子力图跟上电磁场的振荡而产生分子摩擦; 另一方面由于材料电导率不为零, 电磁波在材料中形成感应电流而产生热量, 从而使得电磁波能量被耗散。材料良好的电导率有利于电磁波的吸收, 但高的电导率同时会增加材料表面对电磁波的反射。通过调节导电高分子材料的制备工艺、掺杂剂种类和浓度等可以得到所需的电导率。

导电高分子材料由于具有大 π 共轭结构, 表现出了高的介电常数与介电损耗($\lg \delta = \epsilon'' / \epsilon'$), 而介电损耗与材料的吸波性能密切相关。介电损耗越大, 材料的吸波性能越好。

ε 不仅与材料的电导率有关, 也与电磁波频率有关, 随着电磁波频率的增加而下降。例如, 即使 PANI 质量分数只有 40% 的复合材料, 其在电磁波频率 1 GHz 时的介电损耗值仍达到 5, 表现出很好的吸波性能^[11]。PPY 在电磁波频率 1 ~ 4 GHz 时, 其 ε' 为 10 ~ 251, ε'' 为 105 ~ 1 177^[14]。

除在雷达波段具有吸收特性以外, 导电高分子材料还具有较好的红外隐身性能。材料红外隐身的主要技术指标是表面发射率, 表面电阻率越小, 即电导率越高, 表面发射率越小。利用导电高分子材料的高电导率, 可以制备出低红外发射率涂层材料。

2.2 隐身导电高分子材料的研究现状

2.2.1 导电高分子雷达吸波材料

自 20 世纪 90 年代开始, 美、法、日等国相继开展了导电高分子雷达吸波材料的研究, 设想将其作为未来隐身战斗机及侦察机的“灵巧蒙皮”, 以及巡航导弹头罩上的可逆智能隐身材料等^[15-16]。法国 Laruent Olmed 研究了 PPY、PANI、聚-3-辛基 吩在频率 0 ~ 20 GHz 内的雷达波吸收性能, 发现吸波性能随雷达波频率变化而变化, 平均衰减值为 -8 dB, 最大衰减值可达到 -36.5 dB, 且频宽为 3.0 GHz^[17]。据美国宾夕法尼亚大学 Marcdiarimid 报道, 用聚乙炔制成的 2 mm 厚薄膜对频率 35 GHz 雷达波的吸收率达 90%^[12]。S. F. Lascelles^[18-19] 等将导电高分子沉积在聚甲基丙烯酸甲酯的表面, 作为雷达吸波材料的主要组成部分, 如图 1 所示。

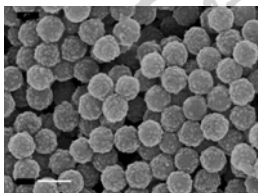


图 1 沉积导电高分子的聚甲基丙烯酸甲酯微球

为满足实际应用, 通常是将导电高分子作为吸波剂与普通聚合物复合, 使其具有良好的加工性能与使用性能。M. Franchitto 等^[20] 将十二烷基苯磺酸 (DBSA) 掺杂的 PANI 与乙丙橡胶共混制成 3 mm 厚复合材料, 其在 8 ~ 12 GHz 频段的反射率低于 -6 dB, 峰值达到 -15 dB, 其吸波性能还与材料结构、形状、厚度、共混工艺及复合材料的电磁参数等有关。由于导电高分子链间作用力强、脆性大, 难以大面积成膜, 用电化学法只能获得小面积的膜, 限制了其应用。P. T. C. Wong 等^[21] 成功地用化学氧化法在纸质基上制得大面积的 PPY 膜, 该膜具有很好的柔韧性, 在 2 ~ 18 GHz 雷达波段表现出了极好的吸波性能与宽频吸波性能, 材料的阻抗和吸波性能随频率和入射角而变化。

S. W. Phang 等^[22] 研究了聚(4,4'-二苯撑基联苯亚乙烯) (PDPV) 的导电性、电磁参数和圆环样品的微波反射衰减特性。结果表明, PDPV 的导电性受到分子量和高分子链规整度的影响; 这种材料没有磁性 ($\mu' = 1$, $\mu'' = 0$); 在 2 GHz 以上的频段, ε' 在 3.7 ~ 4.1 之间, 而 ε'' 在 0.5 ~ 0.7 之间; 反射衰减随频率的增加而增加, 而与分子量无关; 反射衰减随

长度增加而增加, 最小反射出现在入射电磁波 1/4 波长的奇数倍处; 峰的位置及强度与厚度有关, 小于 5 mm 厚的 PDPV 适用于宽带吸收, 而厚度大于 10 mm 的 PDPV 适用于窄带吸收。

为了展宽导电高分子材料的吸波频带, 可将导电高分子材料与磁性材料复合, 使其在电损耗基础上增加磁损耗功能。P. Poddar 等^[23] 研究了 PPY 包裹的锰-锌铁酸盐 ($\text{Mn}_{0.68}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_{2.07}\text{O}_3$) 纳米颗粒与普通纳米颗粒的磁性能。结果表明, PPY 包裹的纳米颗粒的居里温度明显提高。Q. L. Yang 等^[24-26] 合成了几种磁性 Fe_xO_y 纳米粒子 (14 ~ 18 nm) 与导电高分子的纳米复合材料。室温下, DBSA 掺杂 PANI 的电导率为 218 S/cm, 采用聚丙烯腈 (Pan) / $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 再掺杂的方法可使它的电导率变为 6.19×10^{-2} S/cm, 而其铁磁性不被破坏, 从而实现了 PANI 的电、磁兼容性。分析表明, 该复合材料的铁磁性来源于纳米复合材料中铁磁性物质 (纳米晶 Fe_3O_4), 而 DBSA 掺杂的 PANI 则是纳米复合材料高导电的原因。他们还用类似方法获得了含纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒的 PANI/聚(苯胺-氨基苯磺酸) (PAOABSA) 纳米复合材料。材料也呈现高的饱和磁化强度和低的矫顽力 ($H_c = 0$)。同时发现, 材料在 1 ~ 18 GHz 频率范围内兼具电磁损耗。香港理工大学 B. Z. Tang 等^[27-28] 发现, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 质量分数为 20.8%、47.5% 时的电导率分别可达 180、80 S/cm (纯聚合物的电导率为 237 S/cm), 是现有研究报道中电导率最高的。

由于纳米材料的特殊磁效应, 王国强等^[29] 比较了不同铁氧体与导电高分子复合吸波材料的电磁波吸收特性, 如图 2、图 3 所示。结果表明, 纳米铁氧体与导电高分子所制备的复合材料具有更高的损耗角和更低的反射系数。

中科院化学所的万梅香^[30] 以“导电孤岛”物理模型阐明界面极化率对导电高分子介电损耗的影响。通过物理模型的数学解析表明, 导电高分子中的“导电孤岛”是导电高分子介电损耗的主要来源, 并发现“导电孤岛”所引起的介电损耗依赖于“导电孤岛”本身的电导率、介电常数及它的体积分数。万梅香等^[31] 还研制了导电高分子涂层材料, 当涂层厚度为 2.0 ~ 3.5 mm, 在 3 cm (8 ~ 12 GHz) 波段, 反射衰减小于 -10 dB 的带宽为 3 ~ 4 GHz; 涂层厚度在 10 ~ 15 μm 时, 一些导电高分子在 8 ~ 20 μm 波段范围内的红外发射率可小于 0.4。天津大学张新宇等^[32] 制备了 DBSA 掺杂导电 PANI 粉末。结果表明, 导电 PANI 粉末在 X - Ku 波段均有一定的吸波性能, 且在 X 波段的吸波性能优于 Ku 波段。增加 PANI 粉末的含量, 有助于复合材料吸波性能的提高, 但是由于用 DBSA 掺杂得到的 PANI 粉末的导电性能比较低, 所以复合材料的吸波性能不可能大幅度提高。

2.2.2 导电高分子红外隐身材料

导电高分子具有类金属的特性, 尤其是对其进行掺杂以后对红外辐射有着较高的反射性能。苑同锁等^[33] 对 D-樟脑-10-磺酸 (CAS) 掺杂的 PANI 红外反射性能进行研究发现, 掺杂浓度影响导电高分子的红外反射性能, 在浓度较低

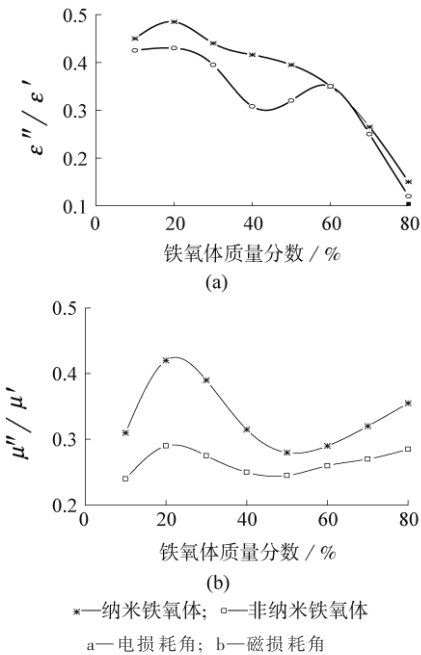


图2 纳米与非纳米吸波复合材料电损耗角、磁损耗角随铁氧体质量分数变化情况

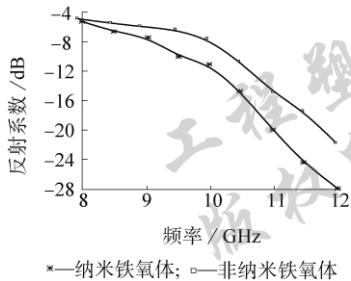


图3 纳米与非纳米吸波复合材料反射系数随频率变化曲线

时,随着CAS掺杂浓度的增加,反射性能增加,达到某一浓度后达到最大值,继续增加CAS的掺杂浓度,反射性能下降。P. Chandrasekhar等^[34-35]通过选择合适的聚合物、掺杂剂等合成了一系列导电高分子,可以控制其光学特性如色对比度、反射率、透射性等,有的导电高分子在2.5~20 μm波段反射率在90%以上,有望在红外隐身材料中得到应用。

2.2.3 导电高分子智能隐身材料

智能隐身材料(可见光、红外、雷达波)是隐身材料发展的重要方向,这种材料随着外界条件(温度、光)或内在激发(电、磁等)的变化而有规律地改变其吸收、反射等特性,从而实现隐身的智能化。某些导电高分子材料具有电致变功能(可见光、红外、雷达)^[36-37]。P. Chandrasekhar等^[38]对导电高分子材料在可见光、红外波段的电致变功能特性进行了深入研究,特别是中远红外的光谱特性变化,材料在不同波长处的吸收情况如图4所示。表2列出了PANI电致变色材料制备的红外发射器件的发射率随电压的变化情况^[39]。由表2可以看出,加负电压后发射率降低0.3~0.4。

3 隐身导电高分子的研究方向

在较早的研究中显示,单独的导电高分子材料吸收频带

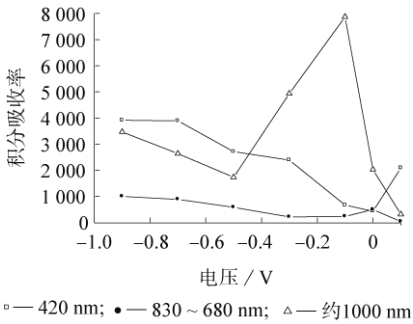


图4 不同波长处吸收率随电压的变化

表2 PANI电致变色材料制备的红外发射器件的发射率

器件	电压/V	发射率
K3113ad	-1.1	0.39
	0	0.79
K1180ed	-0.95	0.43
	0	0.79
K1180gd	-0.85	0.34
	0	0.67
K1154gd	-0.09	0.32
	0	0.63

较窄。为满足未来隐身材料“薄、轻、宽、强”的要求,还需改善导电高分子的磁损耗性能,可以将导电高分子与无机磁损耗材料复合,尤其是与纳米磁性材料复合,以提高导电高分子的磁损耗性能,使其兼具电损耗与磁损耗的性能,展宽吸收频带。目前,导电高分子作为吸波材料的应用正由单层结构向多层宽频吸收发展。另外,导电高分子放置在大气中,它的室温电导率会随时间而逐渐降低,而且掺杂剂本身不稳定,也影响了导电高分子的适用温度范围。研究导电高分子在电、光等条件下的电磁参数的变化,设计合成智能隐身材料也是导电高分子隐身材料的重要研究方向。

4 结语

导电高分子由于其特殊的物理化学及电磁特性而成为隐身材料研究的热点,在宽频、轻质吸收剂方面有巨大的潜力,同时也是实现红外隐身的重要材料。国内外在导电高分子设计与制备、电导率和介电常数的调节等方面开展了深入的研究。对磁损耗特性的研究较少,导电高分子材料的稳定性和应用性能限制了其实用化。

参考文献

[1] Sahin E, et al. Organic Electronics, 2006, 7(5): 351-353.
[2] Thakur A K, et al. Journal of Power Sources, 2006, 159(1): 272-276.
[3] 朱树新,等. 导电性高分子材料. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1981.
[4] 马建标,等. 功能高分子材料. 北京: 化学工业出版社, 2000: 200-232.
[5] tubb H, et al. Materials Science and Engineering Reports: R (MSR) (Elsevier), 1993, 10(3): 85-140.
[6] Chiang C K, et al. Appl Phys Lett, 1978, 33(1): 18-20.
[7] Fukuda Y, et al. Synth Met, 2000, 111/112: 1-6.
[8] Dhawan S K, et al. Electromagnet Compat, 1991(1): 1-4.

- [9] Bames A, et al. Electron Lett, 1996, 32: 358 - 359.
- [10] 宫兆合, 等. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(5) : 29 - 32.
- [11] 毛倩瑾, 等. 北京工业大学学报, 2004, 30(4) : 488 - 493.
- [12] 施冬梅, 等. 兵器材料科学与工程, 2002, 25(1) : 64 - 67.
- [13] 毕松, 等. 化工新型材料, 2006, 34(3) : 8 - 11.
- [14] Hourquebie P, et al. Sythetic Metals, 1997, 85: 1 437 - 1 438.
- [15] Zhang W D, et al. Aerospace Materials & Technology, 2000(3) : 1 - 4.
- [16] 万梅香. 高分子通报, 1999(3) : 47 - 53.
- [17] 哈恩华, 等. 材料工程, 2006, 3: 55 - 59.
- [18] Lascelles S F, et al. Adv Mater, 1995, 7(10) : 864 - 866.
- [19] Lascelles S F, et al. J Mater Chem, 1997, 7(8) : 1 339 - 1 347.
- [20] 哈恩华, 等. 材料工程, 2006(3) : 55 - 59.
- [21] Wong P T C, et al. Electronics Letters, 1992, 28(17) : 1 651 - 1 653.
- [22] Phang S W, et al. Thin Solid Films, 2005, 477: 125 - 130.
- [23] Poddar P, et al. Nanotechnology, 2004(15) : 570 - 574.
- [24] Yang Q L, et al. Synthetic Metals, 2003(135-136) : 819 - 820.
- [25] Li W J. Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1997, 35: 2 129 - 2 136.
- [26] Wan M, et al. Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1998, 36: 2 749 - 2 755.
- [27] Tang B Z, et al. Chem Mater, 1999, 11: 1 581 - 1 589.
- [28] Tang B Z. Chem tech, 1999, 29(11) : 7 - 12.
- [29] 王国强, 等. 华中科技大学学报, 2001, 29(7) : 89 - 91.
- [30] 万梅香. 物理学报, 1992, 41(6) : 917 - 923.
- [31] 万梅香, 等. 宇航材料工艺, 1991(6) : 26 - 29.
- [32] 张新宇, 等. 化学工业与工程, 1998, 15(3) : 64 - 67.
- [33] 苑同锁, 等. 南开大学学报(自然科学版), 2002, 35(4) : 99 - 102.
- [34] Chandrasekhar P, et al. SPIE, 1995, 2 528: 169 - 180.
- [35] Masulaitis A M, et al. SPIE, 1995, 2 528: 190 - 197.
- [36] Chandrasekhar P. Dordrecht: Conducting Polymers Fundamentals and Applications: A practical Approach. Dordrect: Dalton, Kluwer Academic Publishers, 1999: 160 - 190.
- [37] Chandrasekhar P, et al. Adv Funct Mater, 2002, 12(2) : 95 - 103.
- [38] Chandrasekhar P, et al. Synthetic Metals, 2005, 155: 623 - 627.
- [39] Chandrasekhar P, et al. Adv Funct Mater, 2002, 12(2) : 95 - 99.

APPLICATION OF CONDUCTING MACROMOLECULE IN CAMOUFLAGE MATERIALS

Zheng Guoyu

(The Representative's Office in Chongqing for the Military Representative's Bureau of the Department of General Equipment,
Chongqing 400050, China)

ABSTRACT The conductivity mechanism of conducting macromolecule was studied and the principle of application to radar and IR camouflage was analysed combining with the camouflage theories. The investigation status quo of camouflage conducting macromolecule was discussed. Finally, the research direction and problems which existed in the application of the material were analyzed.

KEYWORDS conducting macromolecule, camouflage, mechanism, investigation status quo

塑膜包装机械前景美好

目前, 国内啤酒、饮料生产企业越来越多在产品组合包装过程中使用塑膜包装物, 开逐步取代了传统的纸箱和塑料周转箱。采用塑膜包装的优点是包装成本低廉, 可有效降低爆瓶伤人事故, 能解决塑料周转箱在流通及堆放过程中对内存瓶体表面的污染问题。它广泛适用于玻璃瓶、塑料瓶、金属罐和纸盒等产品的包装。由于具备诸多优点, 塑膜包装极具发展前景。目前, 我国广东、江苏等地已有十余家企业开发出塑膜包装机, 销售势头强劲。鉴于这一行业的发展, 以后将会有越来越多的企业加入这个领域, 竞争也将日趋激烈。因此, 塑膜制造业应注重创新, 研制开发出多规格和性能的设备, 以适应市场的需求。(卓创资讯)

纳米级乳液型增塑剂面世

纳米级乳液型增塑剂近日在河南宇蓝科技有限公司研制成功。

该产品外观为乳白色, 和 PVC 相容性好, 不仅可有效改善树脂的冲击性、抗曲性、抗张性, 而且还可改善树脂的成型加工性。其热、酸碱性均极稳定, 可防止树脂低温脆化, 改善

树脂表面手感、表面光滑性、热稳定性, 同时可提高树脂的耐磨强度, 改善其可塑性和着色均匀性, 提升各种添加助剂的聚合能力。使用该产品可缩短树脂的捏合时间和聚合时间, 在同等加工条件下, 比 DOP、DBP 更为节能。该产品使用安全, 耐低温性能比 DOP 好, 是 DOP、DBP 的新型替代品。

(中塑协网)

台湾成立汽车高分子零件与材料研发联盟

据台湾工商时报报道, 台塑、台化、新光合纤、大亿交通、东阳实业、堤维西及台湾山叶机车等 18 家厂商, 筹组汽车高分子零件与材料研发联盟, 计划投入一亿至二亿元新台币研发高分子材料, 应用在车灯、保险杆及油箱塑料化。

塑料中心经理沉晓复表示, 该项联盟参与的厂商所生产的产品涵盖 PP、PA、PBT、ABS 及 PVC 等领域, 业者计划订出塑料高分子零件与材料的规格与标准, 广泛运用在汽车零件方面。据悉, 台湾汽车零组件的年产值达 1700 亿元新台币。其中, 塑料类的汽车零件约占两成比例, 金额高达 34 亿元新台币。油箱等汽车零件塑料化, 将带来新的市场商机。(雅氏网络)