

一种可控透波材料电磁性能分析

梁 垠¹ 鞠洪岩² 李 季² 张天翔¹ 郭世峰¹

(1 航天特种材料及工艺技术研究所,北京 100074)

(2 中国科学院长春应用化学研究所,长春 130022)

文 摘 采用多次化学切换手段考察了一种可控透波材料在不同次数切换前后的透波性能、屏蔽性能、切换时间、表面形貌。结果表明:切换次数 10 次以内,6~18 GHz 材料透波状态透波率随切换次数变化较小,透波态透波率均大于 90%,但材料屏蔽状态屏蔽性能增强,屏蔽态反射率均大于 44%,透波/屏蔽切换时间变长,屏蔽态到透波态切换时间均在 10 s 内,透波态到屏蔽态切换时间均在 30 s 内,表面有氯化铵生成。

关键词 导电聚苯胺,切换次数,透波率,反射率,切换时间

中图分类号:TN820.8+1

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.04.014

Analysis of Electromagnetic Performance of Contrrollable Wave-Transparent Materials

LIANG Yin¹ JU Hongyan² LI Ji² ZHANG Tianxiang¹ GUO Shifeng¹

(1 Research Institute of Aerospace Special Materials and Processing Technology, Beijing 100074)

(2 Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Repetitious chemic switchs were used to investigated the transmission performance, electromagnetic shielding performance, switch time, surface morphology of contrrollable wave-transparent materials before switch and after switch. The results show that at 6 GHz to 18 GHz frequency, the increase of switch degree has little effect on transmission performance (more than 90%) of materials at wave-transparent state, while electromagnetic shielding performance (more than 44%) of materials at shielding state is enhanced, switch time of wave-transparence/shield is prolonged, the time of switch from stealth to wave-transparence is less than 10 s, the time of switch from wave-transparence to stealth is less than 30 s and the ammonium chloride appears on surface of materials, when the switch times are below ten.

Key words Conducting polyaniline, Chemic switchs, Transmission, Shielding, Switch time

0 引言

导电聚苯胺是具有共轭长链结构的一类聚合物材料,既具有一般高分子的质轻和可加工性,同时还具有导电性^[1]。导电聚苯胺具有以下独特的性能:(1)室温电导率可在绝缘体-半导体-金属态范围内($10^{-6} \sim 10^2$ S/cm)变化;(2)不仅可以掺杂,而且可以去掺杂,并且掺杂、去掺杂的过程完全可逆;3)导电聚苯胺的掺杂、去掺杂对应氧化、还原反应,而且氧化、还原过程完全可逆^[2],其掺杂、去掺杂过程如图 1 所示,其中状态 1 为掺杂后导电态聚苯胺,状态 2 为去掺杂后绝缘态聚苯胺,状态 3 为聚苯胺和氨反应时形成的中间体^[3-5]。导电聚苯胺材料的这些特性使

其可以应用于电磁可控透波材料领域^[6-7]。

电磁可控透波材料能根据使用环境在透电磁波和屏蔽电磁波两种状态之间反复转换,是一种电磁“开关”材料,电磁可控透波材料透波状态能满足天线透电磁波要求,屏蔽状态可以起到天线隐身和防电磁干扰的作用^[8-10]。电磁可控透波材料透波/屏蔽两种状态转换方法有化学切换方法、热切换方法和电切换方法^[11],化学切换方法具有切换速度快(秒级)、状态可逆性好的优点,热切换方法的速度比较慢(小时量级),而且透波、屏蔽两种状态不可逆;电切换方法切换简便,但透波、屏蔽两种状态也不可逆。

本文研究了导电聚苯胺材料在电磁可控透波复

收稿日期:2015-04-20

作者简介:梁垠,1978 年出生,高级工程师,主要从事透波复合材料方面的研究。E-mail:liangyin78@sina.com

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015 年 第 4 期

— 59 —

合材料中的应用,讨论了化学切换次数对电磁可控透波材料透波性能、屏蔽性能、切换时间和表面形貌的

影响^[12],为电磁可控透波材料的工程化应用提供了设计依据^[13]。

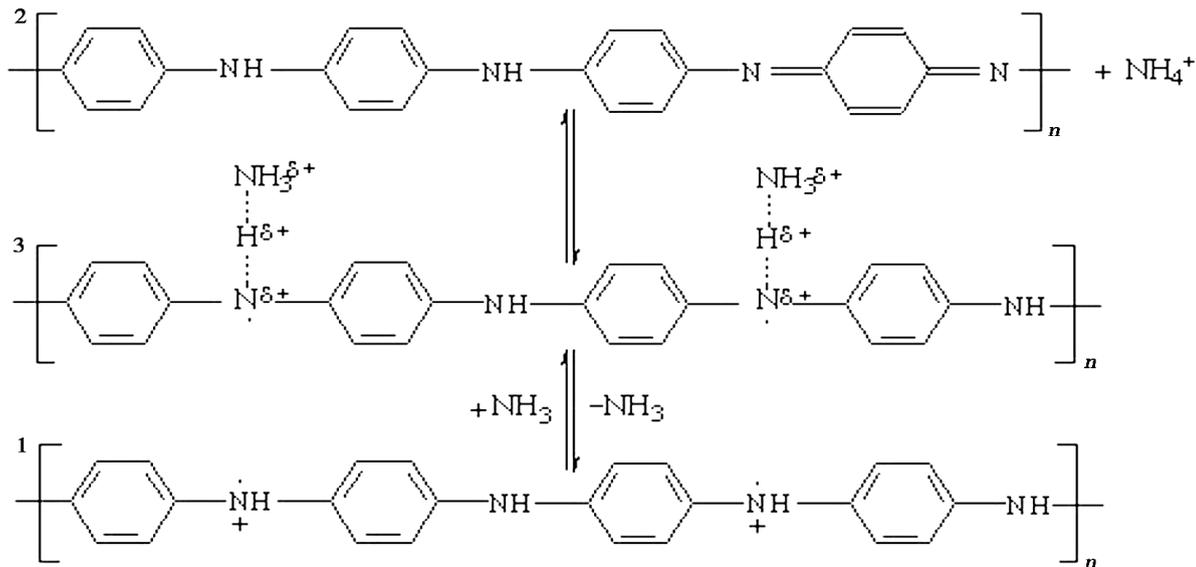


图1 导电聚苯胺掺杂及去掺杂机理

Fig. 1 Doping and dedoping mechanism of polyaniline

1 试验

1.1 原材料

石英布:QW140A,荆州市菲利华石英玻璃有限公司;氰酸酯树脂,自制;导电聚苯胺,中科院长春应用化学研究所。

1.2 试样制备

(1)石英纤维/氰酸酯复合材料平板制备

将石英纤维/氰酸酯预浸布裁剪成300 mm×300 mm,将三层预浸布叠放在一起,然后抽真空固化。固化工艺如下:60℃恒温1.0 h,120℃恒温1.0 h,180℃恒温2.0 h,200℃恒温2.0 h,230℃恒温3.0 h,自然冷却到60℃以下,取出试样。

(2)电磁可控透波材料平板制备

用细砂纸打平石英纤维/氰酸酯复合材料平板上的突起和毛刺,用布擦拭干净,将导电聚苯胺稀溶液均匀喷涂在石英纤维/氰酸酯复合材料平板上^[14-16],自然晾干制备得到电磁可控透波材料平板。

1.3 化学切换

将表面带有面电阻测量探针的电磁可控透波材料平板放入密封容器中,通入氨气,待平板面电阻由小变大并稳定不变时,电磁可控透波材料平板由屏蔽态切换至透波态,记录屏蔽-透波切换时间,计为氨气一次切换,打开密封容器阀门,排掉氨气,取出电磁可控透波材料平板,测量平板透波率和反射率,然后将电磁可控透波材料平板再次放入密封容器中,通入氯化氢气体,待平板面电阻由大变小并稳定不变时,电磁可控透波材料平板由透波态切换至屏蔽态,记录透波-屏蔽切换时间,计为氯化氢一次切换,打开密

封容器阀门,排掉氯化氢气体,取出电磁可控透波材料平板,测量平板透波率和反射率。交替重复上述过程直到氨气切换次数达到11次。

1.4 样品测试

平板试样尺寸为300 mm×300 mm,平板厚度0.5 mm,透波态透波率采用自由空间传输反射法在北京环境特性研究所进行测试,入射角0°。屏蔽态反射率采用RAM反射率远场RCS测试法在北京环境特性研究所测试,入射角0°,方法遵照GJB 2038—94。

2 结果与分析

2.1 切换次数对材料平板透波态性能的影响

图2为不同次数氨气切换后电磁可控透波材料平板透波态的透波率。在6~18 GHz,透波率均>90%,随着切换次数的增加,透波率变化很小。

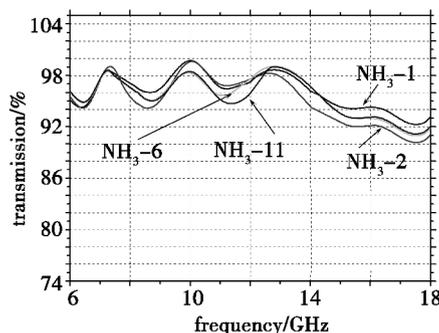


图2 材料平板不同切换次数后透波态透波率

Fig. 2 Transmissivity of transparent board

图3为不同切换次数后电磁可控透波材料平板透波态的反射率,可见,多次切换后材料平板透波态反射率有所变大,但均小于0.5%,反射率结果同样表明材料平板在透波态透波性能良好,氨气切换次数

增加对材料平板透波态透波性能基本没有影响。

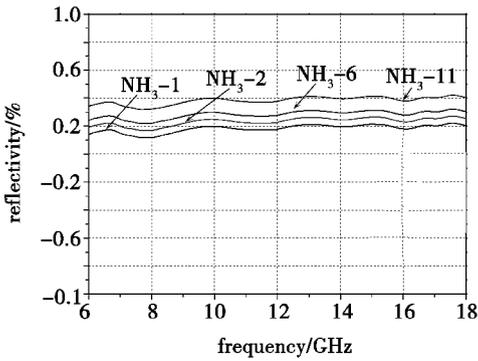


图3 材料平板不同切换次数后透波态反射率

Fig. 3 Reflectivity of transparent board

2.2 切换次数对材料平板屏蔽态性能的影响

图4为不同次数氯化氢气体切换后电磁可控透波材料平板屏蔽态的透波率。材料平板屏蔽态透波率随切换次数增加而降低,屏蔽性能增强,这是由于化学切换时再掺杂使用的氯化氢比初始状态掺杂时使用的樟脑磺酸酸性要强,掺杂后平板表面聚苯胺涂层电导率有所提高,导致平板透波率降低,屏蔽性能增强。

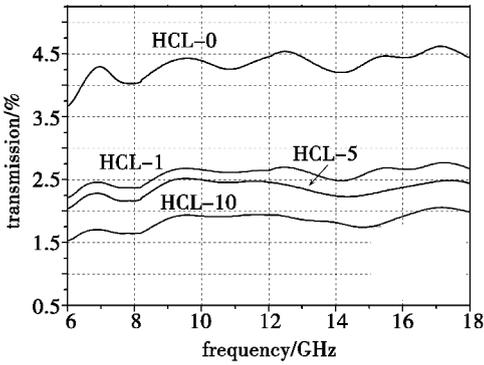


图4 材料平板不同切换次数后屏蔽态透波率

Fig. 4 Transmissivity of shield board

图5为不同切换次数后电磁可控透波材料平板屏蔽态的反射率,材料平板屏蔽态反射率随切换次数增加而增加,原因也是由于掺杂后平板表面聚苯胺涂层电导率有所提高,导致反射率增强。

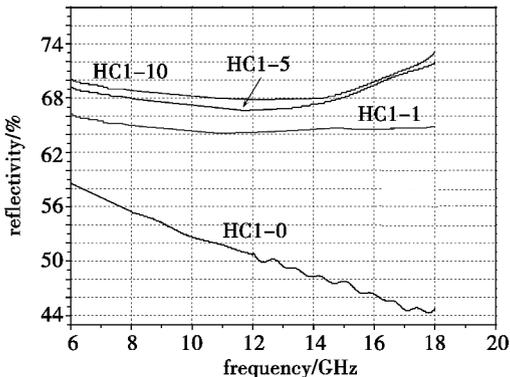


图5 材料平板不同切换次数后屏蔽态反射率

Fig. 5 Reflectivity of shield board

2.3 切换次数对材料平板切换时间的影响

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015年 第4期

图6为不同次数氨气切换的切换时间,屏蔽-透波切换时间随切换次数的增加而变长,但切换均能在10 s内完成,图7为不同次数氯化氢切换的切换时间,透波-屏蔽切换时间随切换次数的增加也变长,但切换均能在30 s内完成,随着切换次数的增加,切换时间逐渐变长,切换速度逐渐变慢,这主要是因为切换后环境中的残余 NH_3 与 HCl 相互反应生成 NH_4Cl ,它的存在阻碍了 NH_3 和 HCl 的扩散,导致掺杂和去掺杂的不完全,随着反复切换次数增多,平板聚苯胺涂层上的氯化铵的量逐渐增多,在聚苯胺链上掺杂氢离子位置的氯化铵的量也逐渐增多,这些都影响了切换速度,从而导致切换时间变长。图8为氯化氢和氨气不同次数切换后聚苯胺的红外光谱图。

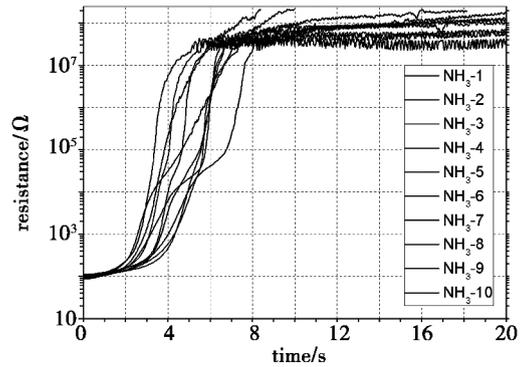


图6 氨气不同切换次数的切换时间

Fig. 6 Spent time of NH_3 switch

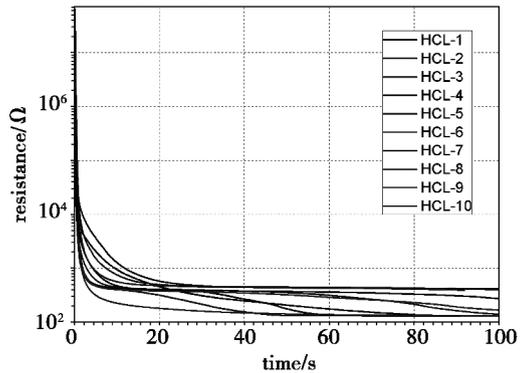


图7 氯化氢不同切换次数的切换时间

Fig. 7 Spent time of HCl switch

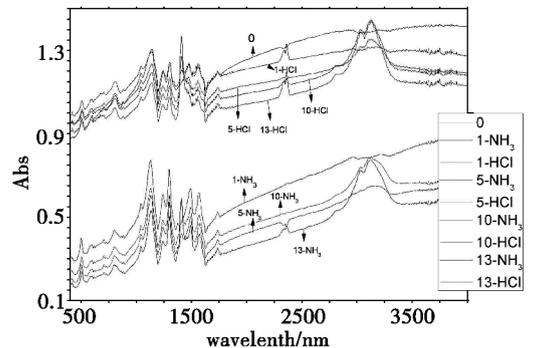


图8 不同切换次数后聚苯胺红外光谱图

Fig. 8 Infrared ray of chemic of switch

图中,0 为初始态导电聚苯胺,1-NH₃:1 次 NH₃ 切换,1-HCl:1 次 HCl 切换,5-NH₃:5 次 NH₃ 切换,5-HCl:5 次 HCl 切换,10-NH₃:10 次 NH₃ 切换,10-HCl:10 次 HCl 切换,13-NH₃:13 次 NH₃ 切换,13-HCl:13 次 HCl 切换。可以看出,反复切换后,红外光谱上出现了 3 030 cm⁻¹ 和 3 127 cm⁻¹ 的双峰,此处的特征峰对应的是 NH₄Cl 的特征峰,说明经过多次切换后,聚苯胺膜上沉积了 NH₄Cl,而且随着循环次数的增加,特征峰值越来越高,说明形成的 NH₄Cl 的量越来越多。此外由图 6 和图 7 可以看出,氯化氢切换时间较短,氨气切换时间较长,这是由两种切换反应的反应机制不同造成的。氨气切换是碱性氨分子与聚苯胺链中掺杂的 H⁺ 反应的过程,相当于酸碱中和

反应,因此反应速度很快。氯化氢切换是氯化氢与铵盐反应,生成氯化铵,同时氯化氢中的 H⁺ 取代铵根,重新对聚苯胺进行掺杂,反应过程存在位阻效应,反应速度因此要慢很多。

2.4 切换次数对材料平板表面形貌的影响

图 9 为材料平板反复多次切换后的电镜照片,可以看出,NH₄Cl 分布在整個聚苯胺涂层表面,随着循环次数的增加,聚苯胺涂层表面 NH₄Cl 量明显增多,一次切换后,聚苯胺涂层表面形成细小的颗粒,随着切换次数的增加,颗粒逐渐变大,形成块状分布在聚苯胺涂层表面,随着切换次数的增加,生成的氯化铵逐渐增多,阻碍了 NH₃ 与 HCl 向聚苯胺涂层内部扩散,从而导致透波状态与屏蔽状态之间切换时间变长。

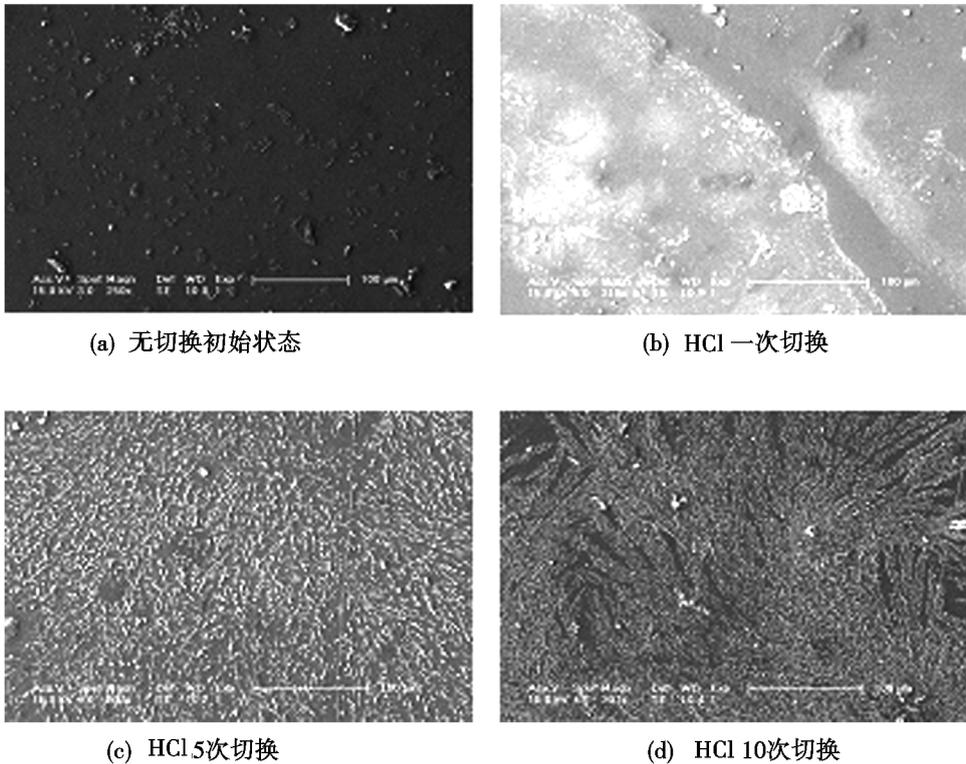


图 9 不同切换次数后聚苯胺表面形貌

Fig. 9 SEM photographs of the surfaces of polyaniline of initialization, HCl first switch, HCl fifth switch, HCl tenth switch

3 结论

(1) 可控透波材料在切换 10 次内,其透波性能随切换次数变化较小,透波态透波率均在 90% 以上,电磁屏蔽性能增强,屏蔽态反射率均在 44% 以上,这表明该材料经过多次化学切换后仍具有很好的电磁性能,可做为一种电磁“开关”材料使用;

(2) 可控透波材料透波状态与屏蔽状态之间切换时间随切换次数的增加而变长,但屏蔽态-透波态切换时间均在 10 s 内,透波态-屏蔽态切换时间均在

30 s 内,这表明该类材料具有快速电磁“开关”响应特性;

(3) 可控透波材料切换时间随切换次数增加而变长主要是由于切换后环境中的残余 NH₃ 与 HCl 相互反应生成了 NH₄Cl,它的存在阻碍了 NH₃ 和 HCl 的扩散,导致切换时间变长;

(4) 可控透波材料透波状态良好的透波性能,屏蔽状态极佳的屏蔽性能及其“开关”快速响应特性使其在天线隐身和抗电磁干扰方面具有广阔的应用前

景。

参考文献

[1] 朱道本,王佛松. 有机固体[M]. 上海:上海科学技术出版社

[2] 于黄中,陈明光,贝承训. 导电聚苯胺的特性、应用及进展[J]. 高分子材料科学与工程,2003,19(4):18-21

[3] Green A G, Woodhead A E. Aniline-black and allied compounds[J]. Part I, J. Chem., Soc., Trans., 1910 (97): 2388-2403

[4] Green A G, Woodhead A E. Aniline-black and allied compounds[J]. Part II, J. Chem., Soc., Trans., 1912, 101: 1117-1123

[5] MacDiarmid A G, Chiang J C, Richter A F, et al. Polyaniline: a new concept in conducting polymers[J]. Synth. Met., 1987(18):285-290

[6] Unsworth J, Kaynak A, Lunn B, et al. Microwave transmission, reflection and dielectric-properties of conducting and semiconducting polypyrrole films and powders[J]. J. Mat. Sci., 1993,28:3307-3312

[7] Dhawan S K, Singh N, Venkatachalam S. Shielding behaviour of conducting polymer-coated fabrics in X-band, W-band and radio frequency range[J]. Synth. Met., 2002,129:261-267

[8] Kim M S, Kim H K, Byun S W, et al. PET fabric/poly-pyrrole composite with high electrical conductivity for EMI shiel-

ding[J]. Synthetic Metals,2002,126(2/3):233-239

[9] Gangopadhyay R, De A, Ghosh G. Polyaniline-poly(vinyl alcohol) conducting composite: material with easy processability and novel application potential[J]. Synthetic Metals,2001,123(1):21-31

[10] Kouls, Chandra R, Dhawan S K. Conducting polyaniline composite for ESD and EMI at 101 GHz[J]. Polymer,2000,41(26):9305-9310

[11] 殷顺湖,徐建,洪樟连. 灵巧电致变色复合材料器件及应用[J]. 材料导报,1995(6):70-79

[12] 邓妹皓. 导电聚苯胺电磁屏蔽复合材料研究及进展[J]. 安全与电磁兼容,2010(6):67-70

[13] 张振英. 功能高分子材料在武器上的应用研究[J]. 国外塑料,1996,14(2):8-10

[14] Cao Y, Treacy G M, Smith P, et al. Solution-cast films of polyaniline: optical-quality transparent electrodes [J]. Appl Phys Lett,1992,60:2711-2713

[15] Wan M, Li M, Li J, et al. Transparent and conducting coatings of polyaniline composites [J]. Thin Solid Films, 1995, 259:188-193

[16] Pei Q, Yu G, Zhang C, et al. Polymer light-emitting electrochemical cells[J]. Science,1995,269:1086-1088

(编辑 吴坚)