

聚邻乙氧基苯胺/ Fe_3O_4 复合薄膜的制备及吸波性能

蹇木强 黄英 张银铃 李超 付亚北

(西北工业大学应用化学系,西安 710072)

文 摘 采用静电自组装技术,以化学氧化法合成的聚邻乙氧基苯胺和水热法制备的 Fe_3O_4 磁流体为原料,制备了聚邻乙氧基苯胺/ Fe_3O_4 复合薄膜,并采用 SEM、FT-IR 和矢量网络分析仪等手段表征了复合薄膜的形貌及电磁参数随频率的变化关系,对其微波吸收性能进行了初步研究。结果表明:制得的复合薄膜呈片状结构,吸波性能主要靠磁损耗,且在较低频率范围(8~10 GHz)内,薄膜厚度 d 为 3.5 mm 时吸波效果较佳,反射率最低可达 -11.5 dB;在较高频率范围(10~12.5 GHz)内, d 为 2.5 mm 时吸波效果较佳,反射率最低为 -10.4 dB。

关键词 聚邻乙氧基苯胺,复合薄膜,吸波

Preparation and Microwave Absorbing Properties of Poly(o-ethoxyaniline)/ Fe_3O_4 Nano-Multilayer Films

Jian Muqiang Huang Ying Zhang Yinling Li Chao Fu Yabei

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract Poly(o-ethoxyaniline)/ Fe_3O_4 nano-multilayer films were prepared by layer-by-layer electrostatic self-assembly. Poly(o-ethoxyaniline) was synthesized by chemical oxidation and Fe_3O_4 fluid was obtained by hydrothermal method. The morphologies, electromagnetic parameters and microwave absorbing properties of the film were characterized by means of scanning electron microscope (SEM) and vector network analyzer. The SEM picture indicated that the film was sheeted. The film had both magnetic loss and dielectric loss, but had magnetic loss predominantly. Besides, in the lower frequency range (8-10 GHz), when the thickness of the film was 3.5 mm, microwave absorbing effect is better and the minimal reflection loss is -11.5 dB. In the lower frequency range (10-12.5 GHz), the minimal reflection loss is -10.4 dB when the thickness of the film was 2.5 mm.

Key words Poly(o-ethoxyaniline), Multilayer film, Microwave absorbing property

0 引言

铁氧体材料是目前广泛研究与应用的一类吸波材料,其吸波机理以磁损耗为主,但由于密度较大,因此限制了应用领域。导电聚苯胺具有质轻、原料易得、合成工艺简单、环境稳定性好、物理化学性能优良以及独特的掺杂现象等特性而成为发展最快的导电聚合物之一,在光电子器件、传感器、电磁屏蔽、金属防腐和隐身技术、电容器等领域有着广阔的应用前景^[1-4]。但单一的电磁屏蔽材料难以满足低、中、高频率范围内电磁屏蔽要求。与其他材料掺杂或复合是提高材料性能最

常用的方法之一^[5]。采用复合技术、纳米技术合成满足不同环境和应用场合的新一代多频、轻质、智能型电磁材料已经成为研究的重点和热点。如将铁氧体材料与聚苯胺进行优化设计以形成纳米复合结构,复合体系将表现出介电损耗和磁损耗的协同作用效果,可能获得具有良好吸波性能的轻质材料。

继聚吡咯/ Fe_3O_4 纳米复合材料的研究之后,Csaba Janáky 等^[6]人制备了聚(3,4-乙撑二氧噻吩)/ Fe_3O_4 、聚苯胺/ Fe_3O_4 纳米复合材料,Huiqiang Chen 等^[7]人制备了聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)共聚物-

收稿日期:2012-06-07

基金项目:西北工业大学大学生创新性实验计划项目(101069929)

作者简介:蹇木强,1989年出生,本科,主要从事功能材料的研究。E-mail:jmq11111@163.com

通讯作者:黄英,教授,博导,主要从事功能材料的研究。E-mail:yinhg@nwpu.edu.cn

Fe₃O₄/聚吡咯核壳结构的材料,并指明这几种复合材料在电磁屏蔽及吸波材料领域有潜在应用前景,但并未研究其电磁参数及吸波性能。另外,Keyu Chen等^[8]人制备了BaAl₂Fe₁₀O₁₉/聚邻甲苯胺纳米复合材料,Ing Kong等^[9]人制备了Fe₃O₄-热塑性天然橡胶复合材料,并研究了材料的吸波性能,但他们研究的是粉体,并未成膜,使其应用领域受到了限制。静电自组装技术可用于由金属氧化物和导电聚合物制备超薄薄膜^[10],通过聚阳离子和聚阴离子的静电沉积来设计纳米级聚合物薄膜的性能,实现了分子水平的控制^[11]。组装过程中的主要驱动力是静电作用力,但氢键作用力也不可忽视^[2]。Zhichao Hu等^[11]人利用静电自组装技术制备了聚苯胺/聚丙烯酸多层膜用作电化学传感器。Leonardo G. Paterno等^[10]人采用自组装法得到了聚邻乙氧基苯胺(POEA)/γ-Fe₂O₃复合薄膜,有望用于化学传感器和电磁屏蔽材料。本文采用静电自组装技术制备了POEA/Fe₃O₄复合薄膜,并对其电磁参数及吸波性能进行研究。

1 实验

1.1 主要试剂

邻乙氧基苯胺,分析纯,Aladdin;十二烷基苯磺酸,化学纯,Aladdin;过硫酸铵[(NH₄)₂S₂O₈, APS],分析纯(以下均是),天津市恒兴化学试剂制造有限公司;聚苯乙烯磺酸钠(PSS,分子量为70 000),分析纯,百灵威;氯化亚铁(FeCl₂·4H₂O),天津市博迪化工有限公司;三氯化铁(FeCl₃·6H₂O),天津市红岩化学试剂厂;油酸钠(C₁₈H₃₃NaO₂),国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠(NaOH),天津市化学试剂六厂;氨水(NH₃·H₂O),西安三浦精细化工厂;浓硫酸(H₂SO₄),天津市化学试剂三厂。

1.2 表征仪器

SuPRA 55型扫描电镜(SEM),德国ZEISS公司;NicolET iS10傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),美国Thermo SCIENTIFIC公司;HP8510网络分析仪,美国惠普公司。

1.3 制备方法

1.3.1 化学氧化法合成POEA

(1)按照 $n_{\text{邻乙氧基苯胺}}:n_{\text{十二烷基苯磺酸钠}}=3:1$,将邻乙氧基苯胺单体慢慢滴入pH值为2~3的十二烷基苯磺酸钠溶液中,冰水浴中剧烈搅拌。

(2)按照 $n_{\text{邻乙氧基苯胺}}:n_{\text{过硫酸铵}}=1:1$,配制1 mol/L的过硫酸铵溶液,将其逐滴加入(1)溶液中,并保持搅拌24 h。

(3)将得到的产物抽滤至滤液无色,再将滤饼浸

泡于1 mol/L盐酸中24 h,然后置于60℃真空干燥箱中干燥至恒重,研磨得到盐酸掺杂的POEA,备用。

1.3.2 水热法制备Fe₃O₄磁流体

(1)按照 $n_{\text{三氯化铁}}:n_{\text{氯化亚铁}}=1:0.8$,配制0.3 mol/L的溶液,65℃水浴磁力搅拌,待溶液透明后,用2 mol/L的NaOH溶液调节pH至11~12。

(2)按照 $n_{\text{三氯化铁}}:n_{\text{油酸钠}}=4.3:1$,加入油酸钠,搅拌40 min。

(3)将(2)溶液倒入反应釜,随炉升温至160℃,保温6 h后,随炉自然冷却,倒入烧杯中搅拌40 min,再超声振荡40 min。

(4)将(3)溶液静置6 h后,用去离子水和丙酮交替洗涤至呈中性,再加去离子水定容至100 mL,磁力搅拌40 min,超声分散40 min,得Fe₃O₄磁流体,备用。

1.3.3 静电自组装法制备复合薄膜

(1)配制0.1 g/L的POEA溶液,用0.1 mol/L盐酸调pH为2~3,然后按照 $V_{\text{磁流体}}:V_{\text{POEA溶液}}=1:30$ 加入磁流体,室温下搅拌18 h,备用。

(2)配制0.1 g/L的PSS溶液,用0.1 mol/L盐酸调pH为2~3,备用。

(3)将预处理过的玻璃基片浸入(1)溶液中10 min,取出用去离子水淋洗数次,干燥,再浸入(2)溶液中10 min,取出用去离子水淋洗数次,干燥。此为一个双分子层(bilayer)。重复以上“浸渍-淋洗-干燥”操作,直到在基片上组装上一定数量的双分子层。为了研究方便,本实验制备的复合薄膜为20个双分子层。

2 结果与讨论

2.1 复合薄膜的形貌

图1为POEA/Fe₃O₄复合薄膜的SEM图,可以看出,复合薄膜由一些片状物组成,这是POEA的形态,同时片状物上散布着一些纳米级的Fe₃O₄颗粒。

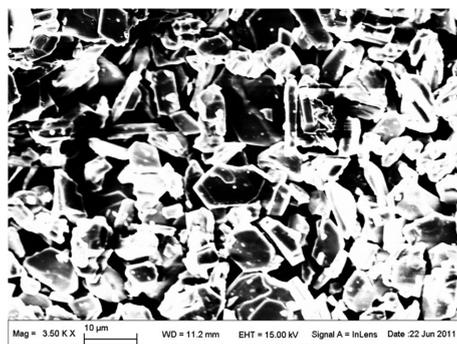


图1 POEA/Fe₃O₄复合薄膜的SEM图

Fig. 1 SEM image of POEA/Fe₃O₄ composite film

2.2 FT-IR分析

图2为POEA/Fe₃O₄复合薄膜的FT-IR图谱。

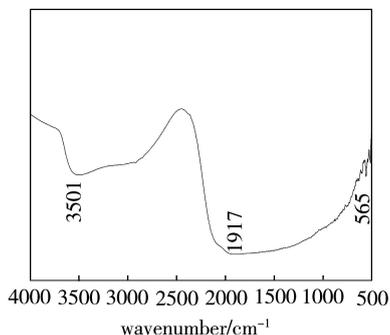


图2 POEA/Fe₃O₄ 复合薄膜的 FT-IR 图谱

Fig.2 FT-IR image of POEA/Fe₃O₄ composite film

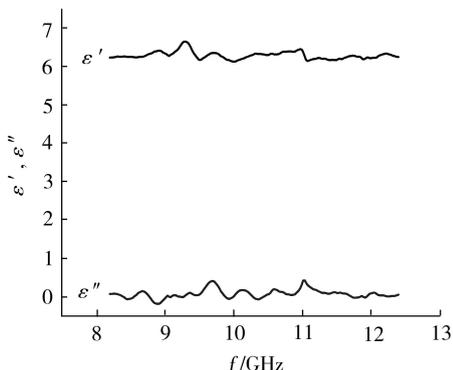


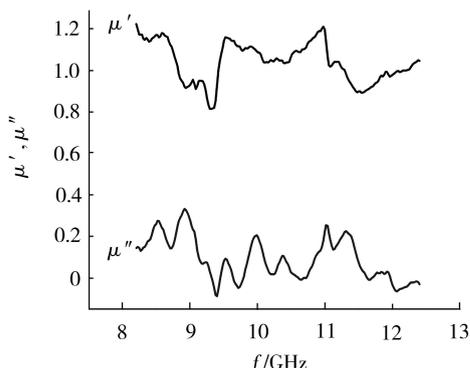
图3 POEA/Fe₃O₄ 复合薄膜的电磁参数

Fig.3 Electromagnetic parameters vs frequency of POEA/Fe₃O₄ composite film

图2中同时出现了3501 cm⁻¹处 POEA 的特征峰和565 cm⁻¹处 Fe₃O₄ 的特征峰。结合图1和图2可以说明得到了稳定的 POEA/Fe₃O₄ 复合薄膜。

2.3 电磁参数分析

图3为 POEA/Fe₃O₄ 复合薄膜的电磁参数随频率变化的关系曲线,可以看出,复合薄膜的 ε'' 很低,且 ε'、ε'' 有着相同的变化趋势,其比值 ε''/ε' 很小,故可以推测出复合薄膜的介电损耗很小;而考察磁导率时发现,μ'' 与 μ' 的变化趋势相反,其比值有大有小,可见复合薄膜有一定的磁损耗。



2.4 吸波性能

对材料进行吸波性能考察时,电磁波的损耗通常是通过介电损耗角 (tanδ_E) 与磁损耗角 (tanδ_M) 的正

切值来表征。样品的 tanδ_E 和 tanδ_M 与频率的关系曲线如图4所示。

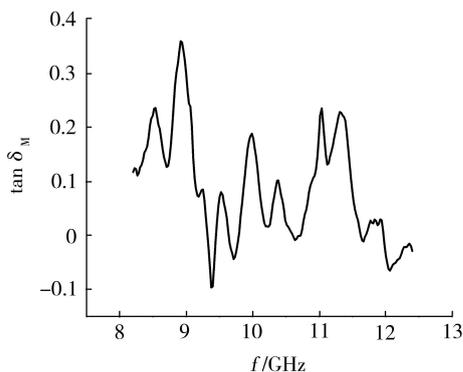
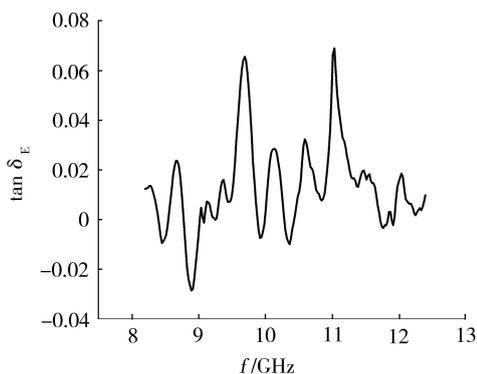


图4 损耗角正切对频率的变化曲线

Fig.4 Curves of tanδ_E and tanδ_M vs frequency

从图4可知,复合薄膜的 tanδ_E 很小,tanδ_M 在8.9 GHz处达到最大,约为0.36。同时,最大 tanδ_M 约为最大 tanδ_E 的5倍,说明材料的吸波性能主要依靠磁损耗。

对厚度为 d 的吸波材料,用分贝表示的反射损耗 (reflection loss, RL) 计算公式^[12-13]为:

$$Z_{in} = \sqrt{\mu_r \varepsilon_r} \tanh [j(2\pi/c)fd\sqrt{\mu_r \varepsilon_r}] \quad (1)$$

$$\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon''; \mu_r = \mu' - j\mu'' \quad (2)$$

$$R_{dB} = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \quad (3)$$

式中,c为真空中光速;f为电磁波的频率;ε'、ε''、μ'、μ''为材料的电磁参数。

在吸波材料的应用过程中,吸波层厚度是一个重要的因素,对于确定的吸波材料,当匹配频率高于截止频率时存在一个匹配厚度^[14],吸波层厚度大于或

者小于匹配厚度时吸收能力均有所下降。图5为不同厚度复合薄膜的RL计算曲线,表1为不同厚度各个峰值的比较。

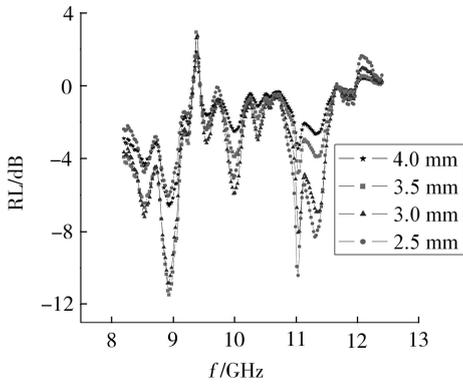


图5 不同厚度 POEA/Fe₃O₄ 复合薄膜的 RL 曲线

Fig. 5 RL curves of POEA/Fe₃O₄ composite film with different thickness

从图5和表1可以看出,随着 d 的增加,在8.5和10 GHz处,RL先增后降,且在 d 为3.0 mm处达到最大值,分别为-7.2和-5.9 dB;在8.9 GHz处,RL也是先增后降,但在 d 为3.5 mm时达到最大值,为-11.5 dB;在11和11.3 GHz处,RL呈减小趋势, d 为2.5 mm时的值分别为-10.4和-8.3 GHz。从整体上看,POEA/Fe₃O₄复合薄膜在8.9 GHz处的反射损耗较大,即对电磁波的吸收较强,这与前面提到的考察损耗角正切时得到的结论是一致的。而且在较低频率范围(8~10 GHz)内, d 为3.5 mm时吸波效果较佳,最大值为-11.5 dB;在较高频率范围(10~12.5 GHz)内, d 为2.5 mm时吸波效果较佳,最大值为-10.4 dB。因此可根据吸波频段选择合适的薄膜厚度,使吸波效果达到最佳。

表1 不同厚度 POEA/Fe₃O₄ 复合薄膜的 RL 比较

Tab. 1 RL data of POEA/Fe₃O₄ composite film with different thickness

| d /mm | RL/dB | | | | |
|------------|--------|--------|-------|-------|---------|
| | 8.5GHz | 8.9GHz | 10GHz | 11GHz | 11.3GHz |
| 2.5 | -4.7 | -6.0 | -5.1 | -10.4 | -8.3 |
| 3.0 | -7.2 | -10.9 | -5.9 | -8.0 | -7.0 |
| 3.5 | -6.7 | -11.5 | -4.0 | -4.8 | -4.0 |
| 4.0 | -4.2 | -6.5 | -2.4 | -3.4 | -2.6 |

当电磁波垂直入射到附于良导体上的单层吸波材料表面,一部分由空气吸波剂界面反射,一部分由吸波剂金属界面反射,两反射波并不协调,在空气吸波剂界面满足 $d = \lambda_0 / (4|\mu_r||\epsilon_r|)$,其中, $\lambda_0 = c/f$ 为

入射波在自由空间的波长, $|\mu_r|$ 与 $|\epsilon_r|$ 为复磁导率及复介电常数的模。因此可以得出 d 与 f 呈反比关系的结论。这与图5和表1中所示基本相符,随着 d 的增加吸收峰值向着低频方向移动。

3 结论

(1)采用化学氧化法合成了国内尚未深入研究的新导电高聚物——聚邻乙氧基苯胺(POEA)。

(2)采用水热法制备了稳定的Fe₃O₄磁流体。

(3)采用静电自组装技术制备了POEA/Fe₃O₄复合薄膜,并对其电磁参数及吸波性能进行了研究。结果表明,复合薄膜的吸波性能主要依靠磁损耗。在较低频率范围(8~10 GHz)内, d 为3.5 mm时吸波效果较佳,最小值为-11.5 dB;在较高频率范围(10~12.5 GHz)内, d 为2.5 mm时吸波效果较佳,最小值为-10.4 dB。而且随着 d 的增加吸收峰值向着低频方向移动。

参考文献

[1] Johnston A P R, Read E S, Caruso F. DNA multilayer films on planar and colloidal supports: sequential assembly of like-charged polyelectrolytes [J]. Nano Letters, 2005(5): 953-956

[2] Sung Yunyang, Rubner M F. Micropatterning of polymer thin films with pH-sensitive and cross-linkable hydrogen-bonded polyelectrolyte multilayers [J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124: 2100-2101

[3] Kozlovskaya V, OK S, Sousa A, et al. Hydrogen-bonded polymer capsules formed by layer-by-layer self-assembly [J]. Macromolecules, 2003, 36: 8590-8592

[4] Decher G, Schlenoff J B. Multilayer thin film-sequential assembly of nano-composite materials [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2003

[5] Doina Craciun, Gabriel Socol, Nicolaie Stefan, et al. Structural investigations of ITO-ZnO films grown by the combinatorial pulsed laser deposition technique [J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 5288-5291

[6] Csaba Janáky, Attila Kormúnyos, Csaba Visy. Magnetic hybrid modified electrodes, based on magnetic nanoparticles containing polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2011, 15: 2351-2359

[7] Chen Huiqiang, Wang Wei, Li Guoliang, et al. Synthesis of P(St-MAA)-Fe₃O₄/PPy core-shell composite microspheres with conductivity and superparamagnetic behaviors [J]. Synthetic Metals, 2011, 161: 1921-1927

[8] Chen Keyu, Li Liangchao, Tong Guoxiu, et al. Fabrication and absorbing property of microwave absorbers based on BaAl₂Fe₁₀O₁₉ and poly(o-toluidine) [J]. Synthetic Metals, 2011, 161: 2192-2198

[9] Kong I, Ahmad S H, Abdullah M H, et al. Magnetic and microwave absorbing properties of magnetite-thermoplastic natural rubber nanocomposites [J]. Journal of Magnetism and magnetic Materials, 2010, 322: 3401-3409

[10] Paterno L G, Fonseca F J, Alcantara G B, et al. Fabrication and characterization of nanostructured conducting polymer films containing magnetic nanoparticles [J]. Thin Solid Films, 2009, 517: 1753-1758

[11] Hu Zhichao, Xu Jingjing, Tian Yuan, et al. Layer-by-layer assembly of polyaniline nanofibers/poly (acrylic acid) multilayer film and electrochemical sensing [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54: 4056-4061

[12] Xu Ping, Han Xijiang, Wang Chao. Synthesis of electromagnetic functionalized barium ferrite nanoparticles embedded in polypyrrole [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112: 2775-2781

[13] Li Huifeng, Huang Yunhua, Sun Genban, et al. Directed growth and microwave absorption property of crossed ZnO netlike micro-/nanostructures [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114:10088-10091

[14] Zhang Yougang. Magnetic Materials [M]. Chengdu: Chengdu Telecommunication Engineering College Press, 1981

(编辑 李洪泉)

(上接第 42 页)

参考文献

[1] 刘丽,张翔,黄玉东,等. 芳纶纤维/环氧复合材料界面超声连续改性处理[J]. 航空材料学报,2003,23(1):49-51

[2] 林德春,张德雄,陈继荣,等. 固体火箭发动机材料现状和前景展望[J]. 宇航材料工艺,1999,29(4):1-5

[3] 袁海根,曾金芳,杨杰,等. 芳纶纤维表面改性研究进展[J]. 高科技纤维应用,2005,30(2):26-33

[4] 沃丁柱. 复合材料大全[M]. 北京:化学工业出版社,2000:105-106

[5] Hamerton I, Barton M J, Chaplin A, et al. The development of novel functionalised aryl cyanate esters: part 2 mechan-

ical properties of the polymers and composites [J]. Polymer, 2001,42:2307-2319

[6] 陈祥宝. 先进树脂基复合材料的发展[J]. 航空材料学报,2000,20(1):46-54

[7] 唐玉生,曾志安,陈立新,等. 氰酸酯树脂改性及应用[J]. 工程塑料应用,2004,32(10):67~69

[8] 陈祥宝. 聚合物基复合材料手册[M]. 北京:化学工业出版社,2004:77-78

[9] 郑传祥. 复合材料压力容器[M]. 北京:化学工业出版社,2006:113-118

(编辑 任涛)