

# 橡胶吸波材料的研究进展

翟滢皓, 张 勇\*

(上海交通大学化学化工学院高分子材料研究所, 上海 200240)

**摘要:**现代社会的发展带来了严重的电磁辐射和电磁污染的问题。吸波材料能够吸收微波的能量,减少反射,可以广泛地应用在抗电子干扰、电磁兼容、安全信息保密、人体安全防护等许多方面。理想的吸波材料应该具有吸收强、频段宽、质量轻等特点。橡胶为基体的吸波材料除了能有效耗散微波能量之外,还因其柔软、易剪裁、粘附性好的特点,在布置作结构复杂器件或腔体内部的吸波层时更有优势。本文介绍了吸波材料设计的基本原理,回顾了各类型橡胶吸波材料的特性,探讨了吸波剂种类和用量、吸波材料结构设计以及环境因素对橡胶吸波材料性能的影响,并对橡胶吸波材料未来的研究方向作出了展望。

**关键词:**橡胶; 吸波材料; 吸波性能

## 引言

微波目前已在日常生活、工业生产和军事等领域获得了广泛的应用。随之形成了复杂的电磁环境,同时带来大量的负面效应,如电磁干扰、电磁波导致的信息安全以及电磁辐射对人体可能的健康危害。目前,有效地抑制或防止电磁波的辐射主要依靠对其的反射或者吸收。由此可以分为电磁波屏蔽材料和吸波材料。电磁波屏蔽材料主要是依靠材料相对较高的导电性将电磁波反射回去,对电磁波的吸收则相对较少<sup>[1]</sup>。电磁屏蔽可以达到减少被屏蔽物体对外界环境的辐射,或减少外界辐射对被屏蔽物体的电磁干扰。但是,电磁屏蔽并未从根本上消除电磁波,被反射的电磁波可能形成二次污染,继续对其它设备造成干扰。而吸波材料能够将电磁波的能量吸收并转换为热能,在治理电磁波污染方面有广泛的研究和应用前景。

## 1 吸波材料基本原理

吸波材料主要由吸波剂和基体材料组成。基体材料可以是树脂、橡胶、粘合剂等有机高分子材料,也可以是陶瓷、混凝土等无机材料。对于吸波材料的性能要求主要有:(1)对电磁波吸收强;(2)吸收频率范围宽;(3)低密度;(4)在各种使用环境下(长时间的热、光、电磁辐射环境)组分稳定,且吸波性能在不同使用环境下能保持不变;(5)具有较高的强度、耐磨性、附着力。橡胶吸波材料除了提供上述性能之外,还具有弹性好、柔软、粘附性好等特点,能方便地加工、裁剪成不同的形状,布置在难以处理的腔体内部或用作结构较为复杂的器件的吸波层。而根据不同的需求,硅橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、天然橡胶等是常见的橡胶吸波材料的基体材料。

电磁波入射到损耗性材料表面之后,电磁场与材料内部分子或电子结构相互作用,在材料内部转化为热能。材料与电磁波相互作用的特性均可以用复介电常数( $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ )和复磁导率( $\mu = \mu' - j\mu''$ )来描述。其中复介电常数实部( $\epsilon'$ )和复磁导率实部( $\mu'$ )反映了材料在电磁场中储存的能量,复介电常数虚部( $\epsilon''$ )和复磁导率虚部( $\mu''$ )则反映了材料在电磁场中由于电导、共振、弛豫、极化等现象导致的能量损耗。其中材料的介电损耗  $\tan\delta_e = \epsilon''/\epsilon'$ ,磁损耗  $\tan\delta_m = \mu''/\mu'$ 。材料的吸波性能由反射率(reflection loss, RL)

收稿:2013-07-15;修回:2013-10-11;

基金项目:国家自然科学基金面上项目(50773036);

作者简介:翟滢皓(1987-),男,博士,主要研究方向为聚合物吸波复合材料及聚合物薄膜成形加工;

\* 通讯联系人, E-mail: yong\_zhang@sjtu.edu.cn.

来评价,吸波材料的反射率为负值,其值越小(绝对值越大)表示从材料表面反射的电磁波越少,材料对电磁波的损耗越大。

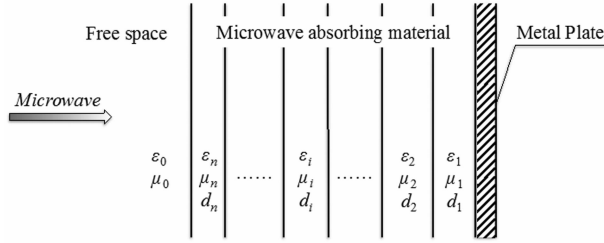


图 1  $n$  层平板吸波材料结构示意图

Figure 1 Schematic model of  $n$ -layer microwave absorbing material

电磁波在介质中的传播特性可以用传输线上的电压、电流的传播来等效描述,即传输线模型<sup>[1]</sup>。记  $\epsilon_0$  为真空介电常数,  $\mu_0$  为真空磁导率,  $f$  为电磁波的频率,  $\omega = 2\pi f$  为电磁波的角频率,  $c$  为真空中的光速。单层吸波体的波阻抗  $Z_1$  为

$$Z_1 = \eta_1 \tanh \gamma_1 d_1 \tag{1}$$

$n$  层吸波材料(如图 1)中第  $i$  层的波阻抗  $Z_i$  为

$$Z_i = \eta_i \frac{Z_{i-1} + \eta_i \tanh \gamma_i d_i}{\eta_i + Z_{i-1} \tanh \gamma_i d_i} \tag{2}$$

其中传播常数

$$\gamma_i = j\omega \sqrt{\mu_0 \mu_i \epsilon_0 \epsilon_i} \tag{3}$$

传播常数  $\gamma$  的实部为衰减常数  $\alpha$ , 用来反映电磁波在吸波材料内单位长度的衰减程度

$$\alpha = \omega \sqrt{\mu' \epsilon'} \sqrt{2[\tan \delta_e \tan \delta_m - 1 + \sqrt{(1 + \tan^2 \delta_e)(1 + \tan^2 \delta_m)}]} \tag{4}$$

材料的特性阻抗

$$\eta_i = \eta_0 \sqrt{\frac{\mu_i}{\epsilon_i}} = \sqrt{\frac{\mu_0 \mu_i}{\epsilon_0 \epsilon_i}} \tag{5}$$

那么垂直入射的电磁波在吸波材料表面的反射率 RL(以 dB 为单位)

$$RL = 20 \lg \left| \frac{Z_n - \eta_0}{Z_n + \eta_0} \right| \tag{6}$$

特别地,结构最为简单的单层吸波材料的反射率为

$$RL = 20 \lg \left| \frac{\sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \tanh \left( j \frac{2nfd}{c} \sqrt{\mu \epsilon} \right) - 1}{\sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \tanh \left( j \frac{2nfd}{c} \sqrt{\mu \epsilon} \right) + 1} \right| \tag{7}$$

当电磁波并非垂直入射到吸波材料表面,而是以入射角  $\theta$  斜入射时,对于横电波(TE 波),

$$\eta_i(\text{TE}) = \frac{\eta_0 \sqrt{\mu_i / \epsilon_i}}{\cos \theta_i} \tag{8}$$

对于横磁波(TM 波),

$$\eta_i(\text{TM}) = \eta_0 \sqrt{\mu_i / \epsilon_i} \cos \theta_i \tag{9}$$

其中,

$$\cos \theta_i = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \theta}{\mu_i \epsilon_i}} \tag{10}$$

$$\gamma_i = \frac{j\omega}{c} \sqrt{\mu_i \epsilon_i} \cos \theta_i \tag{11}$$

其它公式与垂直入射时相同。

吸波材料能够有效地吸收电磁波的基本要求有以下两点:首先,入射电磁波能够尽可能地进入到材料内部,而不是在自由空间与材料的界面处被反射,即阻抗匹配原则。当吸波材料的特性阻抗  $\eta$  与自由空间的特性阻抗  $\eta_0$  相等时,阻抗匹配达到最佳,入射电磁波在材料表面无反射完全进入材料内部,即需要满足  $\mu/\epsilon = \mu_0/\epsilon_0$ ;其次,进入到材料内部的电磁波能迅速地被吸收而衰减掉,即最大衰减原则。衰减的程度可以由衰减常数  $\alpha$  反映。

由此可见,如果要得到满足匹配和高吸收性能的吸波材料,必须对材料的电磁参数( $\epsilon$ 、 $\mu$ )做出合理的选择和设计。

材料的电磁参数(复介电常数和复磁导率)可以通过微谐振腔法<sup>[2]</sup>、网络法<sup>[3-5]</sup>等方法测量。材料的反射率可以通过弓形法、时域测量法、密闭波导测试法等<sup>[6]</sup>直接获得,也可通过材料的电磁参数通过公式计算得到。

## 2 橡胶吸波材料的研究进展

吸波材料主要由吸波剂和基体材料组成,其中吸波剂的电磁特性决定了吸波材料性能的好坏,在吸波材料中起关键作用。基体材料主要起分散和负载吸波剂的作用,并给予吸波材料宏观的外形和使用性能。除此之外,不同的基体材料也能够一定程度上调节吸波材料的电磁参数,影响其吸波性能<sup>[7]</sup>。

吸波剂根据其对电磁波能量损耗机理的不同,可以分为磁损耗型和电损耗型两类。磁损耗型吸波剂对电磁波的损耗主要依靠自然共振、畴壁共振、磁滞损耗等机制。电损耗型吸波剂中导电损耗型吸波剂通过材料的电阻消耗电磁波能量;介电损耗型吸波剂通过材料的极化弛豫消耗电磁波能量。单层吸波材料是各类吸波材料中结构最为简单的一种,目前有大量的相关研究工作报道。

### 2.1 磁损耗型橡胶吸波材料

常见的磁损耗型吸波剂有铁氧体、羰基铁、磁性金属合金微粉等,是目前用于橡胶吸波材料的主要吸波剂。铁氧体是一类 Fe(III)和其它金属离子的复合氧化物的统称,根据其晶体类型不同分为尖晶石型、六角型和石榴石型三大类。铁氧体的磁性能根据组成、晶型的不同而不同,铁氧体具有较高的磁饱和强度和低的电阻率和较好的耐腐蚀性。羰基铁粉由五羰基合铁热分解制得,具有独特的洋葱头层状结构,其涡流损耗小,高频下磁导率高。总体而言,磁损耗型吸波剂同时具有一定的复介电常数和较高的复磁导率,阻抗易匹配,容易得到高吸收、宽频的吸波材料,其主要缺点是填充量大,比重大。

Kong 等<sup>[8]</sup>用熔融共混的方法制备了热塑性天然橡胶/纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料。随着 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 用量的增加,复合材料的饱和磁强度、剩余磁强度和初始磁化率,矫顽力降低,复介电常数实部和虚部以及复磁导率虚部提高,复磁导率实部降低。随着 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 用量的增加或吸波层厚度的增加,复合材料的反射率降低,吸收峰向低频移动。复合材料分别在 3~5GHz 和 11~14GHz 处出现两个吸收峰,作者认为第一个吸收峰是由于材料的复介电常数和复磁导率相等,第二个吸收峰是由于入射波和反射波相位相消所致。然而,此时吸波层的厚度为 6~10mm,面密度大,不利于该材料的实际应用。Kim 等<sup>[9]</sup>制备的锰锌铁氧体/硅橡胶复合材料在铁氧体体积分数在 0.26 以上时有两个反射率低于 -30dB 的匹配厚度和匹配频率,而铁氧体体积分数在 0.26 以下时只有一个匹配条件。铁氧体体积分数在 0.26 至 0.45 之间时,复合材料的反射率在 -40dB 左右。Gama 等<sup>[10]</sup>制备的锰锌铁氧体/硅橡胶复合材料在体积分数为 0.20 时反射率达到最低 -37dB。

用不同离子直径或电荷的杂原子掺杂铁氧体,在其晶体结构中引入缺陷,可调节其饱和磁强度、矫顽力、各向异性场强、自然共振频率等磁性能,提高磁损耗和介电损耗,增强复合材料的吸收性能、展宽吸收频宽。郑永春等<sup>[11]</sup>对不同矿物组成和结构的天然铁氧体测量电磁参数后发现,一种多杂质元素掺杂、多元混晶结构的铁氧体具有较高的磁损耗和介电损耗,而其它单一磁铁矿结构的铁氧体的电磁损耗较低。这种天然掺杂的铁氧体填充的天然橡胶(NR)复合材料的反射率和吸收频宽均优于羰基铁粉/NR 复合材料。其它研究也表明,钡镍铁氧体的自然共振频率、矫顽力等磁性能受到 Co 掺杂量的影响,掺杂量为 0.4 时,其硅橡胶复合材料在 27~33GHz 内反射率低于 -20dB<sup>[12]</sup>。Ru 和 Co 掺杂的钡铁氧体/硅橡胶

复合材料在掺杂量为 0.7 时,反射率达到 $-46\text{dB}$ <sup>[13]</sup>。

研究表明,较高的磁导率可以提高材料的吸波性能、使吸收频带展宽,并且能降低吸波层的厚度<sup>[14]</sup>。然而,由于 Snoek 极限所致,尖晶石型铁氧体的磁导率随频率升高而迅速下降,其自然共振频率一般在 MHz 频段,在 GHz 频率范围内反射率提高、吸波层厚度增加。六角形铁氧体或金属软磁性材料具有高的饱和磁强度以及 GHz 频率范围内较高的磁导率,适合用做吸波材料的制备。

田明等<sup>[15]</sup>比较了锆铁氧体和羰基铁粉两种磁性填料对甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)的吸波性能和力学性能的影响。结果表明,随着填料用量增加,锆铁氧体和羰基铁粉吸波材料的吸收峰均向低频移动,且力学性能逐渐下降。锆铁氧体吸波材料的特点是吸收强度高(其最强吸收峰反射率低于 $-30\text{dB}$ )、吸收频带宽(反射率低于 $-10\text{dB}$ 的带宽达 9GHz),适用于吸收较高频的微波(X 和 Ku 波段,8~18GHz);而羰基铁粉吸波材料的吸收强度相对较小(最高吸收峰反射率为 $-16\text{dB}$ ),吸收频带也较窄(反射率低于 $-10\text{dB}$ 的带宽小于 4GHz),比较适合吸收低频的微波(S 和 C 波段,2~8GHz)。作者认为锆铁氧体吸波材料在整个频段的复介电常数和复磁导率比较接近,容易实现阻抗匹配,影响反射率的主导因素为内部损耗能力;而羰基铁粉复合材料的复介电常数和复磁导率相差较大,阻抗匹配成为影响其反射率的主导因素。若将羰基铁粉和锆铁氧体同时填充到 MVQ 中,羰基铁粉/锆铁氧体/MVQ 复合材料的吸收峰处于羰基铁粉/MVQ 和锆铁氧体/MVQ 复合材料之间。在填料总体积分数不变的前提下,随着羰基铁粉用量的减小,复合材料吸波峰小于 $-10\text{dB}$ 的带宽先增大后减小、吸收峰向高频方向移动<sup>[16]</sup>。

对比不同的晶型的钡铁氧体填充 MVQ 复合材料<sup>[17]</sup>,在 8~18GHz 的频率范围内,M 型、Y 型和 W 型钡铁氧体/MVQ 复合材料的复介电常数没有明显区别,而 M 型钡铁氧体的复磁导率虚部几乎为零。因而 M 型钡铁氧体/MVQ 复合材料的吸波性能最差,基本无吸收;Y 型钡铁氧体次之,W 型钡铁氧体的吸波性能最好。用锆掺杂后的 W 型钡铁氧体复合材料的介电损耗提高,复合材料的反射率由掺杂前的 $-10\text{dB}$ 降低至掺杂后的 $-30\text{dB}$ 。随着复合材料吸波层厚度或锆掺杂钡铁氧体用量的增加,材料的匹配频率向低频移动,吸收带宽降低,反射率先降低后提高。钡铁氧体用量为 450phr,吸波层厚度 1.5~1.7mm 时吸波性能最佳的一 $34\text{dB}$ 。

冯永宝等<sup>[18,19]</sup>研究了羰基铁粉/三元乙丙橡胶(EPDM)复合材料的吸波性能。随着频率的增加,复合材料的磁损耗逐渐降低;而由于松弛极化和电导损耗的关系,介电损耗在 9.0 和 15.0GHz 处分别出现两个峰值。复合材料的反射率随着羰基铁粉用量的增加而降低,吸收峰位置向低频移动。羰基铁粉的体积分数为 45% 时,复合材料的反射率最低可达 $-23.9\text{dB}$ ,吸收峰对应的频率为 3.5GHz。羰基铁粉的体积分数为 20% 或 30% 时,10dB 的有效吸收频宽达到最大的 4.0GHz。

段玉平等<sup>[20,21]</sup>制备了高填充量的羰基铁粉/氯化聚乙烯复合材料,材料在 2~4GHz 的低频范围内有良好的吸波性能。当羰基铁粉与氯化聚乙烯质量比为 16:1,吸波层厚度为 1.5mm 时,反射率在 2GHz 处超过 $-13\text{dB}$ 。作者认为复合材料主要通过涡流损耗和自然共振来损耗电磁波的能量,而磁滞损耗和畴壁共振的贡献很小。

冯永宝等<sup>[22]</sup>以氮气雾化的方法制备了 Fe-50%(wt)Ni 合金,并与硅橡胶共混制备吸波材料。Fe-50%(wt)Ni 合金具有低矫顽力和高饱和磁强度等特点。复合材料的复介电常数实部、复磁导率实部和虚部随频率升高而降低,复介电常数虚部随频率升高而升高。复合材料的填料用量为 48vol%,厚度为 2.5mm 时,反射率在 5.1GHz 处达到最低的一 $9.5\text{dB}$ , $-8\text{dB}$  吸收频宽 5.1GHz。将颗粒状的 FeNi 球磨成为片状 FeNi 后导致 FeNi 的磁晶各向异性场强的提高,涡流损耗减小,磁导率提高。另外,由于空间极化的增强使得复介电常数提高,FeNi/橡胶复合材料的复介电常数和复磁导率随着 FeNi 球磨时间的增加而提高<sup>[23,24]</sup>。片状 FeNi 填充的硅橡胶复合材料在 1~4GHz 内有更好的吸波性能,在相同的吸波层厚度下,复合材料的匹配频率和反射率都更低。对球磨羰基铁粉吸波材料的研究也有类似的结果<sup>[14,25,26]</sup>,Kim 等认为羰基铁粉的初始粒径过大或过小都不利于球磨后复合材料吸波性能的提高<sup>[27]</sup>。

## 2.2 电损耗型橡胶吸波材料

电损耗型吸波剂包括导电类吸波剂,如炭黑、石墨、碳纤维、导电高分子等;介电类吸波剂,如钛酸钡

陶瓷、氧化锌晶须等。近年来,碳纳米管、石墨烯等新型纳米填料的电磁屏蔽和吸波性能也引起了人们的注意<sup>[28~33]</sup>,而这些新型填料的研究主要集中在环氧树脂为基体的热固性材料上<sup>[34~37]</sup>,以橡胶为基体材料的报道较少。电损耗型吸波剂的比重较小,且在相对较低的填充量下可以赋予复合材料高的电磁波衰减系数,但是由于其介电常数和磁导率间的差距大,容易造成阻抗不匹配,吸收性能低、吸收频带窄的问题。

Kwon 等<sup>[38]</sup>制备的硅橡胶/炭黑复合材料在炭黑用量为 10%(wt)时,反射率为最低的一 22.2dB, 10dB 吸收频率范围为 9.6~13.5GHz;炭黑用量继续增加到 20%(wt)或 30%(wt),复合材料表面与空气阻抗不匹配,反射率在-10dB 以上。碳纳米管/EPDM 复合材料的反射率随碳纳米管含量的增加而降低,当碳纳米管的含量为 30%(wt)时,反射率达到最低值-9.5dB。但是当碳纳米管含量为 40%(wt)时,由于碳纳米管含量的增加导致短程偶极子共振产生电场,使材料呈现出反射性能而不是吸收性能,复合材料的吸波性能降低<sup>[39]</sup>。改性环氧聚氨酯橡胶/炭黑复合材料在 50GHz 波段的最大吸收量为 20dB<sup>[40]</sup>。

本课题组比较了多壁碳纳米管、导电炭黑和碳纤维填充氢化丁腈橡胶(HNBR)复合材料的介电和吸波性能。碳纳米管/HNBR 复合材料在相同的填料用量下具有最高的复介电常数实部和虚部,用 Bruggeman 模型描述得到碳纳米管/HNBR 复合材料中填料的各向异性比最明显,反射率最低可达-49.3dB,而导电炭黑和碳纤维复合材料的反射率则分别为-13.1dB 和-7.1dB<sup>[41]</sup>。

通过溶液共混法制备得到的丁腈橡胶/还原氧化石墨烯复合材料,填料用量为 10%(wt)时,在 7.5~12GHz 的频率范围内反射率低于-10dB;试样厚度为 3mm 时,材料在 9.6GHz 处的反射率最低为一 57dB。作者认为电磁波会在片状的石墨烯堆叠形成的二面角中多次反射,延长传播路径的长度,带来更高的损耗<sup>[42]</sup>。本课题组用溶液共混、原位还原的方法制备了聚乙烯/还原氧化石墨烯复合材料,在非常低的填料用量(0.54vol%)下,反射率低于-12dB;填料用量 2.6vol%时,反射率达到-38.8dB<sup>[43]</sup>。

除了上述这些无机填料填充的复合材料可以用作微波吸收,导电高分子(聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等)是一类本征有机吸波材料,具有分子结构可设计、易合成、比重轻等特点。聚苯胺的导电率可以通过掺杂率和氧化程度等合成条件来控制。当氧化程度一定时,导电率随着掺杂率的增加而提高。聚苯胺的掺杂剂、掺杂度、电导率、分子链结构等因素会显著地影响其吸波性能<sup>[44]</sup>。此外,聚苯胺的掺杂导致多重弛豫过程的产生,有利提高聚苯胺材料的吸波性能<sup>[45]</sup>。绝大多数的导电高分子不熔不溶,一般与各种塑料、橡胶共混复合使用。Faez 等<sup>[46,47]</sup>制备了填充量为 20~50%(wt)的 EPDM/十二烷基磺酸钠掺杂的聚苯胺(PAni-DBSA)复合材料,发现其在 8~12GHz 内对微波有宽频吸收,反射率低于-15dB。De Paoli 等<sup>[48]</sup>制备了 EPDM/PAni-DBSA/蒙脱土复合材料,填料用量为 20%(wt)时,反射率最低为一 11dB。白树林等<sup>[49]</sup>将不同电阻率的 PAni-DBSA/EPDM 复合材料按照梯度贴片叠加,可以获得更宽的吸收频率范围。Kutty 等<sup>[50,51]</sup>将聚吡咯包裹的尼龙纤维填充到 NR 和丁腈橡胶(NBR)中,复合材料的电导率、复介电常数以及微波吸收系数相较直接添加聚吡咯而言有显著的提高。另外,作者还发现聚吡咯会延迟橡胶的硫化反应,而聚吡咯包裹的尼龙纤维则会加速橡胶的硫化反应。

通过不同类型吸波剂的复配组合,可以调节吸波材料的电磁参数,提高其吸波性能,展宽吸收频带。Zhang 等<sup>[52]</sup>研究了碳纳米管和石墨对于 FeSiAl 磁性颗粒/硅橡胶复合材料的影响。石墨的加入能够提高复合材料的复介电常数,而碳纳米管的加入能同时提高复合材料的复介电常数和复磁导率。碳纳米管和石墨的加入能够提高复合材料在 1~4GHz 内的吸波性能。Alam 等<sup>[53]</sup>的研究则表明 C<sub>60</sub> 的加入能提高聚氨酯/钕铁氧体复合材料在 X 频段的复介电常数、复磁导率和吸波性能,反射率最低为一 7.5dB。原位生成的丙烯酸钆、丙烯酸镨和丙烯酸铈能显著提高 HNBR/碳纳米管复合材料的复介电常数和介电损耗,延长介电弛豫时间,反射率由原有的一 13.1dB 降低至-48.8dB<sup>[54]</sup>。

使用核壳结构的吸波剂也是调节吸波材料电磁特性的一种方法,如金属涂敷的介电颗粒或纤维<sup>[55~58]</sup>、ZnO 或 Ni-P 涂敷的磁性颗粒<sup>[59,60]</sup>等。使用该方法,很少量的壳层即可调节吸波剂的电磁特性,对高填充量的复合材料优势更加明显。对于 Ni-Zn 铁氧体填充的硅橡胶复合材料的研究表明,在铁氧体

表面涂敷银之后,铁氧体的电阻大幅下降至  $10^{-2}\Omega$ ,复合材料的复介电常数的实部和虚部明显提高,而复磁导率变化不明显。这导致复合材料在 7.6GHz 最大吸收处的匹配厚度由未涂敷时的 5mm 降低至 2mm<sup>[61]</sup>。

### 2.3 双层或多层吸波材料

单层吸波材料往往难以同时满足高微波衰减系数和阻抗匹配两个条件,通过设计双层或多层的吸波结构,可以通过表面的阻抗匹配层使电磁波尽量少地反射而进入吸波材料内部,在底部的吸收层使进入到材料内部的电磁波最大限度地被吸收。在设计双层或多层吸波材料时,可以根据每一层材料的电磁参数和所期望的工作频段,通过多目标规划法、遗传算法等方法优化每一层吸波层的厚度,以达到最佳的吸波性能。

He 等<sup>[62]</sup>通过程序优化设计了双层的 HNBR/FeCo 微粉复合材料,得到材料表层填料用量 33.1vol%、底层填充量 52.7vol%,总厚度 1mm 时,在 X 波段的反射率为 -14dB。段玉平等<sup>[63]</sup>以羰基铁粉/NR 为表层的阻抗匹配层,炭黑/NR 为底层的吸收层制备了吸波材料。该材料在 4~6GHz 和 12~14GHz 分别有两个吸收峰,反射率最低达 -23dB。Kim 等<sup>[64]</sup>则以炭黑/NBR 为表层,铁粉/NBR 为底层,设计了吸收频率为 5.8GHz 的吸波材料,反射率为 -31dB。而单独的铁粉/NBR 复合材料的反射率不足 -1dB。

### 2.4 其它因素对橡胶吸波材料性能的影响

除了吸波剂的种类、用量以及吸波层的厚度等因素外,吸波材料制备过程中的加工因素或使用过程中的环境因素也可能对吸波材料的性能造成影响。

何燕飞等<sup>[65]</sup>的研究表明,HNBR/磁性金属合金微粉复合材料在硫化之后,X 波段的复介电常数实部较之硫化前提高了约 40%,而虚部在低频段有所下降,介电损耗降低;硫化前后磁导率变化相对较小,实部降低约 14%,虚部提高约 10%。作者认为介电常数实部的提高是由于硫化后吸波材料的致密度提高,吸收剂颗粒之间接触面积增大造成的。复合材料的反射率由 -23dB 提高至 -16dB,吸收峰位置没有变化。

李淑环等<sup>[66]</sup>对锆铁氧体/MVQ 复合材料的研究表明,硅烷偶联剂乙烯基三乙氧基硅烷的加入能够改善铁氧体与硅橡胶之间的界面结合,明显提高复合材料的力学性能,然而对复合材料的电磁参数和吸波性能几乎没有影响。Kang 等<sup>[67]</sup>用乙烯基三甲氧基硅烷表面处理了镁铁氧体,其液体硅橡胶复合材料的反射率为 -14dB。

大部分的金属单质和合金的耐腐蚀性较差,如果长期在高温、潮湿和酸性等恶劣环境中使用将不断被氧化腐蚀,使得复合材料的吸波性能变差。例如 Soares 等<sup>[68]</sup>的研究表明,氯丁橡胶/炭黑复合材料在盐雾环境中放置一个月之后反射率没有明显的变化,而氯丁橡胶/羰基铁粉复合材料在盐雾环境中放置之后表面出现一层氧化物层,反射率提高,吸收峰向高频方向移动。冯永宝等<sup>[69]</sup>则以不锈钢 FeCr 合金粉填充 EPDM 制备复合材料,在 X 和 C 波段具有较好的吸波性能,填料用量为 20vol% 时,8dB 吸收频宽达到最大的 5.8GHz;填料用量为 30vol% 时,反射率达到最低 -23.1dB。

Brosseau 等<sup>[70]</sup>的研究发现炭黑/丁苯橡胶复合材料在受到单轴拉伸时,复介电常数的实部和虚部均随着拉伸比( $\lambda$ )的提高而明显降低。在低形变下( $\lambda \leq 1.25$ )时,复介电常数的实部以及虚部的相对变化率符合高分子网络模型描述。炭黑/乙烯-丙烯酸丁酯橡胶(EBA)复合材料的复介电常数同样随着拉伸形变而降低,其变化率在更低形变下( $\lambda \leq 1.05$ )符合高分子网络模型描述,并且复介电常数虚部在经过“拉伸-回复”的循环过程后继续降低<sup>[71]</sup>。炭黑/EBA 复合材料的微波吸收系数也随着拉伸比  $\lambda$  的增加而明显降低,而铁氧体复合材料的吸收系数随拉伸形变的降低不明显<sup>[72]</sup>。磁性微丝/硅橡胶复合材料的复介电常数虚部、介电损耗和微波吸收系数在拉伸形变小于 2.8% 时增加;形变继续加大导致磁性微丝断裂,材料的复介电常数虚部、介电损耗和微波吸收系数减小<sup>[73]</sup>。

## 3 结语与展望

综上所述,橡胶吸波材料的研究已经取得了一定的结果,轻质、宽频、强吸收依然是橡胶吸波材料研

究所追求的最主要目标,制备或合成新型的具有高效能的吸波剂是吸波材料研究的重要一环。除此之外,作者认为还存在以下的一些研究方向:(1)吸波剂的纳米化、纤维化或吸波剂的复合化或表面修饰,以达到多种性能的材料互补;(2)对已有的吸波剂进行合理的组合和对橡胶吸波材料的结构设计进行优化以达到吸波材料的高性能化。除多层结构的吸波材料外,橡胶为基体材料的电路模拟吸波材料或超材料(metamaterial)吸波材料的研究还很少见;(3)目前国内对橡胶吸波材料的研究都集中在几百 MHz 到 20GHz 左右的频段内,而随着微波技术的发展,更高频微波(例如 26.5~60GHz 的 Ka 和 Q 波段)的应用也日益增多,有必要研究该频段乃至同时可以兼顾分米波、厘米波、毫米波、远红外范围的多用途橡胶吸波材料;(4)由于橡胶的模量低,柔软易形变,有必要研究拉伸、压缩、弯曲等形变对于不同类型的橡胶吸波材料的性能影响规律。另外也需要研究温度、酸碱等化学环境因素对橡胶吸波的性能的影响。

## 参考文献:

- [1] 刘顺华,刘军民,董星龙. 电磁波屏蔽及吸波材料. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [2] Balmus S B, Pascariu G N, Creanga F, Dumitru I, Sandu D D. *J Optoelectron Adv Mater*, 2006, 8(3): 971~977.
- [3] Nicolson A M, Ross G F. *IEEE Trans Instrum Meas*, 1970, IM-19(4): 377~382.
- [4] Weir W B. *Proc IEEE*, 1974, 62(1): 33~36.
- [5] Baker-Jarvis J, Vanzura E J, Kissick W A. *IEEE Trans. Microwave Theory Techn*, 1990, 38(8): 1096~1103.
- [6] 康青. 新型微波吸收材料. 北京: 科学出版社, 2006.
- [7] Fan Z, Luo G, Zhang Z, Wei F. *Mater Sci Eng B*, 2006, 132(1-2): 85~89.
- [8] Kong I, Ahmad S H, Abdullah M H, Hui D, Yusoff A N, Puryanti D. *J Magn Magn Mater*, 2010, 322(21): 3401~3409.
- [9] Kim D Y, Chung Y C, Kang T W, Kim H C. *IEEE Trans Magn*, 1996, 32(2): 555~558.
- [10] Gama A M, Rezende M C, Dantas C C. *J Magn Magn Mater*, 2011, 323(22): 2782~2785.
- [11] 郑永春, 王世杰, 冯俊明, 李春来, 欧阳自远, 刘建忠, 李晓彪. *中国科学 E 辑: 技术科学*, 2006, 36(5): 550~559.
- [12] Kim Y J, Kim S S. *IEEE Trans Magn*, 2002, 38(5): 3108~3110.
- [13] Cho H S, Kim S S. *IEEE Trans Magn*, 1999, 35(5): 3151~3153.
- [14] Zhang B, Feng Y, Xiong J, Yang Y, Lu H. *IEEE Trans Magn*, 2006, 42(7): 1778~1781.
- [15] 李淑环, 邹华, 张立群, 田明. 特种橡胶制品, 2009, 30(1): 19~23.
- [16] 李淑环, 邹华, 王鑫, 张立群, 田明. 橡胶工业, 2010, 57(1): 17~21.
- [17] Zou H, Li S, Zhang L, Yan S, Wu H, Zhang S, Tian M. *J Magn Magn Mater*, 2011, 323(12): 1643~1651.
- [18] 冯永宝, 丘泰, 李晓云, 沈春英. *材料科学与工艺*, 2008, 16(4): 589~592.
- [19] Feng Y B, Qiu T, Shen C Y, Li X Y. *IEEE Trans Magn*, 2006, 42(3): 363~368.
- [20] Liu L, Duan Y, Liu S, Chen L, Guo J. *J Magn Magn Mater*, 2010, 322(13): 1736~1740.
- [21] Duan Y, Li G, Liu L, Liu S. *Bull Mater Sci*, 2010, 33(5): 633~636.
- [22] Feng Y, Qiu T. *J Alloys Compd*, 2012, 513: 455~459.
- [23] Liu J, Feng Y, Qiu T. *J Magn Magn Mater*, 2011, 323(23): 3071~3076.
- [24] Feng Y, Qiu T. *J Magn Magn Mater*, 2012, 324(16): 2528~2533.
- [25] Yang R B, Liang W F. *J Appl Phys*, 2011, 109(7): 07A311.
- [26] Wen F, Zuo W, Yi H, Wang N, Qiao L, Li F. *Phys B*, 2009, 404(20): 3567~3570.
- [27] Kim S S, Kim S T, Yoon Y C, Lee K S. *J Appl Phys*, 2005, 97(10): 10F905.
- [28] Li N, Huang Y, Du F, He X, Lin X, Gao H, Ma Y, Li F, Chen Y, Eklund P C. *Nano Lett*, 2006, 6(6): 1141~1145.
- [29] Liu Z, Bai G, Huang Y, Ma Y, Du F, Li F, Guo T, Chen Y. *Carbon*, 2007, 45(4): 821~827.
- [30] Al-Saleh M H, Sundararaj U. *Carbon*, 2009, 47(7): 1738~1746.
- [31] Yan D X, Ren P G, Pang H, Fu Q, Yang M B, Li Z M. *J Mater Chem*, 2012, 22(36): 18772.
- [32] 方建军, 李素芳, 查文珂, 从洪云, 陈俊芳, 陈宗璋. *无机材料学报*, 2011, 26(5): 467~471.
- [33] Zhang H B, Yan Q, Zheng W G, He Z, Yu Z Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3(3): 918~924.
- [34] Kim J B, Lee S K, Kim C G. *Compos Sci Technol*, 2008, 68(14): 2909~2916.
- [35] Nanni F, Travaglia P, Valentini M. *Compos Sci Technol*, 2009, 69(3-4): 485~490.
- [36] Ye Z, Li Z, Roberts J A, Zhang P, Wang J T, Zhao G L. *J Appl Phys*, 2010, 108(5): 054315.
- [37] Micheli D, Apollo C, Pastore R, Marchetti M. *Compos Sci Technol*, 2010, 70(2): 400~409.
- [38] Kwon S K, Ahn J M, Kim G H, Chun C H, Hwang J S, Lee J H. *Polym Eng Sci*, 2002, 42(11): 2165~2171.
- [39] 王志强, 张振军, 范壮军, 罗国华, 魏飞, 周健生. *材料导报*, 2010, 24(7): 26~28.

- [40] 桥本修. 飞航导弹, 1993(7): 47~48.
- [41] Zhai Y, Zhang Y, Ren W. Mater Chem Phys, 2012, 133(1): 176~181.
- [42] Singh V K, Shukla A, Patra M K, Saini L, Jani R K, Vadera S R, Kumar N. Carbon, 2012, 50(6): 2202~2208.
- [43] Bai X, Zhai Y, Zhang Y. J Phys Chem C, 2011, 115: 11673~11677.
- [44] Hourquebie P, Olmedo L. Synth Met, 1994, 65(1): 19~26.
- [45] Duan Y, Wu G, Li X, Ji Z, Liu S, Li W. Solid State Sci, 2010, 12(8): 1374~1381.
- [46] Faez R, Martin I M, De Paoli M A, Rezende M C. Synth Met, 2001, 119(1-3): 435~436.
- [47] Faez R, Reis A D, Soto-Oviedo M A, Rezende M C, De Paoli M A. Polym Bull, 2005, 55(4): 299~307.
- [48] Soto-Oviedo M A, Araújo O A, Faez R, Rezende M C, De Paoli M A. Synth Met, 2006, 156(18-20): 1249~1255.
- [49] 方鲲, 白树林. 化工新型材料, 2007, 35(3): 67~71.
- [50] Devi D S P, Bipinbal P K, Jabin T, Kutty S K N. Mater Des, 2013, 43: 337~347.
- [51] Pramila Devi D S, Nair A B, Jabin T, Kutty S K N. J Appl Polym Sci, 2012, 126(6): 1965~1976.
- [52] Zhang W, Xu Y, Yuan L, Cai J, Zhang D. Chin Soc Met, 2012, 28(10): 913~919.
- [53] Chopra S, Pandey M K, Alam S. J Appl Polym Sci, 2011, 120(6): 3204~3211.
- [54] Zhai Y, Wu W, Zhang Y, Wen R. Compos Sci Technol, 2012, 72(6): 696~701.
- [55] Wang C, Lv R, Kang F, Gu J, Gui X, Wu D. J Magn Magn Mater, 2009, 321(13): 1924~1927.
- [56] Meng X F, Li D H, Shen X Q, Liu W. Appl Surf Sci, 2010, 256(12): 3753~3756.
- [57] Park K Y, Han J H, Lee S B, Yi J W. Compos Part A, 2011, 42(5): 573~578.
- [58] Yang W, Fu Y, Xia A, Zhang K, Wu Z. J. Alloys Compd, 2012, 518: 6~10.
- [59] Shi G M, Zhang J B, Yu D W, Chen L S. Adv Mater Res, 2011, 299: 739~742.
- [60] Han R, Han X H, Qiao L, Wang T, Li F S. Mater Chem Phys, 2011, 128(3): 317~322.
- [61] Kim J H, Kim S S. J Alloys Compd, 2011, 509(12): 4399~4403.
- [62] He Y, Gong R, Li X, Wang X, Hu Q. Europhys Lett, 2007, 77(6): 68006.
- [63] Wang M, Duan Y, Liu S, Li X, Ji Z. J Magn Magn Mater, 2009, 321(20): 3442~3446.
- [64] Kim J W, Kim S S. Mater Des, 2010, 31(3): 1547~1552.
- [65] 何燕飞, 龚荣洲, 王鲜, 李享成, 何华辉. 功能材料, 2006, 37(3): 386~388.
- [66] 李淑环, 刘欣然, 朱燃, 邹华, 田明. 橡胶科技市场, 2012(8): 10~14.
- [67] Kang D W, Yeo H G, Lee K S. J Inorg Organomet Polym, 2004, 14(1): 73~84.
- [68] Pinho M S, Gregori M L, Nunes R C R, Soares B G. Polym Degrad Stab, 2001, 73(1): 1~5.
- [69] 黄东, 丘泰, 冯永宝. 材料科学与工程学报, 2010, 28(3): 395~398.
- [70] Brosseau C, Talbot P. Meas Sci Technol, 2005, 16(9): 1823~1832.
- [71] Mdarhri A, Brosseau C, Carmona F. J Appl Phys, 2007, 101(8): 084111~084111~12.
- [72] Brosseau C, NDong W, Mdarhri A. J Appl Phys, 2008, 104(7): 074907.
- [73] Qin F, Brosseau C, Peng H X. Appl Phys Lett, 2011, 99(25): 252902.

## Review on Rubber Microwave Absorbing Materials

ZHAI Ying-hao, ZHANG Yong\*

*(Research Institute of Polymer Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering,  
Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)*

**Abstract:** The development of modern society is bringing increasing problems of electromagnetic radiation and pollution. Microwave absorbing materials (MAM) are widely used in electromagnetic interference, electromagnetic compatibility, information security and human body protection applications. High absorption, broad absorption bandwidth and lightweight are the requirements of high performance MAM. Because of their advantages of softness, cohesiveness and easy to tailor into certain shape, rubber based MAM can be used as the absorbing layer of devices with complex structures or inner surfaces of cavities. This paper introduced the basic principles of designing MAM, reviewed the characteristics of different kinds of rubber MAM, discussed the effect of absorbent, structure design, external factors on the microwave absorbing properties, and gives the developing prospect of rubber MAM.

**Key words:** Rubber; Microwave absorbing materials; Microwave absorbing properties