

# 导电聚合物在吸波材料中的应用

刘引烽<sup>1\*</sup>, 李琛骏<sup>1</sup>, 关士友<sup>2</sup>

(1. 上海大学材料学院, 上海 200444; 2. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

**摘要:**导电聚合物具有比重小、结构多样、电磁参数可调等优点, 成为新型吸波材料。为提高其吸波性能, 人们从微观结构设计和宏观结构设计两方面对其进行了大量的研究, 发现共轭聚合物及其金属络合物具有良好的吸波特性, 通过纳米化、纤维化、手性化等微观形貌控制, 可以显著提高其吸波性能; 通过二元或多元组分复合方法可以获得更强的吸波材料; 而通过多层结构、超材料构造等结构设计手段, 可以赋予体系更为优异的吸波特性。本文对上述诸方面加以综述, 着重介绍近期一些研究成果, 对导电聚合物吸波材料的发展方向做了展望。

**关键词:**导电聚合物; 吸波材料; 复合材料; 结构设计

## 引言

电磁波按频率不同可分为无线电波、红外线、可见光、紫外线、X射线、 $\gamma$ 射线等。吸波材料主要是指针对无线电波段中用于雷达探测和通信的电磁波, 能够吸收此类波的能量, 通过材料的介质损耗使其电磁能转换成热能或其它能量形式, 最终使反射波能量衰减的一类功能材料。

随着无线电技术和雷达探测技术的迅速发展, 在享受生活便利的同时, 电磁波干扰和电磁辐射污染也日益成为困扰人类健康和生活的重要问题, 而电磁信息泄漏、军用电子设备的电磁辐射还有可能成为敌方侦测的线索, 给军事目标和国防安全带来威胁, 因此, 高效宽频带电磁波的吸波与屏蔽材料的研发有着重要意义。

理想的吸波材料应具有质量轻、厚度薄、吸收频带宽和吸波能力强的所谓“薄、轻、宽、强”四字要点, 并具有良好的力学性能、环境适应性和化学稳定性, 以及加工与使用方便等优良的综合性能。世界各国都在致力于开发新型吸波材料以满足这种需求。

根据吸波原理, 吸波材料应具备两个基本特性——波阻抗匹配特性和衰减特性。阻抗匹配可以使电磁波进入材料而不被反射, 它要求材料表面的相对磁导率和相对介电常数尽可能相等; 衰减特性则使进入材料内部的电磁波因损耗而迅速地被吸收。按照电磁波损耗形式不同, 吸波材料可分为电阻损耗型、介电损耗型和磁损耗型三类。电阻损耗型的电磁波能量衰减在电阻上, 因此材料应具有一定的导电能力; 介电损耗型因反复极化引起电磁波能量损耗, 磁损耗则是反复磁化引起能量衰减。

在各种吸波材料中, 聚合物材料具有比重小、电磁参数可调、兼容性好、易于加工成型和实现工业化生产等优点, 在涂覆型吸波涂层和结构型吸波材料中用作吸波填料的基体材料。而结构型材料与外形设计相配合, 通过多层、夹芯、蜂窝形等结构设计, 更可以充分发挥吸波填料与结构特色双重吸波效能, 已广泛应用于各种隐身部件, 如 F-117A 隐形攻击机、B-2 轰炸机以及 F/A-22 先进战术隐身战斗机等, 均在不同部位大量使用了结构型吸波复合材料与外形设计技术<sup>[1~3]</sup>。

而导电聚合物在反复极化时会产生介电损耗, 同时材料中产生感应电流也会产生焦耳热导致电磁波能量耗散。研究表明<sup>[4]</sup>, 其电磁波衰减特性与电导率有关, 当电导率  $\sigma < 10^{-4} \text{ S/cm}$  时, 导电聚合物无明显

10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.008

收稿: 2014-10-14; 修回: 2014-10-30;

作者简介: 刘引烽(1964—), 男, 博士, 教授, 主要从事功能高分子材料与高分子物理科研与教学;

\* 通讯联系人, E-mail: liuyf@shu.edu.cn, Tel: 021-66138052.

微波吸收特性;当  $10^{-4} < \sigma < 10^0 \text{ S/cm}$  时,导电聚合物有较好的微波吸收特性;当  $\sigma > 10^0 \text{ S/cm}$  时,它对微波几乎全反射。而大多共轭聚合物的电导率经过掺杂等手段可以在近绝缘到导体范围内调节,因而获得了广泛研究和应用。

随着纳米材料研究的不断深入,人们发现,由于纳米微粒比表面积大,表面原子比例高,悬挂键多,存在着界面极化和多重散射,同时量子尺寸效应又使纳米粒子的电子能级发生分裂,分裂的能级间隙正处于微波能量范围内,从而导致新的吸波通道。例如,纳米铁微粒发生共振吸收的直径可随微波频率增大而减小<sup>[5]</sup>。与大尺度的材料相比,纳米微粒具有吸波性能好、频带宽等优点,因而在吸波材料中有着广阔的应用前景。导电聚合物材料纳米化也是近年来的研究热点。

同时,人们也发现共轭聚合物除了具有电损耗特性外,某些结构尤其是其金属络合物还具有一定的磁损耗特性。因此,通过掺杂、与金属离子络合、与多种损耗材料复合、以及通过微观形貌设计加以纳米化、手性化、多层结构设计等途径,可以提高导电聚合物材料体系的电磁耗散特性,提高材料的吸波性能。本文就导电聚合物吸波材料目前发展状况加以总结,并略涉仿生材料吸波研究,对吸波材料的发展趋势加以展望。

## 1 导电聚合物吸波材料

### 1.1 共轭聚合物吸波材料

共轭聚合物(CPs)、金属有机聚合物(OMP)和聚合物电荷转移络合物(PCTC)是三种主要导电聚合物,其中聚合物金属络合物和金属有机聚合物往往还可以带有一定的磁性或顺磁性。通过分子设计及掺杂调控,可以调节导电聚合物的电导率或磁导率等电磁性能参数,从而获得优化的吸波性能。

共轭聚合物是目前应用最为广泛的导电聚合物材料。聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚对苯乙炔等共轭聚合物的吸波性能都有相应的研究报道<sup>[6~9]</sup>,这里不复赘述。

聚对苯乙炔(PPV)是主链上既含有苯环又有乙炔残基的共轭聚合物,具有导电、电致发光、非线性光学等特殊的光电特性。Phang 等<sup>[10]</sup>制备了 PPV 的衍生物聚 4,4'-二亚苯基二苯基乙炔(PDPV),发现其导电性、复磁导率和复介电常数与辐射频率有关,也与结晶度有关,而与分子量关系不大。当数均分子量为 1600 时,吸波性能最好。当材料厚度较低时( $< 5 \text{ mm}$ )时表现出较为宽泛的吸收,而当厚度大于 10mm 时,吸收频宽变窄,强度则明显增加。

唐红梅等<sup>[11]</sup>在聚对苯乙炔侧链引入酞菁基团对其进行化学改性,经酞菁接枝改性并二次掺杂后其电导率提升了一个数量级,呈半导体性质,在 7.1GHz 时最大反射衰减为  $-16.2 \text{ dB}$ 。表明这种改良的新型聚合物具有较好的吸波性能。

自 Clinton<sup>[12]</sup>报道视黄醛基席夫碱具有良好的吸波性能之后,席夫碱类共轭聚合物也引起了人们的关注。这类共轭体系对于电磁波的衰减既有电损耗又有磁损耗,有较好的吸波性能。对其进行金属或金属离子掺杂,可进一步降低反射率,提高其有效吸收频宽<sup>[13,14]</sup>。

### 1.2 聚合物-金属络合物

含杂原子的共轭聚合物如聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺等可以与金属离子配位形成共轭聚合物金属络合物,已广泛应用于电致发光器件和光伏器件中<sup>[15]</sup>。由于主链共轭结构与金属离子配合产生了附加极化能力和新的电子转移特性,金属离子中的单电子自旋又可以产生磁损耗效应,从而提高了吸波能力。

Bhattacharya 等<sup>[16]</sup>制备了  $\text{CuCl}_2$  掺杂聚苯胺微波吸收材料,通过紫外光谱证明金属离子与聚合物链间存在络合关系,吸波研究表明,当  $\text{CuCl}_2$  质量分数达 2% 时,在 8.2~12.4GHz 范围内均为低于  $-10 \text{ dB}$  的有效吸收,具有优异的吸波性能。Zhu 等<sup>[17]</sup>用  $\text{Ni}^{2+}$  和 D-樟脑磺酸(D-CSA)共掺杂聚苯胺,发现室温下 PAn-CSA/ $\text{Ni}^{2+}$  表现出亚铁磁性,当  $\text{Ni}^{2+}$  与苯胺等摩尔比时,产物电磁波衰减效果最好,在 3.8GHz 处最大电磁波衰减达到  $-24.1 \text{ dB}$ 。

视磺基席夫碱与三价铁的配合物,其反射损耗在  $-11 \text{ dB}$  以下的频段为 9.0~12.1GHz<sup>[18]</sup>;以皮胶原 10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.008

纤维与水杨醛反应而获得的席夫碱胶原纤维,随着金属离子的引入,电导率可以提高 5 个数量级;引入三价铁后,雷达波反射损失在 8.11GHz 处最大可达-14.68dB<sup>[19]</sup>。其它共轭型聚席夫碱金属配合物也表现出较强的吸波衰减能力<sup>[20]</sup>。

唐红梅等<sup>[21]</sup>以二茂铁为原料合成出 1,1'-二甲酰二茂铁 1,8-萘二胺缩聚物与 1,1'-二甲酰二茂铁对苯二胺两种缩聚物,并与不同的金属离子 M(Fe<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>)分别进行配位,得到既含“磁性”基元的金属原子离域结构,又有“导电”基元的茂环和共轭取代基结构的共轭聚合物。对其进行电磁特性和吸波性能测试后发现,含 Mn 的配位体较含 Fe 的配位体有更大的电磁损耗,最大损耗在 6.9GHz 处达-15.2dB,低于-10dB 的有效吸收频宽约为 4.2GHz。配聚物的吸波性能随取代基共轭程度的增加而更具优势。

## 2 聚合物微结构设计

纳米尺寸、手性结构可以附加吸波通道的发现,引发了聚合物吸波材料制备中对尺寸与形貌控制的研究<sup>[22]</sup>。借助分散聚合、乳液或微乳液聚合、模板聚合、静电纺丝、手性诱导试剂等多种技术来制备具有纳米尺寸(包括微粒或纤维)、纳米阵列、手性螺旋等结构特征的导电聚合物材料,成为新的研究内容。

### 2.1 纳米结构

Duan 等<sup>[23]</sup>制备了直径为 4~5nm 的具有类球结构、部分结晶性的二次掺杂型聚苯胺,其体积电阻率达  $5.18 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 。当厚度为 2mm 时,样品在 16.4GHz 处最大反射损耗为-14.9dB,有效吸收低于-10dB 频段为 10~13GHz;随着厚度的增加,有效吸波频段会向低频移动。

晁单明等<sup>[24]</sup>通过分子设计,采用 A<sub>2</sub> + B<sub>3</sub> 氧化偶联聚合方法合成了如图所示的超支化聚苯胺。在脱掺杂状态下其低频介电常数为 4.8,高频介电常数为 3.1;而用 1mol/L 盐酸进行二次掺杂后,其低频介电常数跃至 339.6,高频介电常数为 8.4,有望用于电磁波屏蔽和吸波材料。

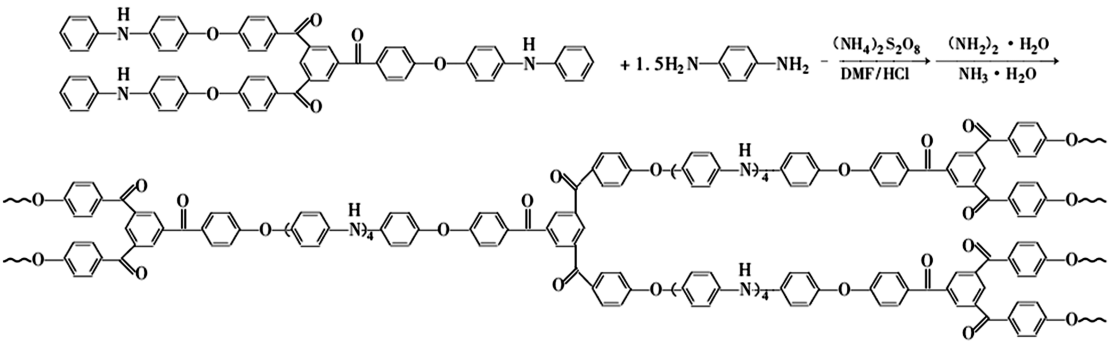


图 1 超支化聚苯胺合成<sup>[24]</sup>

Figure 1 Synthesis of hyperbranched polyaniline<sup>[24]</sup>

在空心微珠表面包覆吸波材料,可以在原有吸波特性的基础上,通过颗粒表面对电磁波的散射作用损耗部分电磁波能量。Zeng 等<sup>[25]</sup>在粉煤灰表面化学镀 Ni 和 P,形成低密度镀 Ni-P 空心微球,可用于制备导电聚合物,用于电磁屏蔽(EMI)和吸波材料。

传统的掺杂导电聚合物在微波频率范围仅表现介电损耗。Wan 等<sup>[26]</sup>发现萘磺酸(NSA)/葡萄糖聚苯胺微纳管表现出优异的电损耗和磁损耗,而掺杂剂 NSA、苯胺-NSA 盐并未表现出明显的磁损耗, PAn-NSA 颗粒磁损耗也很弱,说明在 1~18GHz 内管状形貌具有较强的磁损耗。这可能是由于链的取向加强,使作为电荷载流子的极化子也发生取向,导致其吸波性能加强。类似的研究表明,纤维状掺杂聚苯胺比粒状的聚苯胺具有更好的电磁波吸收性能<sup>[27]</sup>,具有更大长径比的鳞片状聚苯胺(具有类长纤维结构)经有机磺酸掺杂形成的复合材料吸波性能明显优于直径 300nm 的球形聚苯胺和直径为 150nm、长度为 450~900nm 的短纤维状聚苯胺体系<sup>[28]</sup>。

纳米纤维或纳米管状共轭聚合物可以采用硬物理模板法、软化学模板法和多种无模板方法制备<sup>[22,29]</sup>。例如,掺杂剂钼酸<sup>[30]</sup>和聚乙二醇(PG)<sup>[31]</sup>等水溶性聚合物都可以用作“软”模板诱导苯胺聚合成纳米纤维。具有规整孔洞结构的阳极氧化铝膜可用作硬模板制备管状或纤维状聚苯胺及其有机-无机杂化体系<sup>[32]</sup>。Wang 等<sup>[33]</sup>在氮掺杂石墨烯表面原位聚合生长聚苯胺,也得到了一种具有纳米棒阵列分层结构的复合材料,其吸波性能优异,当厚度为 3mm 时,在 7.3GHz 处出现最大吸收-38.8dB,有效吸收低于-10dB 的频宽为 2.3GHz,优于单纯的氮掺杂石墨烯。

## 2.2 手性螺旋结构

手性材料能减少入射波的反射,其旋光色散可以吸收电磁波能量,因此附加了手性通道造成的损耗特性,因此受到了广泛关注。

Zhao 等<sup>[34]</sup>通过化学气相沉积法制备了手性炭纳米线,以此充填的 Nomex 蜂窝夹层结构复合物在 2~18GHz 范围内,反射损耗在-10dB 以下的跨越了 8.9~18GHz 区间,而在 12GHz 处达到最小值-32.23dB。夹层结构相应的反射损耗在-10dB 以下的频段也达 8.1GHz。Gusakov 等<sup>[35]</sup>制备了螺旋形聚乙炔,在太赫兹范围内具有能量吸收特性。朱俊延等<sup>[36]</sup>通过二次掺杂法制备了具有手性的樟脑磺酸(CSA)掺杂态聚苯胺,发现 D-CSA 或 L-CSA 掺杂的聚苯胺均呈手性螺旋构型,且具有相同的分子链构造与镜像对称构象。通过吸波性能对比发现,手性聚苯胺的有效吸收宽度要优于 HCl 掺杂态聚苯胺与本征态聚苯胺。Xu 等<sup>[37]</sup>也采用 L-CSA 为手性掺杂剂通过原位聚合制备了手性掺杂聚苯胺/钕铁氧体(BF),反射损耗研究表明,在 26.5~40GHz 范围,手性聚苯胺/BF 具有优异的微波吸收性能,样品厚仅 0.9mm 时的最低反射损耗在 33.25GHz 为-30.5dB,反射损耗在-10dB 以下的频带宽达 12.8GHz(从 26.5~39.3GHz),几乎跨越了整个 Ka 频带(26.5~40GHz),吸波机理主要是螺旋结构 PAn 与 BF 粒子有良好的阻抗匹配和多种损耗机制的组合。

## 3 多元复合体系

### 3.1 二元复合体系

二元复合体系通常是将一种导电聚合物与其它具有不同损耗机理的物质如铁氧体、羰基铁、纳米炭管或与其它导电聚合物进行复合,以期加强电磁波衰减性能。

Xie 等<sup>[38]</sup>合成了具有多层核壳结构的空心玻璃微珠/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /聚吡咯(PPy)复合吸波材料。与其它有机-无机复合材料相比,多层结构电导率高( $>10\text{S/cm}$ ),且当添加量很低时(0.5wt%),复合材料便能表现很强的吸波性能,低于-10dB 的有效吸收频宽范围为 12.4~16.8GHz。Zhou 等<sup>[39]</sup>将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与聚(3,4-乙烯基二氧噻吩)[PEDOT]进行简单的机械混合后,得到了不同混合比的 PEDOT/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合吸波材料。与单一组分相比,复合物在低频范围内的吸波性能更优异。当材料厚度为 4mm、PEDOT 与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的混合比为 3 时,最大吸收在 3.2GHz 处达-15.8dB;而当混合比为 2 时,最大吸收出现在 4.5GHz 处,为-31.4dB。 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{BaFe}_{10}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$  等纳米铁氧体也常用于复合,复合材料均表现出优异的微波吸收性能<sup>[40~44]</sup>。

Folgueras 等<sup>[45]</sup>制备了聚苯胺复合羰基铁的雷达吸收涂层,吸波性能研究显示,对于 8.2~12.4GHz 范围内的电磁波,复合涂层的吸收达 60~80%,具有用于雷达吸波材料的潜在可能。

碳纳米管(CNT)具有特殊的电磁效应,表现出较强的宽带吸收性能,与导电聚合物具有更好的相容性和协同效应,因此更适合于制作多元复合吸波材料<sup>[46,47]</sup>。对多壁炭纳米管(MWCNT)复合聚苯胺的研究<sup>[48]</sup>表明,导电聚合物组分对炭纳米管的吸波性能具有明显改善,同时,通过对材料厚度的设计可以获得对某一频段的特定吸收,表现出吸波频段的可控性。此类复合材料不仅吸波性能较好,而且还具有优异的机械性能<sup>[49]</sup>。

以席夫碱为种子聚合苯胺得到聚苯胺/席夫碱复合吸波材料,该复合结构表现出的吸波性能同样优于单一组分<sup>[50]</sup>。

### 3.2 三元复合体系

三元复合体系将不同吸波类型材料加以组合,通过特征阻抗的匹配性、磁损耗和介电损耗的协同效应及电阻损耗的补充来获得优异的吸波性能。组合的方法更加多样,如可以先在纳米铁氧体或纳米炭管表面原位聚合导电聚合物再与第三种材料复合,也可以运用自组装方法、乳液聚合方法实现复合。

Zhang 等<sup>[51]</sup>先在炭纳米管表面原位聚合聚苯胺后将铁氧体引入到体系中,得到一种具有超顺磁性的 CNTs/PAn/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 三元复合异质结构,其最大吸收出现在 10.2GHz 处达 -18.5dB,低于 -10dB 的有效吸收频宽达 8.2GHz。

Chen 等<sup>[52]</sup>将铁磁性的  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米微粒负载入多壁纳米碳管中,再将其与聚对苯撑苯并双恶唑进行复合,其中含 12% (wt)  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MWCNTs 的复合材料,在 2.7mm 厚时,其最大反射损耗出现在 12.09GHz,达到 -32.7dB, -5dB 以下的频带宽度为 6.2GHz。Ma 等<sup>[53]</sup>采用反相微乳液聚合的方法,制备了一系列 Co<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.16</sub>Ni<sub>0.24</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/多壁炭纳米管/聚吡咯 (CCNF/MWCNT/PPy) 复合材料。随着 CCNF/MWCNT 组分的增加,饱和磁化强度增强,在 2~18GHz 间,最大反射损耗为 -23.06dB。

Ohlan 等<sup>[54]</sup>利用原位乳液聚合法制备了聚邻氨基苯乙醚 (PNG)/NiCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/膨胀石墨包覆结构吸波材料,吸收强度可达 -32dB。Sambyal 等<sup>[55]</sup>采用将钛酸锶钡 (BST) 和膨胀石墨 (EG) 包裹于聚苯胺 (PAn) 基体中,高 BST 含量的体系在 Ku 频段 (12.4~18GHz) 具有最低损耗,吸收超过 -50dB (衰减 >99.9999%)。

Liu 等<sup>[56,57]</sup>合成了还原氧化石墨烯 (RGO)、导电聚合物 (CPs) 和纳米 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 三元复合体系,其中导电聚合物分别是聚苯胺 (PAn)、聚吡咯 (PPy) 和聚 3,4-乙撑二氧基噻吩 (PEDOT),Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米微粒尺寸在 5~10nm,并均匀分布在还原氧化石墨-导电聚合物 (RGO-CPs) 表面。三种吸波材料最大反射损耗均超过 -40dB, -10dB 以下的吸收带宽在 2GHz 以上。其优良的吸波性能得益于 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米微粒的偶极极化、电子自旋和电荷极化,RGO-CPs 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米微粒间的有效互补以及 RGO 和 CPs 间形成的固态电荷转移络合物。

## 4 吸波体系结构设计

### 4.1 多层结构设计

由于单层雷达的散射截面 (RAM) 很难兼顾对吸波体的两个基本要求,即入射波尽可能多地进入涂层,并使其能量尽可能多地转化为热能,而多层结构设计自由度大,实现这两个基本要求相对容易,因此,双层或多层结构成为当前雷达吸波涂层设计的热点<sup>[58,59]</sup>。在进行多层复合设计时,主要有以下三种模式:(1)吸收匹配型:增大透射和吸收,减少表面反射;(2)电磁损耗型:最大限度地增大电磁损耗;(3)三层复合结构:面层为减少表面反射的阻抗变换层,中间为电磁损耗层,底层也是电磁损耗层,与上面两层构成阻抗渐变型多层结构,增大对电磁波的吸收。

Xu 等<sup>[60]</sup>基于聚苯胺与聚苯胺/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合物设计出了双层复合吸波材料(总厚度 1mm),双层吸波材料是由表面匹配层与底面吸收层两部分组成,通过吸收层和匹配层之间的耦合作用增强其吸波性能。结果显示,双层结构在 26~40GHz 范围内表现出优异的吸波性能,当以聚苯胺为吸收层(厚度 0.4mm),聚苯胺/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 为匹配层(厚度 0.6mm)时,低于 -10dB 的有效吸收频宽达 11.8GHz,最大吸收为 -42dB 出现在 29.27GHz 处;而当聚苯胺/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 为吸收层,聚苯胺为匹配层,厚度均为 0.5mm 时,最大吸收在 33.72GHz 处,为 -54dB,有效吸收频宽为 11.28GHz,均优于单层吸波材料。

### 4.2 超材料构造

超材料 (metamaterial) 指一些具有天然材料所不具备的超常物理性质的人工复合结构或复合材料,包括“左手材料”、光子晶体、“超磁性材料”等。通过合理的结构设计,超材料能够针对性改变其自身的电磁参数,使其吸波性能更为得心应手。2008 年,Landy 等<sup>[61]</sup>首先提出了利用电磁超材料实现电磁波完美吸波的新概念,即利用电谐振器、电介质基板和金属微带线的强谐振损耗特性,通过合理的结构设计,改

10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.008

变材料的电磁参数,使其波阻抗与空气匹配,从而实现 100% 的完美吸收。这一设想使人们对于通过超材料的结构设计获得优异的吸波材料产生了极大的兴趣。穆武第等<sup>[62]</sup>将传统吸波材料碳纤维布/羰基铁/环氧树脂结构与金属短线网络结构的超材料进行复合,发现通过对超材料的结构设计来调节复合结构的电磁参数,在 2~18GHz 范围内,可使低于-10dB 的有效吸收频宽由 3GHz 拓宽至 12.4GHz。将超材料结构设计理念应用于导电聚合物吸波材料体系结构设计中,结合导电聚合物原有的可调电磁参数性质,可以提高其材料吸波性能,或许能够成为导电聚合物在吸波应用方面发展的新思路。

## 5 其它

微波对人体的伤害是通过水分子对微波的吸收发热而引起的。因此,在导电聚合物之外,也有一些聚合物仿生材料吸波性能的研究。Pulko 等<sup>[63]</sup>针对保护人体免受微波辐射影响的目的,模仿生物组织对辐射的吸收,设计运用含液复合材料作为吸波材料。他们采用厚度为 1.6mm、平均孔径在微米尺寸的纤维材料做成毛细多孔织物,在金属盐和聚合物的水溶液中浸渍,将所得材料与生物组织在 20Hz 到 20kHz 范围内通过阻抗测量进行了幅频特性对比分析,结果表明复合材料的幅频特性及相频特性与皮肤及皮下组织相一致。对其在 8~15GHz 范围内微波的衰减与反射研究证明,它与生物组织一样具有微波屏蔽作用,可以模仿皮肤和皮下覆盖物。开发的材料在 8~11.5GHz 范围内微波衰减为-7~-13dB,反射损耗为-3.8~-1.8dB,因此这种材料在一定程度上可用于保护人体器官免受微波影响。

Pinchuk 等<sup>[64]</sup>也制备了一系列含结构束缚水的材料用于吸收电磁辐射。实验发现,从聚乙烯醇水溶液经冷却处理制得的聚乙烯醇冻胶,无论在零下还是零上温度都可以吸收电磁辐射能。冻胶可以做成织物包覆涂层,从而制成无线电吸收衣服,用于制造电磁屏蔽片材或浸渍织物基底。

## 6 结语

综上所述,共轭聚合物吸波材料方面已有相当多的研究,通过各种不同的方法已极大提升了导电聚合物材料本身的吸波性能,取得了很好的成效。通过掺杂、与金属络合可以改变共轭聚合物的电磁参数来调节吸波特性,通过不同的聚合方法对其微观形貌进行设计,可以附加纳米尺寸效应和手性螺旋效应来提高吸波性能;通过与其它吸波材料进行复合,可以通过多元组分间的协同作用来提高吸波性能等等。但就目前情况看,各种共轭聚合物体系仍存在一些不足。单一共轭聚合物吸波材料因其主要为电损耗型,缺乏磁损耗的支持,故其吸波强度与频宽与实际应用要求仍存在一定差距;复合吸波材料虽能弥补单一组分吸波性能的不足,但复合体系或者分散均一性差,不利于涂覆施工和性能的稳定,或者因复合工艺复杂而无法适用于大批量生产;为了保证吸波性能,涂层相对较厚,施工不易等等。此外,复合体系的吸波性能也并非各组分吸波性能的简单叠加,组分间的相互作用与吸波性能的关系也需进一步深入探讨。新型的手性结构材料对吸波性能的影响、可否将共轭聚合物运用在超材料结构设计等问题也值得我们进一步研究。人们对导电聚合物往往仅关注于共轭聚合物,实际上,聚合物电荷转移络合物和金属有机聚合物等多种导电聚合物材料,其电导率也随结构改变而改变,聚合物电荷转移络合物甚至可以达到超导程度,一些金属有机聚合物还具有磁导特性,其电磁参数的可调性更为广泛,因此导电聚合物吸波材料类型还可以拓宽。利用已有数据库资料进行材料化学结构与物理结构、微观结构与宏观结构设计,是材料基因工程在吸波领域应用的新课题。

随着电子科学技术的进步和各种应用需求的不断发展,在提高吸波材料吸波性能(即高性能化)的同时,吸波材料还在向多功能复合的方向发展。例如,应对反隐身技术发展的更高要求,开发具有同时吸收雷达波与红外辐射及其它多波段电磁波的多频谱吸收材料成为当前吸波材料研发的重要课题;为适应多气候环境条件而研制既可吸波又能兼顾防腐蚀、自清洁、抗冰雪等多功能材料;运用微波化学的有关原理,将吸波材料与催化反应功能结合以更为有效地利用微波能量来引发所需的化学反应,实现电磁波能与化学能的转化等等,一系列具有双功能甚至多功能的吸波材料时代渐渐开启,成为未来吸波材料研究

的重要方向。

可以感知和分析电磁波特性和作出最佳响应的智能吸波材料将是吸波材料未来的重要研究内容。它集传感、驱动和控制等机构于一身,可以最大程度地发挥吸波材料的优势。但目前的智能型吸波体系还是器件与线路的集成,未来材料本身也将具有智能感知与智能响应特性,利用温敏材料对吸波生热的感知和响应、结合材料的记忆功能、自组装特性等特殊功能,巧妙地加以组合和运用,可以开发对微波的智能响应材料、以及材料在被损坏后有自感与自修复能力的智能修复吸波材料等,将更具有学术研究和实际应用前景。

参考文献：

[ 1 ] 黄科, 冯斌, 邓京兰. 高科技纤维与应用, 2010, 35(6): 54~58.

[ 2 ] Dyakonova O A, Kazantsev Y N. Electromagnetics, 1997, 17(1): 89~103.

[ 3 ] Chambers B. Electron Lett, 1995, 31(5): 404~405.

[ 4 ] 万梅香, 李素珍, 李军朝, 曹镛. 宇航材料工艺, 1989, (4): 28~32, 73.

[ 5 ] 吴友朋, 刘祥莹, 周友杰, 莫斌, 吴春. 宇航材料工艺, 2010, (1):42~44.

[ 6 ] Bur A J. Polymer, 1985, 26(7): 963~977.

[ 7 ] 秦秀兰, 黄英, 杜朝锋. 磁性材料及器件, 2007, 38(4): 15~18.

[ 8 ] Lee C Y, Kim H M, Park J W, Gal Y S, Jin J I, Joo J. Synth Met, 2001, 117(1~3): 109~113.

[ 9 ] 史长明, 张教强, 季铁正, 易娜. 材料开发与应用, 2013, 28(1): 82~89.

[10] Phang S W, Daik R, Abdullah M H. Thin Solid Films, 2005, 477: 125~130.

[11] 唐红梅, 袁茂林, 邓科, 林展如. 化学研究与应用, 2008, 20(2): 152~157.

[12] Clinton R. Aviat Week Space Tec, 1987, 128(20): 52~58.

[13] 范丛斌, 熊国宣. 化工新型材料, 2005, 33(2): 60~62.

[14] 刘辉林, 刘崇波, 陈园, 徐荣臻. 材料导报, 2012, 26(7): 89~92.

[15] 陈涛, 徐慎刚, 王艳荣, 曹少魁. 高分子通报, 2010, (2): 27~40.

[16] Bhattacharya P, Dhibar S, Das C K. Polym-Plast Technol, 2013, 52(9): 892~899.

[17] Zhu S; Jiang M, Zhao A, Wei W, Zhou Z. Adv Mater Res, 2011, 194~196: 2268~2271.

[18] 王少敏, 高建平, 于九皋, 王为. 宇航材料工艺, 2000, 54(2): 41~43.

[19] 刘一山, 郭佩佩, 廖学品, 石碧. 功能材料, 2011, 42(6): 1024~1031.

[20] 陈园. 共轭 Schiff 碱及配合物的合成与吸波性能研究. 江西: 南昌航空大学硕士学位论文, 2012.

[21] 唐红梅, 袁茂林, 邓科, 孙永贵, 陈洪, 郑春宁, 林展如. 化学研究与应用, 2010, 22(1): 8~13.

[22] Wan M X. Advanced Materials (Weinheim, Germany), 2008, 20(15): 2926-2932.

[23] Duan Y, Wu G, Li X, Ji Z, Liu S, Li W. Solid State Sci, 2010, (12): 1374~1381.

[24] 晁单明, 姚雷, 陈大鹏, 何立兵, 贾晓腾, 刘洪涛, 王策. 高等学校化学学报, 2011, 32: 2696~2999.

[25] Zeng, A, Hu, K, Luo, L. Adv Mater Res, 2012, 463~464: 375~379.

[26] Wan M X, Li J C, Li S Z. Polym Adv Technol, 2001, 12: 651~7.

[27] Liu C Y, Jiao Y C, Zhang L X, Xue M B, Zhang F S. Acta Metall Sinica, 2007, 43: 409~12.

[28] Oyharçabal M, Olinga T, Foulc M-P, Lacomme S, Gontier E, Vigneras V. Compos Sci Technol, 2013, 74: 107~112.

[29] Long Y Z, Li M M, Gu C, Wan M, Duvail J L, Liu Z, Fan Z. Prog Polym Sci, 2011, 36: 1415~1442.

[30] Zhang L, Zhang L, Wan M. Eur Polym J, 2008, 44: 2040~2045.

[31] Liao Y, Qi S, Wang D, Wu Y. Adv Mater Res, 2009, 79~82: 309~312.

[32] 熊善新. 采用模板法制备有序排列的聚苯胺复合微管和微丝的研究. 四川: 四川大学博士学位论文, 2004.

[33] Wang L, Huang Y, Huang H. Mater Lett, 2014, 124: 89~92.

[34] Zhao D L, Shen Z M. Mater Lett, 2008, 62: 3704~3706.

[35] Gusakov P E, Andrianov A V, Aleshin A N, Matsushita S, Akagi K. Synth Met, 2012, 162: 1846~1951.

[36] 朱俊延, 黄艳, 周祚万. 材料导报, 2009, 23(5): 32~35.

[37] Xu F, Ma L, Gan M, Tang J, Li Z, Zheng J, Zhang J, Xie S, Yin H, Shen X, Hu J, Zhang F. J Alloy Compd, 2014, 593: 24~29.

[38] Xie X, Wu Y, Kong Y, Zhang Z, Zhou X. Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp, 2012, 408:104~113.

[39] Zhou W, Hu X, Sun C, Yan J, Zhou S, Chen P. Polym Advan Technol, 2014, 25(1): 83~88.

10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.008

- [40] 张罡, 马瑞廷, 赵海涛, 李喜坤. 材料保护, 2009, 42: 19~21.
- [41] Mandal A, Das C K. Macromol Symp, 2013, 327(1): 99~107.
- [42] Wang W, Gumfekar S P, Jiao Q, Zhao B. J Mater Chem C: Mater Opt Elec Dev, 2013, 1(16): 2851~2859.
- [43] Chen K, Li L, Tong G, Qiao R, Hao B, Liang X. Synth Met, 2011, 161(21~22): 2192~2198.
- [44] Chen K Y, Xu Q Q, Li L C, Gong P J, Chen H F, Xiao Q S, Xu F. Sci China: Chem, 2012, 55(7): 1220~1227.
- [45] Folgueras L C, Alves M A, Rezende M C. J Aerospace Technol Manage, 2010, 2(1): 63~70.
- [46] Saini P, Choudhary V, Singh B P, Mathur R B, Dhawan S K. Mater Chem Phys, 2009, 113: 919~926.
- [47] Phang S W, Tadokoro M, Watanabe J, Kuramoto N. Curr Appl Phys, 2008, 8: 391~394.
- [48] Ting T H, Jau Y N, Yu R P. Appl Surf Sci, 2012, 258: 3184~3190.
- [49] Darren A M, Trisha H. Synth Met, 2006, 156: 497-505.
- [50] Wang D, Ma F H, Qi S H, Song B Y. Synth Met, 2010, 160(19/20): 2077~2084.
- [51] Zhang D, Cheng J, Yang X, Zhao B, Cao M. J Mater Sci, 2014, 49: 7221~7230.
- [52] Chen Y, Liu X, Mao X, Zhuang Q, Xie Z, Han Z. Nanoscale, 2014, 6(12): 6440~6447.
- [53] Ma G, Hao B, Li L, Chen K, He Y, Qiao R, Li J, Ding Y. Sci Adv Mater, 2014, 6(2): 298~303.
- [54] Ohlan A, Singh K, Gandhi N, Chandra A, Dhawan S K. AIP Advances, 2011, 1(3): 032157.
- [55] Sambyal P, Singh A P, Verma M, Farukh M, Singh B P, Dhawan S K. RSC Advances, 2014, 4(24): 12614~12624.
- [56] Liu P, Huang Y, Wang L, Zhang W. J Alloy Compd, 2013, 573: 151~156.
- [57] Liu P, Huang Y. RSC Adv, 2013, 3(41): 19033~19039.
- [58] 袁杰, 王荣国, 李颖慧, 张义, 王彪. 哈尔滨工业大学学报, 2000, (4): 51~54.
- [59] Wang G, Gao Z, Tang S, Chen C, Duan F, Zhao S, Lin S, Feng Y, Zhou L, Qin Y. ACS Nano, 2012, 6(12): 11009~11017.
- [60] Xu F, Ma L, Huo Q, Gan M, Tang J. J Magn Magn Mater, 2014, 374: 311~316.
- [61] Landy N I, Sajuyigbe S, Mock J J, Smith D R, Padilla W J. Phys Rev Lett, 2008, 100(20): 207402.
- [62] 穆武第, 王凤春, 黄克明, 王新民. 材料保护, 2013, 46(5): 85~88.
- [63] Pulko T A, Nasonova N V, Davydov M V, Osipov A N, Lyn'kov L M. Biomeditsinskaya Radioelektronika, 2011, (3), 9~15 (Russ).
- [64] Pinchuk L S, Goldade V A. Doklady Natsional'noi Akademii Nauk Belarusi, 2013, 57(4): 114~118(Russ).

## Application of Conductive Polymers in Microwave Absorbing Materials

LIU Yin-feng<sup>1,\*</sup>, LI Chen-jun<sup>1</sup>, GUAN Shi-you<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** A review. Conductive polymers have been become new microwave absorbing materials for their low density, varied structure and adjustable electromagnetic parameters. To improve its absorbing properties, a lot of research has been carried out on micro-and macro-structural design. It has been found that conductive polymers and their metal complexes have good microwave absorbing properties, which would be significantly enhanced through micro-structure control such as with nanometer size, nano-fiber morphology or with chirality. Composited to a binary or multi-component system and constructed to multi-layered system or metamaterial structure can result in more excellent absorbing properties. In this paper, the microwave absorbing materials containing conductive polymers are reviewed, some recent results are brief introduced and the development of polymeric materials in microwave absorbing field is prospected.

**Key words:** Conductive polymer; Microwave absorbing material; Composite; Structure design