

聚合物基纳米杂化吸波材料的研究进展

吉小利 高旭晨 邢宏龙

(安徽理工大学化学工程学院, 淮南 232001)

摘 要 微波吸波材料需要满足微波吸收强度大、吸收频带宽、厚度薄和质量轻等要求, 聚合物/纳米杂化材料是实现这些要求的一个重要方向。近年来, 各种不同组成、不同结构的聚合物基纳米杂化吸波材料的报道正逐年增加。从聚合物基纳米杂化复合吸波材料、聚合物基纳米分子杂化吸波材料和聚合物基体三方面, 综述了其研究进展。探讨聚合物基纳米杂化吸波材料的结构与性能之间的关系, 提出获得高性能聚合物基纳米杂化吸波材料的研究思路。

关键词 聚合物, 纳米杂化材料, 吸波材料, 研究进展

Progress in polymer-based hybrid microwave-absorbing nanomaterial

Ji Xiaoli Gao Xuchen Xing Honglong

(Department of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology,
Huainan 232001)

Abstract Microwave-absorbing materials need to meet the requirements of strong absorption of microwave, broad absorption band, thin depth, light weight, and low infrared emissivity, et al. Combination of nano inorganic materials with polymer hybrid materials was expected to take the advantage of both materials to really fulfil these demands. In recent years, all kinds of different structure and performance of polymer-based nano hybrid microwave-absorbing materials were reported increasing year by year. From three aspects of polymer-based nano composite microwave-absorbing materials, polymer-based nano molecular hybrid microwave-absorbing materials and the polymer matrix, their research progress were reviewed by discussing the relationship between the structure and properties of materials, train of thought for obtaining high-performance microwave-absorbing materials were presented.

Key words polymer, nano hybrid material, microwave-absorbing material, developing progress

随着军事隐身技术的快速发展以及自动化、无线通信等电子设备的广泛应用, 微波吸波材料(简称吸波材料)的重要性与日俱增, 受到科研人员的高度重视^[1-2]。

吸波材料主要分无机材料、有机聚合物和无机-有机纳米杂化材料等。无机吸波材料如铁氧体、金属微粉、纳米氧化物、碳纳米管和石墨烯等, 具有高强度、热稳定性好和吸波性能优异等优点^[3-4]。有机聚合物具有质量轻、结构可设计和电导率可调控等性能, 在微波吸波材料领域具有较好的应用潜力。但是单一的有机导电高聚物的吸波频率较窄, 一般需加入无机纳米粒子或超微粒子掺杂剂形成杂化材料, 增强电荷转移作用, 获得宽频吸波材料^[5]。因此, 将有机导电聚合物和无机纳米材料进行杂化, 综

合无机、有机和纳米材料的优异性能, 是开发新型的“薄、轻、宽、强”物理机械性能良好和阻抗匹配性更好的微波吸收材料的重要途径之一。

通常有机无机杂化材料分为: 杂化复合材料和分子杂化材料。杂化复合材料的无机与有机基体间往往通过氢键、范德华力^[6]等弱作用力相结合, 因此材料应用过程中会产生热效应而导致材料稳定性降低。分子杂化材料, 无机与有机组分之间采用强作用力化学键结合^[7], 能有效避免和克服无机或有机组分各自的团聚和不均匀分散, 充分发挥无机和有机材料各自的优异性能, 并可能由此产生更好的机械、光、电和磁等功能特性, 呈现增强效应。笔者综述了聚合物基纳米杂化吸波材料的研究进展。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51707003); 安徽省高校自然科学基金重点项目(KJ2016A198); 2017 国家级大学生创新训练项目(201710361265); 安徽理工大学 2015 年校引进人才基金资助项目(11470)

作者简介: 吉小利(1978-), 女, 博士, 副教授, 主要从事有机功能高分子材料研究。

1 聚合物基纳米杂化复合吸波材料

科研人员对聚合物基纳米杂化复合吸波材料进行了大量的研究^[8-12]。具有高导电性、大的介电损耗和磁损耗性能是微波吸收材料的主要特点。常用的纳米无机材料有:纳米金属、纳米氧化物颗粒^[13-14],具有大的介电损耗和磁损耗,既能赋予杂化材料良好的介电损耗和磁损耗性能,又提高了其阻抗匹配特性,还能降低红外发射率。还原氧化石墨烯、碳纳米管等^[15-18]碳质材料,内部缺陷多,且材料表面有羟基、羧基等活性基团,因此在外磁场下,易产生较高的电导损耗和介电损耗,表现出很好的微波吸波性能。不同吸波机理的介电材料、磁性材料和电导材料相互复合,具有协同作用,有助于提高吸波性能。Wang 等^[19]采用原位乳液聚合法制备出了锰锌铁氧体($\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$)/聚苯胺纳米复合吸波材料。该材料在低频范围内具有高的介电吸收性能和电磁屏蔽效能。聚苯胺经盐酸掺杂改性改善了其电性能和纳米铁氧体之间的作用力,该作用力包括静电力、顺磁力和氢键作用,使得纳米铁氧体粒子能够强力地键合在聚苯胺表面,从而提高了复合材料的热稳定性。Liu 等^[20]通过水热法制备了石墨烯/聚苯胺/四氧化三钴三元纳米复合材料,研究发现,该三元复合材料具有优异的微波吸收性能,吸波机理为通过协同效应、界面极化和多重反射等物理机制吸收和衰减电磁波。Hong 等^[21]通过原位聚合法合成了钡铁氧体-二氧化钛(BF-TD)/多壁碳纳米管(MWCNTs)/聚噻吩三元纳米杂化复合材料,研究发现聚噻吩、MWCNTs 和 BF-TD 之间静电和氢键相互作用,有效增强了杂化材料的微波吸收性能,拓宽了吸收频率,当杂化材料中 MWCNTs 含量为 20%(wt,质量分数,下同),BF:TD 的含量配合比为 4:5 条件下,杂化材料表现出最好的吸波性能。在制备此类复合材料时,为提高纳米粒子与聚合物之间的界面作用力,往往需对纳米粒子进行非共价键、共价键表面功能化。如碳纳米管,由于其强烈的相互作用,往往造成表面缺陷使其导电性能下降,因此通过功能化碳纳米管,能够有效降低碳纳米管之间的相互作用,从而增强碳纳米管在聚合物基体中的分散性能和微波吸收性能,其性能改善程度与碳纳米管功能化程度以及改性后的碳纳米管与聚合物之间的相互作用有关^[22]。

在聚合物基纳米复合吸波材料的结构设计及控制上,科研人员有了新的突破,制备出层层自组装结

构^[23]、高度有序排列结构^[24]、核-壳结构^[25-26]和三维互连网络结构^[27-29]等复合吸波材料。Singh 等^[25]通过原位聚合法合成了以聚乙撑二氧基噻吩(PEDOT)为壳层,表面活性剂包覆的钡铁氧体(60~80nm)为核的纳米核-壳型二元纳米杂化材料,发现该杂化材料随着钡铁氧体含量的增加,具有更高的介电常数和磁损耗,在 12.4~18GHz 频率范围内较强的微波吸收 22.5dB。Chen 等^[27],设计并制备了一种质轻、柔性和高电磁屏蔽性能的石墨烯/聚二甲基硅氧烷复合三维网络发泡材料,它的电磁屏蔽性能在 30MHz~1.5GHz 频率范围内高达 30dB,在 X 频带内高达 20dB。研究结果表明:三维网络多孔结构能够有效的吸收和衰减电磁波,未来该种三维互连网络结构的复合吸波材料具有很大的应用潜力。

可以看出,聚合物基纳米杂化复合吸波材料的制备、性能及吸波机理研究已由二元复合向多元复合发展;在复合材料结构形貌上,也由一维、二维多元纳米复合材料向三维多元网络结构纳米复合材料的构筑。多年来,科研人员一直致力于采用各种策略,包括纳米粒子的表面功能化、聚合物的改性、聚合物和纳米粒子的结构设计及控制制备等来提高复合材料的界面相容性和材料的稳定性,从而获得吸波性能高、综合性能优异的聚合物基纳米复合吸波材料。

2 聚合物基纳米分子杂化吸波材料

采用强作用力化学键结合的聚合物基纳米分子杂化吸波材料,由于其优异的性能,受到科研人员的重视。Wu 等^[28]通过对介孔碳(CMK-3)的表面改性,采用化学键接枝单体原位引发聚合制备了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)-g-CMK-3 杂化材料,该材料具有较高的电导率(0.437S/m)相比于溶剂共混法制备的复合材料($1.34 \times 10^{-3}\text{S/m}$)高出两个数量级。该分子杂化材料相比于共混法制备的材料表现出更低的反射损耗值和更宽的吸收带(超过 3GHz),研究结果表明该类以共价键相连的杂化材料是一类潜在的性能优良的吸波材料。Hayashida 等^[30]对 MWCNT 进行表面改性,接枝单体甲基丙烯酸甲酯(MMA),原位聚合制备出以共价键相连的 CNT/PMMA 纳米杂化吸波材料,其体积电阻率高达 $1.3 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$,这相对于共混法制备的 CNT/PMMA 复合材料的体积电阻率高出 14 个数量级,其在极高频范围内(30~300GHz)具有很好的

电磁屏蔽性能。

纳米材料与基体聚合物之间通过化学键形成杂化材料,相较于传统的物理共混法(通过氢键或范德华力相连),能够更有效地避免和克服无机和聚合物组分的团聚和不均匀分散,杂化材料的界面相容性和稳定性会显著增加,有望获得吸收频带宽、吸波能力强的吸波材料,但是相较于复合材料的制备,其制备方法相对复杂,因此制得的主要为二元纳米分子杂化吸波材料,对于可能综合多种吸波机理的多元纳米分子杂化材料的可控制备、吸波机理及应用研究将成为未来发展的重要方向之一。

3 聚合物基体的研究

大部分聚合物基杂化吸波材料的研究,对聚合物基体的选择往往通过原位聚合法等获得聚苯胺、聚噻吩和聚吡咯等均聚物^[14-18],或对聚合物进行简单的端基改性。随着研究的深入,通过各种化学方法合成共聚物,增强聚合物的吸波性能,提高其综合性能或赋予其新的功能,已成为未来发展的趋势之一。Wei 等^[31]采用溶胶-凝胶法,以纳米四氧化三铁/聚苯胺(Fe_3O_4 @PANI)复合物上的氨基和实验室合成的聚芳醚酮(AFPEEK)侧链上的氨基为交联点,以具有良好热稳定性的醛基封端的聚甲亚胺齐聚物(PAM)为交联剂,制得多元共聚物杂化材料。通过对其电磁参数测试结果分析,认为该杂化材料的吸波机理兼有磁损耗和介电损耗,其中介电损耗占主导。此种具有交联结构的共聚物基纳米杂化吸波材料与该实验室先前制备的纳米粒子/均聚芳醚酮材料相比,吸收强度显著增强,吸收谱带明显增宽。

4 结论

构筑新型高性能的吸波材料可以从以下三方面着眼:(1)构筑三维多元纳米分子杂化材料,通过共价键相连的分子杂化材料的可控制备,采用协同效应、界面效应和功能性调控复配等,既能赋予杂化材料良好的介电损耗和磁损耗性能,又能提高其阻抗匹配特性,还能降低其红外发射率,有望产生良好的微波吸收效果;(2)对无机纳米粒子进行共价键表面功能化,提高其与聚合物基体的界面作用力,从而提高纳米复合材料的微波吸收性能;(3)设计并合成具有宽波段、强吸收的新型共聚物基体材料,增强聚合物基体的吸波性能,提高其综合性能或赋予其新的功能。

参考文献

- [1] 张月芳,郝万军.电磁辐射污染及其防护技术[M].北京:冶金工业出版社,2010,8-79.
- [2] 刘顺华,刘军民,董星龙,等.电磁波屏蔽及吸波材料[M].北京:化学工业出版社,2014,12-98.
- [3] Wang T, Wang H, Chi X, et al. Synthesis and microwave absorption properties of Fe-C nanofibers by electrospinning with disperse Fe nanoparticles parceled by carbon[J]. Carbon, 2014, 74(8):312-318.
- [4] Fu M, Jiao Q, Zhao Y, et al. Vapor diffusion synthesis of CoFe_2O_4 hollow sphere/graphene composites as absorbing materials[J]. J Mater Chem C A, 2014, 3(2):735-744.
- [5] Kong L, Yin X, Yuan X, et al. Electromagnetic wave absorption properties of graphene modified with carbon nanotube/poly(dimethylsiloxane) composites[J]. Carbon, 2014, 73:185-193.
- [6] Yang H B, Ye T, Lin Y. Microwave absorbing properties based on polyaniline/magnetic nanocomposite powders[J]. RSC Adv, 2015, 125(5):103488-103493.
- [7] Yan Z Q, Xu H Y, Guang S Y, et al. A convenient organic-inorganic hybrid approach toward highly stable squaraine dyes with reduced H-aggregation[J]. Adv Func Mater, 2012, 22(2):345-352.
- [8] Xiao H M, Fu S Y. Synthesis and physical properties of electromagnetic polypyrrole composites via addition of magnetic crystals[J]. Cryst Eng Comm, 2014, 16(11):2097-2112.
- [9] Zhao J, Lin J P, Xiao J P, et al. Synthesis and electromagnetic, microwave absorbing properties of polyaniline/grapheme oxide/ Fe_3O_4 nanocomposites[J]. RSC Adv, 2015, 25(5):19345-19352.
- [10] Chen Y, Liu X Y, Zhuang Q X, et al. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -MWNT/poly(*p*-phenylenebenzobisoxazole) composites with excellent microwave absorption performance and thermal stability[J]. Nanoscale, 2014, 12(6):6440-6447.
- [11] Wang G S, Zhang X J, Guo L, et al. Polymer composites with enhanced wave absorption properties based on modified graphite and polyvinylidene fluoride[J]. J Mater Chem A, 2013, 24(1):7031-7036.
- [12] Wang H C, Ma N, He J, et al. Cobalt/polypyrrole nanocomposites with controllable electromagnetic properties[J]. Nanoscale, 2015, 16(7):7189-7196.
- [13] Lin L, Xing H L, Tan D X, et al. Preparation and microwave absorption properties of multi-walled carbon nanotubes decorated with Ni-doped SnO_2 nanocrystals[J]. RSC Adv, 2015, 115(5):94539-94550.
- [14] Xing H L, Liu Z F, Ji X L, et al. Excellent microwave absorption properties of Fe ion-doped SnO_2 /multi-walled carbon nanotube composites[J]. RSC Adv, 2016, 48(6):41656-41664.
- [15] Wang H, Wang G, Li W, et al. A material with high electromagnetic radiation shielding effectiveness fabricated using

- multi-walled carbon nanotubes wrapped with poly(ether sulfone) in a poly(ether ketone) matrix[J]. *J Mater Chem C*, 2012, 39(22): 21232-21239.
- [16] Wen B, Wang X, Cao W, et al. Reduced graphene oxides: the thinnest and most lightweight materials with highly efficient microwave attenuation performances of the carbon world[J]. *Nanoscale*, 2014, 11(6): 5754-5761.
- [17] Wu F, Xia Y, Wang Y, et al. Two-step reduction of self-assembled (3D) reduced graphene oxide (RGO)/zinc oxide (ZnO) nanocomposites for electromagnetic absorption[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 47(2): 20307-20315.
- [18] Wang L, Xing H L, Gao S T, et al. Porous flower-like NiO@graphene composites with superior microwave absorption properties[J]. *J Mater Chem C*, 2017, 8(5): 2005-2014.
- [19] Wang W J, Gumfekar S P, Zhao B X, et al. Ferrite-grafted polyaniline nanofibers as electromagnetic shielding materials[J]. *J Mater Chem C*, 2013, 16(1): 2851-2859.
- [20] Liu P, Huang Y, Sun X. Excellent electromagnetic absorption properties of poly(3,4-ethylene dioxythiophene)-reduced graphene oxide-Co₃O₄ composites prepared by a hydrothermal method[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 23(5): 12355-12360.
- [21] Hong X W, Xie Y, Wang X Y, et al. A novel ternary hybrid electromagnetic wave-absorbing composite based on BaFe_{11.92}(LaNd)_{0.04}O₁₉-titanium dioxide/multiwalled carbon nanotubes/polythiophene[J]. *Compos Sci Technol*, 2015, 117(1): 215-224.
- [22] Rohini R, Bose S. Electromagnetic interference shielding materials derived from gelation of multiwall carbon nanotubes in polystyrene/poly(methyl methacrylate) blends[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 14(6): 11302-11310.
- [23] Song W L, Fan L Z, Cao M S, et al. Facile fabrication of ultrathin graphene papers for effective electromagnetic shielding[J]. *J Mater Chem C*, 2014(25): 5057-5064.
- [24] Song W L, Cao M S, Lu M M, et al. Alignment of graphene sheets in wax composites for electromagnetic interference shielding improvement[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(11): 115708-115715.
- [25] Singh K, Chandra A, Dhawan S K, et al. Microwave absorption behavior of core-shell structured poly(3,4-ethylenedioxy thiophene)-barium ferrite nanocomposites[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 3(2): 927-933.
- [26] Singh A P, Mishra M, Sambyal P, et al. Encapsulation of γ -Fe₂O₃ decorated reduced graphene oxide in polyaniline core-shell tubes as an exceptional tracker for electromagnetic environmental pollution[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 10(2): 3581-3593.
- [27] Chen Z, Xu C, Ma C, et al. Lightweight and flexible graphene foam composites for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(9): 1296-1300.
- [28] Wu F, Wang Y, Wang M. Using organic solvent absorption as a self-assembly method to synthesize three-dimensional (3D) reduced graphene oxide (RGO)/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) architecture and its electromagnetic absorption properties[J]. *RSC Adv*, 2014, 91(4): 49780-49782.
- [29] Zhou H, Wang J C, Zhuang J D, et al. A covalent route for efficient surface modification of ordered mesoporous carbon as high performance microwave absorbers[J]. *Nanoscale*, 2013, 24(5): 12502-12511.
- [30] Hayashida K, Matsuoka Y. Electromagnetic interference shielding properties of polymer-grafted carbon nanotube composites with high electrical resistance[J]. *Carbon*, 2015, 85(13): 363-371.
- [31] Wei W, Yue X G, Jiang Z H, et al. Novel ternary Fe₃O₄@ polyaniline/polyazomethine/polyetheretherketone crosslinked hybrid membranes: fabrication, thermal properties and electromagnetic behaviours[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(22): 11159-11167.
- 收稿日期: 2017-06-19
修稿日期: 2018-07-19

收稿日期:2017-06-19

修稿日期:2018-07-19

(上接第 17 页)

- [39] 侯宏英, 孟瑞晋. 石墨烯的晶格缺陷[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(11): 2935-2942.
 - [40] Zhao J, Zeng H, Wei J, et al. Atomistic simulations of divacancy defects in armchair graphene nanoribbons: stability, electronic structure, and electron transport properties[J]. Physics Letters A, 2014, 378(4): 416-420.
 - [41] Lü X, Jiang L, Zheng Y. Transport properties in a line defect superlattice of graphene[J]. Physics Letters Section A General Atomic & Solid State Physics, 2013, 377(38): 2687-2691.
 - [42] Yang D, Ma F, Sun Y, et al. Influence of typical defects on thermal conductivity of graphene nanoribbons: an equilibrium molecular dynamics simulation[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(24): 9926-9931.
 - [43] Han T W, Shi Y J, He P F, et al. The effect of stone-wales to graphene sheets[J]. Chinese Journal of Solid Mechanics, 2011, 32(6): 619-624.
 - [44] Wang M C, Yan C, Ma L, et al. Effect of defects on fracture strength of graphene sheets[J]. Computational Materials Science, 2012, 54(1): 236-239.
 - [45] 张先恩. 生物传感器[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006-01.
 - [46] 肖静婧, 徐慧颖, 徐莉, 等. 铁酞菁/氮掺杂石墨烯复合物的电化学传感研究[J]. 电化学, 2015, 21(1): 52-53.
 - [47] Andres B, Forsberg S, Dahlström C, et al. Enhanced electrical and mechanical properties of nanographite electrodes for supercapacitors by addition of nanofibrillated cellulose[J]. Physica Status Solidi, 2014, 251(12): 2581-2586.

收稿日期:2017-05-26

修稿日期:2017-07-27