

导电高聚物的微波吸收机理的研究*

万 梅 香

中国科学院化学研究所, 北京 100080

1990年8月15日收到

本文以“导电孤岛”物理模型阐明界面极化率对导电高聚物电损耗的影响。通过物理模型的数学解析表明, 导电高聚物中的“导电孤岛”是导电高聚物的介电损耗的主要来源, 并发现“导电孤岛”所引起的介电损耗依赖于“导电孤岛”本身的电导率、介电常数以及它的体积分数。“导电孤岛”物理模型所揭示的介电特性与实验中所观察到的微波吸收率和导电高聚物的室温电导率有关的实验事实相符合。

PACC: 6140

一、引 言

随着雷达探测技术的发展, 飞行器的隐身技术受到各国的普遍重视, 而实现隐身技术的关键是研制新型的隐身材料。目前广泛使用的铁氧体为代表的微波吸收剂虽然具有较好的吸收性能。但是, 因比重较大, 难于在飞行器上得到实际应用。为此, 发展具有高吸收率、宽频带、比重轻的新型吸收材料是实现飞行器隐身的关键。

我们在导电高聚物的结构与性能的基础研究中, 于1984年发现导电高聚物具有微波吸收特性。经过深入的研究, 发现这类高聚物的微波吸收特性强烈地依赖于高聚物的主链结构、对阴离子的性质、掺杂的程度、室温电导率、粘合剂、涂层的厚度、结构和工艺条件等。研究结果充分显示导电高聚物微波吸收剂具有比重轻、电、磁参量可调、兼容性好、易于复合加工成型和实现工业化生产等优点。因此, 它可望发展成为一种兼具高吸收率、宽频带、比重轻的新型微波吸收剂。

但是, 关于导电高聚物的微波吸收机理现尚未见报道。显然, 导电高聚物的微观吸收机理的研究为导电高聚物的微波吸收的电磁参量的优化组合、新型的兼具电、磁损耗的吸收剂的分子设计和吸收的新概念、新思想的提出提供理论依据。

本文根据导电高聚物在微波频率范围内(8—12.4GHz)的电、磁参量(ϵ_r, μ_r)的特性、导电高聚物的微观形貌以及电导-温度依赖性和电压端短路法——VSC (voltage shorted compaction) 等实验结果, 提出“导电孤岛”物理模型, 并通过数学解析来讨论界面极化率对导电高聚物的介电损耗的特性。

* 国家自然科学基金、国防科工委和中国科学院军工办公室基金资助的课题。

二、吸波属性——电损耗型

众所周知,微波吸收材料按其吸收特性的来源可分为电损耗型和磁损耗型两大类。以无机铁氧体为代表的吸收剂是典型的磁损耗型微波吸收剂。它主要是利用磁性物质的导磁率的实部(μ'_r)值以缩短传播波长和利用它的虚部(μ''_r)来损耗电磁能量。现有的铁氧体微波吸收材料主要是按后原理制作的。而电损耗型吸收剂主要是利用电的极化和传导损耗来消耗电磁波的能量。含有碳、无机半导体 SiC 粉、金属或碳纤维的树脂以及导电高聚物均属于电损耗型吸收剂。

研究结果表明,导电高聚物的微波吸收特性具有如下特点^[1]:

1. 导电高聚物的相对介电常数的实部(ϵ'_r)随电导率的增加而增加,但它的虚部(ϵ''_r)在 $10^{-2}\text{s/cm} < \sigma < 10^0\text{s/cm}$ 之间出现极大值(见图 1)。

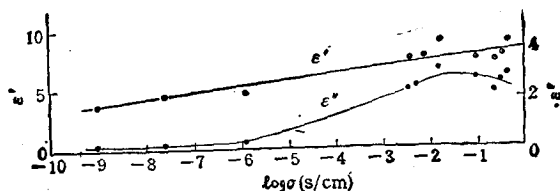


图 1 导电高聚物的相对介电常数与室温电导率的关系

2. 导电高聚物的相对磁导率的实部(μ'_r)与室温电导率无关;而它的虚部(μ''_r)在 $10^{-2}\text{s/cm} < \sigma < 10^0\text{s/cm}$ 之间出现极小值(见图 2)。

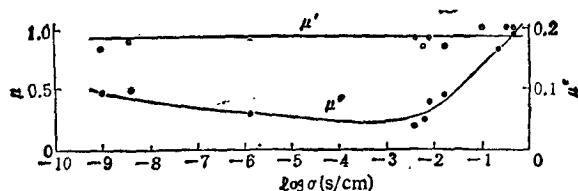


图 2 导电高聚物的相对磁导率与室温电导率的关系

3. 实际上损耗角 $\tan \delta_e$ 和 $\tan \delta_\mu$ 是表征材料对微波吸收的物理量。因此若以损耗角来表示则得到如图 3 所示的导电高聚物的电、磁损耗与室温电导率的关系。图 3 所示的结果表明当 $10^{-1}\text{s/cm} < \sigma < 10^0\text{s/cm}$ 之内无论是电损耗还是磁损耗均为最大值,在此范围内应呈现较好的微波吸收,并且电损耗大于磁损耗。

4. 由上述所得到的 ϵ_r 和 μ_r 值经由南京大学设计的电磁参量优化的计算机辅助软件计算得到在法向极化状态下的反射率 R 与电导率的关系(见图 4)。从图 4 可以看出,当电导率 $\sigma < 10^{-4}\text{s/cm}$ 时,导电高聚物和普通的高聚物一样,无明显的微波吸收;当电导率在 $10^{-4}\text{s/cm} < \sigma < 10^0\text{s/cm}$ 时,它具有很好的微波吸收,并且最大衰减随电导率的增加

1) 电、磁参量是在三分公中心频率(9370MHz)和 $T = 25^\circ\text{C}$ 的条件下,经波导法测量的,上述测量条件适于图 1 至图 4 和表 2。

而增加。但是当 $\sigma > 10^9 \text{ S/cm}$ 时, 与普通金属一样呈现电磁屏蔽效应(见表 1)。

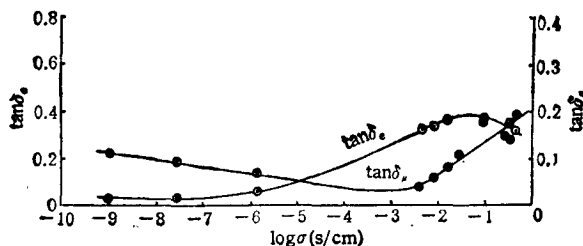


图 3 导电高聚物的电、磁损耗与室温电导率的依赖关系

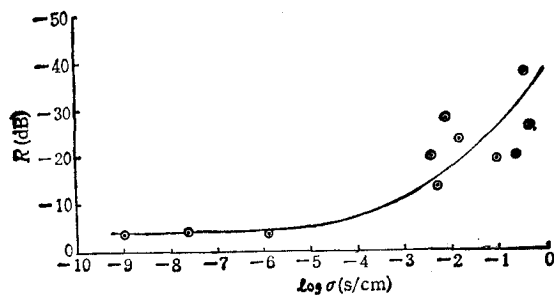


图 4 导电高聚物的最大衰减率与室温电导率的关系

表 1 电导率大于 10^9 S/cm 的导电高聚物的微波反射

频率 (GHz)	反射率 R(dB)	频率 (GHz)	反射率 R(dB)
8.00	-0.52	10.20	-0.58
8.20	-0.62	10.40	-0.70
8.40	-0.70	10.60	-0.58
8.60	-0.56	10.80	-0.56
8.80	-0.66	11.00	-0.72
9.00	-0.52	11.20	-0.64
9.20	-0.44	11.40	-0.60
9.40	-0.46	11.60	-0.64
9.60	-0.56	11.80	-0.56
9.80	-0.60	12.00	-0.82
10.00	-0.54		

反射率 R 是在 8—12.4GHz 频率范围内, 样品大小为 $180\text{mm} \times 180\text{mm}$, 厚度为 $100\mu\text{m}$, 温度为 25°C , 法向垂直极化的条件下, 由 RAM 反射率自动扫频仪 (1504B) 测得。

综上所述, 具有半导体特性的导电高聚物具有较好的微波吸收特性并属电损耗型的吸收剂。

三、介电损耗的来源

通常, 介质在微波场的作用下, 它会发生电的极化, 则表征介质极化的宏观物理

量——相对介电常数 ϵ_r 呈复数形式,即

$$\epsilon_r = |\epsilon| \exp(-i\phi) = \epsilon' - i\epsilon'', \quad (1)$$

其中 ϕ 为极化电矩相对外加微波场滞后的位相, ϵ' 和 ϵ'' 分别为介电常数的实部和虚部。 ϵ' 仅与偶极子间的相互作用有关,称之为极子-极子弛豫,而 ϵ'' 是与偶极子和声子之间的相互作用有关,称之为偶极子-声子弛豫。显然,介电损耗是直接和介电常数的虚部 ϵ'' 密切相关。

一般来讲,由电场引起的极化有电子极化率、离子极化率、固有偶极子的取向极化率和界面极化率 4 种类型。由电子建立的电荷位移极化所需要的时间很短,可与光的振动周期相比,即为 10^{-14} — 10^{-15} s。而由离子建立电荷位移极化所需的时间稍长些,在 10^{-12} — 10^{-13} s 范围内。因此,电子和离子的极化均具有较大的恢复力和较小的阻尼,其共振频率较高,均在紫外和红外区,故在微波范围内的介电常数的虚部 ϵ'' 几乎为零。所以电子和离子极化率对微波吸收的贡献可以不予考虑。相反,固有偶极子的取向极化率和界面极化率具有恢复力小,阻尼大的特点,共振频率出现在我们感兴趣的微波范围。因此,可以认为固有偶极子的取向极化率和界面极化率可能是导电高聚物在微波范围内电损耗的主要来源。

本文作者提出“导电孤岛”物理模型来讨论界面极化率对导电高聚物电损耗的贡献。关于固有偶极子极化率对导电高聚物的电损耗的贡献正在研究之中。

四、物理模型的实验根据

大量的扫描电子显微镜实验结果表明,导电高聚物具有纤维^[2]或颗粒^[3]的微观形貌。研究表明,由于孤子、极子或双极子的形成^[4],这些纤维或颗粒本身具有金属的特性^[5]。例如,对于聚苯胺导电高聚物,Epstein 等人^[6]已确定这些金属颗粒的电导率在 200—300S/cm 范围内,并与能带计算的结果相一致^[7]。聚乙炔是典型的导电高聚物,在高掺杂态时它的金属特性已由光学^[8]、温差电动势^[9]和磁学^[10]等证实。但是,它的电导-温度依赖性却呈现半导体特性^[11]并较好地符合 Mott 的 Variable-Range Hopping^[12] 的模型,即

$$\sigma \sim \exp[(T_0/T)^n], \quad n = 1/4. \quad (2)$$

事实上,对于导电和非导电区域相分离的体系或粉末压片样品,这种电导-温度依赖性预料之中的。大量的实验事实表明,所观察到的半导体型的电导-温度依赖关系不是导电高聚物的本征电导-温度依赖性,而是来自纤维或颗粒间的接触电阻。VSC 方法的研究结果表明,通过银胶层可以消除纤维或颗粒间的接触电阻^[13-16],而导电高聚物的 VSC 测量结果均呈现金属的电导-温度依赖性^[11,17,18]。因此,上述的这些实验结果充分说明可以把导电高聚物看成是由具有金属特性的纤维或颗粒无规地被绝缘的基质相隔离的体系。

1) 万梅香等,私人通讯。

五、物理模型与数学解析

“导电孤岛”的物理模型是指将导电高聚物看成在介电常数为 ε_1 , 电导率为 σ_1 的基体中无规地弥散许多介电常数为 ε_2 , 电导率为 σ_2 的另相。所谓另相即为导电的纤维或颗粒在本文中称之为“导电孤岛”, 其“导电孤岛”物理模型的示意图如图 5 所示。因此, 对所假设的体系, 由界面极化率所引起的介电常数为¹⁾

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \varepsilon_{\infty} + (1 + A/1 + i\omega\tau) \\ &= \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})/(1 + i\omega\tau), \quad (3)\end{aligned}$$

其中

$$\varepsilon_{\infty} = \varepsilon'_1 [1 + 3B(\varepsilon'_2 - \varepsilon'_1)/(2\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2)], \quad (4)$$

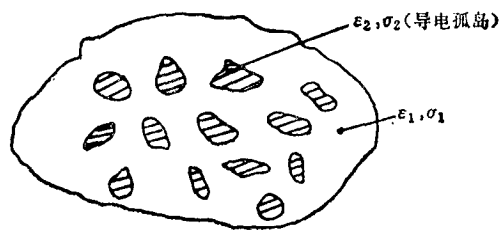


图5 “导电孤岛”物理模型示意图

$$\varepsilon_0 = (1 + A)\varepsilon_{\infty}, \quad (5)$$

$$A = 9B[(\varepsilon'_1\sigma_2 - \varepsilon'_2\sigma_1)^2][\varepsilon'_1(2\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2)(2\sigma_1 + \sigma_2)^2]^{-1}, \quad (6)$$

$$\tau = (2\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2)/4\pi(2\sigma_1 + \sigma_2), \quad (7)$$

$$B = \text{“导电孤岛”所占有的总体积/导电高聚物的总体积}. \quad (8)$$

若将其实部和虚部分开可改写为

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})/[1 + (\omega\tau)^2], \quad (9)$$

$$\varepsilon'' = \omega\tau(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})/[1 + (\omega\tau)^2], \quad (10)$$

其中 ε_0 和 ε_{∞} 分别为 $\omega = 0$ 和 $\omega \rightarrow \infty$ 时的介电常数, τ 为弛豫时间, ω 为圆频率。

由上述的方程清楚地看出, 对所假设的体系, 由界面极化率所引起的介电常数的实部和虚部都与“导电孤岛”本身的介电常数 ε_2 , 电导率 σ_2 以及“导电孤岛”所占据的体积分数密切相关。如果定义对应于 ε'' 的极大值的频率为共振频率 $f_{\max}$, 而当 $\varepsilon'' = \frac{1}{2} \varepsilon''_{\max}$ 时对应的两个频率之差为共振曲线宽度 Δf 。那么由方程 (10) 可以分别得到共振频率 $f_{\max}$, 共振曲线宽度 Δf 和共振峰值 $\varepsilon''_{\max}$ 。

如果假设 $B = 0$ 或 $B = 1$, 那么由方程 (9) 和 (10) 分别得到

当 $B = 0$ 时 (即没有“导电孤岛”存在),

$$\varepsilon' = \varepsilon'_1, \quad (11)$$

$$\varepsilon'' = 0. \quad (12)$$

当 $B = 1$ 时 (即完全由“导电孤岛”组成),

$$\varepsilon' = \varepsilon'_2, \quad (13)$$

$$\varepsilon'' = 0. \quad (14)$$

从上面的结果表明, 当高聚物中无“导电孤岛”存在或者高聚物完全由“导电孤岛”占据时,

1) 尹光俊, 私人通讯。

界面极化率引起的介电常数的虚部均为零。这意味着“导电孤岛”是引起导电高聚物界面极化的主要来源。

如果假设 $B \ll 1$ 和 $\sigma_1 = 0$, 那么(5),(6)和(7)式变为

$$\varepsilon_0 = [1 + 9B\varepsilon'_1/(2\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2)]\varepsilon_\infty, \quad (15)$$

$$A = 9B\varepsilon'_1/(2\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2), \quad (16)$$

$$\tau = (2\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2)/4\pi\sigma_2. \quad (17)$$

在 $\sigma_1 = 0$ 和 $B \ll 1$ 的假设条件下, 借助于 $\varepsilon_0, \varepsilon_\infty, A, \tau$ 的数学表达式以及前面所述的定义可以给出共振频率 $f_{\max}$, 共振曲线宽度 Δf 和共振峰值 $\varepsilon''_{\max}$ 的数学表达式如下:

$$f_{\max} = 2\sigma_2/(2\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2), \quad (18)$$

$$\Delta f = 4\sqrt{3}\sigma_2/(2\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2), \quad (19)$$

$$\varepsilon''_{\max} = \frac{9}{2}B(\varepsilon'_1)^2/(2\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2). \quad (20)$$

由(18)和(19)式可以看出, 随“导电孤岛”电导率的增加, $f_{\max}$ 和 Δf 均增大。而由(20)式看出, 随“导电孤岛”含量增加, 其 $\varepsilon''_{\max}$ 值亦增加。这些性质正是微波吸收的要求而且与实验中所观察到的最大衰减率(见图4)随电导率的增加而增加的现象相一致。同时, 根据本文所提出的物理模型也预示导电高聚物的微观形貌、“导电孤岛”的大小都影响导电聚合物的电磁参量。实验中发现, 在不同的聚合温度下所得到的导电高聚物的微观形貌有区别, 随着聚合温度的提高, “导电孤岛”的尺寸也增大。而它们的电磁参量也有明显的区别(见表2)。根据南京大学设计的电磁参量优化的计算机辅助软件计算结果表明, 只有在室温下聚合所得到的产物具有较好的微波吸收特性。这些结果表明“导电孤岛”的形貌、尺寸均对导电高聚物的电磁参量有影响, 这与物理模型所预示的特性是相一致的。

表2 聚合温度对导电聚合物电磁参量的影响

聚合温度 (°C)	μ'	μ''	L	$\tan\delta_\mu$	ε'	ε''	L	$\tan\delta_\varepsilon$
5	0.97	0.016	-0.98	0.017	16.52	16.833	-45.55	1.019
25	0.98	0.034	-1.98	0.035	9.44	6.127	-33.00	0.649
40	1.05	0.025	-1.39	0.024	14.05	15.820	-48.40	1.126

六、结 论

作者所提出的“导电孤岛”物理模型以及数学解析表明, 导电高聚物中的“导电孤岛”是导电高聚物在微波场作用下, 引起界面极化率的主要来源。由“导电孤岛”所引起的界面极化率对导电高聚物的介电损耗的贡献依赖于“导电孤岛”本身的介电常数、电导率和它在高聚物中所占的体积分数。由“导电孤岛”物理模型所揭示的介电损耗特性与实验中所观察到的导电高聚物的微波吸收和电磁参量特性相一致。

[1] 万梅香、李素珍、李军朝、曹镛, 宇航材料工艺, (4-5)(1989), 28.

[2] H. Shirakawa, T. Iot and S. Ikeda, Makromol. Chem., 179(1978), 1565.

- [3] Meixiang Wan, *Synth. Met.*, **31**(1989), 51.
- [4] R. R. Chance, D. S. Boudreaux, J. L. Bredas and R. Silbey, *Hand-Book of Conducting Polymers* ed. by T. A. Skotheim, Marcel Dekker, Inc. New York and Basel, (1987), p. 825.
- [5] F. Zuo, M. Angelopoulos, A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 3475.
- [6] J. M. Ginder, A. J. Epstein and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **29**(1989), E395.
- [7] S. Strafstrom, J. L. Bredas and M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, **89**(1985), 1441.
- [8] C. R. Rincher, D. L. Peebles, A. J. Heeger, M. A. Druy, Y. Matsumura, A. G. MacDiarmid, H. Shirakawa and S. Ikeda, *Solid State Commun.*, **27**(1978), 489.
- [9] Y. W. Park, A. Denenstein, C. K. Ching, A. J. Heeger and A. G. MacDiarmid, *Solid State Commun.*, **29**(1979), 747.
- [10] B. R. Weinberger, J. Kaufer, A. J. Heeger, A. Pron and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 233.
- [11] Wan Meixiang, Wang Ping, Cao Yong and Qian Renyuan, *Solid State Commun.*, **47**(1983), 759.
- [12] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Solids*, Clarendon press, Oxford (1979).
- [13] L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, E. G. Yamagish, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.*, **12**(1973), 125.
- [14] L. B. Coleman, *Rev. Sci. Instr.*, **49**(1978), 58.
- [15] 万梅香、王萍, *物理学报*, **35**(1986), 82.
- [16] Wan Meixiang, *Chinese Journal of Polymer Science*, **7**(1989), 330.
- [17] 王萍、万梅香、毕先同、姚幼新、钱人元, *物理学报*, **33**(1984), 1771.
- [18] Cao Yong, Wang Ping and Qian Renyuan, *Makromol. Chem.*, **186**(1985), 1093.

STUDIES ON ABSORPTION MECHANISM OF MICROWAVE ABSORBENT OF CONDUCTING POLYMERS

WAN MEI-XIANG

Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080

(Received 15 August 1990)

ABSTRACT

A physical model of conducting islands is proposed to explain the characterizations of dielectric loss of conducting polymers caused by interface polarizability. According to this model, the behavior of the electric loss of conducting polymers caused by conducting islands depends on the dielectric constant and the conductivity of conducting islands itself, as well as its volume fraction occupied in the conducting polymers. The characterizations of dielectric loss of conducting polymers proposed by the model of conducting island are consistent with the observations obtained from experiments of microwave absorption of conducting polymers.

PACC: 6140