

导电导磁改性短碳纤维的制备及电磁特性的研究

喻冬秀

(电子科技大学 中山学院 化学与生物系, 中山 528402)

摘要: 对短碳纤维进行氧化处理后,采用原位氧化沉淀聚合使苯胺/磁流体或者苯胺/磁粉在其表面进行包覆反应,制备出具备有一定长径比的导电导磁改性短碳纤维. 采用扫描电镜、X射线能谱及X射线衍射对改性碳纤维的形貌、化学组成进行了分析,利用PNA-LN5230A微波网络测试仪测定了其在频率2GHz以下的复介电常数和复磁导率,对比分析了两种不同方法制备的改性碳纤维的电磁参数以及2mm厚度下的吸收损耗. 结果表明:聚苯胺/磁流体包覆的碳纤维(改性SCF-A)包覆层完整、致密,Fe含量为2.86at%;聚苯胺/磁粉包覆碳纤维(改性SCF-B)的包覆层外观完整、比较松散,Fe含量为3.12at%. 改性SCF-A的复介电常数的实部大于改性SCF-B,但其虚部则小于改性SCF-B;改性SCF-B的复磁导率整体大于改性SCF-A. 在频率2GHz以下,改性SCF-A的最大吸收损耗为3.06dB,改性SCF-B的最大吸收损耗为4.14dB.

关键词: 聚苯胺; 磁性物质; 短碳纤维; 电磁特性

中图分类号: TB332

文献标识码: A

Preparation and Electromagnetic Characteristic of Magnetic and Conductive Modified Short Carbon Fibers

YU Dong-Xiu

(Department of Chemistry & Biology, University of Electronic Science and Technology of China Zhongshan Institute, Zhongshan 528402, China)

Abstract: Combined the nitric acid oxidation method and *in-situ* polymerization method were applied to prepare two kinds of electromagnetic modified short carbon fibers (SCF), coated with aniline/magnetic liquid and aniline/magnetic powder. The morphology and element contents of the modified SCF were investigated by using SEM, EDS and XRD. The complex permittivity and complex permeability of the modified SCF were measured by Agilent PNA-LN5230A microwave network analyzer in 50MHz – 2GHz band. The absorption loss was simulated by Matlab6.5 software. SEM observation indicated the polyaniline/magnetic liquid coating of modified SCF was integrated and compact, but the polyaniline/magnetic powder coating of modified SCF was integrated and incompact. The Fe element contents of the polyaniline/magnetic liquid coated SCF (modified SCF-A) and polyaniline/magnetic powder coated SCF (modified SCF-B) were 2.86at% and 3.12at%, respectively. The real part of the complex permittivity of modified SCF-A was higher than that of modified SCF-B, on the contrary, the imaginary part of the complex permittivity and the complex permeability of the modified SCF-A were lower than that of the modified SCF-B. The absorption loss of modified SCF-A and modified SCF-B were 3.06dB and 4.14dB, respectively.

Key words: polyaniline; magnetic powder; short carbon fiber; electromagnetic properties

碳纤维由于具有高强度、高模量、低密度以及良好的导电性等优点而在诸多增强材料、电磁屏蔽材料等领域具有广泛的应用前景,备受关注^[1-3]. 用作电磁屏蔽材料时,普通的碳纤维虽具有优良的物理性能以及长径比等优势,但它是电损耗型材料,不具备磁损

耗特性,且电性能不能满足电磁屏蔽的要求. 为此,研究人员对其进行大量的改性研究,主要集中在表面金属化^[4-8]. Huang等采用化学镀镍^[5]和化学镀镍、铜^[6]的方法来提高碳纤维的屏蔽效能(Shielding Effectiveness, SE)值. Yang等^[7]采用电镀的方法在其表面镀

铁来提高碳纤维的电磁性能. 上述研究提高了碳纤维的屏蔽效能, 但由于金属材料的引入, 增大材料的密度, 且电镀废液的污染也是不容忽视的. 目前, 采用导电聚合物和无机磁性物质结合制备出导电导磁的新型功能材料得到了广泛的研究^[9-12]. 邓建国等制备了核壳结构的具有导电导磁的磁性聚吡咯纳米微球^[9]和磁性聚苯胺纳米微球^[10]. 该方法制备的材料不但密度比较小, 且可通过调整各成分含量来调节材料的电磁参数. 尖晶石系的铁氧体具有较高的饱和磁化强度、良好的化学稳定性以及耐腐蚀性能, 在微波吸收方面得到了广泛的应用^[13]. 本工作把导电聚合物和磁性物质包覆在碳纤维的表面, 制备出具有一定长径比的导电导磁改性短碳纤维, 考察了不同磁性物质改性下的短碳纤维的形貌、化学组成、电磁参数以及改性短碳纤维在 2mm 厚度下的吸收损耗.

1 实验

1.1 原料

苯胺 (AN)、盐酸、丙酮: 湖北化学试剂有限公司, 分析纯; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、过硫酸钠 (APS)、油酸、SDBS (十二烷基苯磺酸钠): 广州化学试剂有限公司, 分析纯; 纳米磁粉 (主要成分 Fe_3O_4)、SCF (短碳纤维), 德国 SGL 碳素集团提供, 型号为 C10M250UNS, 尺寸: $\phi 8\mu\text{m} \times 135\mu\text{m}$, 密度为 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$, 平均电阻率为 $18\mu\Omega \cdot \text{m}$.

1.2 纳米无机磁性液体的制备

A 溶液的制备: 在 500mL 的三口烧瓶中, 加入 100mL 水, 用氮气置换烧瓶中的氧气, 然后在超声波作用下, 依次加入 7.46g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 2.74g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 形成完全溶解的混合液后, 在 55°C 下加入含有 4.45g NaOH 的 20mL 水溶液缓慢滴加到上述混合溶液中, 保温熟化 1h 后, 加入 0.5g 油酸和 0.5g SDBS 后升温至 80°C 并保温 1.5h, 然后冷却到室温下备用.

B 溶液的制备: 采用市售的纳米磁粉, 把 3.2g 纳米磁粉置于 500mL 的三口烧瓶中, 加入 100mL 水, 用超声波分散 1h 后, 加入 0.5g 油酸和 0.5g SDBS 后升温至 80°C 并保温 1.5h, 然后冷却到室温下备用.

1.3 导电导磁改性碳纤维的制备

将 16.0g SCF (使用 60% 的硝酸进行了氧化处理) 和一定量的盐酸苯胺水溶液分别加到上述溶液 A 和 B 中, 在 5°C 下用超声波分散 1.5h, 使其均匀分散, 然后在机械搅拌的状态下滴加 APS 溶液, 控制反应温度在 $5 \sim 8^\circ\text{C}$, 原位聚合反应 12 ~ 18h, 然后用 0.01mol/L 的盐酸和丙酮交换冲洗 3 次后, 用蒸馏水冲洗至 pH 为 7 左右, 过滤, 烘干, 制备出改性 SCF-A 和改性 SCF-B.

1.4 表征

采用日本理学公司 D/max2III A 全自动 X 射线

衍射仪 (XRD) 进行了物相分析; 使用 FEI 公司生产的 Quanta400 型扫描电子显微镜和配带的 EDAX 公司 (美国) 的能谱分析仪对导电导磁改性碳纤维的形貌和化学组成进行了分析; 应用 PNA-L N5230A 微波矢量网络测试仪分析了 50MHz ~ 2GHz 频率范围内的复介电常数和复磁导率 (以石蜡^[14]为基体, m (填料): m (石蜡) = 1:1).

2 结果与分析

2.1 X 射线衍射分析

图 1 为改性 SCF-A 和改性 SCF-B 的 X 射线衍射图谱. 由谱线显示 X 射线衍射强度 2θ 在 $10^\circ \sim 30^\circ$ 范围内有一个衍射峰, 表明聚苯胺包覆层主要是由非晶态构成^[15]. 且谱线在 $2\theta = 30.04^\circ$ 、 35.59° 、 43.28° 、 53.32° 、 57.07° 、 63.06° 处出现了明显的 Fe_3O_4 特征峰, 表明复合物中含有 Fe_3O_4 , 但是衍射峰宽化, 说明晶粒细小.

2.2 SEM 和 EDS 分析

图 2 为各种碳纤维在水溶液中 1500W 超声波中分散 1h 后的 SEM 照片.

由图 2 可以看出, 市售的 SCF (图 2(a)) 表面有许多杂质, 且存在比较浅的轴向纹路; 经过氧化处理后的 SCF (图 2(b)), 除去了表面杂质的同时, 强化了轴向纹路, 显露出较深的凹槽, 表明氧化处理可增大碳纤维的表面积, 为其表面将要进行的包覆处理提供了较大的场所; 磁流体颗粒形状和大小均匀 (图 2(c)), 而磁粉颗粒形状不一、粒径不均匀且存在团聚现象 (图 2(d)); 经过磁流体和聚苯胺表面修饰后的改性 SCF-A (图 2(e)), 可以看出, 聚苯胺和磁流体在碳纤维的表面形成了完整、较为致密的包覆层, 包覆层的外观呈鳞片状, 表面积比较大; 使用磁粉和聚苯胺表面修饰后的改性 SCF-B (图 2(f)), 包覆层完整, 呈疏松云片状, 表面积较大.

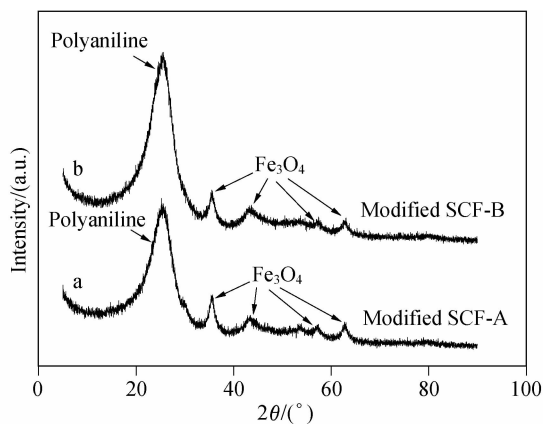


图1 改性 SCF 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of modified SCF

对图 2(e) 和图 2(f) 改性 SCF 进行了多点 EDS 测试,典型结果见图 3 能谱图. 可以看出,两者的 C 元素峰都比较大,说明包覆层较薄,电子束穿过包覆薄层后,作用到了 SCF 基体上,激发出 C 元素所致. 改性 SCF 中出现了 Fe 原子能谱峰,说明在 SCF 表面的

包覆层中有无机磁性物质,这与 XRD 分析结果一致. 改性 SCF-A 中出现了 Cl 原子能谱峰,这可能是在后期处理过程中线残留下来的. 而改性 SCF-B 中 Sr 原子能谱峰则是由于磁粉带有的杂质所致.

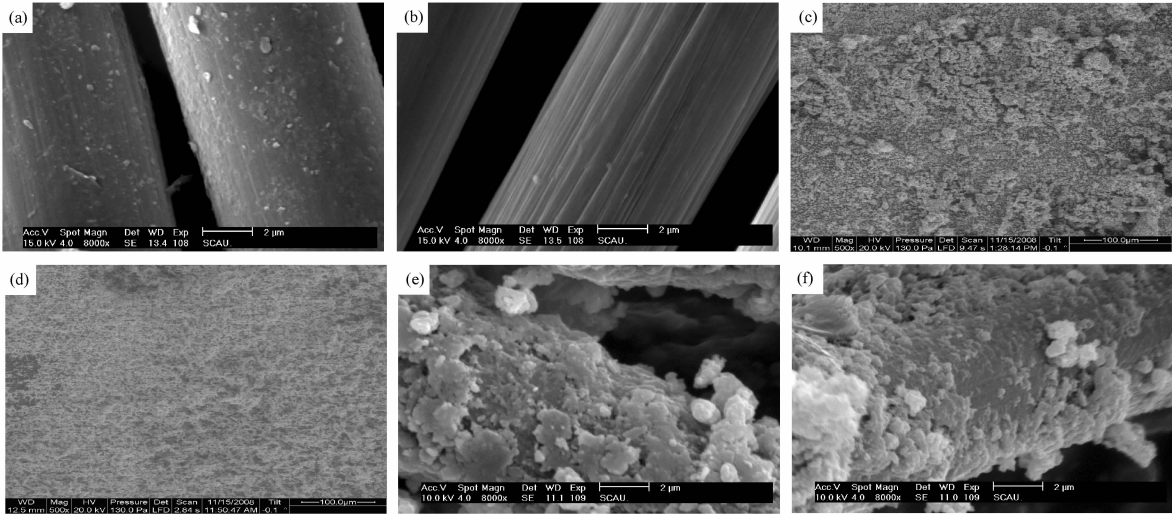


图 2 市售 SCF (a); 氧化处理后的 SCF(b); 烘干后的磁流体(c); 磁粉(d); 改性 SCF-A(e); 改性 SCF-B(f) 的 SEM 照片
Fig.2 SEM images of (a) SCF; (b) oxidized SCF; (c) magnetic liquid after drying; (d) magnetic powder; (e) modified SCF-A; (f) modified SCF-B

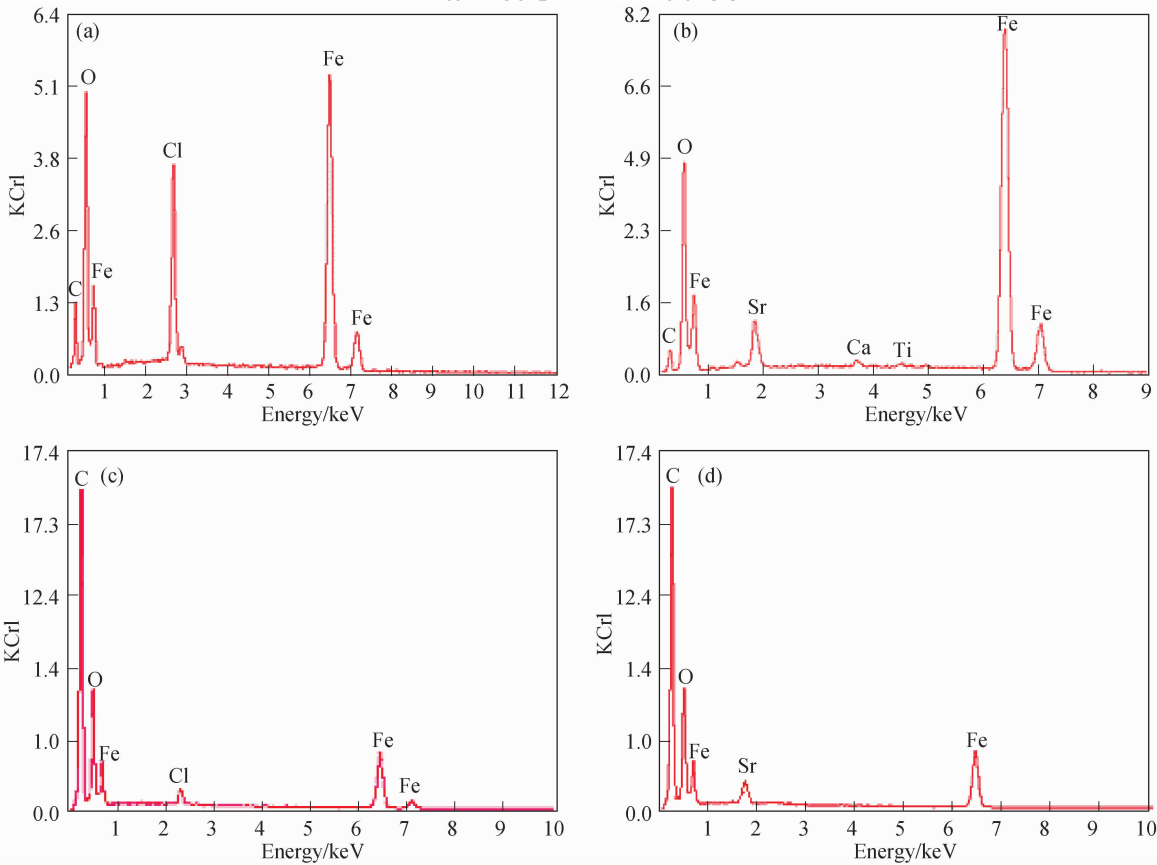


图 3 干燥的磁流体粉(a); 纳米磁粉(b); 改性 SCF-A(c); 改性 SCF-B(d) 的能谱图
Fig.3 EDS spectra of (a) the powder of magnetic liquid after drying; (b) magnetic powder; (c) modified SCF-A; (d) modified SCF-B

2.3 复介电常数

图 4(a)、(b) 分别为 SCF、改性 SCF-A 和改性 SCF-B 的复介电常数实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 随频率的变化曲线。在小于 2GHz 频率范围内, 改性 SCF 的复介电常数实部和虚部都有所下降, 主要是由于改性后, 粒子内部的电子迁移数目相对减少引起的。且改性 SCF-A 的复介电常数实部比改性 SCF-B 的大, 改性 SCF-A 的复介电常数虚部比改性 SCF-B 的小。这可能是由于当磁流体或者磁粉分布在聚苯胺层基质中, 当包覆 SCF 时, 必然在一定程度上引起聚苯胺分子链的连续性下降, 而且 Fe 原子能与聚苯胺链中的 N 形成配位键, 会降低聚苯胺的掺杂程度^[15], 破坏了使聚苯胺膜的共轭导电体系, 在频率为 2GHz 以下的电磁波作用下, 极化程度下降; 且纳米磁粉的颗粒相对于磁流体来说, 形状不均匀(图 2(f)), 减弱了包覆层的极化程度, 表现为改性 SCF-B 的复介电常数实部较小, 同时增强了不同介质之间的界面极化, 所以出现了改性 SCF-B 的复介电常数虚部较大的结果。总的来说, 改性 SCF-A 和改性 SCF-B 的复介电常数呈现频散特性, 即随着频率的增大而下降。

图 4(c) 为 SCF、改性 SCF-A 和改性 SCF-B 的介电损耗正切随频率的变化曲线, 可以看出, 改性后的介电损耗有所增大, 一方面是由于改性材料 PANI、磁粉和 SCF 之间的协同作用引起了改性 SCF 的介电损耗正切增大, 另一方面, 改性后, 材料形貌结构发生变化, 纤维的粗糙度增大, 且改性后为 3 种材料复合, 易

产生界面极化作用, 有利于电磁波在其中发生多次反射和吸收而被损耗。且改性 SCF-A 的介电损耗正切大于改性 SCF-B 的介电损耗正切。这是由于在电磁波作用下, 材料的介电损耗正切是导电媒质中热损耗的一种量度, 主要有导电物质的性能来决定^[16]。对于本实验体系来说, 磁流体颗粒均匀, 在包覆 SCF 表面时, 较为均匀地分布在聚苯胺包覆层中, 使得导电聚苯胺膜比较完整; 而磁粉形状不一, 粒径分布不均匀, 致使包覆层比较松散, 影响了整个材料的导电性能。

2.4 复磁导率

图 5(a)、(b) 分别为改性 SCF-A 和改性 SCF-B 的复磁导率的实部 μ' 和虚部 μ'' 随频率的变化曲线。可知, 在频率小于 2GHz 以下, 改性 SCF-A 和改性 SCF-B 都体现出一定的磁性, 但整体的复磁导率不高, 且改性 SCF-A 的复磁导率实部 μ' 相对要大一点, 但其虚部 μ'' 要小, 而 SCF 的复磁导率 $\mu_r = 1 - 0j$, 不具备有磁损耗特性。这主要是因为聚苯胺是电损耗型材料, 不具备磁损耗特性^[17], 而包覆膜中加入了磁性物质致使改性 SCF-A 和改性 SCF-B 都体现了一定的磁性能。从图 3 中可以看出, 改性 SCF 的 Fe 含量并不高, 改性 SCF-A 中 Fe 含量小于改性 SCF-B 的 Fe 含量, 与石蜡等质量混合后, 在试样中的体积密度就更小, 无法形成连续的吸收层, 降低了磁性物质的磁损耗性能; 且在电磁波作用下, 磁粉的形状和粒径也存在一定的影响, 电磁波的能量衰减与单位吸收材料中吸收剂颗粒的数量和颗粒的消光截面呈指数关系, 就

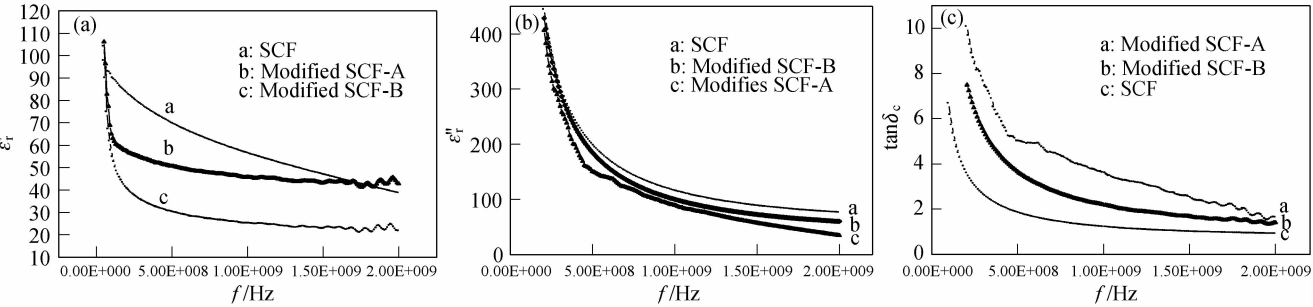


图 4 SCF 改性前后复介电常数随频率的变化曲线
Fig. 4 Dependence of the complex permittivity of the modified SCF on frequency

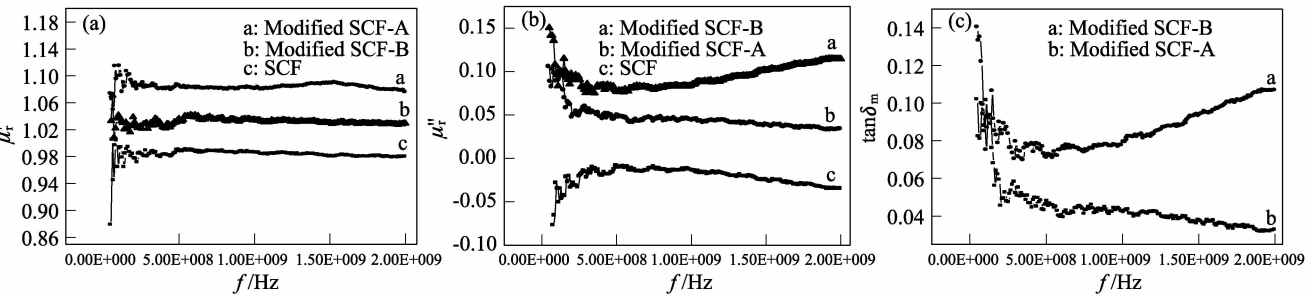


图 5 SCF 改性前后复磁导率随频率的变化曲线关系
Fig. 5 Dependence of complex permeability of the modified SCF on frequency

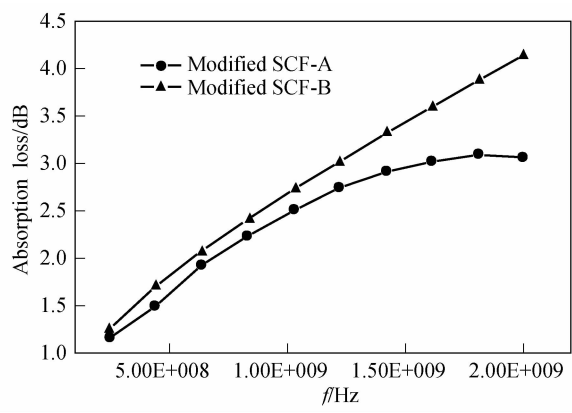


图6 改性SCF的吸收损耗A与频率f的曲线关系
Fig.6 Dependence of absorption loss of the modified SCF on frequency

更利于与电磁波相互作用、吸收并衰减,从而出现了改性SCF-B的复磁导率虚部相对高一点的结果。

图5(c)是改性SCF-A和改性SCF-B的磁损耗正切与频率的曲线关系,可以看出,改性SCF-B的磁损耗正切大于改性SCF-A。

2.5 吸收损耗分析

使用Matlab6.5软件计算了2mm厚度下,改性SCF-A和改性SCF-B的吸收损耗A与频率的关系,结果见图6。可以看出,在频率2GHz以下,改性SCF-B的吸收损耗大于改性SCF-A的吸收损耗,且随频率f的增大而有所增大。在频率1GHz以下时,改性SCF-A和改性SCF-B的吸收损耗相差不大,且趋势相同,说明在这个频率范围,吸收损耗主要体现在介电损耗机制上;在频率1~2GHz范围内,改性SCF-A的吸收损耗增加趋势渐趋平缓,而改性SCF-B的吸收损耗增加趋势尚好,两者之间的差距变大,这主要是因为磁损耗机制发生了越来越大的作用,是介电损耗机制和磁损耗机制共同作用的结果。

3 结论

把磁流体与苯胺共存以及磁粉与苯胺共存体系,采用原位化学氧化聚合法对经过氧化处理的碳纤维进行表面包覆处理,制得了导电导磁的改性碳纤维。改性SCF-A包覆层完整、外观较为均匀,改性SCF-B包覆层外观完整、比较松散;改性SCF的介电性能和磁性能与包覆层中的Fe含量以及包覆层的完整性、致密程度存在一定的关系,Fe含量愈大,改性SCF的介电性能减少,磁性能有所增大。在频率2GHz以下,改性SCF-A的最大吸收损耗为4.14dB,改性SCF-B的最大吸收损耗为3.06dB。可见通过设计不同介电损耗型材料和磁损耗型材料与碳纤维相结合,就可调节电磁参数,把电损耗和磁损耗特性有机结合,为拓

宽碳纤维的应用范围提供了新的方法。

参考文献:

[1] Al-Saidy A H, Klaiber F W, Wipf T J. Strengthening of steel-concrete composite girders using carbon fiber reinforced polymer plates. *Construction and Building Materials*, 2007, **21** (2): 295-302.

[2] Keith Jason M, Janda Nicholas B, King Julia A, et al. Shielding effectiveness density theory for carbon fiber/nylon 6,6 Composites. *Polymer Composites*, 2005, **26**(5): 671-678.

[3] Tsotra P, Friedrich K. Short carbon fiber reinforced epoxy resin/polyaniline blends: their electrical and mechanical properties. *Composites Science & Technology*, 2004, **64**(15): 2385-2391.

[4] Tzeng Shinn-Shyong, Chang Fa-Yen. EMI shielding effectiveness of metal-coated carbon fiber-reinforced ABS composites. *Materials Science and Engineering A*, 2001, **302**(2): 258-267.

[5] Huang Chi-Yuan, Mo Wen-Wei. The effect of attached fragments on dense layer of electroless Ni/P deposition on the electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon fiber/acrylonitrile-butadiene-styrene composites. *Surface and Coatings Technology*, 2002, **154**(1): 55-62.

[6] Huang Chi-Yuan, Mo Wen-Wei, Roan Ming-Lin. Studies on the influence of double-layer electroless metal deposition on the electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon fiber/ABS composites. *Surface Coatings Technology*, 2004, **184**(2/3): 163-169.

[7] Yang Y, Zhang B S, Xu W D, et al. Preparation and electromagnetic characteristics of a novel iron-coated carbon fiber. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, **365**(8): 300-302.

[8] Huang Chi-Yuan, Mo Wen-Wei, Roan Ming-Lin. The influence of heat treatment on electroless-nickel coated fiber (ENCF) on the mechanical properties and EMI shielding of ENCF reinforced ABS polymer composites. *Surface and Coatings Technology*, 2004, **184**(2/3): 123-132.

[9] 邓建国, 贺传兰, 龙新平, 等. 磁性Fe₃O₄-聚吡咯纳米微球的合成与表征. *高分子学报*, 2003(3): 393-398.

[10] Deng Jian-Guo, He Chuan-Lan, Peng Yu-Xing, et al. Magnetic and conductive Fe₃O₄-polyaniline nanoparticles with core-shell structure. *Synthetic Metals*, 2003, **139**(2): 295-301.

[11] Zhang Zhi-Ming, Wan Mei-Xiang. Nanostructures of polyaniline composites containing nano-magnetic. *Synthetic Metals*, 2003, **132**(2): 205-212.

[12] Del Castillo-Castro T, Larios-Rodriguez E, Molina-Arenas Z, et al. Synthesis and characterization of metallic nanoparticles and their incorporation into electro-conductive polymer composites. *Composites: Part A*, 2007, **38**(1): 107-113.

[13] Sugimoto S, Kondo S, Okayama K, et al. M-type ferrite composite as a microwave absorber with wide bandwidth in the GHz range. *IEEE Transactions on Magnetic*, 1999, **35**(5): 3154-3156.

[14] Du jin - hong, Sun Chao, Bai Shuo, et al. Microwave electromagnetic characteristics of a microcoiled carbon fibers/paraffin wax composites in Kubana. *J. Mater. Res.*, 2002, **17**(5): 1232-1236.

[15] 程国娥, 黄开勋, 柯汉忠. 导电、导磁聚苯胺纳米复合物的合成与表征. *地球科学——中国地质大学学报*, 2004, **29**(1): 65-68.

[16] 杨显清, 赵家升, 王园. 电磁场与电磁波. 北京: 国防工业出版社, 2003: 7.

[17] 喻冬秀, 陈明涛, 皮丕辉, 等. 聚苯胺包覆短碳纤维的制备及电磁性能研究. *高校化学工程学报*, 2009, **23**(1): 148-153.