

# CNTs/Polyester 复合材料的微波吸收特性研究

Research on Microwave Absorbability towards

CNTs/Polyester Composites

曹茂盛<sup>1,2</sup>, 高正娟<sup>2</sup>, 朱 静<sup>1</sup> (1 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084; 2 哈尔滨工程大学材料科学与工程系, 哈尔滨 150001)

CAO Mao-sheng<sup>1,2</sup>, GAO Zheng-juan<sup>2</sup>, ZHU Jing<sup>1</sup> (1 Department of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2 Department of Material Science and Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

**摘要:** 研究了添加不同质量分数 CNTs 的聚酯基复合材料的电磁波吸收性能, 初步分析了 CNTs 的螺旋结构和手征性质导致 8~40GHz 波段良好的吸收。其中厚度为  $1.40\text{mm} \pm 0.05\text{mm}$  的 CNTs/Polyester 复合材料在 25GHz 有较强烈的吸收峰。

**关键词:** 碳纳米管; 微波吸收率; 雷达吸波材料

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2003) 02-0034-03

**Abstract:** The absorbing property of electromagnetic wave of polyester-matrix composites added CNTs of different weight percents was studied. It also pointed out that CNTs/polyester composites could absorb microwave well in the band of 8~40GHz for CNTs' helix structure and chirality. Specially, the composite with thickness of  $1.40\text{mm} \pm 0.05\text{mm}$  has an considerable absorbing peak at 25GHz.

**Key words:** carbon nanotubes; microwave absorbability; radar absorbing materials

1991 年, 日本 NEC 实验室的饭岛<sup>[1]</sup>发现了一种新型的富勒烯的准一维碳原子晶体结构, 简称为碳纳米管。近几年, 已经发现碳纳米管的电磁特性明显不同于其他已知的碳结构<sup>[2~5]</sup>。事实上, 碳纳米管的电学性质与它的微结构和几何构形相关<sup>[7]</sup>。例如, 由于量子限域效应, 电子在碳纳米管中的运动是沿轴向的, 由于电子能量和波矢之间的关系, 碳纳米管表现出金属或半导体特性<sup>[8,9]</sup>。特别的是, 碳纳米管拥有特殊的螺旋结构和手征性, 这将导致特殊的电磁效应<sup>[6]</sup>。

本工作旨在研究碳纳米管的微波吸收性能。已经清楚吸波材料设计的关键因素是吸收剂的选择<sup>[7]</sup>, 要求吸收波轻, 并且具有相当大的吸收率和宽广的吸收频带。为此, 作者考虑了碳纳米管作吸收剂, 将 CNTs 充分分散于聚酯基体中, 并制成标准平板反射试样进行室内模拟测量。实验结果表明, CNTs/Polyester 复合材料有良好的吸波性能, 而且, 通过改变厚度, 在 8~40GHz 频段均有良好吸收。

## 1 实验方法

### 1.1 实验原料

碳纳米管通过催化裂解丙烯批量获得, 基体选用 91<sup>#</sup> 不饱和聚酯, 固化剂为过氧化甲乙酮, 促进剂选

用钴盐。所有试剂和原料都是商业级别的, 未经过净化处理。此外, 为保证碳纳米管充分分散, 用分散剂对粉料进行预分散。

### 1.2 分散体系制备过程

制备分散体系的方法是: 将预分散的吸波剂加入到聚酯系统中, 注模、固化制得试样。具体过程如下:

(1) 将分散剂与吸收剂粉料混合, 并加入溶剂 (酒精或丙酮);

(2) 用超声搅拌器搅拌混和粉料溶液, 此过程伴随溶剂蒸发;

(3) 将粉料混合溶液和聚酯充分混合, 制备粉料/聚酯的粘稠溶液;

(4) 在粉料/聚酯的粘稠液中添加一定量的固化剂和促进剂, 并注入自制模具中固化。

为了研究分别添加 CNTs/聚酯基复合材料吸波性能的差别, 将吸收剂的浓度及试样的厚度限定为一定值。实验过程参数如表 1 所示。

### 1.3 CNTs 形貌及性能测试方法

用透射电子显微镜 (TEM-200cx) 测 CNTs 的尺寸, 碳纳米管的尺寸分布用统计学方法进行分析。吸波曲线由弧形法测得<sup>[8,9]</sup>。弧形法是一种自由空间反射率测量法, 通过放置一组收发分置的喇叭测试试样的

表 1 CNTs 聚酯基复合材料实验性能参数

Table 1 The processing parameters of CNTs/polyester composite

| 试样<br>序号 | CNTs: 聚酯<br>/ 质量百<br>分数/ % | 分散剂<br>/ 质量百<br>分数/ % | Curative 剂<br>/ 质量百<br>分数/ % | 促进剂<br>/ 质量百<br>分数/ % | 试样厚度<br>/ mm |
|----------|----------------------------|-----------------------|------------------------------|-----------------------|--------------|
| 1        | 8.00                       | 5                     | 2                            | 3                     | 0.80 ± 0.05  |
| 2        | 8.00                       | 5                     | 2                            | 3                     | 1.40 ± 0.05  |
| 3        | 8.00                       | 5                     | 2                            | 3                     | 1.80 ± 0.05  |
| 4        | 8.00                       | 5                     | 2                            | 3                     | 5.50 ± 0.05  |

反射率。实验中，发射和接收天线放置在弧形位置，并与雷达波吸波材料的试样垂直。试样在弧形位置以内。因此，通过变换弧线上天线的位置可测得不同角

度下的吸收率。该系统中微波扫描信号源的型号是 HP83751B，测量结果通过 HP8757E 网络分析仪分析。

2 实验结果分析与讨论

2.1 CNTs 形貌和尺寸

图 1 是 CNTs TEM 图，图中 CNTs 的结构表现为三种特征，即线状、树枝状和螺旋状。已经证实，目前采用催化裂解方法生长的 CNTs 大多数是双手征型介质。即 CNTs 生长时碳原子排列呈本征手性，在长大过程中逐渐形成了非规则的几何螺旋手性结构。由图 1 和图 2 可知，CNTs 的尺寸是纳米级的，统计计算结果表明 CNTs 的尺寸分布为 35 ~ 75nm。

2.2 微波吸收性能

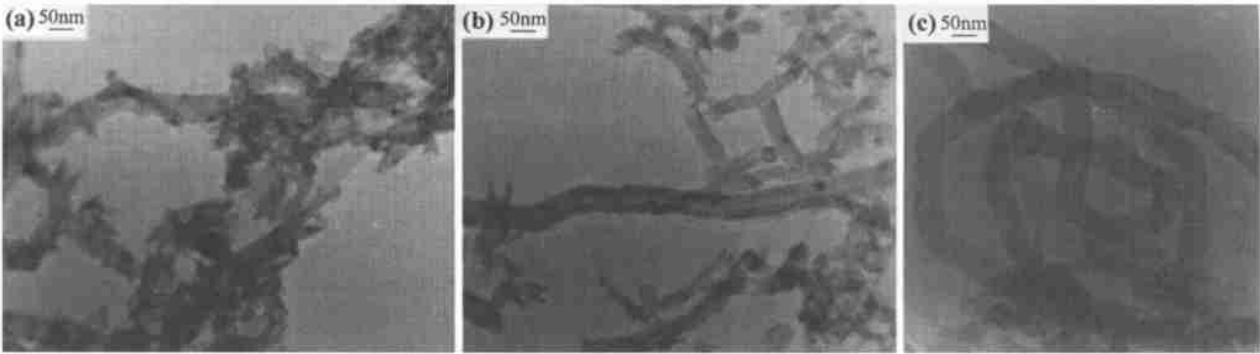


图 1 CNTs 的 TEM 图  
Fig. 1 TEM photos of CNTs used for absorbent

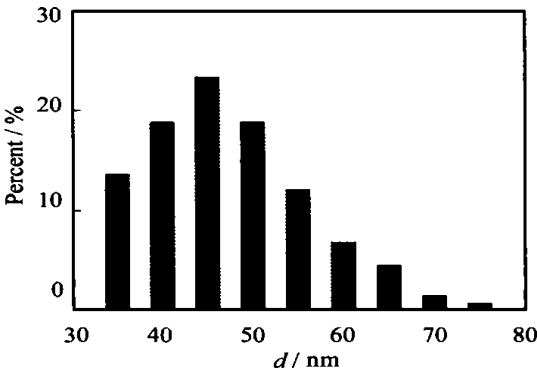


图 2 CNTs 尺寸的统计分布图  
Fig. 2 Statistic distribution of CNTs diameters used for absorbent

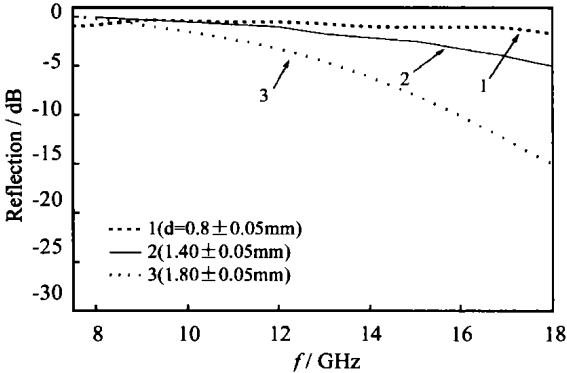


图 3 添加 CNTs 复合材料的吸波曲线  
Fig. 3 Reflection as a function of frequency for different thickness

图 3 是添加 CNTs 的聚酯基复合材料的吸收曲线。从图 3 可以看出，在 8 ~ 18GHz 频段存在明显的吸收峰。通过比较上述曲线可以看出，在限定厚度的前提下，CNTs/ 聚酯基复合材料在厘米波段没有强吸

收峰。为了研究 CNTs/ 聚酯基复合材料的吸收峰，实验中采用了两种方法：一种是增加材料的厚度，另一种是把测量的频率范围扩大到 18 ~ 40GHz，即测量频率从厘米波段移至毫米波段。图 4 表明，厚度  $d =$

5.5mm 的 CNTs/ 聚酯基复合材料在 16GHz 存在吸收峰, 而图 5 显示出厚度  $d = 1.4\text{mm}$  时上述的吸收

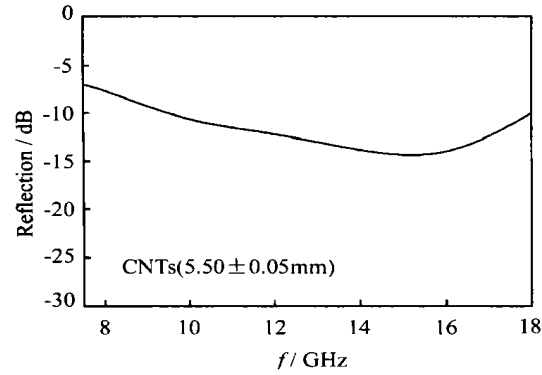


图 4 CNTs/ 聚酯复合材料特定厚度下吸收峰的位置和频带宽度

Fig. 4 Absorbing frequency band for specified thickness towards CNTs/ polyester composites

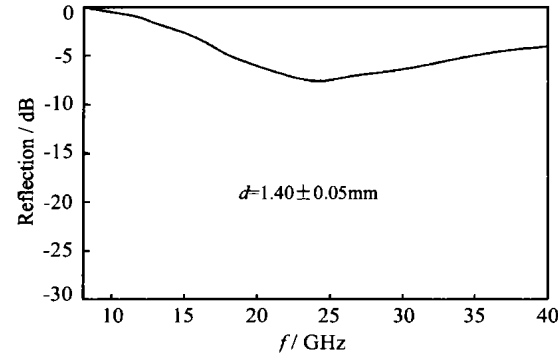


图 5 CNTs/ 聚酯复合材料特定厚度下吸收峰的位置和频带宽度

Fig. 5 Absorbing peaks position and frequency band for specified thickness towards CNTs/ polyester composites

峰将出现在 24.5GHz 处。详细数据在表 2 中给出。

表 2 CNTs/ 聚酯基复合材料的微波吸收性能  
Table 2 Microwave absorbing properties of CNTs/ polyester and graphite/ polyester

| 试样序号 | $d / \text{mm}$ | 频率范围<br>/ GHz | 最大衰减<br>/ dB | 频宽 ( $R = -5\text{dB}$ )<br>/ GHz |
|------|-----------------|---------------|--------------|-----------------------------------|
| 1    | 0.80            | 7.5 ~ 18      | 1.0          | 0                                 |
| 2    | 1.40            | 7.5 ~ 18      | 4.0          | 0                                 |
| 3    | 1.80            | 7.5 ~ 18      | 13           | 4.0                               |
| 4    | 5.50            | 7.5 ~ 18      | 14           | 10                                |
| 2    | 1.40            | 8.0 ~ 40      | 7.5          | 15                                |

由实验发现, 厚度在 2mm 以下的 CNTs/ 聚酯基复合材料的吸收峰位于毫米波段; 添加 CNTs 的聚酯基复合材料频带较宽。这种现象可能来源于吸收剂

CNTs 的尺寸与结构, 从而导致了这种差别。也就是说, CNTs 的手征性增强了材料的吸波性能。并且由于 CNTs 的管径尺寸为纳米量级, 因此, CNTs/ 聚酯基复合材料的微波吸收峰值一般出现在对毫米波段。

关于 CNTs/ polyester 对微波响应的频段问题, 应该从两个方面来理解。一方面, 根据手征电磁理论<sup>[10]</sup>, CNTs 的本征手性模型和螺旋结构模型会产生毫米波段或厘米波段的吸收; 另一方面, 从材料的宏观电磁特性考虑, 随着材料厚度增加, 吸收峰仍然服从经典电磁规律。事实上, 对限定厚度 ( $d = 1.4\text{mm}$ ) 的 CNTs/ polyester 对微波的反射率计算结果表明, 其吸收峰位于毫米波段<sup>[11]</sup>。

3 结论

添加质量分数为 8% CNTs 的聚酯基复合材料在 8 ~ 40GHz 波段有明显的吸收。随着材料厚度的增加, 吸收峰移到 14GHz, 吸收峰向低频移动。厚度为 5.50mm 的吸波试样, 对应于频率为 10GHz 的反射率为 -8dB。CNTs/ 聚酯基复合材料由于其手征性, 在毫米波段表现出明显的吸收。CNTs 良好的吸波特性, 意味着可以设计出既吸收厘米波又吸收毫米波的雷达波吸收材料。

参考文献

[1] Iijima S. Nature, 354 (1991): 56.  
[2] Scharff P. Carbon, 1998, 36 (5~6): 481- 486.  
[3] Jeroen W G, Wilder J W G, et al. Nature, 1998, 391: 59- 62.  
[4] Hamada Sawada N, et al. Phys Rev Lett, 1992, 68: 1579- 1581.  
[5] Sandler J, Shaffer M S P, Prasse T, et al. Polymer, 1999, 40: 5967- 5971.  
[6] Slepyan G Ya, Maksimenko S A, Lakhtakia A, et al. Synthetic metals, 2001, 124: 121- 123.  
[7] Cao M, Wang B, Yuan J, et al. Materials and Design, 1998, 19: 113- 120.  
[8] Jose K A, Vasuadara V, Vijary K V. Microwave Journal, 1998, 41 (9): 148- 154.  
[9] Smith F C, Chambers B, Bennet J C. IEE Proc-Sci Meas Technol, 1994, 141 (6): 538- 546.  
[10] Jaggard D L, Mickelson A R, Papas C H. Appl Phys, 1979, 18: 211- 216.  
[11] 徐强. 清华大学硕士研究生学位论文, 2002, 6.

基金项目: 中国博士后基金资助项目 (2001-12); 黑龙江省博士后科研启动基金资助项目 (2001-10)

收稿日期: 2002-05-22

作者简介: 曹茂盛 (1961-), 男, 教授, 博导, 现在清华大学从事纳米隐身材料合成与制备及结构与性能表征研究工作, 联系地址: 清华大学材料系 (100084)。