

席夫碱类

复合吸波材料

Schiffbase Composite Electromagnetic
Wave Absorbing Materials

刘崇波 著



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

南昌航空大学学术文库

席夫碱类复合吸波材料

**Schiffbase Composite Electromagnetic
Wave Absorbing Materials**

刘崇波 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2018

内 容 提 要

吸波材料是指能吸收或者大幅减弱投射到它表面的电磁波能量,从而减少电磁波干扰的一类材料。在工程应用上,除要求吸波材料在较宽频段内对电磁波具有高的吸收率外,还要求它具有质量轻、耐温、耐湿、抗腐蚀等性能;在军事方面,吸波材料作为隐身技术的关键,是提高武器系统生存、突防能力的有效手段,已广泛用于战斗机、坦克、潜水艇等;在民用方面,随着电子技术的广泛应用,无线电广播、移动电话、电视以及微波技术等行业的迅速发展和普及,环境中的电磁波辐射越来越严重,吸波材料的应用也越来越引起大家的关注。

全书共分为5章。第1章绪论,介绍隐身及吸波材料的应用、吸波材料的分类、席夫碱类吸波材料的机理;第2章介绍长链共轭聚 Schiff 碱及其盐的制备和吸波性能;第3章介绍手性聚 Schiff 碱复合吸波材料的制备与性能研究;第4章介绍手性单胺类 Schiff 碱及配合物的合成与复合材料的性能研究;第5章介绍二茂铁基手性聚 Schiff 碱的合成及复合吸波材料的性能研究。在此基础上,还对席夫碱类化合物作为吸波材料的研究方向进行了展望。

本书许多内容直接取自本课题组多年的研究成果,反映了该领域的最新研究进展,可供材料专业、化学专业,以及其他相关专业的大学生和研究生参考阅读,也可供从事吸波材料的研究工作人员使用。

图书在版编目(CIP)数据

席夫碱类复合吸波材料/刘崇波著. —北京:冶金工业出版社, 2018. 10

ISBN 978-7-5024-7942-8

I. ①席… II. ①刘… III. ①席夫碱—吸波材料—研究
IV. ①O625. 63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 239707 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcb@cnmp.com.cn

责任编辑 夏小雪 美术编辑 彭子赫 版式设计 禹蕊

责任校对 石静 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7942-8

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;固安华明印刷有限公司印刷

2018 年 10 月第 1 版, 2018 年 10 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 20.75 印张; 412 千字; 321 页

79.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号 (100010) 电话 (010)65289081 (兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)



前 言

现代战争是陆、海、空、天、电一体的多元空间战争，大量高科技被应用到其中，武器装备的隐身性能更是各国研究的重中之重。从美国 B-2、F-22 和 F-35 隐形战机，俄罗斯的 T-50 隐形战机到我们国家自主研发的 J-20、J-31 隐形战机，无一例外都必须具备良好的隐身性能，这样才能适应现代战争的需要；而本书介绍的吸波材料是隐身技术的关键，重中之重。日常生活中随着电子技术的广泛应用，无线电广播、移动电话、电视以及微波技术等事业的迅速发展和普及，环境中的电磁波辐射对人体健康的危害越来越严重，国内外生物学、医学等方面的研究表明电磁辐射通过热效应、非热效应及累积效应等可对人体造成生物损伤；另外电磁波通讯器件所产生的电磁波干扰问题也日益严重，可能导致重要信息的泄露。

在军事方面，吸波材料作为隐身技术的关键，是提高武器系统生存、突防能力的有效手段，已广泛用于战斗机、坦克、潜水艇等；在民用方面，随着电子技术的广泛应用，无线电广播、移动电话、电视以及微波技术等事业的迅速发展和普及，环境中的电磁波辐射越来越严重，吸波材料的应用也越来越引起大家的关注。

在工程应用上，除要求吸波材料在较宽频带内对电磁波具有高的吸收率外，还要求它具有质量轻、耐温、耐湿、抗腐蚀等性能。因此，制备“薄、轻、宽、强”的吸波材料，不仅是提升我国国防实力、航空兵器作战能力的关键技术之一，对提高我国电子产品在世界市场竞争力也有重要意义，而且日益成为对电磁污染公益性防护的重要基础。

在过去的十年里，我所在课题组先后获得了两项国家自然科学基金“新型 Schiff 碱稀土配合物的设计合成、结构、吸波性能及构效关系研究 (No. 20961007)”和“基于螺旋结构的手性 Schiff 碱聚合物的设

计合成、吸波性能和构效关系研究 (No. 21264011/B040101) ” 的资助; 两项航空科学基金: “手性席夫碱聚合物的制备和吸波性能研究 (2010ZF56023) ” 和 “基于螺旋结构的手性杂化吸波材料的设计合成和吸波性能研究 (2014ZF56020) ”; 两项军工企业委托项目: “雷达-红外兼容隐身材料 (HF200902055) ” 和 “长链共轭席夫碱复合高聚物基吸波材料研究 (GH201002011) ” 等。在这些项目的资助下, 我们课题组一直致力于席夫碱类化合物的吸波性能研究, 在熊志强老师、刘辉林、徐荣臻、李恒农、杨高山、李琳等研究生的共同努力和勤奋钻研下, 取得了不错的成绩, 复合材料在 2~18GHz 的最大反射率达到了 -50dB 以下。发表 SCI 论文 2 篇, 获得国家发明专利授权 14 项。

本书共分为 5 章。第 1 章绪论, 介绍了隐身及吸波材料的应用、吸波材料的分类、席夫碱类吸波材料的机理; 第 2 章介绍了长链共轭聚 Schiff 碱及其盐的制备和吸波性能; 第 3 章介绍了手性聚 Schiff 碱复合吸波材料的制备与性能研究; 第 4 章介绍了手性单胺类 Schiff 碱及配合物的合成与复合材料的性能研究; 第 5 章介绍了二茂铁基手性聚 Schiff 碱的合成及复合吸波材料的性能研究。在此基础上, 还对席夫碱类化合物作为吸波材料的研究方向进行了展望。

在本书出版过程中, 得到了我的工作单位——南昌航空大学的资助, 在此表示感谢。期望已久的《席夫碱类复合吸波材料》一书就要正式出版了, 这是我们课题组集体智慧的结晶, 希望它的出版会对工作在相关领域的科研工作者和研究生有所帮助, 这是我们最大的愿望。

由于作者水平有限, 书中不当之处在所难免, 希望广大读者提出宝贵意见。

刘崇波

2018 年夏于南昌航空大学至善园

目 录

1 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 雷达波吸收材料的吸波机制	3
1.3 吸波材料的分类	4
1.3.1 金属微粉及铁磁合金微粉	5
1.3.2 铁氧磁体	6
1.3.3 纳米吸波剂	7
1.3.4 碳系吸收剂	8
1.3.5 导电高聚物	8
1.3.6 手征吸波材料	9
参考文献	11
2 长链共轭 Schiff 碱的制备及其复合材料吸波性能研究	16
2.1 概述	16
2.1.1 电性能的研究	16
2.1.2 磁性能的研究	18
2.1.3 吸波性能的研究	18
2.2 缩二醛二胺共轭长链聚 Schiff 碱及其盐的合成与表征	19
2.2.1 缩乙二醛对苯二胺 Schiff 碱 (化合物 1) 的合成与表征	19
2.2.2 缩乙二醛对苯二胺 Schiff 碱铁盐 (化合物 1a) 的合成与表征	20
2.2.3 缩乙二醛对苯二胺 Schiff 碱银盐 (化合物 1b) 的合成与表征	21
2.2.4 缩乙二醛对苯二胺 Schiff 碱铜盐 (化合物 1c) 的合成与表征	22
2.2.5 缩对苯二醛对苯二胺 Schiff 碱 (化合物 2) 的合成与表征	23
2.2.6 缩对苯二醛对苯二胺 Schiff 碱铁盐 (化合物 2a) 的合成与 表征	24
2.2.7 缩对苯二醛对苯二胺 Schiff 碱银盐 (化合物 2b) 的合成与 表征	25
2.2.8 缩对苯二醛对苯二胺 Schiff 碱铜盐 (化合物 2c) 的合成与 表征	26

2.2.9	缩对苯二醛-3,3'-二甲基联苯胺 Schiff 碱 (化合物 3) 的合成与表征	27
2.2.10	缩对苯二醛-3,3'-二甲基联苯胺 Schiff 碱铁盐 (化合物 3a) 的合成与表征	28
2.2.11	缩对苯二醛-3,3'-二甲基联苯胺 Schiff 碱银盐 (化合物 3b) 的合成与表征	29
2.2.12	缩对苯二醛-3,3'-二甲基联苯胺 Schiff 碱铜盐 (化合物 3c) 的合成与表征	30
2.2.13	结果与讨论	31
2.3	缩二酮二胺共轭长链聚 Schiff 碱及其盐的合成与表征	36
2.3.1	缩对苯醌对苯二胺 Schiff 碱 (化合物 4) 的合成与表征	36
2.3.2	缩对苯醌对苯二胺 Schiff 碱铁盐 (化合物 4a) 的合成与表征	37
2.3.3	缩对苯醌对苯二胺 Schiff 碱银盐 (化合物 4b) 的合成与表征	38
2.3.4	缩对苯醌对苯二胺 Schiff 碱铜盐 (化合物 4c) 的合成与表征	39
2.3.5	缩对苯醌联苯胺 Schiff 碱 (化合物 5) 的合成与表征	40
2.3.6	缩对苯醌联苯胺 Schiff 碱铁盐 (化合物 5a) 的合成与表征	41
2.3.7	缩对苯醌联苯胺 Schiff 碱银盐 (化合物 5b) 的合成与表征	42
2.3.8	缩对苯醌联苯胺 Schiff 碱铜盐 (化合物 5c) 的合成与表征	43
2.3.9	缩对苯醌-3,3'-二甲基联苯胺 Schiff 碱 (化合物 6) 的合成与表征	44
2.3.10	缩对苯醌-3,3'-二甲基联苯胺 Schiff 碱铁盐 (化合物 6a) 的合成与表征	45
2.3.11	缩对苯醌-3,3'-二甲基联苯胺 Schiff 碱银盐 (化合物 6b) 的合成与表征	46
2.3.12	缩对苯醌-3,3'-二甲基联苯胺 Schiff 碱铜盐 (化合物 6c) 的合成与表征	47
2.3.13	结果与讨论	48
2.4	聚 Schiff 碱及其盐复合材料的制备与性能研究	53
2.4.1	复合材料的制备	53
2.4.2	复合材料的测试与表征	55
2.4.3	结果与讨论	57
2.5	本章小结	67
	参考文献	67
3	手性聚 Schiff 碱的制备及其复合材料的吸波性能研究	70
3.1	概述	70

3.1.1	手性吸波材料的吸波机理	70
3.1.2	手性吸波材料研究现状	71
3.1.3	聚 Schiff 碱吸波材料的研究进展	73
3.1.4	手性聚 Schiff 碱及其盐复合吸波材料的制备方法	75
3.2	(R,R)-1,2-丙二胺类聚 Schiff 碱及其盐的合成与表征	77
3.2.1	1,2-丙二胺的拆分	78
3.2.2	缩(R,R)-1,2-丙二胺乙二醛 Schiff 碱及其盐的合成	78
3.2.3	缩(R,R)-1,2-丙二胺对苯二甲醛 Schiff 碱及其盐的合成	80
3.2.4	缩(R,R)-1,2-丙二胺联苯甲酰 Schiff 碱及其盐的合成	81
3.2.5	缩(R,R)-1,2-丙二胺对苯醌 Schiff 碱及其盐的合成	83
3.2.6	缩(R,R)-1,2-丙二胺-1,4-萘醌 Schiff 碱及其盐的合成	84
3.2.7	结果与讨论	86
3.2.8	小结	95
3.3	(R,R)-1,2-环己二胺类聚 Schiff 碱及其盐的合成与表征	95
3.3.1	1,2-环己二胺的拆分	96
3.3.2	缩(R,R)-1,2-环己二胺乙二醛 Schiff 碱及其盐的合成	96
3.3.3	缩(R,R)-1,2-环己二胺对苯二甲醛 Schiff 碱及其盐的合成	98
3.3.4	缩(R,R)-1,2-环己二胺联苯甲酰 Schiff 碱及其盐的合成	99
3.3.5	缩(R,R)-1,2-环己二胺对苯醌 Schiff 碱及其盐的合成	101
3.3.6	缩(R,R)-1,2-环己二胺-1,4-萘醌 Schiff 碱及其盐的合成	102
3.3.7	结果与讨论	104
3.3.8	小结	113
3.4	(R,R)-1,2-丙二胺手性聚 Schiff 碱及其盐复合材料的制备与性能研究	113
3.4.1	复合材料的制备	114
3.4.2	复合材料的性能表征与性能测试	114
3.5	L-赖氨酸类聚 Schiff 碱及其银盐的合成与表征	122
3.5.1	实验部分	122
3.5.2	测试与表征	129
3.5.3	结果与讨论	131
3.5.4	小结	143
3.6	L-精氨酸类聚 Schiff 碱及其银盐的合成与表征	144
3.6.1	实验部分	144
3.6.2	测试与表征	149
3.6.3	结果与讨论	150

3.6.4 小结	156
3.7 手性聚 Schiff 碱银盐复合材料的制备与性能研究	156
3.7.1 复合材料的制备	156
3.7.2 结果与分析	156
3.7.3 小结	161
3.8 本章小结	161
参考文献	163
4 手性单胺类 Schiff 碱及配合物的合成与复合材料吸波性能研究	168
4.1 概述	168
4.1.1 手性 Schiff 碱概述	168
4.1.2 手性 Schiff 碱合成机理	168
4.1.3 手性 Schiff 碱配合物制备方法	169
4.1.4 研究目的及意义	171
4.2 L-氨基丙醇 Schiff 碱及其配合物的合成与表征	171
4.2.1 合成部分	172
4.2.2 结果与讨论	174
4.2.3 小结	186
4.3 L-苯甘氨酸 Schiff 碱及其配合物的合成与表征	186
4.3.1 实验合成	187
4.3.2 结果与讨论	189
4.3.3 小结	199
4.4 R-(+)- α -甲基苄胺 Schiff 碱及其配合物的合成与表征	199
4.4.1 实验合成	200
4.4.2 结果与讨论	202
4.4.3 小结	210
4.5 手性 Schiff 碱配合物及复合材料吸波性能的研究	210
4.5.1 吸波材料性能表征及测试	211
4.5.2 手性 Schiff 碱配合物及其复合材料的电导率研究	211
4.5.3 手性 Schiff 碱配合物及其复合材料的电磁参数研究	212
4.5.4 吸波性能研究	216
4.6 本章小结	220
参考文献	221
5 二茂铁基手性聚 Schiff 碱的合成及复合材料吸波性能研究	222
5.1 概述	222

5.1.1 石墨烯复合吸波材料的研究进展	222
5.1.2 手性吸波材料的研究进展	223
5.1.3 二茂铁基 Schiff 碱研究现状	224
5.1.4 研究目的及意义	225
5.1.5 研究内容	225
5.2 二茂铁甲醛类聚 Schiff 碱及其铁盐的合成与表征	226
5.2.1 实验部分	226
5.2.2 结果讨论	235
5.2.3 小结	252
5.3 1,1'-二乙酰基二茂铁类手性聚 Schiff 碱及其铁盐的合成与表征	253
5.3.1 实验部分	253
5.3.2 结果讨论	259
5.3.3 小结	266
5.4 手性聚 Schiff 碱铁盐复合材料的制备与性能研究	266
5.4.1 复合材料的制备	267
5.4.2 结果与分析	267
5.4.3 小结	283
5.5 本章小结	284
参考文献	285
附录	288
附录 1 手性单胺类 Schiff 碱的质谱图	288
附录 2 手性单胺类 Schiff 碱的核磁图	295
附录 3 手性单胺类 Schiff 碱配体及配合物的红外光谱图	305
附录 4 二茂铁基双 Schiff 碱的质谱图	309
附录 5 二茂铁基双 Schiff 碱的核磁图	312
附录 6 二茂铁甲醛类复合材料吸波性能图	316
附录 7 1,1'-二乙酰基二茂铁类复合材料吸波性能图	319
附录 8 相关成果	321

1 绪 论

1.1 概述

隐身技术,也称作低可侦测性技术,是通过特殊设计、表面材质或装置,减少物体被侦测到的机会或缩短其可被侦测距离的科技。当前此等科技的主要应用在于军事用途,通过降低我方武器装备等目标物的信号特征,使对方难以发现、识别、追踪及攻击,从而提高我方战略或战术目标的达成率,以及战场存活率。隐形战机便是使用这种科技而且最具代表性的军事武器之一。现代电子通信技术和雷达探测系统的迅速发展,极大地提高了战争中目标搜索和跟踪的能力,传统作战武器所受到的威胁越来越严重。隐身技术作为提高武器系统生存、突防能力的有效手段,已经成为集陆、海、空、天、电、磁六维一体的立体化现代战争中最重要、最有效的突防技术,受到世界各国的高度重视。

所谓吸波材料,指能吸收或者大幅减弱投射到它表面的电磁波能量,从而减少电磁波干扰的一类材料。在工程应用上,除要求吸波材料在较宽频带内对电磁波具有高的吸收率外,还要求它具有质量轻、耐温、耐湿、抗腐蚀等性能。

在战场上最早被记载的雷达波吸收材料是纳粹德国于第二次世界大战时,涂布在潜艇表面以防止雷达探测的高分子泡棉与炭黑混合物。经过一段探索时期,美国及其他少数军事科技先进国于20世纪60~70年代陆续投入技术的全面发展,然后自20世纪80年代起开始将各种发展成熟的隐身技术应用在武器装备上。当前战场上的侦测系统,主要运用无线电波段(例如雷达)、红外线波段、可见光及声波(例如声纳)等原理;相应于此,军事隐身技术的研究发展也以抑制雷达、红外线、可见光、声波等面向的可侦测性为主。无线电波段侦测是目前最主要的侦测手段,而无线电波段侦测中使用最广的当属雷达,雷达在许多侦测手段上的有效探测距离和追踪的精确度最高,压制雷达的侦测能力是隐身技术研究上的主要项目。目前公开的技术方面包括:减少反射讯号的强度,改变反射讯号的方向,以及降低自身发散的讯号^[1,2]。

减少雷达反射讯号以达隐身效果的方式包括运用雷达波吸收材料(Radar-Absorbing Material, RAM)、等离子隐身技术,以及改变外型设计等。在武器结构材料或是表面涂料上,使用雷达波吸收材料是一种较早获得应用的做法,是目前最成熟最主要的隐身手段。如美国的F-22猛禽战斗机,俄罗斯的T-50战斗机以

及中国的歼-20 隐形战机均采用了不同类型的雷达波吸收材料。F-22 猛禽战斗机大量采用复合隐身材料, 复合材料占整个结构重量的 26%, 在重点部位(如进气道和机翼前后缘)用吸波涂层涂覆于结构吸波材料的表面, 高频雷达信号被表面吸波涂层吸收, 低频雷达信号则被结构吸波材料吸收^[3]。等离子隐身技术是利用等离子吸收电磁波的特性来取代雷达波吸收材料, 可在不改变外型的情况下将雷达反射截面积降低 10 倍以上, 这个技术的理论基础很早就出现, 不过目前尚未有正式公开或证实已研发成功的成品。现阶段以俄罗斯最热衷于开发等离子隐身技术, 因为俄罗斯并未跟美国一样有开发出隐身涂料与隐身外型, 故以传统外型的战斗机加上等离子隐身系统进行试验, 但至今仍遇到耗电量大的问题而有待改善。中国自主研发的歼-20 隐形战机据称局部采用等离子隐身技术, 而其他重点部位采用反无源探测涂料, 使中国四代重型歼击机在隐身性能方面与 F-22 处于同一水平。计算雷达反射截面积(Radar Cross Section, RCS)是一种衡量物体将讯号反射到雷达讯号接收装置强度的方式; 截面积越大, 表示在该方向上反射的讯号强度越大, 该物体也就越容易被雷达侦测到。减少雷达反射截面积的主要方式, 是利用物体的外型将入射的讯号反射到其他方向上, 使得雷达无法在该方向上取得足够的讯号强度。美国的 F-117 夜鹰战斗机、B-2 隐身轰炸机以及 F-22 猛禽战斗机都是外型隐身的典型应用。降低自身散发的讯号除了抵销入射的讯号之外, 还必须严格控制自己发出的各种讯号, 包括雷达、通信以及其他电子装备散发出来的噪声。

在民用方面, 随着电子技术的广泛应用, 无线电广播、移动电话、电视以及微波技术等事业的迅速发展和普及, 射频设备的功率成倍提高, 地面上的电磁辐射大幅度增加, 环境中的电磁波辐射越来越严重, 对人体、生物体的健康造成的危害呈快速上升趋势, 被称为世界第四大公害。伴随着社会的发展与科学技术的日益进步, 电磁波的各项便利性应用, 已经渗透到社会和家庭生活的各个角落。无论是广播、通信还是医疗和工业方面的应用都给我们的生活带来了前所未有的便利。然而随着这些产品的广泛应用, 其所产生的负面作用也逐渐显现。据调查, 一些基站附近高层居民楼窗口处的电磁辐射功率密度高达 $400\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 远远超过了《环境电磁波卫生标准》中规定的安全区环境电磁波允许的辐射强度限值 $10\mu\text{W}/\text{cm}^2$; 更严重的是电磁能量每年以 7%~14% 的速度快速增长, 也就是说环境电磁能量密度 25 年后可增加 26 倍, 50 年后将增加 700 倍。在我们生活的有限空间内, 电磁污染的情况已经非常严重。电磁污染问题已成为继水污染、大气污染和噪声污染之后的第四大污染, 世界卫生组织也将其列入环境保护项目^[4]。有不少人预言, 电磁污染将会是这个世纪内最重要的物理污染, 电磁污染将会对信息安全及各种电子系统造成严重危害, 极大地影响着人们的生活。将吸波材料用于电子设备, 可减少电磁波的辐射强度, 从而减少电磁污染以确保人

体健康,同时也可以提高设备的抗电磁干扰能力;用在高功率雷达、微波设备上,能防止电磁波泄漏,保护操作人员免受电磁辐射的伤害;用于通信、天线等设备上,以减小外界干扰,提高设备的灵敏度和通信质量;还可涂覆于房屋建筑的墙壁上,减少辐射对人体的危害及对室内电子设备的干扰,解决信息工作的安全问题^[5]。

随着现代科学技术的迅猛发展,隐身技术在军事以及民用的重要性越来越显著。由于电子技术和雷达探测系统的迅猛发展及其探测目标的可靠性,雷达吸波材料成为最重要的隐身材料,是当前重点发展的隐身技术。

1.2 雷达波吸收材料的吸波机制

电磁波也称作电磁辐射,是由于时变磁场与时变电场的互相激发而产生的^[6]。雷达波吸收材料是指能够有效吸收入射电磁波并使其衰减无反射的一类材料,它通过材料的各种不同的损耗机制将入射电磁波转化成热能或者是其他能量形式而达到吸收电磁波目的。

电磁波在空气中沿直线传播。当电磁波与其他媒介接触时,其他媒介与空气媒介两者的传输阻抗不匹配,因而电磁波不能继续传播下去,而是在新的媒介中发生反射和衍射,反射部分会继续回到空气中,衍射部分可以与媒介相互作用并将电磁波转化为热能或其他形式的能量,从而消耗电磁波的能量。

当在空气中传播的电磁波与吸波界面垂直相遇时,反射系数 R 可用如下公式表示:

$$R = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} = \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \quad (1-1)$$

式中, Z 和 Z_0 分别为电磁波在吸波材料和空气中的传输阻抗; $Z_{in} = Z/Z_0$ 为吸波材料界面的传输阻抗。当 $Z = Z_0$ 时,空气与吸波材料的传输阻抗相等,反射系数 R 为 0。因此在设计吸波材料时,可以从材料的传输阻抗方面考虑,以减少电磁波的界面反射。

根据传输线理论,其界面处的传输阻抗 Z_{in} 可以表示为:

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \right) \quad (1-2)$$

式中 ϵ_r ——吸波材料的复介电常数, $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$;

μ_r ——吸波材料的复磁导率, $\mu_r = \mu' - j\mu''$;

f ——电磁波的传播频率;

d ——吸波材料的厚度;

c ——光速。

吸波材料的反射损耗可以表示为:

$$R(\text{dB}) = 20\log_{10} \left| \frac{Z_{\text{in}} - 1}{Z_{\text{in}} + 1} \right| \quad (1-3)$$

由以上公式可以看出,吸波性能主要由吸波材料的电磁参数、厚度以及电磁波的频率决定。其中起决定性作用的是电磁参数,其反映材料自身的内部特性。复介电常数和复磁导率为复数,实部代表储能能力,虚部代表损耗能力。通过测定材料的电磁参数,可以研究材料的吸波性能及吸波机理^[7-9]。

进入材料内部的电磁波主要通过共振吸收与极化弛豫损耗来消耗衰减能量。可以用介电损耗角正切与磁损耗角正切表示吸波材料的电磁损耗能力,公式分别为:

$$\tan\delta_E = \varepsilon''/\varepsilon' \quad (1-4)$$

$$\tan\delta_M = \mu''/\mu' \quad (1-5)$$

式中, $\tan\delta_E$ 为介电损耗角正切; $\tan\delta_M$ 为磁损耗角正切。

因此,在尽量满足材料与空气传输阻抗匹配的前提下,介电损耗角正切和磁损耗角正切越大,越有利于对电磁波的衰减^[10, 11]。

在吸波材料研究过程中发现,性能优异的吸波材料必须具备两个要点:(1) 阻抗匹配条件。能使入射电磁波最大限度地进入材料内部而不被反射掉,即反射系数 R 为 0,具有阻抗匹配特性^[12]。根据电磁波传输理论: $R = (Z_1 - Z_0)/(Z_1 + Z_0)$, 其中 Z_0 为常数 1,为自由空间波阻抗, $Z_1 = (\mu/\varepsilon)^{1/2}$, 其中 ε 和 μ 分别是材料的复介电常数和复磁导率。理想的匹配是电磁波由自由空间进入介质时,反射系数 $R = 0$ 须 $Z_1 = Z_0$, 即 $\mu = \varepsilon$, 也就是说需选择复介电常数和复磁导率基本相等的材料,然而这样的理想材料目前还找不到,而且复介电常数和复磁导率通常是随频率变化而变化的,因此只能尽可能地使之相匹配。(2) 衰减条件。能迅速将进入材料的电磁波最大限度地衰减掉,具有衰减特性。当介质有损耗时,介质的复磁导率 μ 和复介电常数 ε : $\mu = \mu' - i\mu''$, $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$, 损耗大小可以用电损耗因子 $\tan\delta_E = \varepsilon''/\varepsilon'$ 和磁损耗因子 $\tan\delta_M = \mu''/\mu'$ 表示^[13] (δ_E 、 δ_M 分别为电损耗角和磁损耗角)。因此,复介电常数虚部 ε'' 和复磁导率虚部 μ'' 越大,损耗就越大,吸收的电磁波也就越多。由上面两点可知,提高吸波性能的基本途径是在提高介质电损耗和磁损耗的同时,还必须符合阻抗匹配条件,通常单一品种的吸波材料很难同时满足阻抗匹配和强吸收的特点。如果将材料进行多元复合,在尽可能匹配的条件下通过调节电磁参数是提高吸收的有效途径。

1.3 吸波材料的分类

一般有如下三种方法对吸波材料进行分类。

按照不同的吸波材料制备工艺的不同和承受能力的差异,将其分成涂覆型与结构型。涂覆型指的是吸收剂与黏合剂混合后,制成涂层覆盖在材料的表面;

结构型是将材料制成夹心结构或者直接将吸收剂均匀地分散到层状结构的材料中。

根据电磁波的损耗机理,吸波材料有三种类型。一是电介质类型材料,它是一类和电极有关的介质损耗吸收机制,即通过介质反复极化产生的“摩擦”作用将电磁能转化成热能耗散掉。电介质极化过程包括:电子云位移极化,极性介质电矩转向极化,电畴转向极化以及畴位移等。如钛酸钡的损耗机制大部分来源于介质的极化弛豫损耗;二是磁介质类型材料,如铁氧体等,这一类型主要通过铁磁共振吸收来衰减能量。此类吸收机制是一类和铁磁性介质的动态磁化过程有关的磁损耗,此类损耗可以细化为:磁滞损耗,旋磁涡流、阻尼损耗以及磁后效应等,其主要来源是和磁滞机制相似的磁畴转向、磁畴畴位移以及磁畴自然共振等^[14,15];三是电阻类型材料,电阻型损耗,主要依靠介质的电阻。此类吸收机制与材料的电导率有关,即电导率越大,载流子引起的宏观电流(包括电场变化引起的电流以及磁场变化引起的涡流)越大,从而有利于电磁能转化成为热能。当然电流率也不宜过大,否则在材料表面产生趋肤电流,趋肤电流会向外反射电磁波,致使吸波性能下降。比如碳纤维、石墨、导电高分子就属于这类吸波材料。吸波材料的吸波效果是由介质内部各种电磁机制来决定,如电介质的德拜弛豫、共振吸收、界面弛豫磁介质畴壁的共振弛豫、电子扩散和微涡流等^[16,17]。

目前常用的雷达波吸波材料可以应对的电磁波频段范围是2~18GHz,也就是一般雷达波频率,当然应用在更高和更低频段上的吸波材料也是有的。吸波材料大体可以分成涂层型、板材型和结构型;从吸波机理上可以分成电吸收型、磁吸收型;从结构上可以分为吸收型、干涉型和共振型等吸波结构。

按研究时期的不同,可以将材料分为传统型和新型吸波材料。金属微粉、铁氧体等,是属于传统型材料,它们具有质量大与吸收频带小的缺点。新型吸波材料则弥补了传统吸波材料的一些缺陷,具有质量轻、稳定性好、吸波效果好等优点,例如导电高聚物和手性材料等。手性材料因其具有独特的螺旋结构以及对频率的低敏感性,在制备轻质、强吸收、频带宽的吸波材料方面具有广阔应用前景。

1.3.1 金属微粉及铁磁合金微粉

金属微粉指的是单质金属或金属合金微粒,金属微粉粒子的大小一般是在0.5~20 μm 之间。金属微粉通常有羰基铁、羰基钴、羰基镍等,还包括利用各种化学方法将羰基化合物分解制成的具有磁性的金属微粉粒子,磁滞损耗和涡流损耗是金属微粉吸收电磁波的损耗机制^[18]。金属微粉颗粒大小会影响电磁波的吸收效果,因而目前在实际应用中作为吸波材料使用的金属微粉颗粒一般

$\leq 30\mu\text{m}$ ^[19]。Wen 等人^[20]制备了具有不同形貌的羰基铁粉,并研究不同的形貌对羰基铁粉的吸波性能的影响,发现片状的羰基铁粉与球状的羰基铁粉比较时,片状的羰基铁粉具有更好的吸波效果。磁性金属粉末存在的缺点有:频率特性不好,吸收频带窄,为了克服这些缺点,会将磁性金属粉末与其他导电型吸波材料复合使用来拓宽频带。

不定形的铁磁合金微粉材料具有很高的饱和磁化率及电阻率,可获得较大的介电常数且其导磁系数能在较大的频率范围下维持较大值。铁磁合金微粉的电磁吸收机理包括磁滞损耗、涡流损耗和共振损耗。铁磁合金微粉吸波材料包括羰基铁粉、羰基镍粉、坡莫合金粉及钴镍合金粉等。铁磁合金微粉具有微波磁导率较高、温度稳定性好(居里温度高达 770K)等优点,其不足之处在于:抗氧化、耐酸碱能力差、在低波段($<2\text{GHz}$)吸波性能不理想、密度大。铁磁合金微粉在吸波领域的应用研究也在进一步的深入。法国巴黎大学研究了微米级 Ni、Co 粉末的吸波性能,发现在 1~8GHz 内有最大值,如 $1.4\mu\text{m}$ 的 Ni 粉, $f=1.4\text{GHz}$ 时, $\mu'=8$, $\mu''=5$ ^[21]。为了提高金属微粉的抗氧化能力和分散性,谢建良等人^[22]采用有机物表面包覆方法在片状金属磁性微粉表面包覆硅烷偶联剂,吸波涂层最大吸收率由包覆前的 -9.4dB 提高到包覆后的 -10.4dB;小于 -8dB 的吸收带宽由包覆前的 4.3GHz 增加到包覆后的 8.2GHz。包覆后的金属磁性微粉吸收剂由于介电常数明显降低,减少了吸波涂层的阻抗失配,使吸波涂层吸收带宽和吸收性能都有明显改善。

1.3.2 铁氧磁体

所谓铁氧磁体是指以氧化铁结构为基础,但其中的铁原子用其他金属取代或部分取代的磁性材料,常见的铁氧磁体吸材料包括钡系铁氧体、钴系铁氧体、镍系铁氧体、锶铁氧体等。铁氧磁体之晶体结构往往是影响其磁性能和吸波性能的重要因素,因此大部分铁氧磁体都具有特定晶形(包括尖晶石系、六方晶系及石榴石系三类)。铁氧磁体吸收电磁波的主要吸收机制是自然共振和畴壁共振,波损耗由磁滞损耗、涡流损耗和剩余损耗三部分组成^[23]。由于强烈的铁磁共振吸收和磁导率的频散效应,铁氧磁体吸波材料具有吸收强、吸收频带宽的特点,是目前隐身领域应用最广泛的吸收剂之一。国内铁氧体吸波材料的水平在 8~18GHz 频率范围内,全频段吸收率为 10dB,面密度约为 $5\text{kg}/\text{m}^2$,厚度约为 2mm。近年来,对铁氧体吸收剂的研究主要集中在六角晶系铁氧体,其吸收机理主要为电子自旋磁矩的自然共振。汪忠柱等人^[24]采用化学共沉淀法制备掺杂 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ti^{4+} 等金属离子的平面型六角晶系 W 型 $\text{BaZn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{15.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{27}$ ($x=0.8, 1.1$) 吸收剂,在 2~30GHz 频率范围,对雷达波的最大衰减为 -25dB,反射率小于 -8dB 能够覆盖 6~30GHz 频率范围。周克省等人^[25,26]采用溶胶-凝胶法

制备了镧掺杂 W 型钡铁氧体 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 吸收剂, 当 $x=0.2$ 时, 样品吸收效果最好, 在微波频率为 12GHz 时最大吸收峰为 -16.2dB, 小于 -10dB 频宽为 4.0GHz。阮圣平等人^[27,28]采用柠檬酸盐法和溶胶-凝胶法分别制备了 M 型 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纳米粉体和 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ 纳米粉体, 在 6.8~18GHz 频率范围, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纳米粉体对电磁波的最大反射衰减为 -25dB, $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ 纳米粉体对电磁波的最大反射衰减为 -28dB, 二者小于 -10dB 频宽均达 6GHz。

铁氧体吸波材料对电磁波的损耗同时包括介电损耗和磁损耗, 其中最主要的损耗机制为剩余损耗中的铁磁自然共振吸收^[29]。目前, 对铁氧体的研究集中在锌铁氧体和镍铁氧体以及二者的复合铁氧体^[30]。Ni-Zn 铁氧体是比较适合用在几百 MHz 频区域的吸波材料, 因其具有高电阻率、低涡流及低的介电损耗^[31]。Dong Changshun 等人^[32]制备了一种 M 型钡铁氧体 $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$, 测定的该种铁氧体的复磁导率虚部值在报道出来的铁氧体吸波材料中是最高的, 与其他铁氧体相比, 具有 -10dB 以下吸收的频带明显变宽。Cai Xudong 等人^[33]研究了 LiZn 铁氧体的吸波性能, 在厚度 4mm、频率 6.4~8.6GHz 的理论吸收率 $R < -10\text{dB}$, 峰值可达 -14dB, 与 La 掺杂后, 在 6.2GHz 处的峰值达到了 -30.2dB, -10dB 的带宽由 2.2GHz 变为 3.0GHz。Zhao Donglin 等人^[34]研究的 Ni-Zn 铁氧体吸波材料的峰值可达 -49.1dB, 相应的厚度为 3mm, $R < -10\text{dB}$ 的频率为 2.7~3.3GHz。E. J. Silvia 等人^[35]制备了一系列钇掺杂的 Ni-Zn 铁氧体吸波材料, 在 2~30MHz 均具有 -40dB 以下的吸收率, 最大可达到 -60dB 以下。

1.3.3 纳米吸波剂

纳米材料独特的结构由于其自身具有量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、小尺寸和界面效应, 导致它产生许多特异性能。独特的结构性能使纳米材料具有良好的吸波特性和宽频带、兼容性好和厚度薄等特点^[36~39]。纳米材料的优异特性为吸波材料提供了新的微波损耗机理。纳米吸波材料主要有纳米金属与合金吸波剂、纳米氧化物吸波剂、纳米陶瓷吸波剂、纳米金属微粉等。纳米材料由于本身比表面积大、表面原子比例高, 界面极化和多重散射是其重要的吸波机制, 另外量子尺寸效应使纳米粒子的电子能级发生分裂, 分裂的能级间隔有些正处于微波的量级范围 ($10^{-2} \sim 10^{-5}\text{eV}$), 有可能成为新的吸收通道^[40], 从而有利于微波传播, 进而影响微波的吸收^[41]。陈利民等人^[42]研究波段具有优异的微波吸收特性, 最高吸收可达 99.95%。法国最近宣布研制成功一种宽频带雷达吸波材料涂层纳米 CoNi 超微粉, 该材料复磁导率, 在 0.1~18GHz 频段内, 均大于 6, 大大超过金属微粉磁导率理论值 3 的限制, 美国研制的“超黑粉”纳米吸波材料, 对雷达波的吸收率大于 99%。磁性纳米颗粒、纳米颗粒膜和多层膜是纳米材