

# 苯乙烯改性金属微粉及微波电磁参数研究

谢建良, 梁波浪, 邓龙江

(电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室 成都 610054)

**【摘要】**在金属磁性微粉表面通过偶联剂(A-151)引发苯乙烯(St)聚合,研究了反应温度、偶联剂用量、引发剂用量及反应时间对接枝率的影响。用SEM、RA-IR等方法对磁性微粉表面聚苯乙烯粒子膜的形貌、结构进行表征,并对改性前后磁性微粉/聚苯乙烯复合材料的复磁导率和复介电常数等微波电磁参数进行了测试。结果表明:苯乙烯通过偶联剂(A-151)以化学键的方式接枝在磁性微粉表面,形成一层高电阻率的有机薄膜,在复磁导率变化不大的情况下,有效降低了磁性微粉的复介电常数。

**关键词** 接枝率; 金属磁性微粉; 介电常数; 聚苯乙烯; 表面改性  
**中图分类号** TB333; TM25 **文献标识码** A

## Effects of Graft Styrene onto Metal Magnetic Powders on the Electromagnetic Parameters

Xie Jian-liang, Liang Bo-lang, and Deng Long-jiang

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronics Science and Technology of China Chengdu 610054)

**Abstract** The surface of metal magnetic powders was modified by polystyrene, which was formed by chemical bond quomodo grafting styrene to the surface of metal magnetic powders by silane coupling agent A-151. We research the temperature, dosage of silane coupling agent A-151, dosage of BPO, and length to the graft efficiency. The appearance, phase constitution were characterized by SEM, RA-IR. And the powders were randomly dispersed in paraffin for microwave electromagnetic parameters test and comparison. The results show that a high resistivity film was formed on the powders surface by chemical bonding, and the real and imaginary parts of complex permittivity of the sample decrease largely but corresponding complex permeability decrease slightly.

**Key words** grafting ratio; metal magnetic powder; permittivity; polystyrene; surface modification

宽、轻、薄是吸波材料发展的必然趋势,传统的吸波材料已经不能满足发展的要求。如在微波频段(2~18 GHz)当铁氧体材料破碎为粉末时,其磁导率迅速下降,不适合用做薄吸波涂层材料<sup>[1]</sup>。而金属磁性微粉的微波磁导率较大,但由于其较大的介电常数,用做薄吸波涂层材料时,涂层表面和自由空间的波阻抗严重失配,从而使吸波材料的反射系数增大,导致涂层吸收频带较窄。必须通过各种手段来降低其介电常数,达到涂层表面波阻抗与自由空间波阻抗的匹配<sup>[2]</sup>。而采用有机高聚物来修饰金属磁性微粉的表面达到降低其介电常数目的的研究尚未见文献报道。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

本文实验采用的原料及设备:苯乙烯(St),天津

市化学试剂厂;过氧化二苯甲酰(BPO),北京益利精细化学有限公司;MF5铁基金属磁性微粉,电子科技大学;A-151(乙烯基三乙氧基硅烷),成都化工研究所;乙醇,成都市科龙化工试剂厂;8720ET微波网络矢量分析,Agilent;恒温水浴槽,北京市伟业仪器有限公司。

### 1.2 接枝原理

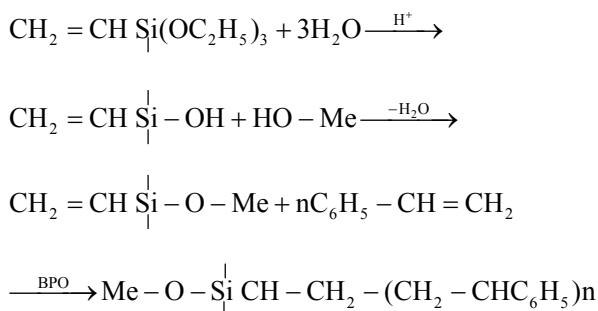
磁性微粉在制备过程中其表面残留着大量的—OH—基团,极性较弱的有机单体不容易以化学键形式结合在其表面上<sup>[3-4]</sup>。若先用易与磁性微粉表面的—OH作用的乙烯基三乙氧基硅烷偶联剂(A-151)进行表面改性<sup>[5-6]</sup>,将—CH=CH<sub>2</sub>基团引入磁性微粉表面,然后再与过氧化二苯甲酰(BPO)反应在磁性微粉表面引入—OO—基团,最终磁性微粉表面的—OO—基团分解成的自由基引发苯乙烯(St)的聚合,从而

收稿日期: 2007-04-03; 修回日期: 2008-02-28

基金项目: 部级预研基金(5141001020DZ02)

作者简介: 谢建良(1967-),男,硕士,副教授,主要从事电磁材料方面的研究。

在磁性微粉表面接枝苯乙烯聚合物。具体反应如下：



### 1.3 实验过程

主要实验步骤如下：(1) 配制充分水解的硅烷偶联剂溶液。(2) 称取一定量的磁性微粉，加入4口烧瓶中，以乙醇为溶剂，超声分散60 min，在搅拌的条件下加入配制的硅烷偶联剂水溶液，反应一定时间。(3) 将4口烧瓶移达到反应温度的恒温水浴槽上，在氮气保护下加入配制好的苯乙烯，过氧化二苯甲酰溶液，恒温下反应至规定时间。(4) 将所得溶液洗涤、过滤、烘干至恒重。

### 1.4 接枝率的测定

干燥至恒重的接枝共聚物在纯  $\text{N}_2$  气氛下做失重分析，根据试样的失重计算磁性微粉表面苯乙烯的接枝率  $G$ ，接枝率公式为<sup>[7]</sup>：

$$G = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100\%$$

式中  $W_2$  为苯乙烯接枝磁性微粉后的质量； $W_1$  为苯乙烯未接枝磁性微粉的质量。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 各种因素对接枝率的影响

#### 2.1.1 反应温度对接枝率的影响

在偶联剂用量为磁性微粉质量的1%，引发剂用量为单体质量的0.5%，反应时间为5 h的不同反应温度下的接枝率如图1所示，温度对接枝率的影响主要是通过影响引发剂的分解速度来影响反应的进行，引发剂生成大量的初级自由基，通过链转移产生A-151自由基引发单体接枝聚合。图1中接枝率在低温范围内随着温度的升高而增加，当达到90℃时，接枝率达最大值，随着温度的进一步升高，接枝率有所下降。主要是因为较低温度时，引发剂分解缓慢，一定时间内苯乙烯单体有相当部分未参加反应，使接枝率不高，随着温度的升高，引发剂分解速度加快，单位时间内产生初级自由基浓度增多，链转移常数升高，生成大分子自由基量增大，接枝率提高；温度的进一步升高，使单体自由基、大分

子链自由基以及接枝共聚物自由基的总数随之增加，体系总的反应速率加快，粘度增大，使得大分子自由基和接枝共聚物自由基的运动受到一定的限制，接枝反应的可能性低于单体之间的均聚或共聚反应，造成接枝率的下降，因此温度一般控制在90℃。

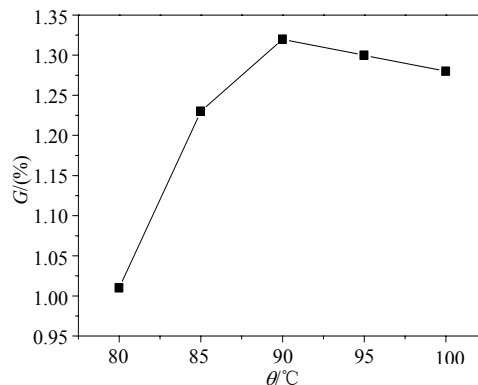


图1 反应温度对接枝率的影响

#### 2.1.2 偶联剂用量对接枝率的影响

在反应温度为90℃，引发剂用量为单体质量的0.5%，反应时间为7 h的偶联剂不同用量下的接枝率如图2所示，由图可知：偶联剂用量为磁性微粉质量的2%时，接枝率达最大值，偶联剂A-151的用量主要与其能否在磁性微粉表面呈单分子层分布有关。当A-151的用量小于单体质量的2%时，磁性微粉表面形成不完善的单分子层，在漏缺处不能接枝苯乙烯单体，从而影响接枝率；若偶联剂用量大于单体质量的2%，由于偶联剂本身的缩聚，单分子层以外的游离状态的偶联剂分子与单层缩聚，以至影响最外层亲油性基团的多少，从而影响接枝率<sup>[8]</sup>。因此偶联剂A-151的用量为磁性微粉质量的2%为宜。

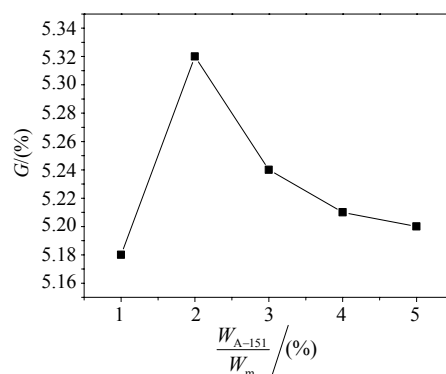


图2 偶联剂用量对接枝率的影响

#### 2.1.3 引发剂用量对接枝率的影响

在反应温度为90℃，偶联剂用量为磁性微粉质量的2%，反应时间为6 h的引发剂不同用量下的接枝率如图3所示，在引发剂的用量为苯乙烯质量的0.5%~2.5%之间，接枝率随引发剂用量的增加而持

续升高。这是因为当引发剂的浓度较低时,生成的自由基数量较少,浓度较低,大量的苯乙烯未参加反应,接枝率很低;随着引发剂浓度的增大,单位时间内自由基的浓度也相应提高,接枝率也相应提高<sup>[9]</sup>。本文实验中引发剂的用量为苯乙烯质量的0.5%~1%时较佳,主要是在磁性微粉与苯乙烯一定比例的情况下,引发剂用量超过1%时,生成大量的聚苯乙烯,产生粘结,不利于接枝改性的正常进行。

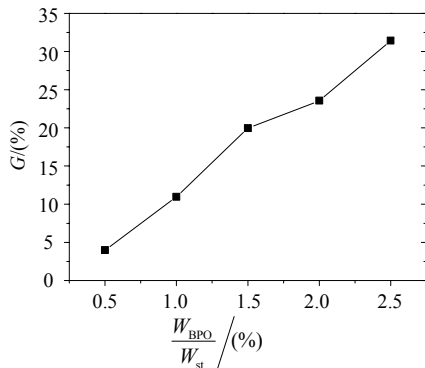


图3 引发剂用量对接枝率的影响

### 2.1.4 反应时间对接枝率的影响

在反应温度为90℃,偶联剂用量为磁性微粉质量的2%,引发剂用量为单体质量的0.5%,不同反应时间下的接枝率如图4所示,反应时间对接枝率有很大的影响,在反应的前8 h内,接枝率迅速增加,此后接枝率的增加趋于平缓。主要是因为随着反应时间的延长,接枝活性点已逐渐失去,引发剂逐渐消耗完毕,同时由于苯乙烯单体之间发生着均聚反应,消耗大量的苯乙烯单体,使接枝率不会有大的提高。因此反应时间一般控制在8 h左右。

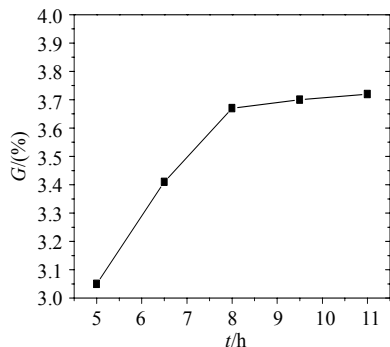
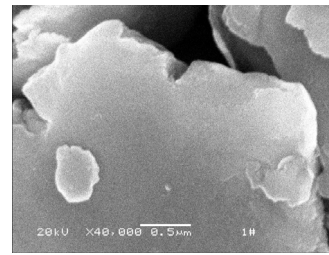


图4 反应时间对接枝率的影响

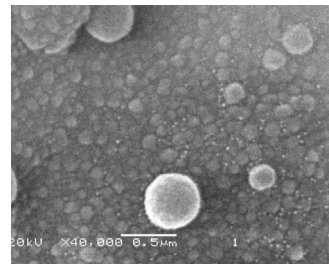
## 2.2 金属磁性微粉的SEM、RA-IR分析

图5为金属磁性微粉改性前后的SEM图。从图中可以看出,改性前的磁性微粉表面光滑(粒度大约5~10μm);改性后的磁性微粉表面被小颗粒聚苯乙烯覆盖,表面还吸附一些颗粒较大的聚苯乙烯粒子。

表明改性后的磁性微粉表面包裹了一层有机物质。



a. 改性前



b. 改性后

图5 改性前后金属磁性微粉的SEM

图6为金属磁性微粉改性前后的RA-IR图,比较图中红外光谱图可以看出,与接枝前的磁性微粉的IR谱图相比较,接枝苯乙烯后的磁性微粉在3 024 cm<sup>-1</sup>和2 930 cm<sup>-1</sup>出现了苯乙烯上苯环的特征吸收峰和聚苯乙烯上的-CH<sub>2</sub>基团的伸缩振动吸收峰,在1 023 cm<sup>-1</sup>处出现了偶联剂A-151水解生成的一OH基与金属磁性微粉表面的一OH基缩水生成的Me-O-Si峰,在696 cm<sup>-1</sup>处出现一OH基缩水生成的Me-O-Si峰,在696 cm<sup>-1</sup>处出现了苯环C-H的弯曲振动峰,这些说明了苯乙烯确实以化学键的方式接枝到了磁性微粉表面。

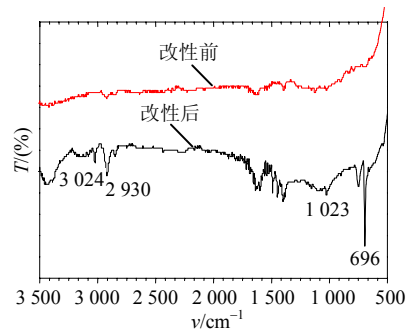
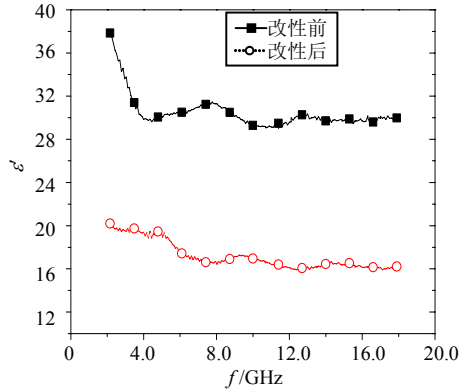


图6 改性前后金属磁性微粉的RA-IR图

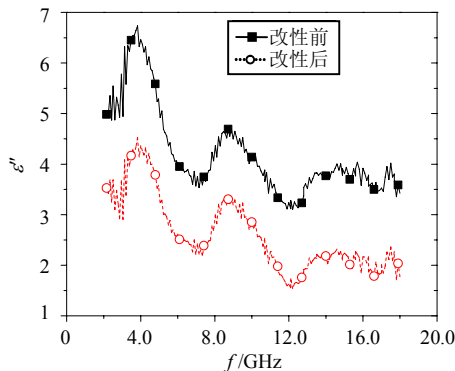
## 2.3 聚苯乙烯膜对金属磁性微粉复介电常数和复磁导率的影响

图7为改性前后金属磁性微粉复介电常数的变化图。从图中可看出:改性后的金属磁性微粉复介电常数明显降低。原因在于粒子表面形成了致密、均匀的有机物薄膜,各个粒子被有机物薄膜隔离开来,破坏了金属粒子形成的导电网络,降低了整个

网络的电导率, 减弱了金属粒子的极化程度, 表现为复介电常数实部  $\epsilon'$  降低<sup>[10]</sup>, 同时由于极化程度降低, 导致由极化所产生的介电损耗减少, 表现为复介电常数虚部  $\epsilon''$  降低, 但在微粉表面包覆有机膜后, 增强了不同介质之间的界面极化, 所以复介电常数虚部下降低实部少。



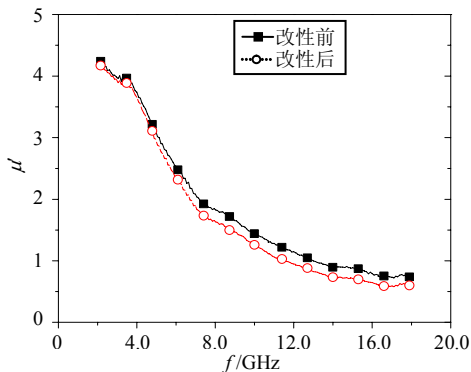
a. 改性前后的复介电常数实部  $\epsilon'$



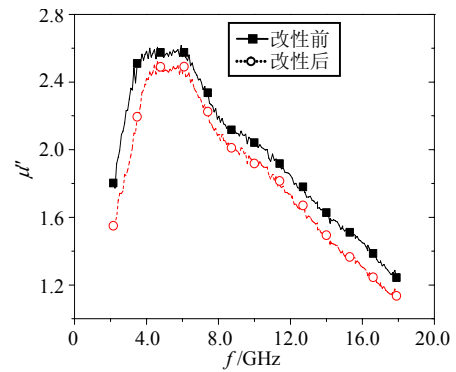
b. 改性前后的复介电常数虚部  $\epsilon''$

图7 改性前后金属磁性微粉复介电常数的变化

图8为改性前后金属磁性微粉复磁导率的变化图。从图中可看出: 金属磁性微粉被改性后, 其磁导率变化甚微。原因在于粒子表面形成一层极薄的有机物膜, 对单位质量粉体中磁性粒子有效含量影响不大。



a. 改性前后的复磁导率实部  $\mu'$



b. 改性前后的复磁导率虚部  $\mu''$

图8 改性前后金属磁性微粉复磁导率的变化

### 3 结论

(1) 在苯乙烯用量与磁性微粉质量一定比例的情况下, 温度 $90^{\circ}\text{C}$ , 偶联剂用量为磁性微粉质量的2%, 引发剂用量为苯乙烯单体质量的1%, 接枝反应时间8 h, 可获得最大的接枝率。

(2) 在金属磁性微粉表面包覆的一层致密均匀的聚苯乙烯膜, 破坏了金属磁性微粉的导电通道, 在复磁导率变化不大的情况下, 明显降低金属磁性微粉的复介电常数。

### 参考文献

- [1] 邓龙江, 周佩珩, 翁小龙. 磁性电磁吸波材料的研究现状与进展[J]. 功能材料信息, 2005, 2(4): 8-10.  
DENG Long-jiang, ZHOU Pei-heng, WENG Xiao-long. Status and advance in the research on magnetic electromagnetic-wave absorbent[J]. Functional Materials Information, 2005, 2(4): 8-10.
- [2] 谢建良, 陆传林, 邓龙江. 二氧化硅/片状金属磁粉壳核粒子制备及电磁特性[J]. 复合材料学报, 2007, 24(2): 18-22.  
XIE Jian-liang, LU Chuan-lin, DENG Long-jiang. Preparation and electromagnetic properties of  $\text{SiO}_2$ /flaky metal magnetic powder composites with core-shell structure [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(2): 18-22.
- [3] 朱建武, 白耀文, 陈 钺, 等. PET/丙烯酸接枝膜阻氧性能的研究[J]. 北京化工大学学报, 2007, 34(1): 44-48.  
ZHU Jian-wu, BAI Yao-wen, CHEN Cheng, et al. Study of barrier properties of poly(ethylene terephthalate/acrylonitrile) grafted films[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2007, 34(1): 44-48.
- [4] PETR P, ANDREA K, VACLAV S, et al. Properties of surface-treated mica in anticorrosive coating[J]. Progress in organic coating, 2004, 49(2): 137-147.
- [5] ARKLES B. Tailoring surfaces with silane[J]. Chem Tech, 1977, 7: 766-769.
- [6] SUBRAMANIAN V, VAN OOIJ W J, et al. Silane based metal pretreatment as alternatives to chromating[J]. Surface

- Engineering, 1999, 15(20): 168-173.
- [7] 杜慷慨, 林志勇, 吴季怀. 苯乙烯与蒙脱土的接枝反应[J]. 塑料工业, 2001, 29(1): 21-22.  
Du Kang-kai, Lin Zhi-yong, WU Ji-huai. Study of styrene graft polymerized on montmorillonite[J]. China Plastics Industry, 2001, 29(1): 21-22.
- [8] 施 凯. 短切碳纤维表面改性及其增强聚四氟乙烯复合材料性能的研究[J]. 新型炭材料, 1999, 14(1): 26-31.  
SHI Kai. Research on the modification of chopped carbon fibre and preparation of CF<sub>4</sub> reinforced PTFE composite[J]. New Carbon Materials, 1999, 14(1): 26-31.
- [9] 耿秀娟, 封禄田, 杨海霞. 石蜡熔融接枝苯乙烯的研究[J]. 沈阳化工学院学报, 2003, 17(2): 102-105.  
GENG Xiu-juan, FENG Lu-tian, YANG Hai-xia. Study on melt grafting of styrene onto paraffin waxes[J]. Journal of Shenyang Institute of Chemical Technology, 2003, 17(2): 102-105.
- [10] WU L Z, DING J, JIANG H B, et al. Particle size influence to the microwave properties of iron based magnetic particulate composites[J]. Magn Magn Mater, 2005, 285: 233-236.

编辑 张俊

-----  
(上接第723页)

- [8] 郑立岗, 吕幼新, 向敬成, 等. PCM/FM遥测系统中用于去除多普勒频率和载波频偏的新方法[J]. 信号处理, 2004, 20(3): 236-240.  
ZHENG Li-gang, LÜ You-xin, XIANG Jin-cheng, et al. A new technique to remove Doppler frequency and carrier frequency bias in PCM/FM telemetry system[J]. Signal Processing, 2004, 20(3): 236-240.
- [9] 李 政, 杨建宇, 郑立岗. 高效数字检波的自动增益控制环路研究[J]. 电子科技大学学报, 2005, 34(6): 316-318.
- LI Zheng, YANG Jian-yu, ZHENG Li-gang. Research on automatic gain control loop based on digital demodulation[J]. Journal of University of Electronic Science and Technology of China, 2005, 34(6): 316-318.
- [10] SHAYAN Y R, LE-NGOC T. All digital phase-locked loop: concepts, design and applications[J]. IEE Proceedings, 1989, 136(1): 53-56.

编辑 黄莘

-----  
(上接第745页)

- [10] 方积乾, 陆 盈. 现代医学统计学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2002: 577-602.  
FANG Ji-qian, LU Ying. Modern medical statistic[M]. Beijing: Peoples Medical Publishing House, 2002.
- [11] 余 鹏, 封举富. 基于高斯混合模型的纹理图像分割[J]. 中国图象图形学报, 2005, 10(3): 281-285.  
YU Peng, Feng Ju-fu. Texture image segmentation based on Gaussian mixture models[J]. Journal of Image and Graphics, 2005, 10(3): 281-285.

编辑 熊思亮

-----  
• 科研成果专利介绍 •**双倒筒靶结合基片双轴旋转的镀膜装置**

双倒筒靶结合基片双轴旋转的镀膜装置由转动驱动轴、基片导轨以及基片构成, 还包括: 圆筒形靶材、圆筒形热屏蔽层和由多根加热丝围成的圆筒形加热器。装置制备大面积双面薄膜, 在保证大面积双面薄膜的均匀性和两面一致性的同时, 提高了溅射镀膜的沉积速率, 从而提高了大面积双面薄膜的生产效率, 而且随着成膜时间的缩短, 基片与薄膜间的互扩散问题也得到缓解。