

辐照对高分子磁体/M型铁氧体复合物电磁性能的影响

林云¹ 朱世富¹ 赵北君¹ 林展如²

¹(四川大学材料科学与工程学院 成都 610065)

²(四川师范大学化学系 成都 610066)

摘要 报道了在 ⁶⁰Co γ 辐照下二茂铁高分子磁体/M型六角晶系铁氧体复合物(简称 OPM/M型)辐照剂量、组分配比、温度对复合物电磁参数的影响,并用 IR 差示光谱、SEM(电子扫描显微镜)研究了辐照剂量对复合物的降解与交联之影响。研究表明,适当的辐照剂量及组分配比可控制复合物的电磁参数,并有可能获得一种用于 0.1—12GHz 下的轻质和良好吸波特性的新型吸波剂。

关键词 辐照, 高分子磁体/铁氧体复合物, 电磁参数

中图分类号 TN 011

随着电子信息的迅猛发展,计算机、无线通信技术广泛应用和密集配置,产生不同波长电磁波形成的无形杀手——电子雾。电子雾对长期处于电磁波辐射下的工作者造成健康损害,并干扰其它电子系统的正常运作。因此,微波吸波材料的研究在军事和民用上有重要的意义。众所周知,六角晶系铁氧体已广泛用作微波吸波剂,因为它在微波下仍能保持较高的复数磁导率实部(μ')和虚部(μ'')。迄今为止,对 X 波段(8—12GHz)吸波剂研究较多^[1,2],但将吸波频段向下拓宽至 100MHz 吸波剂的报道极少,这可能是低频时材料的电磁损耗较低的缘故。因此,增加材料的 μ'' 和 ϵ'' 是提高材料低频吸波性能的关键。研究表明,二茂铁高分子磁体在广泛频段(0.1—3.0GHz)及宽温(-60—+150℃)下电磁参数十分稳定,虽然它的电磁参数较低,但可进行结构调整提高其电磁参数^[3]。因此,有可能实现高电磁损耗低频化;另一方面,辐照技术已广泛应用于高分子材料的改性、环境保护和生物技术等领域^[4,5],但除早期 Schindler 等^[6]报道辐照对磁性材料性能的影响,以及最近赵振声等^[7]研究辐照与 X 波段吸波剂电磁参数的关系外,未见报道的 ⁶⁰Co γ 辐照对材料电磁参数的影响。因此,本工作报道专利技术——合成二茂铁高分子磁体,并将它与 M 型六角晶系铁氧体制成复合物,研究了大剂量 ⁶⁰Co γ 辐照,组分配比及温度对二茂铁高分子磁体/M型六角晶系铁氧体(简称 OPM/M型)复合物电磁性能的影响,并用 IR, SEM 等研究辐照前后复合物微小的化学结构变化,为探索 0.1—12GHz 的新型低频、宽带吸波剂提供实验基础。

1 材料和方法

1.1 材料

按作者专利及论文以二茂铁为原料^[3,8],经多步反应合成比重约 1.10,平均粒度 0.8—1.1 μ m 的二茂铁高分子磁体(OPM);再按常规烧结的 M 型六角晶系铁氧体 BaFe₁₂O₁₉(简称 M 型),在 QM-IF 高能球磨过 120 目筛孔,并按不同的 OPM/M 型配比,外加少量聚乙烯为粘合剂,在 140—150℃ 的双辊机共混后热压成所需的测试样品,用 HP4291B 阻抗分析仪测试复合物在 10—1800MHz 的电磁参数,用 Nicolet 200SXVFTIR 仪对样品进行红外差示光谱分析,并在 AMRAY-1000 型扫描电镜上进行粒子的表面形貌观察。

1.2 辐照条件

辐照是将样品置于四川省原子核应用技术研究所第 3 号 ⁶⁰Co γ 辐照场放射源中心的铝制圆筒中,以 1 \times 10⁵Gy/h 的剂量率对样品进行辐照。

2 结果和讨论

2.1 辐照对 OPM/M 型复合物磁参数(μ' , μ'')的影响

在 100—1800MHz 频段, M 型铁氧体与 OPM 的频率—磁导率($f-\mu'$)的频谱有较大的差异,前者磁导体随频率急剧降低,(变化率达 53%),后者

国家自然科学基金(20134020)资助

第一作者:林云,男,1969 年 10 月出生,1992 年毕业于天津轻工学院,高分子加工专业,高级工程师,现为四川大学材料与工程学院博士生,研究方向:高分子/无机复合材料的光、电、磁性能

通讯联系人:朱世富

收稿日期:初稿 2003-06-12,修回 2003-08-11

则变化缓慢（变化率为 5.7%），但 OPM/M 型复合物辐照后的磁导率 (μ') 却基本不随频率而变化（变

化率仅 1.9%）。其结果如表 1 所示。

Table 1 Dependence f on μ' for magnetic materials before and after irradiation^(a)

Frequency (f /MHz)	Permeability (μ')					
	M-type ferrite		OPM		OPM/M-type ferrite ^(b)	
	Before irradiation	After irradiation	Before irradiation	After irradiation	Before irradiation	After irradiation
200	3.2	3.3	3.5	4.2	4.5	5.2
400	3.2	3.3	3.5	4.2	4.5	5.2
600	2.8	2.9	3.4	4.2	4.5	5.2
800	2.6	2.8	3.5	4.2	4.5	5.2
1000	2.5	2.5	3.5	4.2	4.5	5.2
1200	2.4	2.3	3.4	4.1	4.5	5.2
1400	2.2	2.2	3.4	4.1	4.4	5.2
1500	2.0	1.8	3.3	4.1	4.4	5.2
1800	1.5	1.4	3.3	4.1	4.4	5.1

(a) dose (R)= 1×10^6 Gy

(b) OPM/M-type ferrite=70/50(volume), 5%wt HDPE was added as adhesion agent

图 1 为辐照剂量对复合物磁性的影响，表明 OPM/M 型复合物中 M 型铁氧体的含量越高，复合物的 μ' 越高，辐照剂量对不同组分复合物的影响规律基本一致。我们曾研究过的二茂铁高分子磁体 (OPM)，其在高达 1.5×10^7 Gy 的辐照下仍十分稳定^[3,8]，但 OPM/M 型复合物与射线相互作用显然不同。在辐照剂量 $< 1 \times 10^6$ Gy 时，复合物中的 OPM 在射线的激励下，大分子结构中的 -C=N- 基团首先断裂成若干自由基，并进一步与空气中的氧生成含氧交联的网状大分子，而复合物组分中的 M 型铁氧体，则被“固定”于网状大分子间而无法自由移动，使复合物的体积收缩（实验表明，在此辐照剂量下，辐照后体积变化为 -3.2%）。通常，磁化强度表示磁性材料单位体积磁矩的矢量和。材料的体积收缩、饱和磁化强度提高，从而引起复合物的磁导率增大。在相同的辐照剂量下，交联反应使复合物的磁导率随材料中铁氧体含量的增加而增加。但在辐照剂量 $> 5 \times 10^6$ Gy 时，材料中的 OPM 发生以降解为主的反应，并产生若干二茂铁小分子。OPM 中的二茂铁环也会发生裂解生成 Fe 和 Fe₃O₄ 等无机物。此时，复合材料的电阻率由辐照前的 $10^8 \Omega \text{cm}$ 降低为 $10^5 \Omega \text{cm}$ 。另一方面，复合物中的 M 型铁氧体粒子、二茂铁小分子以及 Fe 与 Fe₃O₄ 等较自由移动，使复合物的体积膨胀（实验表明，在此剂量下辐照后其体积变化为 +2.3%），从而引起复合物的磁导率 μ' 降低，但它的磁损耗 (μ'') 则由于无机物的生成而急

剧增加。由图 1 可知，复合物中的 M 型铁氧体含量越高， μ'' 也越大。

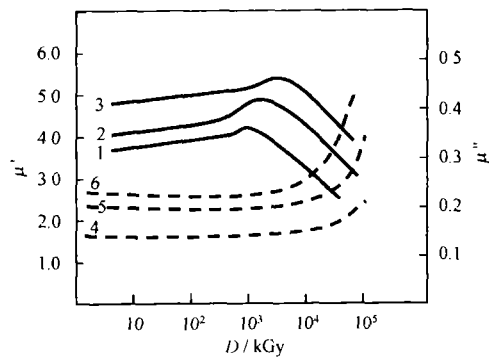


Fig.1 Influence of irradiation dose on the magnet parameters of OPM/M type ferrite composites
OPM/M = 70/30 μ' (1), μ'' (4); OPM/M = 50/50 μ' (2), μ'' (5); OPM/M = 30/70 μ' (3), μ'' (6)

2.2 辐照对 OPM/M 型复合物 ϵ' — ϵ'' 的影响

OPM/M 型复合物既是磁性材料，也是电介质材料。因此，在射线辐照下，复合物既会发生如上所述的磁化作用，又会发生极化而使复合物的介电参数发生变化。当辐照剂量 $< 1 \times 10^6$ Gy 时，复合物中的 OPM 发生以交联为主的反应，M 型铁氧体粒子被“固定”于网状大分子中，且不均匀分布，因此产生了较强的界面极化，使 ϵ' 及 ϵ'' 缓慢增加，但当辐照剂量 $> 5 \times 10^6$ Gy 时，由于复合物中的 OPM 发生以降解为主的反应，产生的无机小分子使复合物

的导电性增加,从而使 ϵ' 及 ϵ'' 急剧增加,当辐照剂量 $>1 \times 10^7 \text{Gy}$ 时,复合物的降解趋于稳定,因此 ϵ' 及 ϵ'' 变化不大。其结果如图 2 所示。

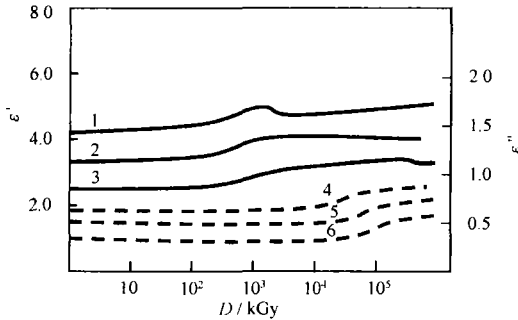


Fig.2 Influence of irradiation dose on the dielectric parameters of OPM/M type ferrite composites OPM/M = 70/30 ϵ' (1), ϵ'' (4); OPM/M = 50/50 ϵ' (2), ϵ'' (5); OPM/M = 30/70 ϵ' (3), ϵ'' (6).

2.3 辐照对 OPM/M 型复合物温度—电磁损耗 ($T-\mu''-\epsilon''$) 的影响

通常,铁氧体的磁损耗来自共振吸收,共振线宽 ΔH 表征材料损耗的大小。因此, ΔH 随温度的变化也反映了铁氧体磁损耗随温度的变化,张秀成等^[9]的研究表明,铁氧体的磁损耗随温度升高而下降,但介电损耗却随温度升高而增加。相反,二茂铁高分子磁体在 $-60 \sim +150^\circ\text{C}$ 广泛温度范围内,其电磁参数却基本不变^[3]。因此,当 OPM/M 型复合物中铁氧体含量较低时(例如 OPM/M 型=70/30),电磁损耗(μ'' 及 ϵ'')随温度的变化不大。赵振声等^[7]的研究表明,铁氧体经 300kGy 辐照后,其介电损耗均小于辐照前的相应值。然而,对 OPM/M 型复合物的辐照研究表明,的 μ'' 及 ϵ'' 随温度的变化不但与辐照剂量有关,且随温度升高而加速。其结果如图 3 所示。

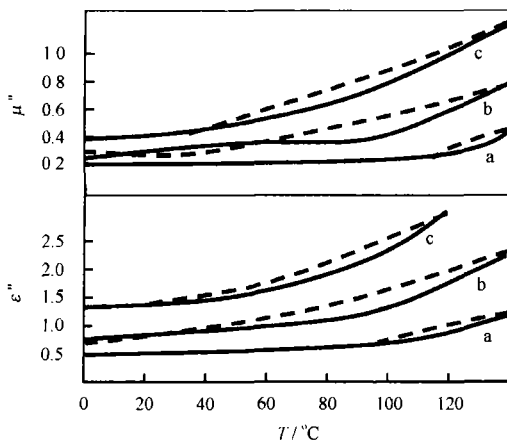


Fig.3 Influence of irradiation dose on rise-down temperature curve of $T-\mu''$ and $T-\epsilon''$ (a) unirradiation; (b) $5 \times 10^5 \text{Gy}$; (c) $1 \times 10^7 \text{Gy}$ solid line, rise temperature; dotted line, down temperature

图 3 表明,在 80°C 以下,未辐照 OPM/M 型复合物的 $T-\mu''$ 及 $T-\epsilon''$ 曲线变化甚小,仅在 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 的狭小范围内变化较大,但随辐照剂量的增加,升温—降温的不可逆性增加,这是因为当辐照剂量 $5 \times 10^5 \text{Gy}$ 时,复合物中 OPM 发生交联成网状结构,蠕变性较低,网状结构束缚了 M 型铁氧体的迁移,因此,其升温—降温曲线为不可逆,然而,当辐照剂量 $>1 \times 10^7 \text{Gy}$ 时,复合物中的 OPM 发生急剧降解,小分子增加,流动性较好,故其升温—降温曲线的不可逆性反而减少。

2.4 辐照 OPM/M 型复合物的 IR 差示光谱研究

迄今为止,文献中极少报道二茂铁高分子的辐照研究,更未用 IR 差示光谱研究磁性材料电磁性能的报道。本研究中,样品经大剂量 ^{60}Co γ 辐照后,用 Nicolex FT-IR 分光光度计跟踪辐照前后 IR 谱图的变化,用差示光谱分析 OPM/M 复合物中 OPM 辐照前后的特征峰位、强度、形状和位置的微小变化,从而揭示辐照对复合物电磁性能的影响。图 4 所示为 OPM/M 型复合物辐照前后的 IR 谱图及其红外差示光谱的放大谱图,研究表明,OPM/M 型复合物经大剂量 ^{60}Co γ 辐照后,位于 1700cm^{-1} 附近的 $-\text{C}=\text{N}-$,位于 1441cm^{-1} 、 816 及 477cm^{-1} 的二茂铁基的特征谱带,以及 1480cm^{-1} 的苯环面外振动都减弱,并在 IR 差示光谱中出现负峰(图 4 中谱线 c),表明样品经辐照后复合物中的 OPM 以辐照降解为主,这与二茂铁高分子磁体(OPM)在相同辐照剂量下仍十分稳定,其 IR 差示光谱出现正峰明显不同^[3]。

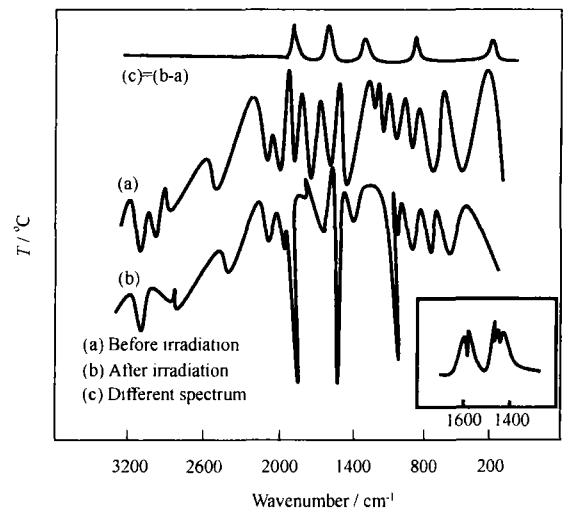


Fig.4 IR spectrum before and after irradiation and difference spectrum sample in air. The inset shows expanded view of $1400 \sim 1600 \text{cm}^{-1}$ region for (c)

2.5 辐照 OPM/M 型复合物的 SEM 分析

用 SEM 研究辐照前后复合物的形态变化, 可以了解不同条件下复合物的微观结构对其宏观性的

影响, 图 5 表明, 用辐照剂量为 $1 \times 10^5 \text{ Gy}$ 及 $1 \times 10^7 \text{ Gy}$ 分别对组份为 OPM/M=70/30 进行辐照所得的复合物 SEM 明显不同。其结果如下:

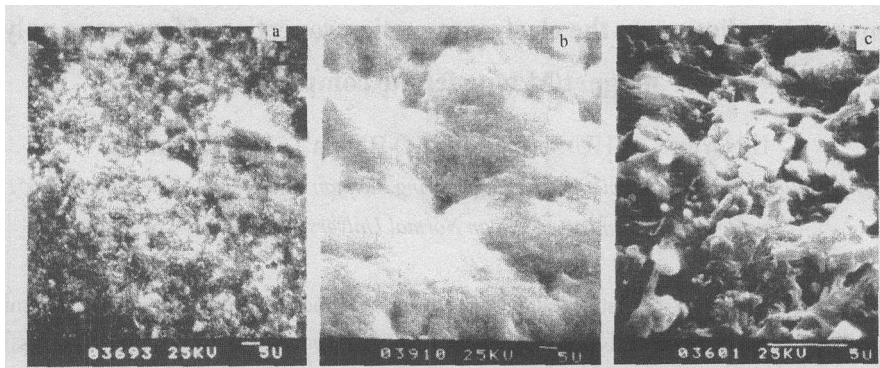


Fig.5 SEM micrographs of composites before and after irradiation.

(a) Unirradiation; (b) Irradiation for dose $5 \times 10^5 \text{ Gy}$ in oxygen; (c) Irradiation for dose $1 \times 10^7 \text{ Gy}$ in oxygen

(a)为未辐照 OPM/M 型复合物的 SEM 表明, 颗粒状 M 型铁氧体不均匀的分散于 OPM 中, 两相界面清晰, 凹凸不明显。

(b)为在氧气氛中, 经 $5 \times 10^5 \text{ Gy}$ 辐照后复合物的 SEM 表明, 它为较均匀的网状结构, M 型铁氧体被包覆于 OPM 网状结构中, 但出现了一些孔洞, 这是由于在此辐照剂量下, 一方面高能辐射粒子使氧产生的过氧化自由基使复合物中的 OPM 交联成网状结构; 另一方面, 过氧化物分解的气体也使网状复合物出现一些孔洞。

(c)为在氧气氛中, 经 $1 \times 10^7 \text{ Gy}$ 高剂量辐照后, 复合物急剧降解成许多小分子, 从 SEM 可以看出, M 型铁氧体颗粒从 OPM 网状结构中分离出来, 清晰可见, SEM 表面粗糙, 凹凸明显。

3 结论

(1) 当辐照剂量 $< 1 \times 10^6 \text{ Gy}$ 时, OPM/M 型复合物中 OPM 发生以交联为主的反应, μ' 、 μ'' 、 ϵ' 及 ϵ'' 都增加; 但当辐照剂量为 $5 \times 10^6 \text{ Gy}$ 时, OPM/M 型复合物发生以降解为主的反应, 并生成若干无机物及二茂铁小分子。复合材料的 μ' 急剧下降, 但 μ'' 及 ϵ'' 都增加。

(2) IR 差示光谱研究表明, 辐照剂量达 $5 \times 10^6 \text{ Gy}$ 时, 复合物的中 OPM 在 1700 cm^{-1} 的 $-\text{C}=\text{N}-$, 1411 cm^{-1} 、 816 cm^{-1} 、 477 cm^{-1} 的二茂铁基及 1480 cm^{-1} 的苯环出现负峰。表明在此辐照剂量下复合物发生降解为主的反应, 这与作者曾报道的二茂铁高分子磁体(OPM)明显不同。

(3) 在氧气氛中, 经 $5 \times 10^5 \text{ Gy}$ 辐照复合物的 SEM 表明, OPM/M 复合物为交联网状结构, 但出现一些空洞; 当辐照剂量 $> 1 \times 10^7 \text{ Gy}$ 时, 复合物分解

成若干小分子, SEM 表面粗糙, 凹凸明显。

(4) 研究表明, 适当控制辐照剂量及调整组分配比能有效地控制复合物的电磁参数。为研制 0.1—12GHz 的宽频, 新型吸波剂提供实验基础。

参考文献

- 1 阎鑫, 胡小玲, 岳红等. 材料导报, 2001, 15 (1): 62-64
YAN Xin, HU Xiaoling, YUE Hong *et al.* Mater Rev, 2001, 15 (1): 62-64
- 2 宋月贤, 书玮, 郑元锁等. 化工新型材料, 2000, 28 (9): 3-7
SONG Yuexian, SHU Wei, ZENG Yuansuo *et al.* Chem Indu New Mater, 2000, 28 (9): 3-7
- 3 LIN Zhanru, NI Xunming, HU Hanjie. Prog in Nat Sci (China), 1996, 6 (1): 120-124
- 4 邓华川, 张淑英, 彭志军等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1999, 17 (1): 15-18
DENG Hhuchuan, ZHANG Shuying, PEN Zhijun *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 1999, 17 (1): 15-18
- 5 陈代涛, 谢立青, 周维全等. 高分子学报, 2000, 15 (1): 32-35
CHEN Daitao, XIE Liqing, ZHOU Weiquan *et al.* Acta Polym Sin, 2000, 15 (1): 32-35
- 6 Schindler A I, Salkortz E I. Conf on Magnetism and Magnetic Materials. Deroit Addison-Wesley Publishing Co. 1959. 86-87
- 7 赵振声, 王孝勇, 聂彦等. 磁性材料及器件, 2000, 31 (4): 13-16
ZHAO Zhensheng, WANG Xiaoyong, NIE Yan *et al.* J Magn Mater Devices, 2000, 31 (4): 13-16
- 8 林展如, 倪训铭, 中国发明(保密)专利. 金属有机磁

- 性材料的制造方法, CN, ZL. 91110991.9 169-171
LIN Zhanru, NI Xunming. CHN. Pat. ZL. 91110991.9 ZHANG X C, ZHAO Z S, HE H H. J Funct Mater, 1994,
9 张秀成, 赵振声, 何华辉. 功能材料, 1994, 25 (2): 25 (2): 169-171

Influence of irradiation on the electromagnetic properties of ferrocene polymer magnet/M type ferrite composites

LIN Yun¹ ZHU Shifu¹ ZHAO Beijun¹ LIN Zhanru²

¹ (College of Material Science and Engineering Sichuan University, Chengdu 610065)

² (Department of Chemistry, Sichuan Normal University, Chengdu 610066)

ABSTRACT In this paper, we present a study on effects of irradiation dose, content and temperature on electromagnetic properties of ferrocene polymer magnet/M type ferrite composites (i.e. OPM/M). Cross-linking and degradation of the materials in their composites were studied by IR differential spectrometry and SEM. The results show that electromagnetic parameters of the materials can be controlled by irradiation dose and content of the composites. It is possible that a new type absorbent of lower density and good absorbing properties will be prepared and used for 0.1 to 12GHz.

KEYWORDS Irradiation, Polymer magnet/ferrite composites, Electromagnetic parameters

CLC TN 011