

## 聚苯胺/蒙脱土纳米复合材料的制备及吸波性能研究\*

王 鹏<sup>1</sup> 王庆昭<sup>2</sup> 王 剑<sup>3</sup> 邱光磊<sup>2</sup> 范俊峰<sup>2</sup> 周持兴<sup>1\*\*</sup>

(<sup>1</sup> 上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

(<sup>2</sup> 山东科技大学化学与环境工程学院 青岛 266510) (<sup>3</sup> 中国人民解放军 63880 部队 洛阳 471003)

**摘 要** 以十二烷基苯磺酸(DBSA)作为乳化剂和掺杂剂,通过乳液聚合的方法制备了 DBSA 掺杂聚苯胺/蒙脱土(PANI-DBSA/MMT)纳米复合物,并对其微波吸收特性进行了研究.通过 X 射线衍射(XRD)、傅立叶红外(FT-IR)和四探针测试仪对复合物进行了初步表征.结果表明,PANI-DBSA/MMT 复合物中 MMT 层间距离明显扩大,纳米复合物中的 PANI 以 emeraldine 盐的形式存在,是一种典型的插层型纳米复合物.利用 HP8722ES 矢量网络分析仪测量了 2 mm 厚、PANI-DBSA/MMT 含量为 50 wt% 的试样在 2.0 ~ 18 GHz 的复介电常数和复磁导率,经计算得到以反射损耗表示的微波吸收曲线,发现 PANI-DBSA/MMT 纳米复合物在 9.1 ~ 12.5 GHz 范围内反射损耗小于 -10 dB,在 11 GHz 处存在的最大反射损耗为 -15.8 dB.

**关键词** 纳米复合物, 聚苯胺, 蒙脱土, 微波吸收

蒙脱土(MMT)是具有层状结构的天然矿物,其层间仅靠层间阳离子的弱静电引力连接,因而具有较强的层间离子交换和遇水膨胀性,将聚合物与 MMT 进行复合制备的聚合物/MMT 纳米复合物,兼具无机和有机材料的特点,并通过两者之间的耦合作用产生出许多优异的性能<sup>[1-3]</sup>.聚苯胺(PANI)具有优异的环境稳定性和较高的导电性,原料便宜,易于合成,是最有实际应用前景的导电聚合物之一<sup>[4,5]</sup>,将 PANI 与 MMT 进行插层复合,制备结构及功能各异聚苯胺/蒙脱土(PANI/MMT)纳米复合材料是当前研究的一个研究热点.近几年来, Wu<sup>[1]</sup>和 Lu<sup>[6]</sup>等分别在酸性条件将苯胺离子交换至 MMT 层间进行原位聚合,制备了 PANI/MMT 纳米复合材料; Kim<sup>[2]</sup>、Kim<sup>[5,7,8]</sup>和 Jia<sup>[9]</sup>等通过乳液聚合法,实现了苯胺乳液在 MMT 层间原位聚合,制备出了十二烷基苯磺酸(DBSA)和樟脑磺酸掺杂(CSA)的 PANI/MMT 纳米复合材料; Orata<sup>[10,11]</sup>还通过电化学聚合的方法在电极表面合成了 PANI/MMT 纳米复合材料.人们研究发现,通过纳米 MMT 片层的阻隔作用和限制作用,能够降低纳米复合物中 PANI 分子链之间的相互作用,使分子链上的自由电子离域性加强<sup>[1]</sup>;复合物的热稳定性亦得到明显改善<sup>[9]</sup>;同时由于 PANI 分子链和 MMT 片层的协同作用,PANI/MMT 纳米复合物还出现了一些新特性,如电致流变性<sup>[2,6]</sup>等,这

些性能使得 PANI/MMT 纳米复合材料在二次电池的电极、固态 pH 感应材料、电致流变材料和材料防腐等领域的都有着诱人的应用前景,但迄今为止这种复合材料的微波吸波性能国内外尚鲜见文献报道.作为一种微波吸收材料,PANI 具有密度小,吸收频带宽,电磁参数可调等特点<sup>[4,12]</sup>,研究 PANI/MMT 纳米复合物的微波吸收特性、开发新型吸波材料,在军事隐身和电磁屏蔽方面有着重大的现实意义.

本文利用乳液聚合法制备了 DBSA 掺杂的聚苯胺/蒙脱土(PANI-DBSA/MMT)纳米复合物,采用 X 射线衍射(XRD),傅立叶变换红外光谱(FT-IR)、四探针测试仪对 PANI-DBSA/MMT 进行了表征,利用 HP8722ES 矢量网络分析仪测量了 2 mm 厚含 PANI-DBSA/MMT 50 wt% 的试样在 2 ~ 18 GHz 范围内的复介电常数和复磁导率,经计算得到以反射损耗表示的微波吸收曲线,发现 PANI-DBSA/MMT 具有优良的吸波性能,并对 MMT 片层与 PANI 分子链的相互作用机理进行了初步分析.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

MMT,采用山东莱西膨润土矿出产的膨润土原矿,经洗选加工得到含量为 95 wt% 的钠基蒙脱

\* 2005-09-12 收稿,2006-01-16 修稿; \*\* 通讯联系人, E-mail: cxzhou@sjtu.edu.cn

土(Na-MMT),粒度为 10  $\mu\text{m}$ ,阳离子交换容量(CEC)为 92 mmol/100 g 土;苯胺(ANI),分析纯,在锌粉存在下经二次减压蒸馏后使用;过硫酸铵( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ )、DBSA 均为分析纯。

### 1.2 合成

将 5 mL ANI 和 0.055 mol DBSA 加入 300 mL 去离子水中,40 $^{\circ}\text{C}$  搅拌 1 h,制备苯胺离子-DBSA 乳液备用.以上述乳液中的苯胺为基准,将占苯胺 85 wt% 的 Na-MMT 分散到 150 mL 离子水中,超声分散 1 h,将分散好的 Na-MMT 悬浮液与苯胺离子-DBSA 乳液混合,40 $^{\circ}\text{C}$  强烈搅拌 3 h,形成均匀的白色乳液,冰水浴冷却至 0 $^{\circ}\text{C}$ .将 0.055 mol  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶解在 100 mL 水中,缓慢滴加到上述混合液中,0 $^{\circ}\text{C}$  中速搅拌 24 h,经丙酮破乳、离心洗涤,真空干燥,粉磨可得 PANI-DBSA/MMT 纳米复合物.在不加 MMT 的情况下,重复上述步骤,制备 PANI-DBSA 做对比实验.

### 1.3 表征

XRD 采用 Rigaku D/max-rB 型转靶 XRD 测试仪,Cu 靶  $\text{K}\alpha$  射线,扫描速度 4( $^{\circ}$ )/min,扫描范围 0.8 ~ 40 $^{\circ}$ ;FT-IR 采用 KBr 压片法在 Nicolet 510P FT-IR 上测试,分辨率 2  $\text{cm}^{-1}$ ;复介电常数和复磁导率在 Agilent Technologies 生产的 HP8722ES 矢量网络分析仪上进行测试,频率范围 2 ~ 18 GHz,经计算得以反射损耗表示得吸收曲线;直流电导率用上海华岩仪器设备制造公司生产的 SDY-5 双电测四探针测试仪测量,将试样粉末在 30 MPa 压力下压制直径 30 mm、厚 1.5 mm 左右的圆片,参考标准 JJG48-90 进行测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

通过 XRD 表征,可发现 PANI-DBSA(图 1a)在  $2\theta = 16.34^{\circ}$ 、 $17.12^{\circ}$ 、 $17.68^{\circ}$  和  $22.58^{\circ}$ ,出现了 4 个较强的衍射峰,这是 PANI 分子层面衍射的结果<sup>[13]</sup>.而 PANI-DBSA/MMT 复合物(图 1b)在  $2\theta = 2.64^{\circ}$ 、 $4.06^{\circ}$  和  $6.10^{\circ}$  处出现了 3 个强烈的 001 衍射峰,其层间距( $d_{001}$ )分别为 3.34、2.17、1.45 nm,比 MMT 的层间距(0.96 nm)扩大了 2.38、1.21、0.49 nm,这表明当体系中 MMT 含量较多时,在聚合的过程中没有足够的苯胺离子-DBSA 胶束进入到 MMT 层间,乳液聚合释放出的聚合热不足以使全部的 MMT 片层都被撑开,从而使得纳米复合物中 MMT 的 001 衍射峰有多个,层间距不均一,

PANI 分子链以不同的构象及聚集态结构插入 MMT 层间,MMT 在近程仍保留一定的层状有序结构;与图 1(a)相比,PANI-DBSA/MMT 在  $2\theta$  为  $15^{\circ}$  ~  $25^{\circ}$  范围内的 PANI 分子层面衍射峰消失,说明在乳液聚合过程中,由于 MMT 的掺入改变了 PANI 的聚集态结构,在 MMT 层间没有形成足以产生衍射峰的层状 PANI 晶体,MMT 层外也没有形成较大的 PANI 结晶,聚合主要是在 MMT 层间进行.由 XRD 可充分表明由上述乳液聚合法制备的 PANI-DBSA/MMT 是一种典型的插层型纳米复合物.

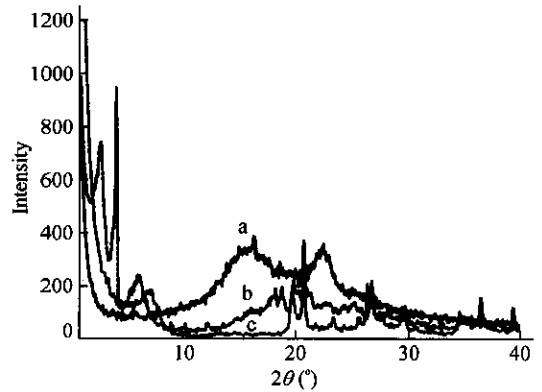


Fig. 1 XRD patterns of (a) PANI-DBSA, (b) PANI-DBSA/MMT and (c) Na-MMT

### 2.2 FT-IR 分析

图 2 为 PANI-DBSA 和 PANI-DBSA/MMT 纳米复合物的红外谱图,其吸收峰的对对应关系如表 1 所示<sup>[14,15]</sup>. PANI-DBSA/MMT 纳米复合物在  $1128.07 \sim 1561.39 \text{ cm}^{-1}$  之间的 5 个吸收谱带充分表明纳米复合物中的 PANI 以 emeraldine 盐的形式存在,此外  $1040 \text{ cm}^{-1}$  为 MMT 主要的吸收带,归属于 Si—O—Si 的不对称伸缩振动,位于

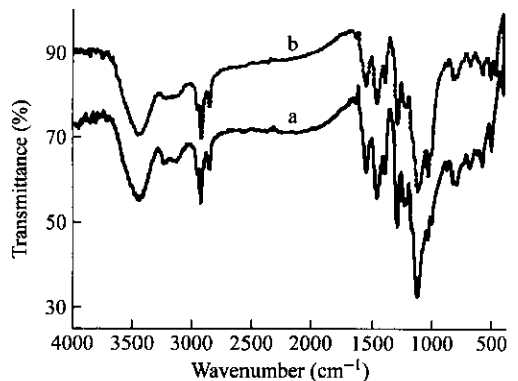


Fig. 2 FT-IR spectra of (a) PANI-DBSA and (b) PANI-DBSA/MMT

511.75  $\text{cm}^{-1}$  及 470.41  $\text{cm}^{-1}$  谱带分别属于 MMT 晶层中四面体层中 Si—O—Mg 和 Si—O—Fe 弯曲振动吸收峰<sup>[16]</sup>. 在 PANI-DBSA/MMT 中, MMT 片层对 PANI 分子链的电子云密度有两种作用, 它们对 PANI 官能团振动吸收峰的影响起相反作用. 一方面 MMT 片层产生空间位阻效, 使 PANI 分子链与链间距变大, 相互作用减弱, 同时 MMT 有限的纳米空间还可限制 PANI 分子内的相互作用, 使得 PANI 分子链中自由电子离域程度化增加,  $\pi$  键的电子云密度降低,  $\sigma$  键电子云密度增加, PANI 中  $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$  和  $\text{Q}=\text{N}-\text{B}$  官能团的伸缩振动吸收峰有向低频区移动的趋势, 而  $\text{N}-\text{Q}-\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{N}$  和  $\text{C}-\text{N}^+$  官能团的伸缩振动吸收峰和  $\text{C}-\text{H}$  官能团的平面弯曲振动吸收峰有向高频区移动的趋势; 另一方面, 带有大量负电荷的 MMT 片层表面的电子云会向带有正静电荷的 PANI 分子链发生转移, 从而使得 PANI 分子链上的电子云密度增加, PANI 中官能团的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰有向高频区移动的趋势. 以上两种因素综合作用的结果使纳米复合中 PANI 的  $\text{N}-\text{Q}-\text{N}$  官能团伸缩振动吸收峰从原来的 1470.15  $\text{cm}^{-1}$  移动到 1474.45  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{C}-\text{N}^+$  官能团的伸缩吸收振动峰从原来的 1236.80  $\text{cm}^{-1}$  移动到 1239.85  $\text{cm}^{-1}$ , 而  $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$  和  $\text{Q}=\text{N}-\text{B}$  官能团的伸缩振动吸收峰的位置基本没有变化.

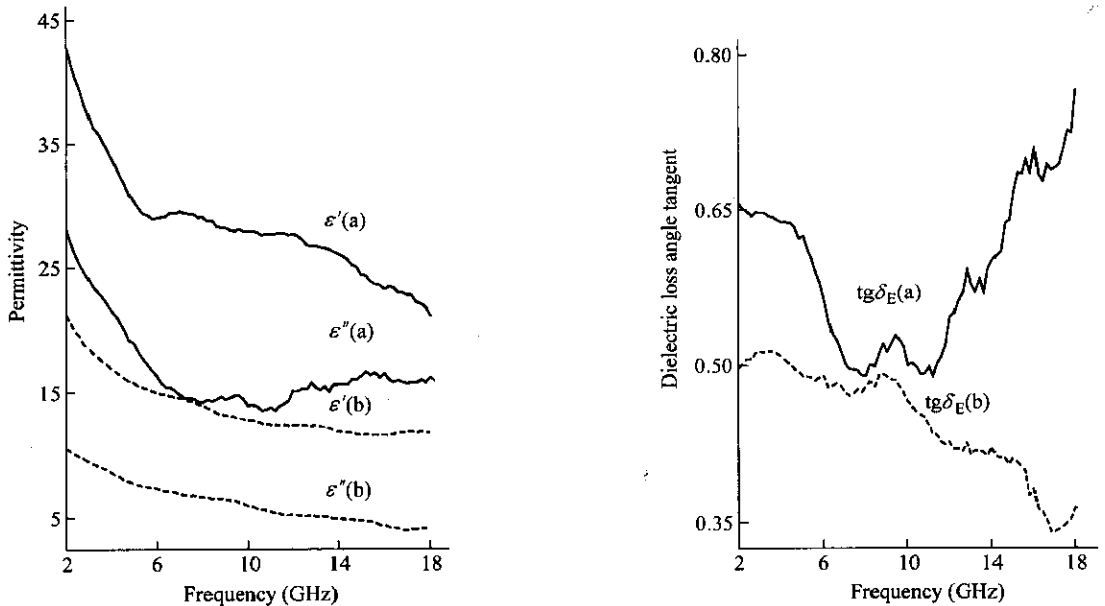
**Table 1** Assignments of the main peaks in the FT-IR spectra of PANI-DBSA/MMT and PANI-DBSA

Peak assignment*	PANI-DBSA/MMT	PANI-DBSA	PANI-CSA Ref [14]	PANI-DBSA Ref [15]
Str. of $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$	1561.39	1560.40	1568	1561
Str. of $\text{N}-\text{Q}-\text{N}$	1474.45	1470.15	1489	1467
Str. of $\text{Q}=\text{N}-\text{B}$	1403.72	1403.72	1373	—
Str. of $\text{C}-\text{N}$	1299.89	1298.86	1308	1300
Str. of $\text{C}-\text{N}^+$	1239.85	1236.80	1239	—
Bend. of $\text{C}-\text{H}$ (in-pl.), made of $\text{N}=\text{Q}=\text{B}$ , $\text{Q}=\text{N}^+\text{H}-\text{B}$ , $\text{B}-\text{N}^+\text{H}-\text{B}$	1128.07	1128.06	1114	1124

\*B = benzene ring, Q = quinoid ring, Str. = stretching, Bend. = bending, in-pl. = in plain modes

### 2.3 电磁参数分析

图 3 为 2 mm 厚含 50 wt% 的 DBSA-PANI 和 DBSA-PANI/MMT 的石蜡试样在 2 ~ 18 GHz 范围内的复介电常数实部 ( $\epsilon'$ )、虚部 ( $\epsilon''$ ) 和介电损耗角正切 ( $\text{tg}\delta_E = \epsilon''/\epsilon'$ ) 随频率的变化曲线. 可以看出, 与 PANI-DBSA 相比, PANI-DBSA/MMT 纳米复合材料的复介电常数发生了较大的变化, 其  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  均比 DBSA-PANI 有明显下降. 这是由于绝缘的无机 MMT 片层的加入, 纳米复合物试样中 PANI 含量实际含量减小, 破坏了 PANI 形成的导电网络, 减弱了 PANI 在电场下的极化程度, 表现为  $\epsilon'$  的降



**Fig. 3** Variation of permittivity and dielectric loss angle tangent of 2 mm thick samples containing 50% by weight of PANI-DBSA and PANI-DBSA/MMT with frequency

$\epsilon'(a)$ ,  $\epsilon''(a)$ : real and imaginary parts of permittivity of PANI-DBSA;  $\epsilon'(b)$ ,  $\epsilon''(b)$ : real and imaginary parts of permittivity of PANI-DBSA/MMT;  $\text{tg}\delta_E(a)$ ,  $\text{tg}\delta_E(b)$ : dielectric loss angle tangent of PANI-DBSA and PANI-DBSA/MMT

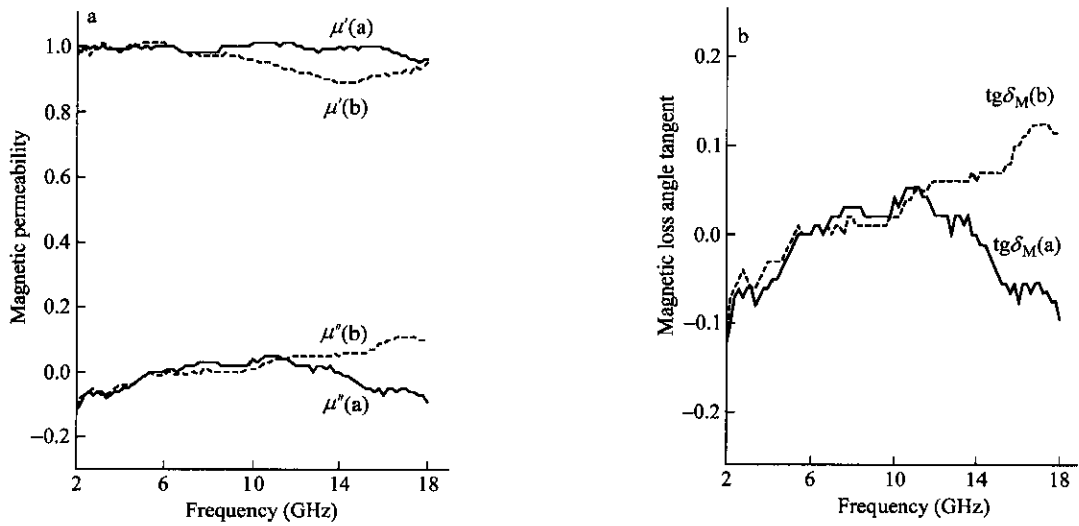


Fig. 4 Variation of magnetic permeability and magnetic loss angle tangent of 2 mm thick samples containing 50% by weight of PANI-DBSA and PANI-DBSA/

MMT with frequency

$\mu'(a), \mu''(a)$ : real and imaginary parts of magnetic permittivity of PANI-DBSA;  $\mu'(b), \mu''(b)$ : real and imaginary parts of magnetic permittivity of PANI-DBSA/MMT;  $\text{tg}\delta_E(a), \text{tg}\delta_E(b)$ : magnetic loss angle tangent of PANI-DBSA and PANI-DBSA/MMT

低;由于极化程度的降低, PANI 中的极化子向极化转移所产生的介电损耗也较少, 表现为  $\epsilon''$  和  $\text{tg}\delta_E$  的降低. 同时, 不难发现, PANI-DBSA/MMT 石蜡试样的  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  随着频率的升高而显著降低, 即 PANI-DBSA/MMT 纳米复合材料具有更好的频散效应, 这一特性不但有利于展宽吸收频带, 而且也有助于进行吸波材料的匹配设计<sup>[17]</sup>.

图 4 为石蜡试样在 2 ~ 18 GHz 范围内的复磁导率数实部 ( $\mu'$ )、虚部 ( $\mu''$ ) 和磁损耗角正切 ( $\text{tg}\delta_M = \mu''/\mu'$ ) 随频率的变化曲线. PANI-DBSA 石蜡试样的  $\mu' \approx 1, \mu'' \approx 0$ , 不具有磁损耗的特征, 为典型电损耗型的吸波材料; 而 PANI-DBSA/MMT 石蜡试样, 在频率较高时, 其储藏的磁能密度下降, 表现为  $\mu'$  的减小, 但磁损耗功率却提高, 表现为  $\mu''$  的增大; 在  $\mu'$  和  $\mu''$  两者协同作用下, 在 11 ~ 18 GHz 频率范围内, 纳米复合物的  $\text{tg}\delta_M$  随着频率的升高而显著增大, 形成了磁损耗型和介电损耗型相结合的吸波材料. PANI-DBSA/MMT 磁性能发生如此大的变化, 可能与纳米复合物中 PANI 分子链的构象和聚集态结构的改变有关, 有待于进一步深入研究.

#### 2.4 微波吸收性能研究

对于单层吸波材料, 当电磁波垂直入射时, 其吸波性能可用反射损耗 (reflection loss, RL, 单位 dB) 表示<sup>[17,18]</sup>:

$$RL = 20 \lg |(Z_{in} - Z_0)/(Z_{in} + Z_0)| \quad (1)$$

$Z_{in}$  为吸波材料与空气的界面的波阻抗:

$$Z_{in} = Z_0 (\mu_r / \epsilon_r)^{1/2} \tanh [2\pi d (\mu_r \epsilon_r)^{1/2} / \lambda] \quad (2)$$

式中,  $Z_0$  为空气的特性阻抗,  $\mu_r = \mu' - j\mu''$  为吸波材料的复磁导率,  $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$  为吸波材料的复介电常数,  $d$  为吸波材料的厚度,  $\lambda$  为电磁波在空气中的波长.

图 5 为在 2 ~ 18 GHz 频率范围内根据 PANI-DBSA 和 PANI-DBSA/MMT 纳米复合物石蜡试样的电磁参数, 经计算得到的以反射损耗表示的吸收曲线. 显然, 在 2 ~ 18 GHz 的范围内两种物质都具有微波吸收性能, 但吸波特性存在显著差异. PANI-DBSA 在 12 GHz 处存在的最大反射损耗仅

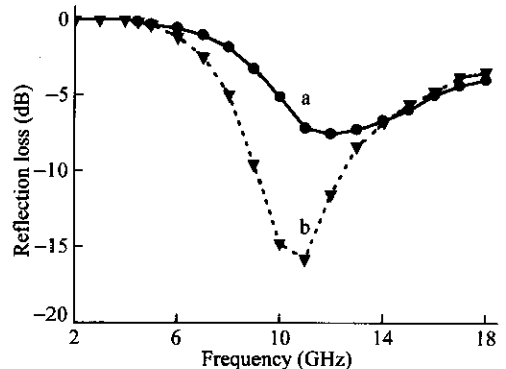


Fig. 5 Reflection loss of 2 mm thick samples containing 50% by weight

a) PANI-DBSA; b) PANI-DBSA/MMT

为  $-7.6$  dB; 而纳米复合物在  $5 \sim 14$  GHz 频率范围内的吸波性能的明显增强, 在  $9.1 \sim 12.5$  GHz 范围内反射损耗小于  $-10$  dB, 在  $11$  GHz 处存在的最大反射损耗为  $-15.8$  dB.

## 2.5 MMT 片层与 PANI 分子链的相互作用机理分析

值得指出的是, 在电磁参数测试过程中, 虽然 PANI-DBSA/MMT 和 PANI-DBSA 都按照  $50$  wt% 的比例与石蜡混合压制被测样品, 但试样中 PANI-DBSA 的实际含量却不相同. 纳米复合物中含有一定质量的 MMT, 石蜡试样中 PANI-DBSA 含量仅为  $27$  wt%, 小于 PANI-DBSA 石蜡试样 (PANI-DBSA 含量  $50$  wt%) 含量; 同时, 经测试发现 PANI-DBSA/MMT 的室温直流电导率为  $0.12$  S/cm, 也小于 PANI-DBSA 的电导率 ( $0.24$  S/cm), 但是 PANI-DBSA/MMT 的吸波性能却明显优于 PANI-DBSA, 这显然用 PANI 介电损耗理论是解释不通的, PANI-DBSA/MMT 纳米复合物应该有着独特的微波吸收机理.

MMT 作为一种无机矿物, 以纳米尺度与 PANI 复合后, 虽然绝缘的 MMT 无机片层的阻碍限制了 PANI 不同分子链之间的电子传输, 在一定的程度上破坏了 PANI 三维有序的聚集态结构 (在电导率上的体现则是降低, 复介电常数上的体现是  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  的减小, XRD 上的体现是 PANI 分子层面衍射峰消失), 但 MMT 片层与 PANI 分子链应存在着某种较强的相互作用, 改变了 PANI 分子的构象和聚集态结构, 从而使得 PANI-DBSA/MMT 纳米复合物的吸波性能显著增加, 这种作用的实质还不清楚, 据我们推测可能是由以下 3 方面因素引起的. (1) 带负电荷的 MMT 片层作为一个大对阴离子会与带正净电荷 PANI 分子链相互作用. 本文所用的 Na-MMT 的 CEC 为  $92$  mmol/100 g 土, MMT 片层厚度为  $0.96$  nm, 假设片层的长和宽各为  $100$  nm, 经计算 (计算方法从略) 每一片层带有的

负电荷约为  $1.53 \times 10^4$  个. 因此, 可以想象在聚合的过程中质子首先进入 PANI 链上使链带正电, PANI 链为维持电中性, 分散在溶液中的 MMT 片层作为一个大对阴离子会与带正电荷 PANI 相互作用, 即 MMT 片层表面的电子云会向带有 PANI 分子链发生转移. 同时, 作为刚性对阴离子的 MMT 片层产生纳米空间的限制性作用和空间位阻效应, 会减少 PANI 分子内和分子间的相互作用, 使之以较为伸展的分子链存在, PANI 取向程度的提高会大大增加取向方向的电导率, 从而使得自由电子的离域性得到增强 (体现在 FT-IR 上则是纳米复合物中 PANI 的  $N-Q-N$  和  $C-N^+$  官能团伸缩振动吸收峰明显向高频区的移动, 而  $N=Q=N$  和  $Q-N-B$  官能团的伸缩振动吸收峰的位置基本没有变化). (2) 有关资料研究表明<sup>[9,19]</sup>, MMT 中含有的某些金属离子如  $Fe^{3+}$  ( $Fe^{2+}$ ),  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  等对苯胺离子-DBSA 乳液的聚合反应有催化作用, 苯胺离子易在有机 MMT 表面发生聚合, 形成 PANI 包敷 MMT 片层核壳结构. 我们在实验中也发现了 MMT 的催化作用, 随着 MMT 加入量的增加, 体系诱导期变短. 可以推断, PANI-DBSA/MMT 纳米复合物吸波性能的显著改善, 极有可能与纳米复合物中形成的这种导电 PANI 分子链包敷绝缘 MMT 片层的核壳结构有关 (表现为  $\mu''$  的增大和  $tg\delta_M$  的提高). (3) 微观上 PANI 分子插层的 MMT 是一种近程三维有序的层状结构, 而宏观上各个插层的 MMT 颗粒是随机分布, 分散是均匀的, 这种近程层状结构的有序和远程结构取向的无序, 对提高材料的屏蔽性能也是至关重要的.

综上所述, 充分利用 PANI 和 MMT 片层的协同作用, 深入研究 PANI-DBSA/MMT 纳米复合材料的吸波机理, 是制备强吸收、轻质、宽频、热稳定性好的新型吸波材料的有效途径.

## REFERENCES

- 1 Wu Q, Xue Z, Qi Z, Wang F. *Polymer*, 2000, 4(6): 2029 ~ 2032
- 2 Kim J W, G. kim S, Choi H J, Suh M S, Shin M J, Jhon M S. *International Journal of Modern Physics B*, 2001, 15(6&7): 657 ~ 664
- 3 Alexandre M, Dubois P. *Material Science and Engineering*, 2000, 28(1-2): 1 ~ 63
- 4 Wessling B. *Synthetic Metals*, 1998, 93(2): 143 ~ 154
- 5 Kim B H, Jung J H, Hong S H, Kim J W, Choi H J, Joo J. *Current Applied Physics*, 2001, 1(1): 112 ~ 115
- 6 Lu J, Zhao X. *International Journal of Modern Physics B*, 2002, 16(17&18): 2521 ~ 2527
- 7 Kim B H, Jung J H, Kim J W, Choi H J, Joo J. *Synthetic Metals*, 2001, 121(1-3): 1311 ~ 1312

- 8 Kim B H, Jung J H, Kim J W, Choi H J, Joo J. *Synthetic Metals*, 2001, 117(1-3): 115 ~ 118
- 9 Jia W, Segal E, Kornemandel D, Larnhot Y, Narkis M, Siegmann A. *Synthetic Metals*, 2002, 128(1): 115 ~ 120
- 10 Orata D, David S K. *Reactive & Functional Polymers*, 2000, 43(1): 133 ~ 138
- 11 Orata D, Segor F. *Reactive & Functional Polymers*, 2000, 43(3): 305 ~ 314
- 12 Song Yuexian(宋月贤), Wang Hongli(王红理), Zheng Yuansuo(郑元锁), Xu Chuanxiang(徐传纛). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (1): 92 ~ 95
- 13 Han M G, Cho S K, Oh S G, Irm S S. *Synthetic Metals*, 2002, (1), 126: 53 ~ 60
- 14 Trechová M, Stejskal J, Prokeš J. *Synthetic Metals*, 1999, 101(1): 840 ~ 841
- 15 Ho K. *Synthetic Metals*, 2002, 126(2-3): 151 ~ 158
- 16 Wu Pingxiao(吴平霄), Zhan Huifen(张惠芬), Guo Jiugao(郭九皋), Wang Fuya(王辅亚), Liu Xiaoyong(刘小勇). *Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*, 1999, 14(1): 95 ~ 100
- 17 Meng Fanjun(孟凡君), Ru Miaoyan(茹淼焱), Liu Aixiang(刘爱祥), Liu Zonglin(刘宗林), Wang Xinqiang(王新强), Qin Lianjie(秦连杰). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*, 2002, 18(10): 1067 ~ 1070
- 18 Meng Fanjun(孟凡君), Ru Miaoyan(茹淼焱), Liu Aixiang(刘爱祥), Liu Zonglin(刘宗林). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*, 2003, 19(2): 211 ~ 214
- 19 Jia W, Segal E, Narkis M, Siegmann A. *Polymers for Advanced Technologies*, 2001, 13(1): 16 ~ 24

## PREPARATION AND MICROWAVE ABSORBING PROPERTIES OF POLYANILINE/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

WANG Peng<sup>1</sup>, WANG Qingzhao<sup>2</sup>, WANG Jian<sup>3</sup>, QIU Guanglei<sup>2</sup>, FAN Junfeng<sup>2</sup>, ZHOU Chixing<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

<sup>2</sup> School of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510)

<sup>3</sup> Unit 63880 of PLA, Luoyang 471003)

**Abstract** The preparation and microwave-absorbing behavior of polyaniline-DBSA/montmorillonite (PANI-DBSA/MMT) nanocomposites were studied. The nanocomposite was synthesized by emulsion polymerization using dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) as dopant and emulsifier. XRD, FT-IR and conductance measurements of the nanocomposite showed that the conductive emeraldine salt form of polyaniline was inserted into the layers of MMT to produce the nanocomposites with high conductivity. The complex permittivity and permeability of a 2.00 mm thick specimen containing 50% by weight of PANI-DBSA/MMT nanocomposite and PANI-DBSA were measured respectively in the range of 2 ~ 18 GHz, from which the reflection loss (RL) of microwaves was calculated and comparative absorption curves were given. The results shows that the PANI-DBSA/MMT nanocomposite is capable of absorbing 2.0 ~ 18 GHz microwaves, and the reflection loss is greater than -10 dB within the frequency range of 9.1 ~ 12.5 GHz, while the maximum reflection loss was -15.8 dB at 11 GHz.

**Key words** Nanocomposite, Polyaniline, Montmorillonite, Microwave-absorbing behavior