文章编号: 1007 - 4252(2021)06 - 0006 - 556

多孔碳纤维吸波复合材料的性能及其影响因素

邵　蕊[1],屠天潼[2],李一伟[1],杨胜林[1],金俊弘[1],王　芳[3],李　光[1,*]
(1. 东华大学 材料科学与工程学院,上海 201620; 2. 西交利物浦大学 应用数学系,苏州 215028; 3.中国石化仪征化纤有限责任公司,扬州 225000)

摘要: 为了获得吸收频带更宽、质量更轻、吸收更强的吸波剂,采用聚丙烯腈(PAN)为碳前驱体,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为致孔剂,通过湿法纺丝制备出 PAN/PMMA 共混纤维原丝,将原丝进行预氧化和碳化制备出了多孔碳纤维。其中 PAN/PMMA 共混纤维中 PMMA 的比例影响多孔碳纤维的孔体积进而影响吸波性能,当 PAN/PMMA 质量比例为 70/30 时多孔碳纤维的电磁波吸收性能最佳,其反射率小于-10 dB 的有效频带为 2.0 GHz,最低反射率达-38 dB。多孔碳纤维不但利用实体碳的介电损耗,同时也利用其中孔对电磁波多次反射产生的干涉来耗散电磁波,故多孔碳纤维是一种高效电磁波吸收剂。另外过高碳化温度下制得的多孔碳纤维因电导率高不利于阻抗匹配,使电磁波吸收性能降低,以 1 200 ℃碳化温度为宜。

关键词: 湿法纺丝; 共混纤维原丝; 多孔碳纤维; 复合材料; 吸波性能
中图分类号: TB332　　**文献标志码:** A

Microwave Absorbing Performance of Composites Filled with Porous Carbon Fibers Having Different Features

SHAO Rui[1], TU Tian-tong[2], LI Yi-wei[1], YANG Sheng-lin[1], JIN Jun-hong[1], WANG Fang[3], LI Guang[1,*]
(1. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Department of Applied Mathematics, Xi'an Jiaotong-liverpool University, Suzhou 215028, China; 3. Sinopec Yizheng Chemical Fibre Company Limited, Yangzhou 225000, China)

Abstract: In order to obtain a microwave absorber with wider absorption band, lighter weight and stronger absorption, PAN/PMMA blend fiber precursor was prepared by wet spinning with polyacrylonitrile (PAN) as carbon precursor and polymethylmethacrylate (PMMA) as porogen. Porous carbon fiber was prepared by pre-oxidation and carbonization. The proportion of PMMA in PAN/PMMA blend fiber affects the pore volume of porous carbon fiber, and then affects the microwave absorption performance. When PAN/PMMA is 70/30, the electromagnetic wave absorption performance of porous carbon fiber is the

收稿日期: 2021-09-10;　　**修订日期:** 2021-11-02
基金项目: 山东省自然科学基金面上项目(No. ZR2020ME123).
作者简介: 邵　蕊(1999-),女,硕士生,主要研究方向为吸波复合材料(E-mail: 872679982@qq.com).
通信作者: 李　光(1962-),女,博士,教授,主要研究方向为化学纤维及高分子材料的功能化(E-mail: lig@dhu.edu.cn).

best, the effective frequency band with reflectivity less than −10 dB is 2.0 GHz, and the minimum reflectivity is −38 dB. Porous carbon fiber not only uses the dielectric loss of solid carbon, but also uses the interference generated by the multiple reflection of electromagnetic wave by the hole to dissipate electromagnetic wave. Therefore, porous carbon fiber is an efficient electromagnetic wave absorber. In addition, the porous carbon fiber prepared at too high carbonization temperature is not conducive to impedance matching due to its high conductivity, which reduces the electromagnetic wave absorption performance. The carbonization temperature of 1 200 ℃ is appropriate.

Key words: Wet spinning; Polymer blend fiber; Porous carbon fiber; Composite; Microwave absorbing performance

0　引言

随着科学技术的快速发展,电磁波在经济社会发展中处于不可替代的地位,结合信息技术的定位、跟踪更是改变了军事进攻和防御的格局[1],但也给环境安全、生产生活带来了极大的挑战。因此实现对电磁辐射的控制具有十分重要的意义[2]。而吸波材料是能实现控制电磁波辐射的基础,他们常被用来添加到树脂中制备吸波复合材料。根据吸波原理,吸波机制分为吸收和干涉两种。吸收是利用材料本身所具有的电磁损耗特性,使进入到材料内部的电磁波转变为其他形式的能量而被耗散; 干涉则是利用吸波材料表面反射的波与材料底层反射回表面的波振幅相等、相位相反来进行干涉相消。以碳材料[3-4]为代表的导电材料和以铁的氧化物[5]为代表的磁性材料是常用的吸收型吸波剂,其中炭黑是最早使用的吸波剂[6-9]。近年来,碳纳米管[10-12]、石墨烯[13-14]、基于金属-有机框架材料(MOF)的多孔碳[15-17]、多孔碳纤维[18-19]等作为吸波剂都受到了广泛关注。例如,当使用碳纳米管为吸波剂,添加量从 2%增加到 10%时,最低反射率随添加量的变化有所不同,但有效吸收频带(反射率小于−10 dB)基本不变[20]。而当锌基 MOF 制备的多孔碳作为吸波剂时,复合材料厚度为 4 mm 时最低反射率可达−39.7 dB,且有效频带宽为 7.9~12.2 GHz[21]。采用碳纤维为吸波剂时,吸波性能随碳纤维含量的增加有所改善,当其含量为 6%时其最低反射率仅为−5 dB,吸波效果较差,而同样含量下将多孔碳纤维作为吸波剂时,对应复合材料的最低反射率达−32 dB,吸波效果得到大大改善[22]。为了同时利用具有磁损耗的多种吸波材料,Xu 等[23]将碳纳米管和片状羰基铁颗粒混合共同作为吸波剂,添加到硅橡胶中制备出吸波复合材料,厚度为 1 mm 或 1.5 mm时,小于−10 dB 的有效频带为 5.2~10.6 GHz 或4.0~8.4 GHz。不但吸波剂类型、添加量会影响复合材料的吸波性能,同一吸波剂的尺寸和形貌的改变也会影响材料的吸波性能[24]。

基于前期在多孔碳纤维吸波剂方面的研究基础,本论文通过改变多孔碳纤维中孔的体积,碳纤维的碳化温度和切断尺寸,探究其对复合材料吸波性能的影响。为优化吸波复合材料的配方和结构设计提供参考。

1　实验部分

1.1　实验材料

聚丙烯腈(PAN),购于上海石油化工有限公司; N,N-二甲基甲酰胺试剂(DMF),购于国药集团试剂公司; 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),购于黑龙江新化工有限公司(LX-0253)。

1.2　聚合物共混纺丝结合预氧化和碳化制备多孔碳纤维

1.2.1 PAN/PMMA 共混纤维的制备

先将 PAN 和 PMMA 分别进行干燥,然后按照不同的质量比例(PAN/PMMA = 100/0、80/20、70/30)混合溶解在 DMF 中,固含量控制在 20%,在 60 ℃下进行机械搅拌,得到均质溶液作为纺丝液使用。通过湿法纺丝制得 PAN/PMMA 共混纤维原丝。采用东华大学材料学院自制的纺丝设备,纺丝工艺参数[22]如下: 喷丝板: 210 孔,孔直径: 0.08 mm; 泵供量: 0.877 g/min; 凝固浴: 质量分数为 50%的 DMF 水溶液; 凝固浴温度: 25±0.5 ℃; 预牵伸温度: 50±0.5 ℃; 二次牵伸温度: 98±0.5 ℃。

1.2.2 多孔碳纤维的制备

将所得到的 PAN/PMMA 共混纤维原丝置于高温鼓风烘箱中进行原丝的预氧化，温度设定为180～280 ℃，预氧化时间为 2.5 h。然后使用 SK-1600 型管式电阻炉对预氧丝进行碳化，设置了 1 000 ℃、1 200 ℃和 1 400 ℃三个碳化温度。向炉内通 N_2 作为保护气体，碳化过程中，PMMA 组分在高温下完全热解除去，在纤维上留下孔洞，故碳化完成即得到多孔碳纤维。

1.3 吸波复合材料波导样品的制备

通过制备多孔碳纤维复合材料波导样品[25]来测定其电磁参数。按照吸波剂含量 6%，称取一定质量的多孔碳纤维，与环氧树脂混合，先进行机械搅拌，使多孔碳纤维在环氧树脂中均匀的分散，然后向其加入固化剂，进行超声分散后放入模具中，温度控制在 60 ℃，使其固化 3～4 h，制备出的复合材料波导样品尺寸为：长 22.86 mm、宽 10.16 mm、高4 mm。

1.4 测试与表征

通过 JSM-5600LV 扫描电镜(SEM)观察多孔碳纤维的截面形貌特征；使用 ASAP2020 型氮气吸附分析仪(美国 Micromeritics 公司)测定多孔碳纤维的比表面积；利用 inVia Reflex 型拉曼光谱仪分析碳纤维的石墨化程度；使用 Keithley 高阻仪测定不同温度下碳化处理所得的多孔碳纤维的电导率；利用伏安法测试并计算纤维粉末压片的电导率。采用反射-传输网络参数法，利用安捷伦的 HP8722ES 型矢量网络分析仪测定制备的多孔碳纤维/环氧树脂波导样品的电磁参数，测量频率范围为：8～12 GHz[26]。

2 结果与讨论

2.1 多孔碳纤维的形貌

图 1 是不同共混比例的 PAN/PMMA 纤维原丝经预氧化、碳化后得到的多孔碳纤维的截面形貌图。图中(a)(b)(c)分别代表 PAN/PMMA 原丝中两者比例是 100/0、80/20、70/30。可以看出：由 100/0 原丝得到的碳纤维内部几乎没有孔，随 PMMA 含量增多，纤维内部孔数量增多，孔体积增大。成孔原因主要是由于 PAN/PMMA 共混纤维在碳化过程中，PMMA组分发生完全热分解，纤维中原来被 PMMA 所占据的空间形成了孔洞，而 PAN 组分转化为碳。另外从图 1(c)也可以看出，当选择 70/30 的共混比例时制备的多孔碳纤维孔的数目较多，分布均匀，且大多数孔径尺寸在 0.1～0.5 μm 左右，测定其比表面积为 86 $m^2 \cdot g^{-1}$；选择 80/20 的共混比例时，碳纤维孔的数量相对较少，孔径尺寸大多为 0.5～1.0 μm，其比表面积为 71 $m^2 \cdot g^{-1}$。即当 PAN/PMMA 的共混比例为 70/30 时制得的多孔碳纤维的孔体积更高。

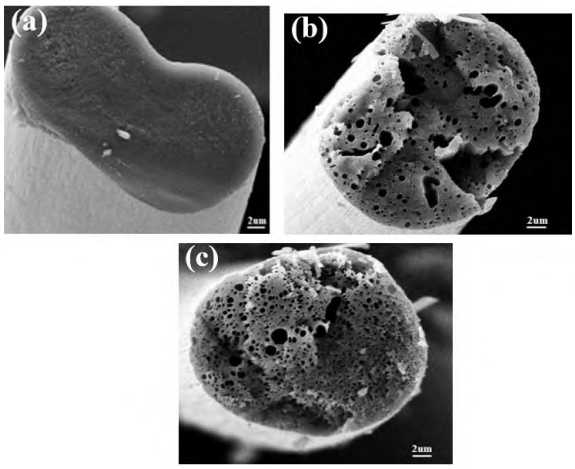

图 1 由不同比例 PAN/PMMA 原丝制得的多孔碳纤维截面形貌(a) PAN/PMMA = 100/0; (b) PAN/PMMA = 80/20; (c) PAN/PMMA = 70/30

Fig. 1 SEM Cross sectional morphology of porous carbon fibers prepared from PAN/PMMA precursor with different ratios. (a) PAN/PMMA = 100/0; (b) PAN/PMMA = 80/20; (c) PAN/PMMA = 70/30

2.2 不同碳化温度下碳纤维的结构性能

图 2 为 PAN/PMMA(70/30)共混纤维原丝采取不同碳化温度时制得的多孔碳纤维的拉曼光谱和电导率。由图可知，不同碳化温度下制备的多孔碳纤维拉曼光谱中均出现了 D 峰(1 358 cm^{-1})和 G 峰(1 580 cm^{-1})。D 峰代表的是碳原子晶格的缺陷，表示材料内部有无定形碳，石墨化程度不高，G 峰代表的是碳原子 sp^2 杂化的面内伸缩振动，G 峰的形成说明多孔碳纤维内部形成了石墨层状结构。因为采用的最高碳化温度仅为 1 400 ℃，无法满足碳纤维完全石墨化所需的温度，因此各多孔碳纤维的拉曼光谱中均出现了 D 峰。但 D 峰与 G 峰的强度比值，即 $R = I_D/I_G$ 则是不同的，随着碳化温度的增加，多孔碳纤维的 R 值从 0.979 降至 0.948，后又进一步降为 0.849，这表示多孔碳纤维的石墨化程度随着碳化温

度的升高而提高，无定型碳转变成了三维有序石墨结构，与在不同碳化温度下得到的纤维电导率变化一致，即随着碳化温度的升高，石墨化程度不断完善，电导率不断增大。

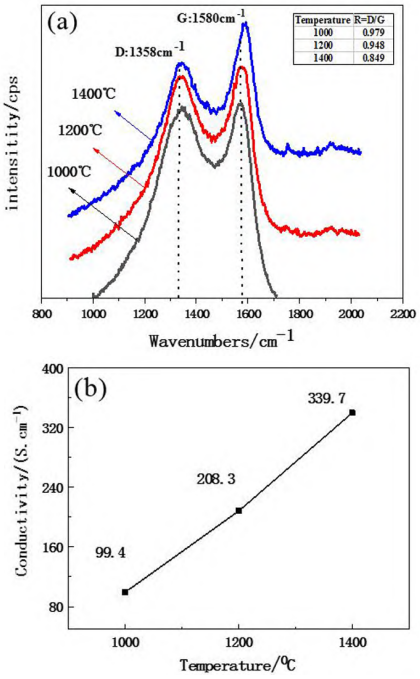

图 2　不同碳化温度下得到的多孔碳纤维的(a) 拉曼光谱和(b) 电导率

Fig. 2(a) Raman spectra and (b) conductivity of porous carbon fibers obtained at different carbonization temperatures

2.3　多孔碳纤维吸波复合材料的电磁参数和吸波性能

多孔碳纤维/环氧树脂吸波样品中，环氧树脂不具备导电和导磁的能力，是一种绝缘材料，所以它属于“透波”材料，即对电磁波是“透明”的，仅作为基体存在。多孔碳纤维的吸波原理分为两个部分: 一是通过获得合适的阻抗匹配来减少电磁波的反射，使其能够尽可能多的进入材料内部; 二是由于材料具有介电损耗能力，可以耗散电磁波的能量。由于碳纤维几乎没有磁损耗能力，因此可以令多孔碳纤维的复磁导率实部 $\mu'=1$，虚部 $\mu''=0$。

在 8～12 GHz 频段范围内测试多孔碳纤维/环氧树脂吸波样品的复相对介电常数，实验结果如图 3 示。各样品复介电常数实部 ε' 随频率的变化改变较小，但复介电常数实部 ε' 在各样品之间存在差异，随 PAN/PMMA 比例中 PMMA 含量增加而增大。即使各吸波样品复介电常数的虚部 ε'' 随频率的变化存在一定的波动性，但总的来看，随着 PMMA 含量的增加其虚部也是增大的。

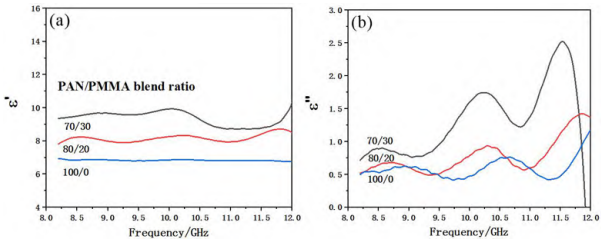

图 3　不同共混比例原丝制得的多孔碳纤维吸波样品复介电常数(a) 实部和(b) 虚部

Fig. 3 (a) Real and (b) imaginary parts of complex permittivity of porous carbon fiber microwave absorbing samples prepared from precursor with different blending ratio

将通过测试得到的复介电常数作出 Cole-Cole 曲线(图 4) ，由图可知所有样品均存在曲线和半圆部分，说明电磁波进入材料内部时，电磁波与吸波样品相互作用，发生德拜弛豫过程与导电损耗，其中德拜弛豫包括偶极子极化与界面极化。

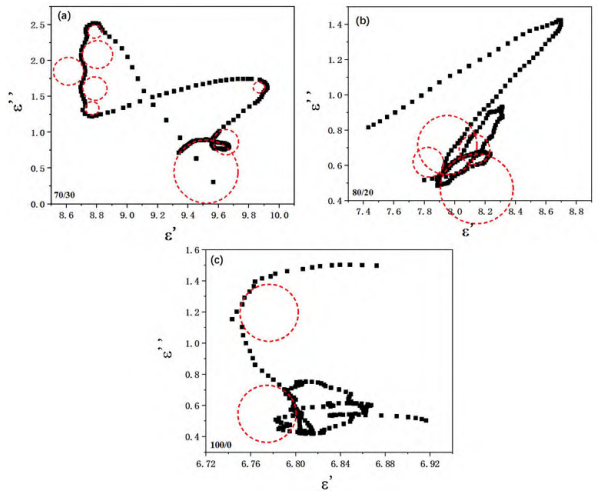

图 4　不同比例共混纤维所制得多孔碳纤维吸波材料的 Cole-Cole 图: (a) 70/30; (b) 80/20; (c) 100/0

Fig. 4 Cole-Cole diagram of porous carbon fiber absorbing materials prepared by blending fibers in different proportions: (a) 70/30; (b) 80/20; (c) 100/0

随着 PMMA 含量的增多，Cole-Cole 半圆的数目不断增多，说明发生德拜弛豫过程在介电损耗中的比例提高。可以从两方面理解: 一是孔相当于缺陷，强化了极化，增加了极化损耗。已有研究表明，

与无缺陷相比，存在缺陷的导电碳纳米管具有更多的极化中心和更高的极化程度[24]。因此，缺陷的存在可以增加材料对电磁波的损耗能力，提高其吸波性能。当碳纤维为实心时，缺陷较少，引起的极化较少，德拜弛豫过程减少，介电损耗主要是导电损耗。随着碳纤维内部的孔洞不断增多，这些孔洞可看作“缺陷”，使得多孔碳纤维在电磁场下更易极化，增加极化损耗。二是由于孔的存在，碳纤维与空气之间的接触面积也随之增大，沿着孔洞电磁波能够多次的反射和散射，增加了界面极化，德拜弛豫过程增多，纤维吸收电磁波的能力也不断加强。

衰减系数能够综合反映材料的吸波能力，不同共混比例时吸波样品的衰减系数如图 5 所示，随着 PMMA 的增多，碳纤维的衰减系数不断增加，表明其损耗电磁波的能力不断增加。

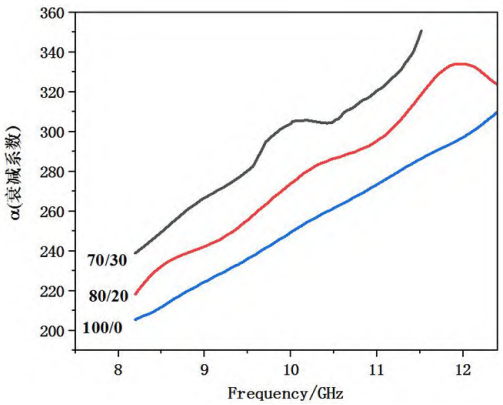

图 5 不同比例共混纤维所制得多孔碳纤维吸波材料的衰减系数

Fig. 5 Attenuation coefficients of porous carbon fiber absorbing materials prepared by blending fibers with different proportions

根据复介电常数 ε'、ε''和复磁导率参数 μ'、μ''可计算单层复合板的反射损耗。当电磁波垂直射入到吸波材料表面时，采用电磁场传输线模型可以计算出空气-材料界面上的特性阻抗(Z，Ω) 与复合材料对雷达波的反射率(R，dB) ，表达式如下:

$$Z = Z_0\sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}}\tan\left[j\left(\frac{2\pi fd}{c}\right)\sqrt{\mu_r\,\varepsilon_r}\right] \quad (1)$$

$$R = -20\log_{10}\left|\frac{Z - Z_0}{Z + Z_0}\right| \quad (2)$$

其中: ε_r 为复介电常数，$\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon''$; μ_r 为复磁导率，$\mu_r = \mu' - j\mu''$; d 为材料厚度; c 为光速; f 为频率; Z_0 是电磁波在空气中的阻抗，为 337 Ω。

采用上述公式作为理论依据，通过 Matlab 软件进行计算机编程，可以通过电磁参数来计算其反射率[26]，实现对吸波材料的设计，即结构与参数优化。图 6 是由图 3 的介电常数模拟出的复合材料对电磁波的反射率。

由图 6 可以看出，材料的厚度会影响吸波性能。随着吸波材料厚度的不断增加，所有样品的反射率峰值均向低频移动，可根据四分之一波长消去法解释，公式如下:

$$t_m = \frac{n\lambda}{4} = nc/(4f_m(|\mu_r||\varepsilon_r|)^{1/2}) \quad (3)$$

其中，t_m 为厚度，$n = 1, 3, 5, \cdots\cdots$; λ 为波长; c 为光速; f_m 为频率; ε_r 为复介电常数，$\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon''$; μ_r 为复磁导率，$\mu_r = \mu' - j\mu''$。

当 t_m 与 f_m 满足上述公式时，空气与吸波样品界面以及吸波样品界面与导电界面产生的反射电磁波相位差为 180°，发生干涉相消，此时达到反射率峰值。因此，当厚度不断增大时，其吸收峰频率不断减小，向低频移动。

并且当 PAN/PMMA 的共混比例不同时，制备的多孔碳纤维复合材料的反射率峰值和有效吸波频带宽度也相差较多，吸波性能差别较大。当采取 70/30 的共混比例时(如图 6(a’)) ，当厚度为 7 mm 时，样品的吸波性能最佳，最低的反射率峰值达-38 dB，X 波段对应的频率为 10.9 GHz，且反射率小于-10 dB，即吸收率大于 90% 的有效吸波频带宽达 2.0 GHz; 当采用 80/20 的共混比例时(如图 6(b’)) ，当厚度为 6.5 mm 时，样品的吸波性能最佳，最低的反射率峰值达 - 30 dB，对应的频率为 12 GHz，但其有效吸收频带宽较窄，仅有 1 GHz; 当采用 100/0 的共混比例时(如图 6(c’)) ，当厚度为 7.25 mm 时，样品的吸波性能最佳，反射率峰值-28 dB，有效吸收频带不足 1 GHz，性能较差。对比三个样品对电磁波的反射率和吸收频带的差异，总的来看，吸波性能随着 PMMA 含量的增加而提升，可以说明在多孔碳纤维中孔的存在对电磁波吸收做出了贡献。共混比例为 70/30 时制备的碳纤维的孔数目最多，因此其对应样品的吸波性能最佳，反射率峰值更小，有效吸波频带更宽。

2.4 碳化温度对多孔碳纤维复合材料吸波性能的影响

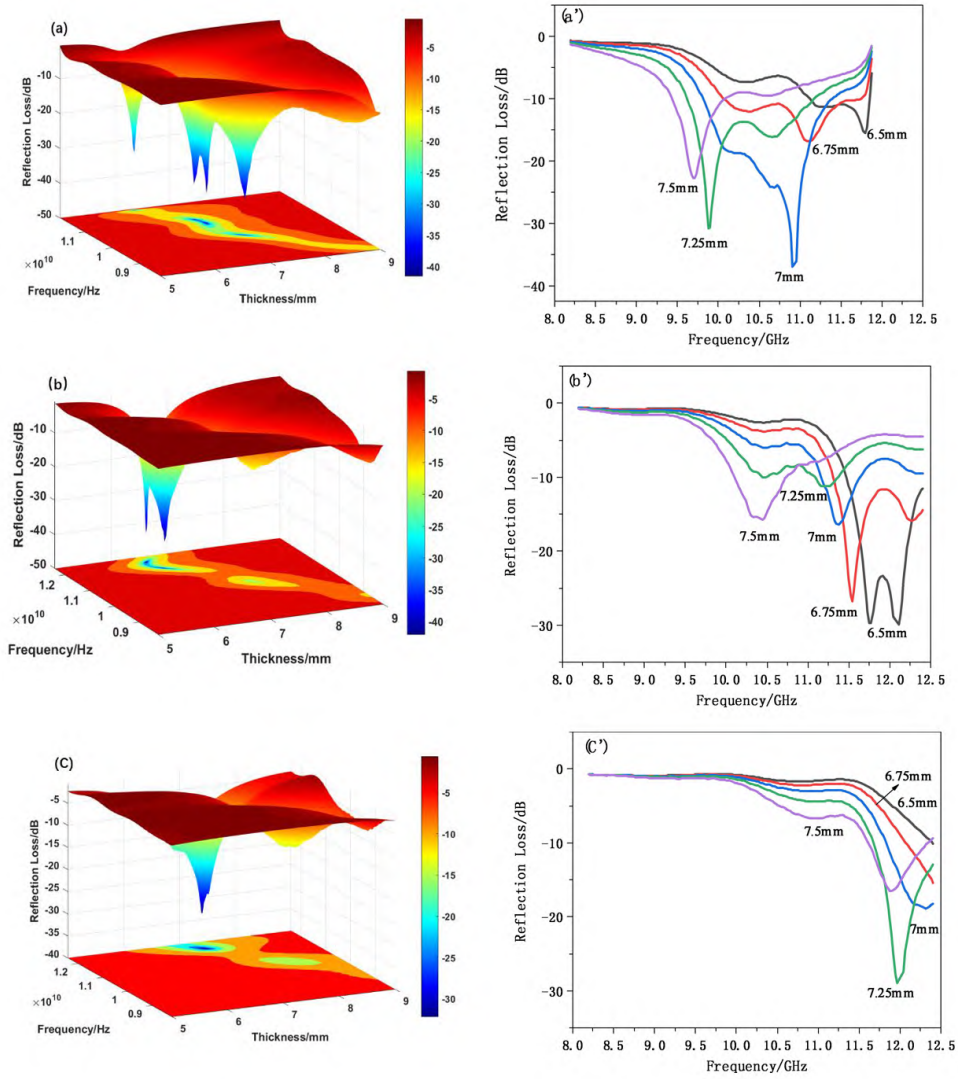

图 6　不同厚度下反射率与频率的变化关系三维图: PAN/PMMA **比例:** (a) (a') **为** 70/30; (b) (b') **为** 80/20; (c) (c') **为** 100/0

Fig. 6 Three-dimensional diagram of variation relationship between reflectivity and frequency under different thickness: PAN/PMMA ratio: (a) (a') is 70/30; (b) (b') is 80/20; (c) (c') is 100/0

由图 7 可知,采取不同的温度对纤维进行碳化处理后,制得的吸波样品复介电常数实部差别较大。相同的频率下,吸波样品的复介电常数实部值 ε′随碳化温度的升高而增大。复介电常数实部 ε′代表吸波样品的极化程度,多孔碳纤维的石墨化程度与电导率随碳化温度的升高而提高,因此与 1 000 ℃、1 200 ℃的碳化温度相比,当碳化温度为 1 400 ℃时制备的多孔碳纤维吸波样品的复介电常数实部值最高。

复介电常数虚部 ε″表示吸波样品对电磁波的损耗能力。由图 7 可知,当频率在 8.0~9.5 GHz 之

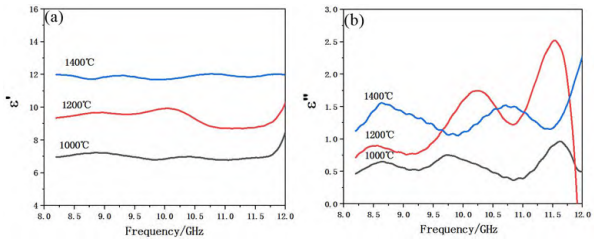

图 7　不同碳化温度得到的多孔碳纤维/环氧树脂复介电常数(a) 实部和(b) 虚部

Fig.7 (a) Real and (b) imaginary parts of the complex permittivity of porous carbon fiber/epoxy resin obtained at different carbonization temperatures

间时，吸波样品的复介电常数虚部随着碳化温度的升高而增大，即选择碳化温度为 1 400 ℃时制得的多孔碳纤维吸波样品具有最大的复介电常数虚部值 ε″。但当频率大于 9.5 GHz 时，碳化温度为1 200 ℃时的多孔碳纤维吸波样品复介电常数虚部随频率的增大而增大。若不考虑波动对测试结果的影响，频率在 9.5～12.0 GHz 之间时，碳化温度为 1 200 ℃时制备的多孔碳纤维的 ε″最大，因此可以预测其吸波性能优于其他两个温度。根据电磁参数计算出吸波样品对电磁波的反射率如图 8 所示。当采用的碳化温度为 1 200 ℃时，多孔碳纤维吸波样品的反射率峰值达−24.5 dB，且有效吸波频宽为 1.9 GHz；而碳化温度为 1 400 ℃时制备的多孔碳纤维吸波样品的反射率峰值为−17.3 dB，有效吸波频宽也较窄，只有 1 GHz；碳化温度为 1 000 ℃时，对应的多孔碳纤维吸波样品的反射率峰值最大，为−11.7 dB，有效吸波频宽窄，不足 1 GHz。

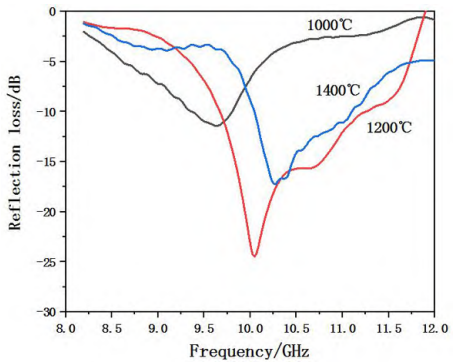

图 8 不同碳化温度下的多孔碳纤维/环氧树脂复合材料对电磁波的反射率

Fig.8 Reflectivity of porous carbon fiber / epoxy resin composites to electromagnetic waves at different carbonization temperatures

无论是从最低反射率还是有效吸波频宽来看，当碳化温度为 1 200 ℃时，对应的多孔碳纤维样品的吸波性能最佳。这是因为评价材料吸波性能的好坏不能只单独考虑阻抗匹配或者介电损耗某一个方面，而是要综合考虑两个方面，若只增大其中一个方面，吸波样品的性能不一定会变好。采用碳化温度为 1 000 ℃时制备的多孔碳纤维由于其电导率小，介电损耗能力较差，虽然满足了阻抗匹配的要求，但是吸波效果较差；采用碳化温度为 1 400 ℃时制备的多孔碳纤维电导率大，石墨化程度更加完善，复介电常数实部高，但材料的特性阻抗产生变化，与空气之间的阻抗匹配程度降低，吸波样品会对电磁波发生较大反射，使其无法进入到材料内部，吸波性能也不高。因此综合考虑阻抗匹配与介电损耗两个方面，多孔碳纤维的最佳碳化温度应该选择 1 200 ℃。

2.5 多孔碳纤维切断长度对吸波性能的影响

采用离心研磨机对多孔碳纤维进行研磨，选用不同筛孔尺寸（直径分别是 1 mm、0.5 mm、0.08 mm）的筛网获取三种不同长度的碳纤维[27]。图 9 为不同长度的多孔碳纤维的 SEM 图，可以看出，碳纤维经研钵研磨后依旧呈圆柱形，截面能够清晰的看到孔洞的存在（图 9(a)），而小尺寸筛网的筛孔较小，经离心研磨后的碳纤维结构被破坏，大部分呈粉末状，孔洞结构较少（图 9(b)）。

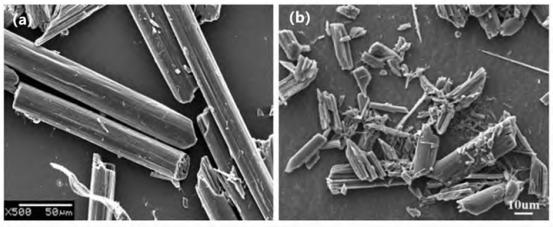

图 9 多孔碳纤维切断成不同长度的形貌：(a) 研钵研磨；(b) 离心研磨

Fig.9 SEM Porous carbon fibers are cut into different lengths: (a) mortar grinding; (b) centrifugal grinding

将上述不同切断长度的多孔碳纤维以 6%添加量分别与环氧树脂混合，制成吸波复合材料波导样品，测试其电磁参数，由电磁参数计算的反射损耗结果见图 10。

随碳纤维被粉碎的尺寸减小，其制备的复合材料对电磁波损耗能力减弱，反射率增大，吸波性能变差。采用研钵研磨的多孔碳纤维制备的复合材料的最低反射率为−30 dB，研磨时经过直径 1 mm 筛网获得的多孔碳纤维对应的复合材料的最低反射率为−22 dB，而经过 0.5 mm 和 0.08 mm 的筛网后的碳纤维呈粉状，对应的复合材料最低反射率增大，分别为−16 dB 和−12 dB。经离心机研磨后的碳纤维的多孔结构遭到破坏，选择的筛网孔径越小，纤维中被破坏的孔就越多，最终变为粉末状的碳，对应样品的吸波性能就越差。此结果从另一角度说明了多孔碳纤维具有优异的吸波性能是由于孔洞的存在。

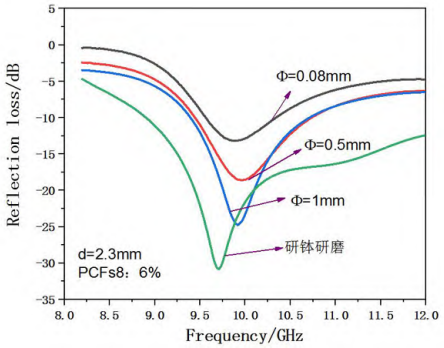

图 10　不同切断长度的多孔碳纤维吸波复合材料对电磁波的反射率

Fig.10 Reflectivity of porous carbon fiber absorbing composites with different cutting lengths to electromagnetic waves

3　结论

(1) 通过湿法纺丝制备了 PAN/PMMA 共混纤维原丝，经预氧化和碳化制得了多孔碳纤维，其中孔的体积可由其中 PMMA 组分含量调控。

(2) 以 PAN/PMMA 质量比例为 70/30 共混纤维制得的多孔碳纤维作为吸波剂制备出的复合材料具有更加优异的吸波特性，即更宽的有效吸波频带和更低的反射率。

(3) 由于孔的存在，多孔碳纤维具有更多的极化中心，更高的极化程度，并且能使电磁波的传播路径发生改变，增加了发生干涉相消的可能性。随着孔结构的不断被破坏，多孔碳纤维的吸波性能也变差，进一步证明了多孔碳纤维在吸波过程中孔结构起到了至关重要的作用。

(4) 综合考虑阻抗匹配与介电损耗，1 200 ℃是制备具有优良吸波性能的多孔碳纤维的优化碳化温度。

参考文献:

[1] Yan J X，Wu J H，Shi J Y，et al. Research Progress of Radar Absorbing Coating Materials [J]. Surface Technology，2020，49(5)：155-169.

[2] 孔　静，高　鸿，李　岩，等. 电磁屏蔽机理及轻质宽频吸波材料的研究进展 [J]. 材料导报，2020，34(09)：9055-9063.

[3] 王　睿，任　鑫，张国瑞，等. 不同形状特征的碳基复合材料吸波性能分析 [J]. 电子元件与材料，2020，39(01)：14-19.

[4] Cheng J B，Zhao H B，Li M G，et al. Research Progress on Carbon-Based Microwave Absorption Materials [J]. Materials China，2019，38(9)：897-905.

[5] Zhang X T，Qi S，Zhao Y，et al. Synthesis and microwave absorption properties of Fe@carbon fibers [J]. RSC Advances，2020，10(54)：32561-32568.

[6] Wang B L，Wu Q，Fu Y G，et al. A review on carbon/magnetic metal composites for microwave absorption [J]. Journal of Materials Science & Technology，2021，86：91-109.

[7] 唐家豪，贾顺鑫，张盛盛，等. 石墨烯基吸波材料的研究进展 [J]. 化工新型材料，2021，49(1)：5-13.

[8] Ghpta K K，Abbas S M，Abhyankar A C. Carbon black/polyurethane nanocomposite-coated fabric for microwave attenuation in X & Ku-band (8-18 GHz) frequency range [J]. Journal of Industrial Textiles，2016，46(2)：510-529.

[9] 吴红焕. 短切碳纤维和炭黑的介电性能研究 [D]. 西北工业大学，2007.

[10] Sharon M，Pradhan D，Zacharia R，et al. Application of carbon nanomaterial as a microwave absorber [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology，2005，5(12)：2117-2120.

[11] 马勖凯，吉小利. 碳纳米管/TiO_2杂化材料的点击法制备及吸波性能研究 [J]. 安徽化工，2020，46(05)：30-32+35.

[12] Shi T，Zhu M，Li Z X，et al. Review of research progress on carbon nanotubes modified cementitious composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2018，35(5)：1033-1049.

[13] Jia K，Wang D H，Li K X，et al. Progress and Future Developments of Graphen Composites Serving as Microwave Absorbing Materials [J]. Review，2019，33(3A)：805-811.

[14] 杨文栋，刘元军. 石墨烯基复合吸波材料的最新研究进展 [J]. 丝绸，2021，58(07)：51-61.

[15] 刘　伟，韦国科，姬广斌. Fe-MOF 衍生轻质高效雷达吸波材料的构筑及电磁特性研究 [J]. 航空科学技术，2021，32(04)：65-72.

[16] Chen J B，Zheng J，Wang F，et al. Carbon fibers embedded with Fe^{III}-MOF-5-derived composites for enhanced microwave absorption [J]. Carbon，2020，174：509-517.

[17] 张晓东，贺亦凡，刘　思，等. MOF 类衍生材料在电磁吸波领域的研究进展 [J]. 材料开发与应用，2020，35(03)：82-92.

[18] 李永波，黄成亮，曲发增，等. 碳纤维吸波材料研究现状及展望 [J]. 硅酸盐通报，2015，34(11)：3228-3231.

[19] Ramachandran J, Lu M X, Arias-Monje P J, et al. Towards designing strong porous carbon fibers through gel spinning of polymer blends [J]. Carbon, 2021, 173: 724-735

[20] 胡豪斌, 张 翔, 廖文和, 等. 卫星隐身技术研究进展及发展趋势 [J]. 国防科技大学学报, 2021, 4(3): 107-124.

[21] Wu Q L, Jin H H, Chen W, et al. Graphitized nitrogen-doped porous carbon composites derived from ZIF-8 as efficient microwave aborption materials [J]. Materials Research Express, 2018, 5(6): 065602.

[22] 李 光. 多孔碳纤维得低成本制备及其作为高效吸波剂得应用研究 [J]. 高科技纤维与应用, 2013, 38(1): 34-39.

[23] Xu Y G, Yuan L M, Cai J, et al. Smart absorbing property of composites with MWCNTs and carbonyl iron as the filler [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2013, 343: 239-244.

[24] 马兴瑾, 彭华龙, 杨慧丽, 等. 基于 MOFs 的多孔碳材料在吸波方面的研究进展 [J]. 科学通报, 2019, 64(31): 3188-3195.

[25] Li G, Xie T S, Yang S L, et al. Microwave absorption enhancement of porous carbon fibers compared with carbon nanofibers [J]. The journal of physical chemistry C, 2012, 116: 9196-9201.

[26] 李一伟. 多孔碳纤维的制备表征及其作为吸波剂的应用研究 [D]. 东华大学, 2014.

[27] 谢天时. 聚合物共用混法制备纳米碳纤维和多孔碳纤维及其吸波性能研究 [D]. 东华大学, 2012.