

偶联剂A151对羰基铁粉/甲基乙烯基硅橡胶吸波复合材料性能的影响

李淑环¹, 李 宁¹, 徐丽红¹, 牟守勇¹, 邹 华²

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143; 2. 北京化工大学北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029)

摘要: 用偶联剂A151对吸波填料羰基铁粉(CI)进行表面处理, 研究偶联剂A151用量对CI/甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)吸波复合材料性能的影响。结果表明: 偶联剂A151改善了CI与MVQ的相容性, 提高了复合材料的加工性能, 但对硫化速度有一定影响; 添加偶联剂A151的复合材料硬度和拉伸强度增大, 偶联剂A151/CI用量比为2%的复合材料综合物理性能较好; 复合材料的内部损耗主要为磁损耗, 偶联剂A151对复合材料吸波性能的影响很小。

关键词: 硅橡胶; 羰基铁粉; 偶联剂A151; 吸波复合材料; 吸波填料; 相容性; 吸波性能

目前高分子基吸波材料的研究主要集中在吸波涂料和吸波树脂2个方面, 对以橡胶等弹性体为基体的吸波材料研究较少。而橡胶基吸波材料除了具有优良的吸波性能外, 同时具有柔软、质量小、弹性好、可以任意弯曲和剪裁、使用方便等优点, 近年来受到研究人员的关注^[1-3]。硅橡胶分子链柔顺, 内聚能密度小, 硅氧键热稳定性好, 耐高低温(-100~250℃)性能和弹性好, 粘度和硬度小, 填充量大, 是一种广泛用于航天航空领域的橡胶材料。

磁性金属粉末对电磁波具有吸收、透过和极化等多种功能, 其吸收电磁波的基本要求是: 金属粉末粒径应小于工作频带高端频率时的屈服深度, 而复合材料厚度应大于工作频带低端频率时的屈服深度, 这样既能吸收电磁波, 又能使电磁波不穿透复合材料。目前主要使用的磁性金属粉为微米级铁、钴、镍及其合金粉末^[4]。磁性金属(合金)粉末温度稳定性好、介电常数大, 在吸波材料中应用广泛。其中羰基铁粉(CI)对低频(2~8 GHz)电磁波具有较好的吸收效果^[5], 是一种典型的吸波填料。

本工作制备了以甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)为基体, 以CI为吸波填料的高性能吸波复合材料。但是CI作为一种无机填料, 与有机基体MVQ的相容性较差, 所以吸波复合材料的加工性能和物理性能随填料用量增大而降低^[5]。本工作用MVQ常用的偶联剂A151(乙烯基三乙氧基硅烷)^[6]对CI进行表面处理, 以期改善吸波复合材料的加工性能、物理性能和吸波性能。

1 实验

1.1 主要原材料

MVQ, 中昊晨光化工研究院产品; CI, 自制; 硫化剂DBPMH(2, 5-二甲基-2, 5-二叔丁基过氧己烷), 江苏强盛化工有限公司产品; 偶联剂A151, 化学纯, 北京化学试剂公司产品。

1.2 试验配方

试验配方见表1。1[#]~5[#]配方中偶联剂A151/CI用量比分别为0, 2%, 4%, 6%, 8%。

1.3 主要设备与仪器

Φ160 mm×320 mm双辊开炼机, 广东湛江机械厂产品; 平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品;

表1 试验配方

| 组分 | 1 [#] 配方 | 2 [#] 配方 | 3 [#] 配方 | 4 [#] 配方 | 5 [#] 配方 |
|----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| MVQ | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| CI | 400 | 400 | 400 | 400 | 400 |
| 硫化剂DBPMH | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 偶联剂A151 | 0 | 8 | 16 | 24 | 32 |

XL-30型场发射环境扫描电子显微镜 (ESEM), 美国FEI公司产品; D/Max 2500 VB2+/PC型X射线衍射仪 (XRD), 日本理学公司产品; MR-C3型无转子硫化仪, 北京环峰化工机械试验厂产品; CMT4104型电子拉力机, 深圳新三思计量技术公司产品; 基于N5230A矢量网络分析仪的反射率测量系统和基于PNA E 868B矢量网络分析仪的电磁参数测量系统, 美国Agileat公司产品。

1.4 试样制备

CI是五羰基铁用羰基法热分解还原成的铁粉, 含有极少量的碳 (质量分数1.090%)、氧 (质量分数0.074%)、硫 (质量分数小于0.01%) 等。

胶料混炼在开炼机上进行, 加入MVQ、经偶联剂A151处理的CI和硫化剂混炼均匀, 薄通数次后出片。混炼胶在平板硫化机上硫化 (165 °C/10 MPa × 15 min), 除硫化强力试片外, 还硫化外径7 mm、内径3 mm、厚2 mm的测试电磁参数的环状试样; 硫化长180 mm、宽180 mm、厚1.3 mm的测试反射率的条状试样。

1.5 性能测试

ESEM测试: 用ESEM观察CI的粒径和形貌, 以及复合材料拉伸断裂面的微观相态 (试样经喷金处理后观察)。

XRD测试: 用XRD观察CI的晶格结构, CuK α X射线源 (波长0.154 nm), 扫描角度 (2θ) 为 $3 \sim 90^\circ$ 。

反射率测试: 通过基于矢量网络分析仪的反射率测量系统, 采用弓形法测量反射率, 以金属铝板为衬板, 电磁波垂直入射, 扫描频率2~18 GHz。

电磁参数测试: 通过基于矢量网络分析仪的电磁参数测量系统, 采用同轴法测量电磁参数, 扫描频率2~18 GHz。

2 结果与讨论

2.1 CI的微观结构和相分析

CI的ESEM照片见图1。从图1可以看出, CI为球形颗粒, 粒径分布均一, 主要粒径范围为2~3 μm , 最大粒径不超过5 μm 。

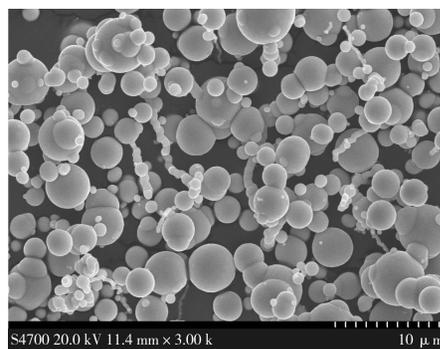


图1 CI的ESEM照片

CI的XRD谱见图2。与数据库中的标准谱对比得出, CI的晶格结构为单一立方晶系结构。

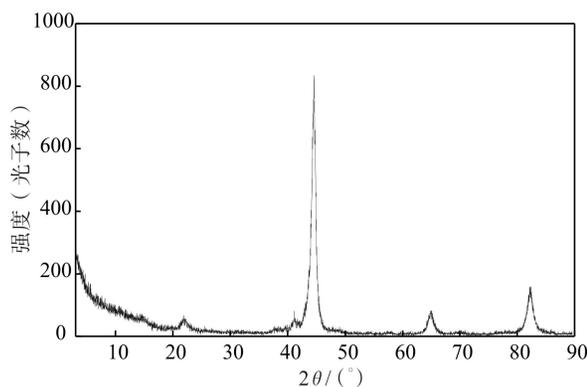


图2 CI的XRD谱

2.2 不同用量偶联剂的CI/MVQ吸波复合材料硫化特性

不同用量偶联剂的CI/MVQ吸波复合材料硫化特性见表2。

表2 不同用量偶联剂的CI/MVQ吸波复合材料硫化特性 (165 °C)

| 项目 | 1#配方 | 2#配方 | 3#配方 | 4#配方 | 5#配方 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 偶联剂A151/CI用量比/% | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 |
| M_L / (dN·m) | 9.04 | 6.18 | 5.17 | 4.55 | 4.28 |
| M_H / (dN·m) | 26.31 | 24.42 | 18.60 | 17.19 | 14.26 |
| $(M_H - M_L)$ / (dN·m) | 17.27 | 18.24 | 13.23 | 12.64 | 9.98 |
| t_{10} / min | 0.28 | 0.42 | 0.43 | 0.40 | 0.42 |
| t_{90} / min | 4.87 | 1.92 | 2.83 | 2.90 | 3.20 |
| $t_{90} - t_{10}$ / min | 4.59 | 1.50 | 2.40 | 2.50 | 2.78 |

从表2可以看出:随着偶联剂A151用量增大,复合材料的 M_L 减小,说明偶联剂A151改善了CI与MVQ的相容性,复合材料的加工性能更好;与1#配方胶料相比,添加偶联剂A151的2#~5#配方胶料的 M_H , $M_H - M_L$ 和 $t_{90} - t_{10}$ 总体减小,这可能是偶联剂A151含乙烯基,其与MVQ的结合及本身的自聚都会消耗硫化剂,从而消耗硫化剂的有效用量,影响复合材料的交联和硫化速度。

2.3 不同用量偶联剂的CI/MVQ吸波复合材料物理性能

不同用量偶联剂的CI/MVQ吸波复合材料物理性能见表3。

从表3可以看出,与1#配方复合材料相比,添加偶联剂A151的2#~5#配方复合材料硬度和拉伸强度增大。这是由于偶联剂A151对CI表面处理,提高了CI与MVQ的相容性和界面结合力。随着偶联剂A151用量增大,复合材料硬度先增大后减小,压缩永久变形先减小后增大。原因是由于偶联剂A151用量较小时,改善了CI与MVQ的界面结合,提高了胶料的交联程度;当偶联剂A151用量增大

时,其与MVQ的反应以及本身的自聚都会消耗一部分硫化剂,从而影响复合材料的交联程度。添加偶联剂A151的4种胶料中,2#配方复合材料的拉伸强度和拉伸伸长率较大,压缩永久变形最小,综合物理性能较好。

添加偶联剂A151前后的CI/MVQ吸波复合材料断面的ESEM照片见图3。

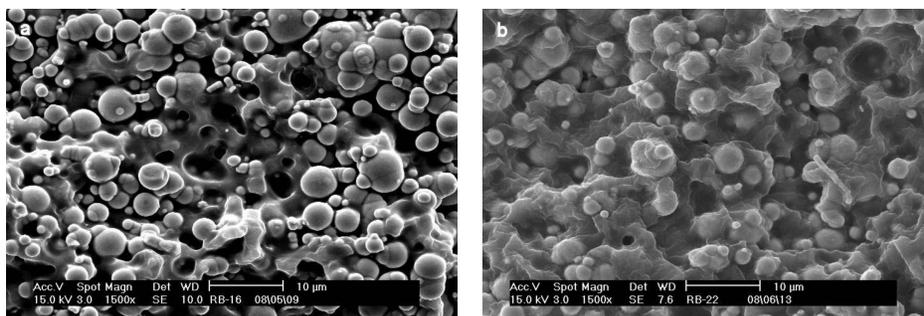
从图3可以看出:未添加偶联剂A151的1#配方复合材料断面有大量粉体拔出,说明CI与MVQ界面结合差,复合材料受力后,断裂发生在结合薄弱的两相结合界面处;经偶联剂A151处理后的2#配方复合材料的断面整齐,断裂发生在橡胶基体处,无粉体拔出,说明偶联剂A151改善了CI与MVQ的界面结合,从而提高了复合材料的物理性能。

2.4 不同用量偶联剂A151的CI/MVQ吸波复合材料电磁参数

不同用量偶联剂A151的CI/MVQ吸波复合材料复介电常数 ($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$)、复磁导率 ($\mu_r = \mu' - j\mu''$)、介电损耗 ($\tan\delta_e = \epsilon''/\epsilon'$)和磁损耗 ($\tan\delta_m = \mu''/\mu'$)见图4。

表3 不同用量偶联剂的CI/MVQ吸波复合材料物理性能

| 项目 | 1#配方 | 2#配方 | 3#配方 | 4#配方 | 5#配方 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|
| 偶联剂A151/CI用量比/% | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 |
| 硫化胶性能 (165 °C × 15 min) | | | | | |
| 邵尔A型硬度/度 | 67 | 77 | 79 | 80 | 76 |
| 拉伸强度/MPa | 3.7 | 6.1 | 5.9 | 5.3 | 5.0 |
| 拉伸伸长率/% | 267 | 198 | 183 | 171 | 223 |
| 压缩永久变形/% | 32 | 22 | 31 | 43 | 46 |



(a) 1[#]配方

(b) 2[#]配方

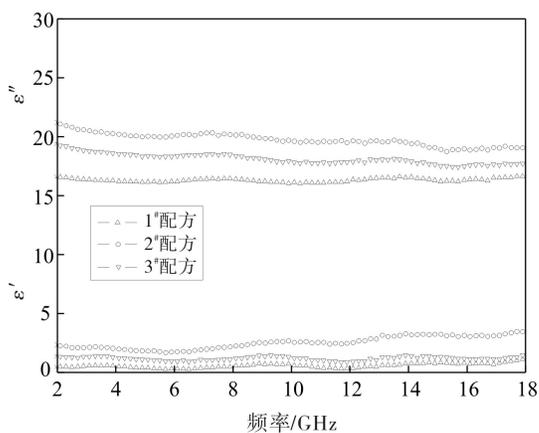
图3 添加偶联剂A151前后的CI/MVQ吸波复合材料断面的ESEM照片

从图4可以看出,随着偶联剂A151用量增大,复合材料的 ϵ_r 和 $\tan\delta_e$ 先增大后减小,而 μ_r 和 $\tan\delta_m$ 变化不大。其中, $\tan\delta_e$ 在测试频率内均小于0.18,而 $\tan\delta_m$ 大得多,在0.5~0.9之间,说明复合材料的内部损耗主要为磁损耗。

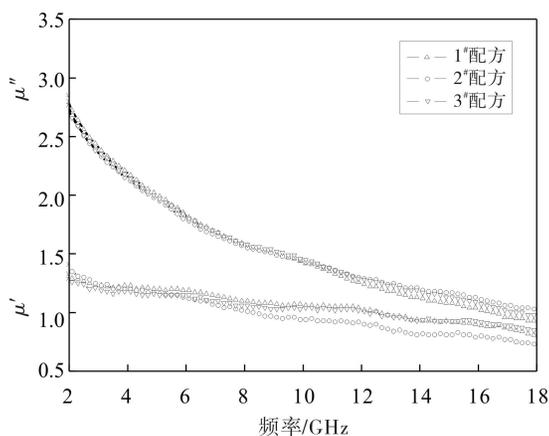
2.5 不同用量偶联剂A151的CI/MVQ吸波复合材料反射率

不同用量偶联剂A151的CI/MVQ吸波复合材料的反射率见图5。

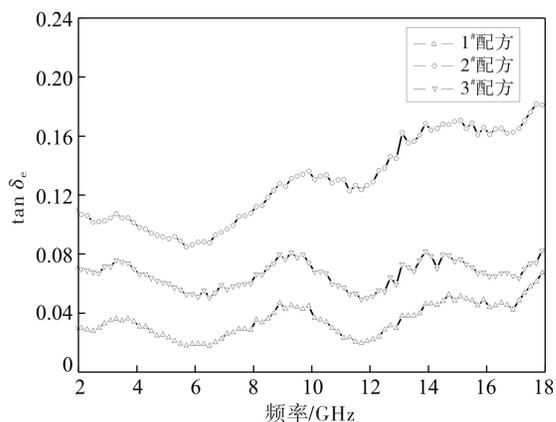
影响复合材料反射率的主要因素是 $\tan\delta_m$,不



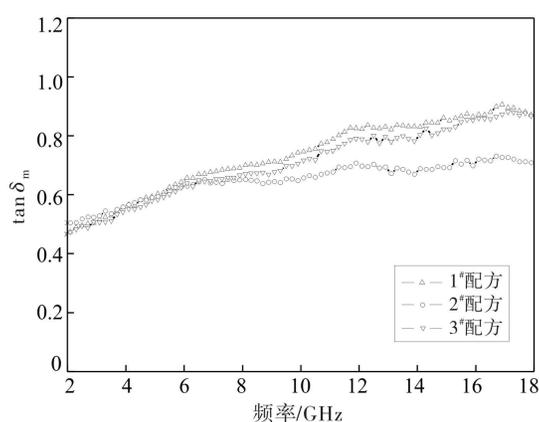
(a) ϵ' 和 ϵ''



(b) μ' 和 μ''

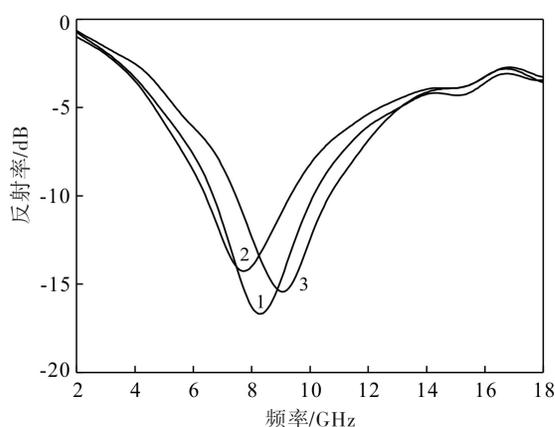


(c) $\tan\delta_e$



(d) $\tan\delta_m$

图4 不同用量偶联剂A151的CI/MVQ吸波复合材料电磁参数



1—1[#]配方；2—2[#]配方；3—3[#]配方。

图5 不同用量偶联剂A151的CI/MVQ吸波复合材料反射率

同用量偶联剂A151的复合材料的 μ_r 和 $\tan\delta_m$ 曲线在测试频率内几乎重合，所以当复合材料厚度固定时，其反射率曲线也应基本重合，这从图5得到了印证。从图5可以看出，不同用量偶联剂A151的复合材料的反射率曲线走势相同，说明偶联剂A151对CI/MVQ复合材料吸波性能的影响很小。

3 结论

(1) CI为球形颗粒，粒径分布比较均一，主要粒径范围为2~3 μm ，晶格结构为单一立方晶系结构。

(2) 偶联剂A151改善了CI与MVQ的相容性，提高了CI/MVQ吸波复合材料的加工性能，但对硫化速度有一定影响。

(3) 添加偶联剂A151的CI/MVQ吸波复合材料硬度和拉伸强度增大，偶联剂A151/CI用量比为2%的复合材料拉伸强度和拉伸伸长率较大，压缩永久

变形最小，综合物理性能较好。

(4) CI/MVQ吸波复合材料的内部损耗主要为磁损耗。

(5) 不同用量偶联剂A151的CI/MVQ吸波复合材料的反射率曲线走势基本一致，偶联剂A151对复合材料吸波性能的影响很小。

参考文献：

- [1] Kim D Y, Chung Y C, Kang T W, et al. Dependence of Microwave Absorbing Property on Ferrite Volume Fraction in Mn/Zn Ferrite-Rubber Composites[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1996, 32 (2) : 555-558.
- [2] Kim S S, Jo S B, Gueon K I, et al. Complex Permeability and Permittivity and Microwave Absorption of Ferrite-Rubber Composite at X-band Frequencies[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1991, 27 (6) : 5462-5464.
- [3] Amano M, Kotsuka Y. A Method of Effective Use of Ferrite for Microwave Absorber[J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 2003, 51 (1) : 238-245.
- [4] Yaoshan Zhang, Gang Lu, Yong Feng, et al. Electromagnetic and Microwave Absorption Properties of Alnico Powder Composites[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 299 (2) : 205-210.
- [5] 李淑环, 邹华, 张立群, 等. 磁性填料/硅橡胶吸波复合材料的性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30 (1) : 19-23.
- [6] 谢丽丽, 邹华, 张立群, 等. 镀镍石墨/甲基乙烯基硅橡胶导电复合材料的制备与性能[J]. 合成橡胶工业, 2008, 31 (2) : 140-144.

Influence of Coupling Agent A151 on the Properties of Carbonyl Iron Powder/MVQ Composites

Li Shuhuan¹, Li Ning¹, Xu Lihong¹, MuShouyong¹, Zou Hua²

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China; 2. Beijing Key Laboratory of Polymer Preparation and Processing, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In this paper, the electromagnetic wave absorbing carbonyl iron (CI) powder was pre-treated

by coupling agent A151, and then the influence of A151 on the properties of CI/methyl vinyl silicone rubber (MVQ) absorbing composites was investigated. The experimental results showed that, with the pre-treatment of CI by coupling agent A151, the compatibility between CI and MVQ was improved, and the processing property of the composites was also improved, but the curing speed was affected. The hardness and tensile strength of the composites increased with A151 treatment, and the best performance of the composites was obtained when CI was treated by 2%wt of A151. It was found that the internal loss of the composites was mainly magnetic loss and addition of A151 showed little influence on the electromagnetic wave absorbing properties of the composites.

Keywords: MVQ; carbonyl iron; coupling agent A151; absorbing composite material; electromagnetic wave absorbing filler; compatibility; electromagnetic wave absorbing properties



信息·资讯

美部分取消对华新充气工程机械轮胎反倾销行政复审

美国商务部日前发布公告，由于申诉企业向其提交部分撤回对我国新充气工程机械轮胎反倾销调查期为2013年9月1日至2014年8月31日的行政复审请求，且无其他利害关系方提出请求，美国商务部决定取消部分企业的反倾销行政复审程序，包括以下企业：双钱集团股份有限公司（Double Coin Holdings Ltd.）、贵州轮胎股份有限公司（Guizhou Tyre Co., Ltd.）和

贵州轮胎进出口公司（Guizhou Tyre Import and Export Co., Ltd.）。

2014年10月30日，美国商务部对我国新充气工程机械轮胎（新充气非公路用轮胎）进行反倾销行政复审立案调查，调查期为2013年9月1日至2014年8月31日，涉案产品海关编码为40112010.25和40112010.35等。

本刊编辑部

东洋轮胎中文名称变更为通伊欧轮胎

日本东洋橡胶工业公司发布公告，公司在全球统一使用企业品牌“TOYO TIRES”，其中文原意译名称“东洋轮胎”变更为音译名称“通伊欧轮胎”，同时其在华的各轮胎事业所属子公司名称也进行相应变更，东洋轮胎（上海）贸易有限公司更名为通伊欧轮胎（上海）贸易有限公司，东洋轮胎张家港有限公司更名为通伊欧轮胎张家港有限公司，东洋轮胎（诸

城）有限公司更名为通伊欧轮胎（诸城）有限公司。

另外，为使在华轮胎销售体制更加合理高效，公司对销售部门进行整合。从2015年1月起，通伊欧轮胎（上海）贸易有限公司除销售张家港工厂生产的乘用车轮胎外，还将销售诸城工厂生产的卡车及客车用轮胎。

余 雯