

# 偶联剂 A151 对锶铁氧体/甲基乙烯基硅橡胶吸波复合材料性能的影响

李淑环<sup>1</sup>, 刘欣然<sup>1</sup>, 朱然<sup>1</sup>, 邹华<sup>2</sup>, 田明<sup>2</sup>

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143; 2. 北京化工大学, 北京 100029)

**摘要:**用偶联剂 A151 对吸波填料锶铁氧体(SrHF)进行表面处理, 研究偶联剂 A151 用量对 SrHF/甲基乙烯基硅橡胶吸波复合材料性能的影响。结果表明: 经过偶联剂 A151 处理后, 填料 SrHF 与橡胶基体的相容性和界面结合都有所改善; 随着偶联剂 A151 用量增大, 吸波复合材料的加工性能逐渐提高, 拉伸强度先增大后减小, 偶联剂 A151 用量为填料 SrHF 用量的 2% 时复合材料物理性能最佳; 偶联剂 A151 的加入基本不影响复合材料的电磁性能和吸波性能。

**关键词:**甲基乙烯基硅橡胶; 锶铁氧体; 偶联剂; 吸波复合材料; 加工性能; 介电常数; 磁导率; 反射率

微波吸收材料简称吸波材料, 是一种能够吸收电磁波而使反射、散射和透射都很少的功能性材料, 其内部的各种损耗机制能将吸收的电磁波转化为热能或其他形式的能量而耗散掉<sup>[1]</sup>。传统的高分子基吸波材料主要集中在吸波涂料和吸波树脂两大领域, 而以橡胶为基体的吸波材料研究甚少。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、质轻、弹性好等物理性能, 通过弹性形变可以填满各种复杂形状和表面缝隙, 起到环境密封和吸收电磁波的双重功能<sup>[2~4]</sup>。而且橡胶成型方法简单, 可根据实际需求任意弯曲、剪裁, 制造不同复杂形状的产品。作为武器装备的外贴材料, 吸波橡胶可与结构部件胶黏或钉扎, 避免了吸波涂料易于脱落、厚度难以控制的缺点, 因而广泛应用于雷达隐身、电视广播、微波暗室和电子器件等军用民用领域<sup>[5,6]</sup>。

锶铁氧体(SrHF)磁性吸波剂是一种双复介质, 因同时具有介电损耗和磁损耗性能而颇受青睐。一定填充量的 SrHF 吸波橡胶具有优异的吸波性能, 尤其是在 X 和 Ku 高频雷达波段(频率 8~18 GHz)不仅具有较强的吸波强度, 而且具有

较宽的吸波频段。但是 SrHF 作为一种无机填料, 与有机基体硅橡胶的相容性比较差, 所以吸波复合材料的物理性能随其用量的增加而大大降低<sup>[7]</sup>。本工作用甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)中常用的偶联剂乙烯基三乙氧基硅烷(A151)<sup>[8]</sup>对填料 SrHF 进行表面处理, 以改善吸波 SrHF/MVQ 复合材料的物理性能和加工性能, 同时考察其对复合材料电磁损耗和吸波性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

MVQ, 中昊晨光化工研究院产品; SrHF, 自制产品; 硫化剂 2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷(DBPMH), 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 主要设备和仪器

∅160 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; PNA E8368B 和 N5230A 矢量网络分析仪, 美国安捷伦(Agilent)公司产品; CMT4104 型电子拉力机, 深圳新三思计量技术公司产品;

RPA2000型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;XL-30型场发射环境扫描电镜(ESEM),美国FEI公司产品;D/Max 2500 VB2+/PC型X射线衍射仪,日本理学公司产品。

### 1.3 试样制备

(1)吸波填料。吸波填料SrHF由氧化铁、碳酸镧、氧化钴、氧化锌等通过普通陶瓷烧结法烧制而成。

(2)胶料混炼。生胶、吸波填料和硫化剂在开炼机上混炼均匀,薄通数次后下片。

(3)胶料硫化。混炼胶在平板硫化机上进行模压硫化(165℃×15 min/10 MPa),制成7 mm(外径)×3 mm(内径)×2 mm(壁厚)的同轴环状试样测试电磁参数,以及180 mm×180 mm×1.3 mm的矩形试片测试反射率。

### 1.4 性能测试

(1)电磁参数(测试在北京航空材料研究院进行)。以PNA E8368B型矢量网络分析仪为基的电磁参数测量系统,采用同轴法测量,扫频范围2~18 GHz。

(2)反射率(测试在航天材料及工艺研究所进行)。以N5230A型矢量网络分析仪为基的反射率测量系统,采用弓形法测量;以金属铝板为衬板,电磁波垂直入射,扫频范围2~18 GHz。

(3)动态力学性能。用RPA2000橡胶加工分析仪对吸波复合材料进行应变扫描;扫描温度60℃,扫描频率1 Hz,应变范围0.28%~250.96%。

(4)ESEM分析。采用ESEM观察吸波填料SrHF的粒度和形貌以及吸波复合材料拉伸断裂面的微观相态;样品经喷金处理后进行观察。

(5)X射线衍射(XRD)分析。采用X射线衍射仪观察吸波填料的晶格结构;波长 $\lambda$ 为0.154 nm,扫描角度 $2\theta$ 范围为 $3^\circ\sim 90^\circ$ 。

(6)胶料其他物理性能按相应国家标准测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸波填料SrHF的微观结构和相态分析

SrHF的SEM照片见图1。可以看出:SrHF

为粒径1~20  $\mu\text{m}$ 的碎石状颗粒,粒径分布极不均匀,但大部分粒径在5~10  $\mu\text{m}$ 范围内。SrHF的XRD谱见图2。与标准谱图对比,SrHF为典型的W形六角晶系铁氧体,属磁铅石类,是吸波性能优良的铁氧体<sup>[9~11]</sup>。

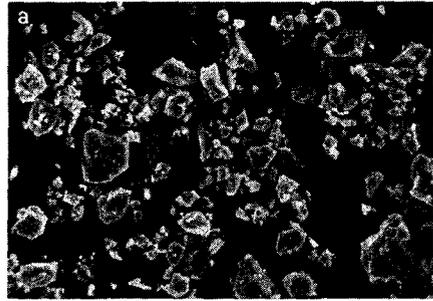


图1 SrHF的SEM照片

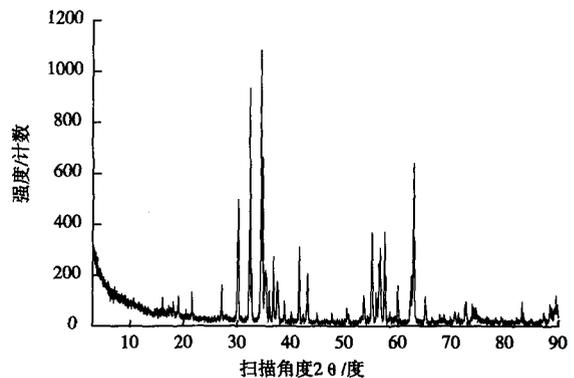


图2 SrHF的XRD谱

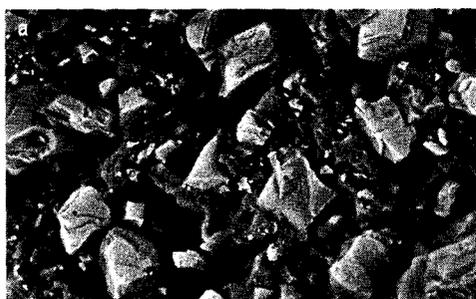
### 2.2 偶联剂A151用量对吸波复合材料性能的影响

#### 2.2.1 物理性能

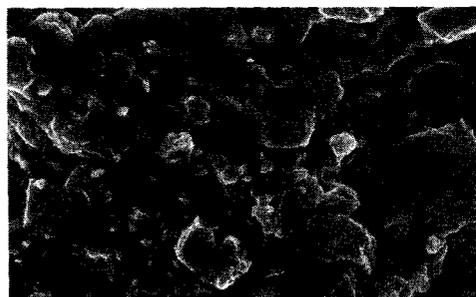
用不同用量偶联剂A151对吸波填料SrHF进行表面处理,制备的SrHF/MVQ吸波复合材料物理性能见表1。偶联剂A151处理前后的SrHF/MVQ吸波复合材料断面SEM照片见图3。从表1可以看出:SrHF经过偶联剂A151处理后,复合材料物理性能得到了有效改善,拉伸强度由3.2 MPa最大提高到5.2 MPa。这是由于偶联剂A151的加入提高了无机填料与有机基体之间的相容性,改善了二者之间的界面结合,这一点从图3中也可以明显看出。由图3(a)可以看出:未经偶联剂A151处理的复合材料断面有大量粉体拔出现象,说明填料与基体界面结合差,材料一

表 1 偶联剂 A151 用量对 SrHF/MVQ 吸波复合材料物理性能的影响

项 目	偶联剂 A151 用量与 SrHF 用量比/%			
	0	2	4	6
邵尔 A 型硬度/度	79	86	87	87
拉断伸长率/%	138	114	117	110
拉伸强度/MPa	3.2	5.2	4.5	4.4
压缩永久变形/%	19	46	62	70



(a) 偶联剂 A151 处理前



(b) 偶联剂 A151 处理后

图 3 偶联剂 A151 处理前后吸波复合材料断面 SEM 照片经受力, 缺陷首先发在界面处, 界面成为材料的薄弱环节。由图 3(b) 可以看出: 经偶联剂 A151 处理后的复合材料断面整齐, 没有粉体拔出现象, 断裂发生在橡胶基体处, 说明偶联剂改善了二者的界面结合, 从而提高了复合材料的物理性能。添加不同用量偶联剂 A151 复合材料的硬度和拉断伸长率变化不大; 当偶联剂 A151 用量与 SrHF 用量比为 2% 时, 复合材料拉伸强度最大。说明此时偶联剂用量已足够在填料表面形成单分子层, 在填料与橡胶之间起到有效的架桥作用。当偶联剂 A151 用量增大时, 多余的偶联剂 A151 相当于增塑剂, 或者说其在填料表面形成多分子层, 材料一经受力, 此多分子层成为薄弱环节, 所以复

合材料物理性能有所下降。

因为偶联剂 A151 含有乙烯基, 在硫化温度下, 偶联剂 A151 与橡胶基体的结合以及偶联剂 A151 本身的自聚都会消耗一部分硫化剂, 从而影响橡胶的交联, 所以复合材料的压缩永久变形随偶联剂用量增加而增大。

### 2.2.2 加工性能

采用 RPA2000 橡胶加工分析仪, 考察偶联剂 A151 用量对 SrHF/MVQ 吸波复合材料储能模量( $G'$ )的影响, 如图 4 所示( $\epsilon$  为应变)。可以看出: 随着偶联剂 A151 用量增大, 胶料  $\Delta G'$  明显降低, 说明其培恩效应显著降低, 流动性和加工性能越来越好。由此可见, 偶联剂 A151 可以明显改善填料与橡胶基体之间的相容性, 增强填料分散的均匀性, 降低网络化结构, 从而改善胶料加工性能。

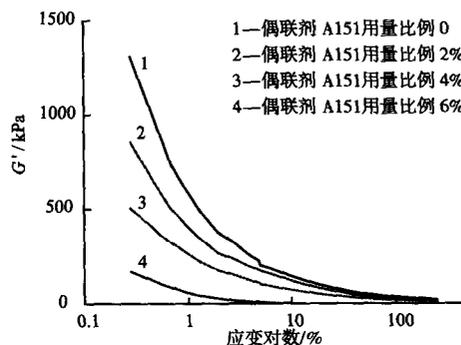


图 4 吸波复合材料  $G'$ - $\epsilon$  的应变扫描曲线

### 2.2.3 电磁参数和电磁损耗

不同用量偶联剂 A151 改性的 SrHF/MVQ 吸波复合材料电磁参数频谱见图 5。从图 5 可以看出: 偶联剂 A151 使用与否, 以及偶联剂用量不同, SrHF/MVQ 吸波复合材料的电磁参数和电磁损耗频谱曲线几乎重合, 说明偶联剂

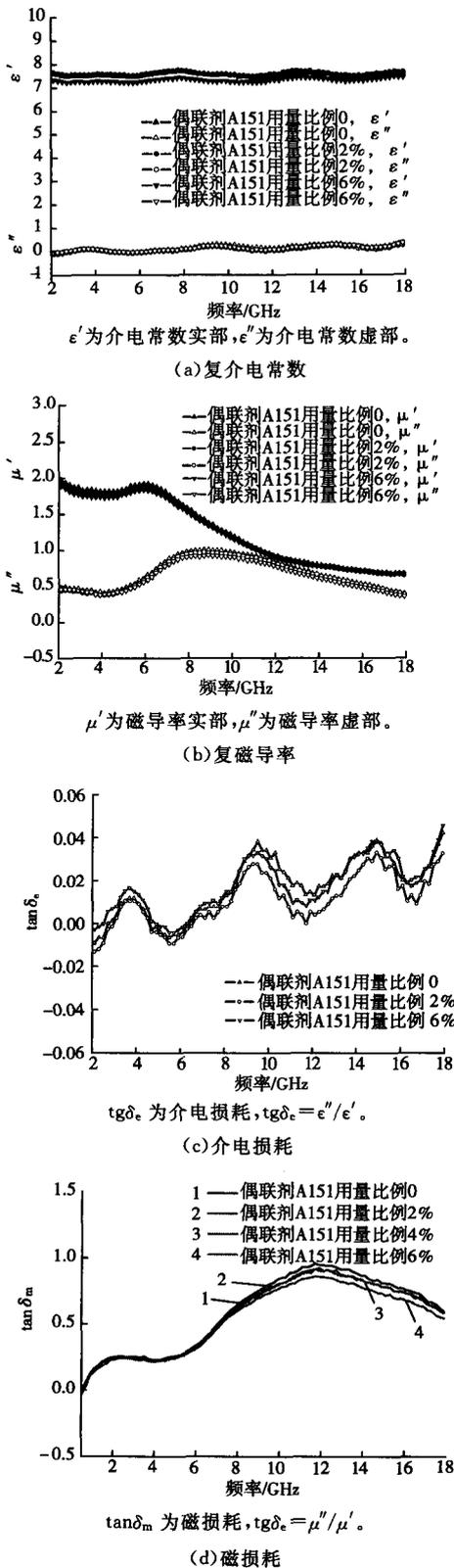


图5 复合材料的电磁参数和电磁损耗频谱

A151对吸波复合材料的电磁性能没有影响。从图5(a)可以看出:吸波复合材料的复介电常数 $\epsilon'$ 和 $\epsilon''$ 在频率2~18 GHz范围内变化不大, $\epsilon'$ 值都在7~8之间, $\epsilon''$ 值都在0附近。从图5(b)可以看出: $\mu'$ 值在低频下较高,随频率增大呈衰减趋势,从2.0衰减到0.7左右,说明吸波复合材料的复磁导率在低频下与复介电常数不匹配,容易实现阻抗匹配; $\mu''$ 值随频率增大先增大后降低,在9 GHz附近出现峰值,最大达到1.0。从图5(c)和(d)可以看出,吸波复合材料的 $\tan\delta_e$ 很小,整个频段范围内都低于0.04,而 $\tan\delta_m$ 要大得多,最高能达到1.0,说明吸波复合材料的内部损耗以磁损耗吸收为主。

### 2.2.4 反射率

相同厚度(1.3mm)的3个吸波复合材料胶片的反射率频谱见图6。可以看出:偶联剂A151用量不同的吸波复合材料的反射率频谱线几乎完全重合,说明偶联剂A151的加入不影响吸波复合材料的吸波性能。

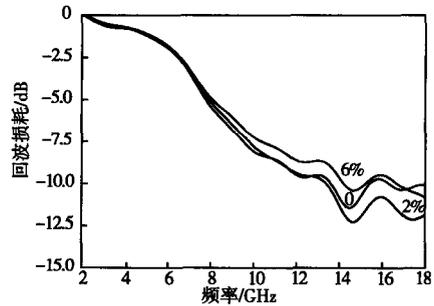


图6 吸波复合材料的反射率频谱

## 3 结论

(1)ESEM测试表明:吸波填料SrHF为粒径1~20  $\mu\text{m}$ 的碎石状颗粒,粒径分布不均匀;XRD谱表明,SrHF为典型的W形六角晶系铁氧体,是一种吸波性能优良的磁铅石型铁氧体。

(2)从吸波复合材料断面的ESEM照片可以看出:偶联剂A151的加入改善了无机填料SrHF与硅橡胶基体之间的相容性和界面结合,从而提高了复合材料的物理性能和加工性能。随着偶联剂A151用量的增大,吸波复合材料的加工性能逐渐改善,拉伸强度先增大后减小,偶联剂A151

最佳用量为填料用量的2%。

(3)不同用量偶联剂 A151 处理的吸波复合材料的电磁参数和电磁损耗频谱曲线以及反射率频谱几乎重合,说明偶联剂 A151 的加入不影响吸波硅橡胶的电磁性能和吸波性能。

#### 参考文献:

- [1] 邢丽英. 隐身材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] Kim D Y, Chung Y C, Kang T W, *et al.* Dependence of microwave absorbing property on ferrite volume fraction in MnZn ferrite-rubber composites[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1996, 32(2): 555-558.
- [3] Kim S S, Jo S B, Gueon K I, *etal.* 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.
- [4] 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.

- [5] 步文博, 徐洁, 丘泰. 吸波材料基础理论的探讨与展望[J]. 江苏陶瓷, 2001, 34(2): 1-4.
- [6] 何燕飞, 龚荣洲, 王鲜, 等. 橡胶片型吸波材料硫化特性研究[J]. 功能材料, 2006, 37(3): 386-388.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 王海. 雷达吸波材料的研究现状和发展方向[J]. 上海航天, 1999, (1): 55-59.
- [10] 方亮, 龚荣州, 官建国. 雷达吸波材料的现状与展望[J]. 武汉工业大学学报, 1999, 21(6): 21-24.
- [11] 刘祥萱, 王焯军. 雷达波吸收剂的研究进展[J]. 现代防御技术, 2003, 31(3): 55-58.

### 行业动态

## 吉林石化异戊橡胶生产技术开发项目 通过验收

由中国石油吉林石化公司承担的中国石油天然气股份有限公司炼油化工新技术重大工业化试验项目——异戊橡胶生产技术开发项目,日前在北京顺利通过中国石油科技管理部组织的验收。验收专家组对异戊橡胶生产技术开发项目给予了高度评价,认为异戊橡胶生产技术的成功开发不仅能够推动异戊橡胶产业化进程,降低我国对天然橡胶的依赖,而且能够促进碳五馏分分离技术的提升,使碳五资源从低价值燃料向高附加值产品转变,成为乙烯产业综合效益的重要组成部分,有显著的经济效益和社会效益。这标志着公司加快实施“4+1”战略,继续成为国内异戊橡胶技术的领跑者。

近年来,吉林石化坚持以自主创新引领可持续发展,通过“五创新五提升”,不断强化创新能力,并在研究院建成了1套20L异戊橡胶全流程

连续聚合模拟试验装置和1套千吨级异戊橡胶全流程连续聚合中试装置。异戊橡胶生产技术开发项目科研人员依托该平台,以服务公司发展为己任,全面系统地进行了原料精制与回收、聚合、凝聚及干燥工艺工程研究,制得了批量稳定、合格的异戊橡胶产品,该产品成功应用于全钢载重子午线轮胎胎面胶中,在胎面胶中替代40份天然橡胶,无需改变轮胎生产配方和工艺,试验轮胎通过了国家橡胶轮胎质量监督检验中心认证,达到GB 9744的要求。吉林石化自主开发的年产4万t稀土异戊橡胶生产技术工艺包。申请了8项专利,2项已获授权,形成专利群,可对自有技术进行全面保护。异戊橡胶生产技术的成功开发,提升了中国石油碳五资源综合利用水平,为主营业务的发展提供了强有力的技术支撑。

张晓君 杨春雨