

改性三元乙丙橡胶用于红外隐身涂层的研究

邵春明 徐国跃 余慧娟 罗艳

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京 210016)

文 摘 采用正交试验制备了三元乙丙橡胶接枝马来酸酐 (EPDM - g - MAH),并以此为黏合剂,铜粉为填料制备了发射率可调的热红外隐身涂层,对涂层进行了红外光谱、红外发射率、微观形貌、力学性能等方面的分析。结果表明该涂层发射率可低至 0.15 左右,且可以显著减少填料的用量,明显提高涂层的力学性能:附着力的力可以从 3 级提高到 1 级,铅笔硬度从 2B 提高到 3H,柔韧性都为 1 mm,耐冲击力都大于 50 cm。根据正交试验得到了优化试验条件,获得了涂层力学性能较好、红外发射率低的黏合剂材料。

关键词 热红外隐身,发射率,三元乙丙橡胶,黏合剂

Modified EPDM Used as Infrared Stealthy Coating

Shao Chunming Xu Guoyue Yu Huijuan Luo Yan

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract EPDM - g - MAH was prepared through solution method by orthogonal test. Through adding Cu powder in EPDM - g - MAH, infrared stealthy coatings with different infrared emissivity (8 - 14 μm) were obtained. The infrared spectra, infrared emissivity, surface configuration and mechanical property of the coatings were analyzed. The results show that, the infrared emissivity of coatings can reach 0.15, the Cu powder content of the coatings can be reduced evidently with EPDM - g - MAH. Mechanical property of the coatings is improved evidently, the adhesion can be increased from grade 3 to grade 1, the hardness can be increased from 2B to 3H, the flexibility is 1 mm, the impact strength is 50 cm. The optimum condition to prepare adhesive of low-emissivity coatings with good mechanical performance can be obtained by this orthogonal test.

Key words Infrared stealth, Emissivity, EPDM, Adhesive

1 前言

红外隐身技术作为提高武器装备和战略目标生存能力的有效手段,越来越受到重视。红外隐身涂料以其工艺简单、施工方便、坚固耐用、成本低廉等特点,成为红外隐身研究的热点课题^[1]。其中黏合剂是涂料的主要成膜物质,是影响涂层发射率的主要因素之一,也是研制的难点。红外隐身涂料黏合剂应具备两个必要条件:一是要有红外波段高透明或低吸收性能;二是要有良好的物理性能^[2-3]。目前实际应用的涂料黏合剂如聚氨酯、环氧树脂、丙烯酸树脂制备的红外隐身涂料发射率(8~14 μm)都在 0.55 以上^[4]。据文献[5~8],三元乙丙橡胶(EPDM)在 8~14 μm 波段无强吸收峰,红外透明性好,其配合填料制备成涂层后发射率最低能到 0.45 左右,对其力学性能则

未见报道。马来酸酐(MAH)含有丰富的带孤对电子的氧原子,少量的接枝可显著改善其力学性能,用 MAH 改性 EPDM 作为红外隐身涂层黏合剂的研究未见报道。本文用 MAH 对 EPDM 进行接枝聚合改性,得到 EPDM - g - MAH,通过红外光谱对其进行表征,对其发射率及表面润湿性质进行了分析,并以其作为黏合剂,黄铜(Cu)粉为填料,制备不同填料含量热红外隐身涂层,对涂层的红外发射率、微观形貌、力学性能等方面进行了研究。

2 试验

2.1 主要材料

EPDM:上海瑞洋橡胶化工有限公司;MAH 及 Cu 粉:上海久亿化学试剂有限公司,均为分析纯;过氧化苯甲酰(BPO):上海实意化学试剂有限公司,分析纯;

收稿日期:2007-11-19;修回日期:2007-12-12

作者简介:邵春明,1982 年出生,博士研究生,主要从事隐身材料的研究。E-mail:shaocn2008@yahoo.com.cn

二甲苯:南京宁试化学试剂有限公司,分析纯。

2.2 仪器设备

傅里叶红外光谱仪: Nexus670型;双波段发射率测量仪: R-2型;扫描电子显微镜: Quanta 200型;接触角测定仪: JY-82型。

2.3 试验过程

2.3.1 EPDM-g-MAH的制备

用溶液法制备 EPDM-g-MAH,采用 L9(3⁴)正交试验表(表1)。以 1[#]样品为例,具体实验过程为:在四口烧瓶中加入 EPDM 3 g,MAH 0.15 g,二甲苯 50 mL,加热搅拌至完全溶解,升温至 100 时,开始滴加 BPO (24 mg,溶于 10 mL 二甲苯中),反应 1 h 后,冷却,得到 1[#]样品的溶液备用。

表 1 L9(3⁴)正交试验表

Tab 1 L9(3⁴) orthogonal design table

试样	MAH/g	BPO/mg	T/	t/h
1 [#]	0.15	24	100	1
2 [#]	0.15	75	110	2
3 [#]	0.15	150	120	3
4 [#]	0.45	24	110	3
5 [#]	0.45	75	120	1
6 [#]	0.45	150	100	2
7 [#]	0.75	24	120	2
8 [#]	0.75	75	100	3
9 [#]	0.75	150	110	1

2.3.2 涂层的制备

将制备的接枝聚合物溶液直接或加填料后用刮涂法涂在经过腐蚀去锌处理的白铁皮基片上制得涂层,0[#]为未改性的 EPDM。Cu粉的添加质量分数分别为 5%、10%、20%。

2.4 测试方法

改性 EPDM 用丙酮抽提后测定红外光谱;测量涂膜在 715~1250 cm⁻¹波段的红外发射率(测 10 次取平均值);测试 Cu 粉和涂层的 SEM;测试涂膜与水的接触角;膜厚按照 GB/T 1761—79 测试;附着力按照 GB/T 1720—89 测试;铅笔硬度按照 GB/T 1739—96 测试;柔韧性按照 GB/T 1731—93 测试;耐冲击力测试按照 GB/T 1732—93 测试。

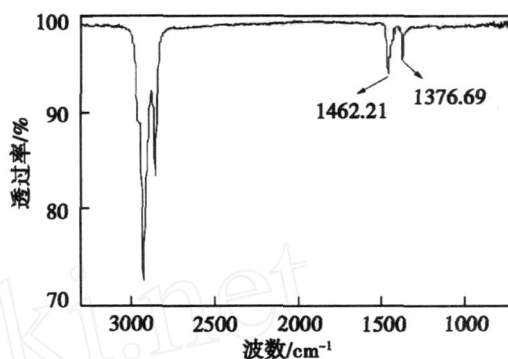
3 结果与讨论

3.1 EPDM-g-MAH的性质

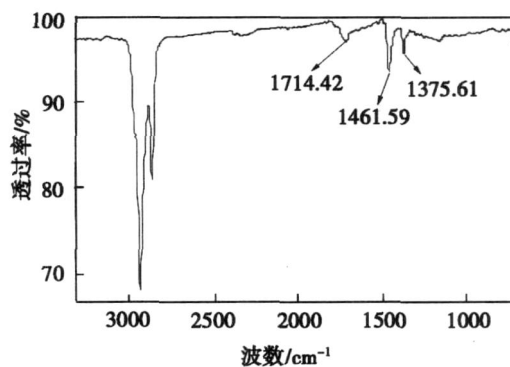
3.1.1 红外光谱

测定 EPDM 和 EPDM-g-MAH(经过丙酮提取除去残留引发剂、单体及其均聚物)的红外光谱图见图 1,从图 1(a)中可以看出 EPDM 在 715~1250 cm⁻¹波段基本没有吸收峰,红外透过性非常强。由

图 1(b)看出 EPDM-g-MAH 在 1714 cm⁻¹附近出现了 C=O 的特征吸收峰,但 1850 及 1790 cm⁻¹处没有酞的吸收峰,表明接枝到 EPDM 上的是马来酸,可能是酸酞受潮水解。接枝改性后的样品 EPDM-g-MAH 在 715~1250 cm⁻¹波段没有增加吸收峰,红外透过性非常好,在 97% 以上。



(a) EPDM



(b) EPDM-g-MAH

图 1 EPDM 及 EPDM-g-MAH 的红外光谱图

Fig 1 IR spectra of EPDM and EPDM-g-MAH

3.1.2 发射率

涂膜试样红外发射率及与水的表面接触角关系见图 2。

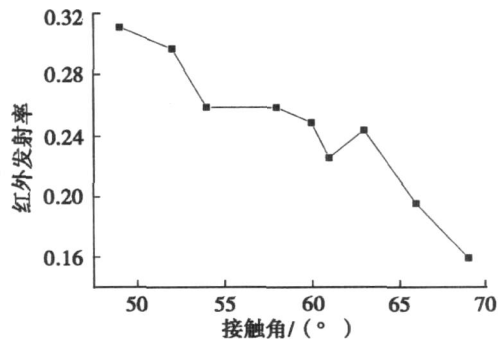


图 2 EPDM-g-MAH 红外发射率与接触角(水)的关系曲线

Fig 2 IR emissivity vs contact angle of distilled water on EPDM-g-MAH film

由图 2 可知单纯的 EPDM-g-MAH 涂膜试样随着表面接触角的减小,发射率逐渐变大。因为 EPDM 是非极性高分子材料,引入极性的 MAH 后,材料

的极性会发生变化,随着 EPDM 分子链上接枝的极性基团数目增多,其极性会逐渐增大,通过测定接枝物涂层表面与水的接触角可以反映这种极性的变化,所以表面接触角的减小主要是因为 MAH 极性接枝链的增多,而极性的 MAH 与非极性的 EPDM 相容性比较差,当 MAH 接枝链增多时,它与 EPDM 的相容性降低,从而使红外透明性下降,所以红外发射率随着表面接触角的减小而增大。

3.2 EPDM-g-MAH 为黏合剂制备的涂层性能

3.2.1 红外性能

用改性后 EPDM 作为黏合剂,分别添加不同含量的黄铜 (Cu) 粉 (光滑黄铜表面发射率为 0.06^[9],且抗氧化性好) 制备涂层作对比试验。发现试验号为 3[#]、5[#]、8[#]、9[#] 的改性 EPDM 交联程度较大,不适合制备涂层,选择试验号为 1[#]、4[#]、6[#]、7[#] 的改性 EPDM 为黏合剂制成涂层,涂层厚度在 20 μm 左右, (表 2)。涂层红外发射率与 Cu 粉含量的关系曲线见图 3。

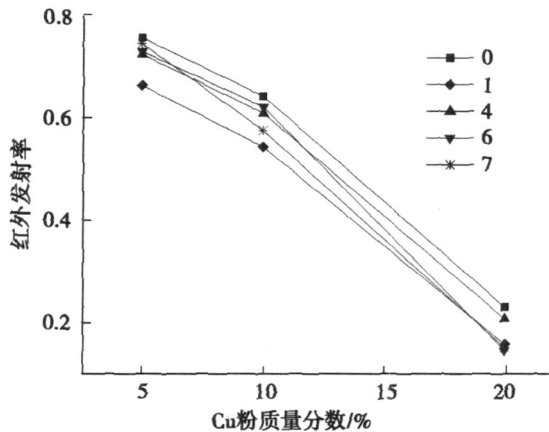
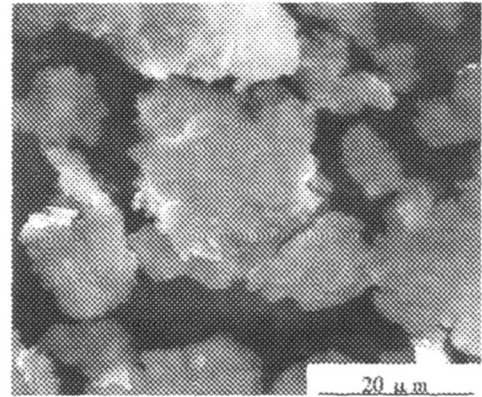


图 3 涂层红外发射率与 Cu 粉含量的关系曲线

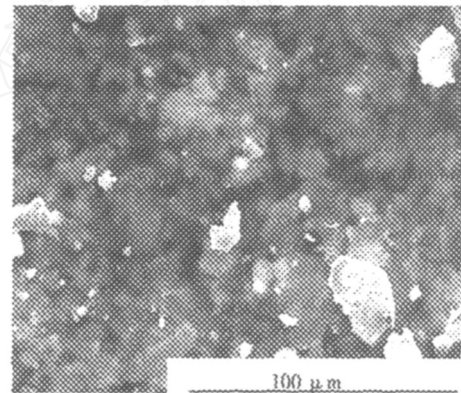
Fig 3 R emissivity of coatings vs different Cu powder content

由图 3 可知,随着同一填料含量的增加,发射率会逐渐减小,当填料的质量分数为 20% 时,发射率可以降到 0.15 左右,且此时的综合性能最优。由于黏合剂热红外波段高度透明,因此涂层的发射率主要受填料及二者的配合状态影响,为此通过 SEM 来分析填料的形貌及其在涂层中的分散情况。由图 4 (a) Cu 粉的 SEM 照片可以看出所用的 Cu 粉直径为 5 ~ 20 μm 的片状粒子。金属片状粒子是热红外频段的首选填料,它们在热红外频段吸收很少,而在整个波段散射和反射很大^[10]。由图 4 (c) 含 Cu 粉 20% 涂层的 SEM 照片可以看出在涂层中 Cu 粉大小粒子分布整齐,表面平整,类似于光滑的黄铜表面,因此对红外线高反射低吸收,具有很低的发射率。而图 4 (b) 中含 Cu 粉 5% 的涂层粒子分布散乱,孔隙较多 (孔隙中其实是 EPDM 黏合剂,由于它红外基本透明可以认为是孔隙),据研究^[11],随着孔隙度的增加,材料对红

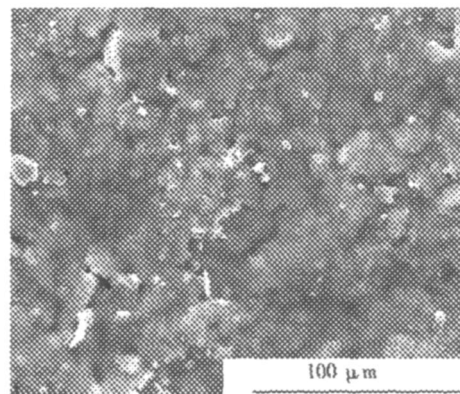
外线的反射减小,吸收增大,因此发射率相对较大。



(a) Cu 粉



(b) 含 Cu 粉 5% 的涂层



(c) 含 Cu 粉 20% 的涂层

图 4 Cu 粉及涂层的 SEM 照片

Fig 4 SEM photo of Cu powder and coatings

未改性的 EPDM 作黏合剂时发射率为 0.231 (Cu 粉要添加到 30% 以上发射率才能降低到 0.15),因此使用改性后的 EPDM 可以较大幅度的减少填料的用量,这是因为 EPDM-g-MAH 中含有带孤对电子的氧原子,能与带有空轨道材料更好的形成配位键^[11],对无机填料的润湿性变好,相容性增强。

3.2.2 力学性能

将试样号为 0[#]、1[#]、4[#]、6[#]、7[#] 的 EPDM 作为黏合剂,分别添加不同含量的 Cu 粉制成涂层,对涂层性

能进行测试,结果如表 2 所示。由表 2 可知,改性后的 EPDM 制成的涂层铅笔硬度要显著好于未改性的。以 Cu 粉添加量为 20% 为例,以改性样品制备的涂层,其附着力可以从 3 级提高到 1 级,铅笔硬度从 2B 提高到 3H,这是因为马来酸中的含有带孤对电子的氧原子,能与金属原子更好的形成配位键,因此与金属基底的附着力变强^[12]。其硬度增大可能是由于 EPDM 分子间的适当交联引起的。研究表明,随着 Cu 粉添加量的增加,涂层附着力增加,这可能是由于增加的 Cu 粉,影响了高分子长链间的相互勾连,分子间的缠绕度,使得黏合剂同基板的作用力增加。而随着 Cu 粉含量的增加,铅笔硬度变差,可能因为 Cu 粉混合不太均匀,涂层致密度降低造成的。另外,涂层的性能中柔韧性都为 1 mm,耐冲击力都大于 50 cm,这是因为涂膜柔韧,在弯折或冲击作用下不会开裂、脱落,所以柔韧性和耐冲击性非常好。

表 2 涂层的性能测试结果

Tah 2 Property test results of coatings

试样	Cu 质量 分数 / %	膜厚 /μm	附着 力 级	铅笔 硬度	柔韧性 /mm	耐冲击 力 /cm
0 [#]	20	21	3	2B	1	>50
	5	19	6	6H	1	>50
1 [#]	10	19	1	6H	1	>50
	20	21	1	3H	1	>50
4 [#]	5	18	7	5H	1	>50
	10	19	2	4H	1	>50
	20	21	1	2H	1	>50
6 [#]	5	17	7	5H	1	>50
	10	18	2	4H	1	>50
	20	21	1	2H	1	>50
7 [#]	5	18	7	5H	1	>50
	10	19	3	3H	1	>50
	20	20	1	2H	1	>50

3.3 制备 EPDM - g - MAH 反应条件的优化

分析发现:MAH 接枝过多时,会影响黏合剂的透明性;引发剂 BPO 用量增多反应温度升高时,会使 EPDM 交联程度变大,影响涂层附着力^[13],交联程度过大时则不适合制备涂层;另外,经过 2 h 接枝反应基本完成。因此制备力学性能较好、红外发射率低的涂层所用黏合剂 EPDM - g - MAH 的合适反应条件为:单体 MAH 用量 5%,引发剂 BPO 用量为 0.8%,反应温度为 100,反应时间 2 h。

4 结论

(1)用溶液法制备了 EPDM 接枝 MAH 的黏合剂,经红外光谱证明 MAH 已经接枝到 EPDM 上,且

在 715 ~ 1 250 cm^{-1} 波段没有增加吸收峰,红外透明性依然非常好。通过其与水的表面接触角的分析得知其分子的极性得到增强。

(2)以 EPDM - g - MAH 作为黏合剂,Cu 粉为填料制备出了随填料含量不同发射率可调的热红外隐身涂层,Cu 粉添加量为 20% 时 715 ~ 1 250 cm^{-1} 波段发射率可低至 0.15 左右,相对于未改性的 EPDM 制备的涂层,发射率要低至 0.15 时,EPDM - g - MAH 为黏合剂时 Cu 粉添加量可以减少 1/3。

(3)EPDM - g - MAH 比未改性的 EPDM 作为黏合剂制备的低发射率涂层,力学性能显著提高:附着力可以从 3 级提高到 1 级,铅笔硬度从 2B 提高到 3H,柔韧性都为 1 mm,耐冲击力都 >50 cm。

(4)通过 L9(3⁴) 正交试验优化了制备力学性能较好、红外发射率低的涂层所用黏合剂 EPDM - g - MAH 的反应条件:单体 MAH 用量 5%,引发剂 BPO 用量为 0.8%,反应温度为 100,反应时间 2 h。

参考文献

- 翁小龙,张捷,刘孝会.热红外低辐射率涂料的研制.表面技术,2001;30(4):36~38
- 李新华,陈雷,孟晓雄等.国外涂料型红外隐身材料研究现状和发展方向分析.红外技术,1994;16(1):5~11
- 费逸伟,黄之杰,唐卫红等.颜料对低发射率涂料红外辐射特征的影响.材料科学与工程,2002;20(3):449~452
- 王庭慰,程从亮,张其士.8~14μm 波长低红外发射率涂料的研究.光学技术,2005;31(4):598~600
- 余大斌,孙晓泉,王自荣.改性乙丙橡胶红外透明黏合剂研究.红外技术,1999;21(5):40~42
- 张梅,崔占臣,蔡红莉.织物用热红外伪装涂料在 8~14μm 波段红外发射率的研究.天津工业大学学报,2002;21(2):33~36
- 杜永,李梅,邢宏龙.热红外隐身涂料黏合剂的制备.山西化工,2006;26(6):1~3
- 董延庭,张捷,翁小龙等.高透明红外隐身涂料黏合剂的研制.中国涂料,2005;20(3):14~17
- 胡传焱.隐身涂层技术.北京:化学工业出版社,2004:121~180
- 郦江涛,姜卫陵,赵云峰.红外隐身涂料的研究进展.导弹与航天运载技术,2002;(5):69~73
- 张光寅,戴松涛,张存洲等.多孔材料红外反射光谱的下榻现象.红外与毫米波学报,1995;14(4):283~288
- 王润珩,高忠良,陈连周.粘接过程中配位键力的研究.粘接,1999;20(6):8~10
- 郑国娟.漆膜附着力及其测试方法.分析测试,2003;(2):30~32

(编辑 吴坚)