

柔性橡胶吸波材料的研究进展

谢圣武, 白骏烈, 张 斌

(北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143)

摘要: 概述柔性橡胶吸波材料吸波基本原理, 重点介绍铁氧体系橡胶吸波材料、金属铁微粉系橡胶吸波材料、碳系橡胶吸波材料以及多层橡胶吸波材料的研究状况。目前橡胶吸波材料的探索大多局限于实验室研究, 橡胶吸波材料还未能成熟地进行工业化生产和应用, 需要进一步探讨高温、低温、振动冲击等环境因素以及硫化体系和混炼工艺对橡胶吸波材料吸波性能的影响, 开发能够吸收特定波长的橡胶吸波材料。

关键词: 橡胶; 吸波材料; 吸波剂; 吸波原理; 吸波性能

中图分类号: TQ336.9; TB34

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)07-0551-08

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.07.0551



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着科学技术的发展, 电磁波无论是民用还是军用都十分普遍, 电磁波给人类生活带来便利的同时也带来很多新的社会问题。尤其是在军事武器装备和航空航天领域, 雷达波干扰极易使装备系统混乱, 导致战机和航天飞行器失去控制而偏离轨道甚至坠毁。在国防领域的目标隐身方面, 吸波隐身技术对于现代武器装备意义重大, 是未来信息化战争中的重要手段, 是攻防对抗双方取得战争优势的重要竞争点, 也是新一代国防技术的重要标志。橡胶吸波材料除了具有优良的吸波性能外, 还具有柔软、密度小、弹性好、任意弯曲、可剪裁和使用方便等特点, 受到很多研究人员的关注^[1-3]。应用领域不同, 橡胶吸波材料基材也不同, 硅橡胶、丁腈橡胶、天然橡胶和三元乙丙橡胶等可以作为橡胶吸波材料的基材。

1 吸波材料的吸波基本原理

吸波材料吸收电磁波的基本原理是有效吸收投射到材料表面的电磁波, 并在材料内部将电磁波转换为热能或其他形式的能量, 从而将电磁波损耗掉。图1示出了单层平板吸波材料结构。当电磁波入射到吸波材料表面时, 其中大部分电磁

波会进入材料内部, 另一小部分则会被表面直接反射回自由空间中或在材料内部经过多次反射衰减之后二次反射到自由空间中, 进入材料内部的电磁波与材料本身的分子结构以及电磁结构相互作用而逐渐衰减。

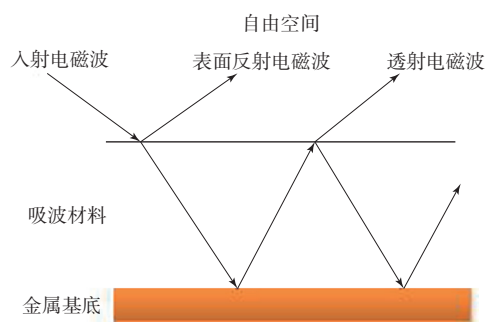


图1 单层平板吸波材料结构示意图

复介电常数(ϵ)和复磁导率(μ)是表征吸波材料电磁属性的两个最重要的参数, 也是评价吸波材料吸波性能的主要依据。

ϵ 表示为

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1)$$

μ 表示为

$$\mu = \mu' - j\mu'' \quad (2)$$

式中, j 为虚数单位, ϵ' 为复介电常数的实部, ϵ'' 为复介电常数的虚部, μ' 为复磁导率的实部, μ'' 为复磁导率的虚部, ϵ' 和 μ' 与磁介质内存储的能量密度有关, ϵ'' 和 μ'' 直接影响吸波材料损耗能量的能力。

作者简介: 谢圣武(1993—), 男, 安徽宿州人, 北京橡胶工业研究设计院有限公司工程师, 硕士, 主要从事橡胶吸波材料的研究工作。

E-mail: 13501158301@163.com

吸波材料的介电损耗($\tan\delta_e$)表示为

$$\tan\delta_e = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3)$$

吸波材料的磁损耗($\tan\delta_m$)表示为

$$\tan\delta_m = \frac{\mu''}{\mu'} \quad (4)$$

由上述公式可知, ε'' , μ'' , $\tan\delta_e$ 和 $\tan\delta_m$ 越大,吸波材料损耗能量的能力越强^[4]。

以金属为基底的单层吸波材料,当电磁波由自由空间(波阻抗为 η_0)正常入射到具有较高波阻抗的吸波材料(波阻抗为 Z_i)表面时,反射系数(Γ)可表示为^[5]

$$\Gamma = \left| \frac{Z_i - \eta_0}{Z_i + \eta_0} \right| \quad (5)$$

$$\eta_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \quad (6)$$

式中, ε_0 和 μ_0 分别为自由空间的复介电常数和复磁导率。

一般用 R_L (dB)表示反射损耗,则

$$R_L = 20 \lg \left| \frac{Z_i - \eta_0}{Z_i + \eta_0} \right| \quad (7)$$

以金属为基底的单层吸波材料,由于其广泛的适用性而受到越来越多的研究^[6]。其 R_L 方程为

$$R_L = 20 \lg \left| \frac{\sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \tanh(j \frac{2\pi f d \sqrt{\mu \varepsilon}}{c}) - 1}{\sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \tanh(j \frac{2\pi f d \sqrt{\mu \varepsilon}}{c}) + 1} \right| \quad (8)$$

式中, $\tanh$ 为超越函数, f 为电磁波的频率, d 为吸波材料厚度, c 为真空中的光速。

对于既有匹配层又有吸收层组成的多层吸波材料,假定电磁波以如图2所示方式投射到第1层表面,以金属为基底的 n 层吸波材料中第1层波阻抗(Z_1)由公式(9)得出:

$$Z_1 = \eta_1 \tanh \gamma_1 d_1 \quad (9)$$

式中, η_1 为第1层特性波阻抗, γ_1 为第1层传播常数, d_1 为第1层厚度。

根据电磁波衰减理论,第 k 层表面波阻抗与其材料的介电和阻抗特性有关。 n 层吸波材料中第 k 层的波阻抗(Z_k)为

$$Z_k = \eta_k \frac{Z_{k-1} + \eta_k \tanh d_k}{\eta_k + Z_{k-1} \tanh \gamma_k d_k} \quad (10)$$

式中, η_k 为第 k 层特性波阻抗, Z_{k-1} 为第 $k-1$ 层波阻抗, γ_k 为第 k 层传播常数, d_k 为第 k 层厚度。

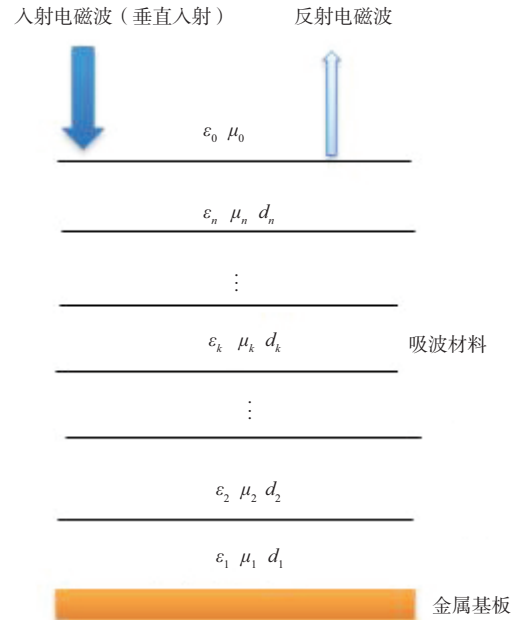


图2 n 层平板吸波材料结构示意图

$$\eta_k = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \sqrt{\frac{\mu_k}{\varepsilon_k}} \quad (11)$$

$$\gamma_k = j2\pi f \frac{\sqrt{\mu \varepsilon}}{c} \quad (12)$$

式中, ε_k 和 μ_k 分别表示第 k 层的复介电常数和复磁导率。

由上述公式推导可知,多层吸波材料对射入电磁波的 R_L 为

$$R_L = 20 \lg \left| \frac{Z_n - \eta_0}{Z_n + \eta_0} \right| \quad (13)$$

材料的吸波性能即 R_L 为负值,其绝对值越大,表示从材料表面反射到自由空间的电磁波越少,即吸收的电磁波越多,材料对电磁波的损耗越大。

通过式(13)可以看出,无论是电磁波在吸波材料表面的反射还是在内部的衰减均与材料的介电常数密切相关,研究吸波材料就是设计材料的组分和结构,通过调整和优化材料的电磁参数达到对入射电磁波尽可能地吸收^[7]。

吸波材料若要拥有良好的吸波性能,必须具备两个基本特性,即波阻抗匹配特性和最大衰减特性;波阻抗匹配特性是指当电磁波入射到材料表面时能最大限度地进入材料内部,而不是在材料表面发生反射;衰减特性^[8]是指进入到材料内部的电磁波几乎能全部被衰减掉,此时需要满足

$\mu/\varepsilon=\mu_0/\varepsilon_0$ 。同时,吸波剂的选择和材料的形状设计一般是紧密联系在一起的,在实际生产应用时,需要根据不同的形状设计方案来选择具有合适电磁参数的吸波剂,片面追求大的 ε'' 或 μ'' 的做法是不恰当的。

吸波材料对电磁波的衰减损耗方式除了会发生电导、介电和磁滞损耗外,还可能发生以下两种现象:(1)电磁波与吸波剂粒子碰撞后会发生散射;(2)入射到材料表面的电磁波会与进入材料后反射出的电磁波因相位差发生干涉相消,从而使电磁回波能量减弱。因此,实际应用的吸波材料可能以上述1种损耗方式来吸收电磁波,也有可能以几种损耗方式同时作用来衰减电磁波。

2 橡胶吸波材料的研究状况

橡胶吸波材料是通过将吸波剂填充到橡胶中,经混炼、压延、硫化等工艺制备而成。当电磁波投射到橡胶吸波材料表面时能够将其吸收并衰减,并通过材料的损耗将其转变成热能和其他形式的能量而耗散掉。以橡胶为基材的雷达吸波材料除了首先要满足减小目标雷达散射截面积的要求外,还必须根据实际应用情况来确定材料的物理性能,如硬度和拉伸强度等,以满足实际需要。此外,普通涂敷吸波材料在比较苛刻的情况下容易因粘合不牢固而脱落,极大限制了其在特殊领域的应用;而橡胶吸波材料有比较成熟的硫化工艺,可与金属材料进行热硫化粘合和室温硫化粘合等,粘合牢固,不易脱落,极大提高了吸波材料的使用年限。

2.1 铁氧体系橡胶吸波材料

从20世纪40年代已经开始进行铁氧体吸波剂的系统研究和生产,因此铁氧体是发展最早、应用最广泛的吸波剂。在高频率下,铁氧体的 ε 和 μ 都比较大,因此电磁波易于进入其吸波材料内部并快速衰减,同时吸波频带宽,因而铁氧体在吸波材料领域中的应用比较普遍。反之,在低频率下,铁氧体的 μ 比较大而 ε 较小,比较适合当作辅助吸波剂使用。

铁氧体衰减电磁波的方式主要有以下几种:

(1)外加电场频率等于铁氧体固有频率时产生的磁共振损耗;(2)因铁氧体的磁通量变化而产生

的涡流损耗;(3)加反向磁场来消除剩磁的剩磁效应;(4)因磁畴壁的不可逆移动而产生的磁滞损耗等。因此,铁氧体对电磁波的损耗是介电损耗和磁损耗共同作用结果。根据不同的晶体结构,铁氧体主要分为尖晶石型(分子式为 MFe_2O_4)、石榴石型(分子式为 $M_3Fe_5O_{12}$)和磁铅石型(分子式为 $MFe_{12}O_{19}$)3类(M为金属离子),它们都可以对电磁波进行衰减,可以作为吸波剂。其中,六角晶系磁铅石型铁氧体呈片状结构(吸波性能的最佳结构),吸波性能最好。铁氧体吸波剂的缺点是密度较大、高温下易氧化、饱和磁化强度较低等,这严重限制了其应用范围。

对于大多数吸波材料而言,在材料厚度相同时,随着吸波剂用量的增大,材料的吸波性能逐渐提高,但用量不能过大,否则电磁波的反射会迅速增大;A. M. Gama等^[9]制备了锰锌铁氧体/硅橡胶复合吸波材料,在材料厚度大于4 mm条件下,铁氧体的体积分数分别为0.10和0.20时复合材料 R_L 曲线的变化趋势大致相同;当材料厚度为3 mm,且铁氧体的体积分数为0.20时复合材料的 R_L 最小(−37 dB);随着铁氧体用量的增大,复合材料的吸波性能先提高后降低; R_L 较小(−10 dB)的吸波频带宽为4.5 GHz。

为探究吸波剂用量对乙丙橡胶吸波材料吸波性能的影响,张衡^[10]将磁性材料(例如铸铁粉、铁屑、钡铁氧体)与乙丙橡胶进行混合,制备乙丙橡胶吸波材料。研究结果表明:当复合材料中吸波剂质量分数较小(0.20)时,复合材料不具备良好的吸波性能;当吸波剂质量分数达到0.60时,复合材料的微波吸收性能最好;复合材料吸波性能较好($R_L<-8$ dB)的吸波频带宽为8 GHz;吸波材料在低频波段的吸波性能均较差。

铁氧体具有较好的频率特性,其 μ 相对较大,而 ε 相对较小,因此常与其他作用机理的吸波剂通过合理的用量配比来调整吸波材料的电磁参数。S. Vinayasree等^[11]通过在丁腈橡胶中加入适量炭黑以及优化的钡铁氧体磁性配合物制备柔性单层复合吸收材料,并在2~12 GHz范围内考察复合材料的电磁参数。研究结果表明:当材料厚度为5~9 mm时,在试验频率范围内,复合材料的 $R_L\leq 20$ dB。小林达也^[12]用处理过的软铁氧体和磁

性体金属粉等与硅橡胶混合,制备的电磁波吸收体具有良好的吸波性能,且对温度的敏感性比较弱,具有橡胶的柔软性,并兼具较好的粘合性能和电绝缘特性,在1 MHz~10 GHz范围内具有很好的吸波性能。

S. Kolev等^[13]研究铁氧体吸波性能,并以其作为填料加入硅橡胶中,研究在大频率范围(1~13 GHz)内填料用量和粒径对橡胶吸波材料吸波效果的影响。结果显示: R_L 最小的频率取决于材料中铁氧体的粒径和含量,即纳米级铁氧体填充的橡胶吸波材料具有较好的吸波效果。

M. H. Flaifel等^[14]制备镍锌铁氧体/热塑性天然橡胶复合材料(NiZn-TPNR),并对其进行吸波性能研究。结果表明:在0.5~12 GHz范围内,复合材料的 R_L 曲线出现多个峰值不同的吸收峰,这是阻尼系数较大以及介电和磁损耗协同效应导致的结果;此外,镍锌铁氧体可以提高复合材料在测试频率范围内的吸收性能,尤其是在X波段中,当吸波剂质量分数为0.12且材料厚度为7 mm时,复合材料在9.6 GHz处的 R_L 最小(-38.3 dB)。

K. H. Prema等^[15]在氯丁橡胶中加入铁氧体,制备氯丁橡胶/铁氧体复合材料。通过分析复合材料在甲苯中溶胀行为,阐明溶剂渗透和吸附特性机理,揭示了铁氧体粒子与氯丁橡胶的物理相互作用程度。通过测定复合材料的力学性能,证实铁氧体对氯丁橡胶的补强作用。本研究还得出:复合材料的交联反应遵循一级动力学,且只取决于弹性体相的含量,而不是填料的性质;在氯丁橡胶中加入较多的铁氧体可以制备出具有一定加工安全性的磁性复合材料。

L. Saini等^[16]用凝胶-碳酸盐沉淀法合成了 $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0, 0.25, 0.5$ 和 0.75) 大块反尖晶石型铁氧体粉末,当 $x=0.5$ 时饱和磁矩最大,并在2~10 GHz范围内产生较大磁损耗,在6 GHz下 $\tan\delta_m$ 最小值为-1.75。另外,在不同条件下制备了 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ /丁腈橡胶复合材料,并且用橡胶中铁氧体负载的质量分数来评价复合材料的吸波效果:铁氧体负载的质量分数为0.8的复合材料显示出2个 R_L 峰,分别在5和10 GHz处;复合材料在厚度为3.25 mm时在10 GHz处的 R_L 峰,可以

通过将复合材料厚度增大到4.6 mm而使 R_L 峰移至5 GHz处。 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ /丁腈橡胶复合材料具有调谐双频率的潜力,可用于微波吸收领域。

2.2 金属铁微粉系橡胶吸波材料

金属铁微粉是指粒径在0.5~20 μm 内具有磁性的粉末,主要包括铁合金粉和羰基铁(粉)等。金属铁微粉具有较高的热稳定性,与铁氧体相比,其磁性较强且其饱和磁化强度比铁氧体高出很多;此外,金属铁微粉具有较高的磁导率和磁损耗,因此其在吸波材料领域的应用十分普遍。金属铁微粉吸波材料的密度和电损耗比较大,但由于其 ϵ 的实部 ϵ' 很大,要达到电磁参数的合理匹配十分困难,其吸波方式主要是磁滞和涡流损耗。金属铁微粉受到电磁波作用时,存在趋肤效应,其粒子不能过大,否则吸波材料会产生与过量填充铁氧体类似的反射电磁波现象,而不是吸收电磁波。目前对于金属铁微粉吸波材料的研究已取得了较好的成果。

同一厚度的吸波材料,其吸波性能随着吸波剂用量的增大而逐渐提高,且最大吸收峰向低频方向移动,有时还伴随着吸波频带宽变窄;当吸波剂用量一定时,吸波材料的厚度越大,吸波性能越好,反之,吸波性能越差。冯永宝等^[17]将羰基铁加入到三元乙丙橡胶中制备吸波复合材料,研究在2.6~18 GHz范围内羰基铁用量和材料厚度对复合材料吸波性能的影响。结果表明:材料厚度为3 mm,当羰基铁体积分数为0.45时,在3.5 GHz处复合材料的 R_L 最小(-21.7 dB);吸波剂用量一定,材料厚度小于2 mm时,复合材料的吸波效果较差,材料厚度大于2 mm时,随着厚度的增大,复合材料的吸波性能提高,最大吸收峰向低频方向移动,且其吸波频带越来越窄;在相同材料厚度下,随着羰基铁用量的增大,其对复合材料吸波性能的影响规律与材料厚度类似。

Y. B. Feng等^[18]利用矢量网络分析仪,采用透射/反射法测量不同羰基铁体积分数的橡胶雷达吸波材料的 ϵ 和 μ ,研究在2.6~18 GHz范围内羰基铁用量和材料厚度对橡胶吸波材料吸波性能的影响。结果表明:随着羰基铁体积分数的增大,橡胶吸波材料的 ϵ 和 μ 增大;对于厚度为3.0 mm的橡胶

吸波材料,最小 R_L 从 -1.3 dB降至 -23.9 dB,并且最小 R_L 峰所在的吸波频率从 15.5 GHz移至 3.5 GHz。羰基铁用量相同时,橡胶吸波材料的最小 R_L 峰所在的频率随着材料厚度的增大而减小。

铁氧体吸波材料大多可用于 $8\sim 12$ GHz电磁波的吸收,且具有吸波频带宽的特点;羰基铁吸波材料则常用于 $2\sim 8$ GHz电磁波的吸收,但吸波频带很窄。李淑环等^[19]以甲基乙烯基硅橡胶为基体、以锆铁氧体和羰基铁为吸波剂,制备出橡胶吸波复合材料,研究锆铁氧体和羰基铁及其用量对复合材料吸波性能和力学性能的影响。结果表明,随着锆铁氧体和羰基铁用量的增大,复合材料的 R_L 变化趋势相同,且吸收峰向低频方向移动,同时复合材料的力学性能逐渐下降。铁氧体复合材料大多用于高频段电磁波的吸收,且具有吸波频带宽的特点。

Y. Xu等^[20]用羰基铁和石墨烯作为吸波剂,采用包覆法或非包覆法将其填充到硅橡胶中制备复合材料,在 $1\sim 18$ GHz范围内研究复合材料的吸波性能。结果表明:包覆法制备的羰基铁/石墨烯复合填料由于两种吸波剂的粒子取向和相互作用而具有较大的 ϵ 和 μ ;复合材料在L波段具有优良的吸波性能,当羰基铁体积分数为 0.50 和石墨烯体积分数为 0.05 时,厚度为 1.5 mm的复合材料的 R_L 为 -11.85 dB,厚度为 2 mm的复合材料的 R_L 为 -15.02 dB。因此,石墨烯是制备L波段薄吸波复合材料有效的添加剂。C. Wu等^[21]用羰基铁/橡胶复合材料制备了一种宽频带薄层微波吸收器,在整个X波段吸收器的 R_L 小于 -10 dB,且 R_L 在 -15 dB以下的吸波频带宽约为 2.5 GHz($8.2\sim 10.7$ GHz),具有显著的吸波作用。

Y. B. Feng等^[22]利用羰基铁/钡铁氧体/三元乙丙橡胶复合材料制备磁性橡胶雷达波吸收器,建立一个描述 $2\sim 18$ GHz范围内微波吸收器的 ϵ 和 μ 数据库;在此基础上,设计并制备单层和双层微波吸收器,研究其微波吸收性能。结果表明:经五羰基铁热分解制备的羰基铁粉为单立方铁,呈球形;双层微波吸收器的吸波频率带明显宽于单层微波吸收器;双层微波吸收器厚度为 3.6 mm时,在 $6\sim 18$ GHz范围内 $R_L < -13$ dB,厚度为 3.7 mm时,在 $2\sim 18$ GHz范围内 $R_L < -8$ dB。

Y. Cheng等^[23]采用双辊开炼机和硫化机制备片状羰基铁/生物吸波剂/甲基乙烯基硅橡胶吸波复合材料。试验结果表明,随着生物吸波剂的加入,吸波剂的含量增大,复合材料的 ϵ 增大, μ 随着羰基铁含量和两种吸波剂之间的相互作用而增大。填充生物吸波剂的复合材料在 1 mm的厚度下具有优良的吸波性能(最小 R_L 达到 -7.8 dB),并且当 $R_L < -10$ dB时,厚度为 2 mm的复合材料吸波频带最宽($2.1\sim 3.8$ GHz)。因此,生物吸波剂是制备厚度较小、吸波频带宽的吸波复合材料的很有前景的添加剂。

Y. Duan等^[24]研究了在 $2\sim 18$ GHz范围内羰基铁填充橡胶复合材料的复电磁参数和吸波性能。结果表明:随着层厚或羰基铁含量的增大,复合材料的 R_L 峰向低频方向移动;羰基铁质量分数为 0.8 的复合材料在 3.3 GHz下的最小 R_L 为 -23.06 dB,具有良好的低频和高频吸波性能。

2.3 碳系橡胶吸波材料

目前碳系吸波剂的研究主要集中在其与磁性金属微粉和铁氧体掺杂方面。与铁氧体吸波材料相比,碳系吸波材料具有较宽的吸波频带。碳系吸波材料的损耗机制主要是介电损耗,常用的碳系吸波剂主要包括炭黑和石墨等。将炭黑或石墨填充到橡胶中,其与其他吸波剂均匀分散后形成导电网络,导致复合材料的电导率较添加炭黑或石墨之前大幅增大,而电导率的增大有利于电磁能转化为热能,可以对电磁波进行更好地吸收。

炭黑和石墨作为吸波剂都具有较差的抗氧化性,且使用单一碳系吸波剂的吸波材料吸波频带窄,近年来很少有研究者对碳系吸波材料进行深入研究。但是作为传统经典的吸波剂,碳系吸波剂在隐身材料领域是其他吸波材料无法替代的。目前碳系吸波剂的发展方向主要是向低维化品种,例如碳纤维吸波剂和碳纳米管吸波剂等发展。为了优化碳系吸波材料的电磁参数,改善其吸波性能,一般采用物理或化学方法对其进行改性。此外,将碳系吸波剂与其他新型吸波剂复合使用的前景非常广阔。

T. Soh等^[25]采用环氧改性聚氨酯橡胶与碳粒子制备吸波材料,并通过试验验证了采用这种材料的微波吸收器可以用于 60 GHz频段吸波。

F. X. Qin等^[26]报道了一种新型的碳纳米管/微丝/橡胶复合材料,与碳纳米管/橡胶复合材料相比,此种复合材料表现出导电性提高, ϵ 增大,固有阻抗降低,吸波率显著提高。

W. Li等^[27]制备了两层硅橡胶/多壁碳纳米管复合材料,通过调节多壁碳纳米管尺寸和材料层厚,复合材料的吸波频带宽为13.5 GHz,具有90%吸波率。此外,该复合材料具有很大的灵活性,它可以弯曲、卷曲和扭曲而不破坏结构,也不会引起吸波性能退化。

S. Vinayasree等^[28]制备了锆铁氧体/炭黑/丁腈橡胶柔性薄单层吸波复合材料,并在S波段(2~4 GHz)和X波段(8~12 GHz)测试了复合材料的 R_L 。炭黑的掺入不仅改善了复合材料的物理性能,而且还优化了复合材料的电磁参数;使用锆铁氧体和炭黑组合来调节复合材料的吸波性能,厚度为7 mm的复合材料在S波段的2.55 GHz下吸波率大于99%($R_L < -28$ dB)。

2.4 多层橡胶吸波材料

由于单层吸波材料可以改变的因素较少,吸波性能较好与吸波频带较宽往往不能同时满足。通常设计多层平面结构的吸波材料以达到在宽频范围具有小的 R_L ,通过调控材料的匹配层阻抗使电磁波尽可能多地进入吸波材料内部,在中部的渐变层使吸波剂含量达到梯度分布,在底部的吸收层使进入到材料内部的电磁波被最大限度地吸收。对于多层结构吸波材料,根据每层材料的 ϵ 和 μ 以及所期望的吸收频带^[29],采用计算机仿真技术进行模拟设计,实现各层材料电磁参数及厚度的最佳配合,以达到最佳的吸波性能,促进吸波材料向“薄、宽、轻、强”等多目标发展。

Y. He等^[30]在试验和理论基础上,设计了双层氢化丁腈橡胶/FeCo微粉吸波复合材料(采用两段硫化:先在165 °C下硫化15 min,再在150 °C下硫化4 h)。研究表明:材料总厚度为1 mm,且表层和底层吸波剂体积分数分别为0.331和0.527时,在8~12 GHz范围内 $R_L \leq -14$ dB,即该双层复合材料具有优良的X波段微波衰减特性。

M. Wang等^[31]为了提高橡胶吸波板的吸波性能,设计了双层吸波材料。双层吸波材料由羰基

铁/天然橡胶复合材料匹配层和炭黑/天然橡胶吸收层构成。匹配层是大多数入射电磁波可以进入的表面层,它下面的吸收层在入射电磁波衰减中起重要作用。羰基铁和炭黑分别用作匹配层和吸收层中的吸波剂。研究表明:在2~18 GHz范围内,双层吸波材料具有两个吸收峰,峰位置和峰值随吸波剂含量的变化而变化;当匹配层中羰基铁质量分数为0.50,材料总厚度为4 mm,双层吸波材料的 $R_L < -8$ dB时,其有效吸波频带宽达到6.5 GHz;当匹配层中羰基铁的质量分数为0.70,吸收层中炭黑的质量分数为0.50或0.60,双层吸波材料的 $R_L < -4$ dB时,其吸波频带宽大于10 GHz。

冯则坤等^[32]使用M型六角晶系铁氧体和橡胶制备了多层橡胶吸波材料,并在2~18 GHz范围内测试多层橡胶吸波材料的吸波特性。结果表明,当橡胶吸波材料为10层时,在测试的频率范围其 $R_L < -10$ dB。

2.5 硫化对橡胶吸波材料性能的影响

橡胶吸波材料由生胶、磁性吸波剂和硫化体系等组成。橡胶吸波材料硫化时各组分之间存在复杂的化学和物理作用,对材料的电磁性能有一定影响。

何燕飞等^[33]采用片状磁性金属微粉、少量石墨和氢化丁腈橡胶制备橡胶吸波复合材料,探讨硫化对复合材料电磁参数和吸波性能的影响。结果表明:硫化后复合材料的 ϵ' 较硫化前增大了约40%,而 ϵ'' 在低频段略微减小, μ 变化较小, μ' 减小约14%, μ'' 增大约10%;在8~12 GHz范围内,硫化后复合材料的拉伸强度达到10 MPa以上, $R_L < -8$ dB;少量石墨的加入,可以提高复合材料的物理性能。

3 结语

目前橡胶吸波材料的探讨大多局限于实验室研究,橡胶吸波材料还未能成熟地进行工业化生产和应用。以橡胶为基材的吸波材料有着广阔的发展前景,但是不同的应用领域对橡胶吸波材料的性能要求不同,因此有必要研究高温、低温和振动冲击等环境因素对橡胶吸波材料吸波性能的影响。对能够吸收特定波长的橡胶吸波材料的研究

也是未来的一个很好的方向。当前大多数研究集中于吸波剂用量和材料厚度对橡胶吸波材料吸波性能的影响,很少研究硫化体系和混炼工艺对橡胶吸波材料吸波性能的影响。单一吸波剂无法使橡胶吸波材料兼顾高低频段吸波性能,可以研究多种吸波剂共同作用以及多种损耗机制共同作用以提高橡胶吸波材料的吸波性能和物理性能。随着纳米材料在橡胶领域中的应用,对实现橡胶超薄吸波材料的工业化生产和应用具有重大意义。

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 MnZn 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] 赵灵智, 胡社军, 李伟善, 等. 吸波材料的吸波原理及其研究进展[J]. 现代防御技术, 2007, 35 (1): 27-31.
- [5] 赵秀芬, 于名讯, 杨丰帆. 橡胶吸波材料研究进展[J]. 世界橡胶工业, 2011 (6): 43-46.
- [6] Qing Y, Zhou W, Luo F, et al. Microwave-absorbing and Mechanical Properties of Carbonyl-iron/Epoxy-silicone Resin Coatings[J]. Materials Review, 2009, 321 (1): 25-28.
- [7] 周影影, 周万城, 罗发, 等. 羰基铁粉吸波涂层的吸波原理及应用[J]. 材料导报, 2013, 27 (13): 122-126.
- [8] 刘顺华, 刘军民, 董星龙. 电磁波屏蔽及吸波材料[M]. 北京: 机械工业出版社, 2007.
- [9] Gama A M, Rezende M C, Dantas C C. Dependence of Microwave Absorption Properties on Ferrite Volume Fraction in MnZn Ferrite/Rubber Radar Absorbing Materials[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2011, 323 (22): 2782-2785.
- [10] 张衡. 宽频带微波隐身材料的吸波性能研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2012.
- [11] Vinayaree S, Soloman M A, Sunny V, et al. Flexible Microwave Absorbers Based on Barium Hexaferrite, Carbon Black, and Nitrile Rubber for 2~12 GHz Applications[J]. Journal of Applied Physics, 2014, 116 (2): 24902.
- [12] 小林达也. 电磁波吸收体[P]. 中国: CN 100546451C, 2009-09-30.
- [13] Kolev S, Yanev A, Nedkov I. Microwave Absorption of Ferrite Powders in a Polymer Matrix[J]. Physica Status Solidi, 2006, 3 (5): 1308-1315.
- [14] Flaifel M H, Ahmad S H, Abdullah M H, et al. Preparation, Thermal, Magnetic and Microwave Absorption Properties of Thermoplastic Natural Rubber Matrix Impregnated with NiZn Ferrite Nanoparticles[J]. Composites Science and Technology, 2014, 96: 103-108.
- [15] Prema K H, Kurian P, Anantharaman M R, et al. Cure Kinetics and Sorption Characteristics of Neoprene-based Rubber Ferrite Composites[J]. International Journal of Polymeric Materials, 2010, 59 (3): 173-183.
- [16] Saini L, Patra M K, Jani R K, et al. Tunable Twin Matching Frequency (f_{m1}/f_{m2}) Behavior of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{NBR}$ Composites over 2 ~ 12.4 GHz: A Strategic Material System for Stealth Applications[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 44457.
- [17] 冯永宝, 丘泰, 李晓云, 等. 羰基铁/三元乙丙橡胶复合材料的吸波性能[J]. 材料科学与工艺, 2008, 16 (4): 589-592.
- [18] Feng Y B, Qiu T, Shen C Y, et al. Electromagnetic and Absorption Properties of Carbonyl Iron/Rubber Radar Absorbing Materials[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2006, 42 (3): 363-368.
- [19] 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.
- [20] Xu Y, Zhang D, Cai J, et al. Microwave Absorbing Property of Silicone Rubber Composites with Added Carbonyl Iron Particles and Graphite Platelet[J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2013, 327 (3): 82-86.
- [21] Wu C, Chen S, Gu X, et al. Enhanced and Broadband Absorber with Surface Pattern Design for X-Band[J]. Current Applied Physics, 2018, 18 (1): 55-60.
- [22] Feng Y B, Qiu T, Shen C Y. Absorbing Properties and Structural Design of Microwave Absorbers Based on Carbonyl Iron and Barium Ferrite[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, 318 (1-2): 8-13.
- [23] Cheng Y, Xu Y, Cai J, et al. Effect of the Bio-absorbent on the Microwave Absorption Property of the Flaky CIPs/Rubber Absorbers[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 389: 106-112.
- [24] Duan Y, Li G, Liu L, et al. Electromagnetic Properties of Carbonyl Iron and Their Microwave Absorbing Characterization as Filler in Silicone Rubber[J]. Bulletin of Materials Science, 2010, 33 (5): 633-636.
- [25] Soh T, Yoshioka N, Nakamura K, et al. An Experimental Study of a 60-GHz Band Wave Absorber Using Epoxy-Urethane Rubber Mixed with Carbon Particles[J]. Electronics & Communications in Japan, 2001, 84 (4): 32-38.
- [26] Qin F X, Brosseau C, Peng H X. Microwave Properties of Carbon Nanotube/Microwire/Rubber Multiscale Hybrid Composites[J]. Chemical Physics Letters, 2013, 579 (1): 40-44.
- [27] Li W, Jin H, Zeng Z, et al. Flexible and Easy-to-tune Broadband Electromagnetic Wave Absorber Based on Carbon Resistive Film

- Sandwiched by Silicon Rubber/Multi-walled Carbon Nanotube Composites[J]. Carbon, 2017, 122: 544-551.
- [28] Vinayaree S, Soloman M A, Sunny V, et al. A Microwave Absorber Based on Strontium Ferrite-Carbon Black-Nitrile Rubber for S and X-band Applications[J]. Composites Science & Technology, 2013, 82(2): 69-75.
- [29] 翟滢皓, 张勇. 橡胶吸波材料的研究进展[J]. 高分子通报, 2014(5): 33-40.
- [30] He Y, Gong R, Li X, et al. Design, Fabrication and Characteristic of Two-layer Microwave Absorbers Composed of Magnetic Micropowder-Rubber Composites in X-band Frequency Range[J]. Europhys Lett, 2007, 77(6): 68006.
- [31] Wang M, Duan Y, Liu S, et al. Absorption Properties of Carbonyl-iron/Carbon Black Double-layer Microwave Absorbers[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009, 321(20): 3442-3446.
- [32] 冯则坤, 何华辉. 宽频带橡胶复合铁氧体电磁波吸波材料研究[J]. 功能材料, 2003, 34(5): 532-534.
- [33] 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): 50-52.

收稿日期: 2020-02-11

Research Progress of Flexible Rubber Absorbing Materials

XIE Shengwu, BAI Junlie, ZHANG Bin

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China)

Abstract: In this paper, the basic principle of flexible rubber absorbing materials was summarized, and the research status of ferrite rubber absorbing material, micro metal iron powder rubber absorbing material, carbon rubber absorbing material and multilayer rubber absorbing material were mainly introduced. At present, the exploration of rubber absorbing materials was mostly limited to laboratory research, and rubber absorbing materials were not yet mature for industrial production and application. It was necessary to further explore the influence of the environmental factors such as high temperature, low temperature, vibrating shock, as well as vulcanization system and mixing process on the absorbing properties of rubber absorbing materials, and develop rubber absorbing materials that could absorb specific wavelengths.

Key words: rubber; absorbing material; absorbing agent; absorbing principle; absorbing property

ESBR中苯乙烯含量测定标准修订 日前, 由中国石油石油化工研究院主导修订的国际标准 ISO 2453:2020《乳聚丁苯橡胶中结合苯乙烯含量的测定 折光指数法》获准发布实施。此标准是该院在合成橡胶领域主导完成的第3项国际标准, 对推动我国在合成橡胶领域国际标准化方面的工作具有促进作用。

该标准主要用于测定乳聚丁苯橡胶(ESBR)中结合苯乙烯含量, 结合苯乙烯含量对ESBR的弹性、塑性等物理性能和加工性能都有重要影响, 准确测定ESBR中苯乙烯含量具有重要的意义。

此次标准修订对样品的萃取方式进行了修改。修订后的萃取方式得以简化, 通过一次萃取即可将萃取过的样品用于测定ESBE中结合苯乙

烯含量, 将萃取液用于测定ESBR中皂和有机酸含量。此举既可降低检验工作强度, 也可节约试剂, 减少废试剂排放。

同时, 修订标准对测定方法的精密度内容也进行了补充和完善。原标准仅包含高温聚合ESBR和低结合苯乙烯含量(质量分数为0.2~0.3)ESBR的精密度内容。随着产品工艺不断进步, 目前世界上ESBR的生产已经转为以低温聚合工艺为主, 而且高结合苯乙烯含量(质量分数为0.4)ESBR也已得到广泛应用。鉴于这一原因, 此次修订增加了低温聚合ESBR和高结合苯乙烯含量ESBR的精密度内容, 为检验人员评判试验结果提供了依据。

(摘自《中国化工报》, 2020-05-13)