

# 臭氧对羰基铁粉 - CSM吸波涂层的影响

王海燕<sup>1</sup> 张敏<sup>1</sup> 王海峰<sup>2</sup> 张永生<sup>3</sup> 彭桂荣<sup>2</sup>

(1 燕山大学环境与化学工程学院, 秦皇岛 066004)

(2 燕山大学材料科学与工程学院, 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004)

(3 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

**文 摘** 进行了改性羰基铁粉 - 氯磺化聚乙烯 (CSM)吸波涂层的臭氧环境暴露试验, 并利用 SEM、XRD、R、DSC和 TG等方法研究了臭氧对其表面结构和性能的影响。结果表明, 臭氧造成 CSM表层分解, 部分羰基铁粉脱落, 但未影响改性羰基铁粉的相组成, 对涂层吸波性能的影响不显著。

**关键词** 羰基铁粉, 氯磺化聚乙烯, 臭氧, 吸波曲线

## Effect of Ozone on CSM-Based Carbonyl Iron Dust Coatings

Wang Haiyan<sup>1</sup> Zhang Min<sup>1</sup> Wang Haifeng<sup>2</sup> Zhang Yongsheng<sup>3</sup> Peng Guirong<sup>2</sup>

(1 College of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004)

(2 National Key Laboratory of Metastable Materials Science & Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004)

(3 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** The chlorosulfonated polyethylene-based modified carbonyl iron dust absorbing coatings were exposed to ozone at around  $0.9 \times 10^{-2} \%$  for 100 h. The SEM, XRD, R, DSC and TG were used to investigate the effects of ozone on the microstructures and performances of the coatings. It can be concluded from the experiments that the chlorosulfonated polyethylene (CSM) on the surface of the coating is partly decomposed or vaporized after the ozone exposure, but the ozone exposure does not change the phase composition of the carbonyl iron dust and the ozone has little influence on the radar absorbing curve of the coating.

**Key words** Carbonyl iron dust, Chlorosulfonated polyethylene (CSM), Ozone, Absorbing curve

### 1 前言

臭氧对金属材料有强烈的氧化作用, 对高分子材料可以加速其老化过程。据文献 [1] 报道, 含有活性不饱和烯烃的天然橡胶和合成弹性体在臭氧条件中, 当受到应力作用时迅速降解。臭氧反应不仅仅限于不饱和聚合物, 它同样与含不稳定氢的聚合物发生反应 [2~4]。

改性羰基铁粉 - 氯磺化聚乙烯 (CSM) 涂层是广泛应用的一种电磁波吸收材料 [3~6]。当该材料在臭氧环境中应用时, 其耐臭氧老化性能就是必须考虑的指标之一。但是有关改性羰基铁粉 - CSM涂层的臭氧老化性能研究, 迄今为止国内外未见相关报道。

本文对改性羰基铁粉 - CSM涂层进行了臭氧环境暴露试验, 并利用 SEM、XRD、R、DSC和 TG等方法研究了臭氧对改性羰基铁粉 - CSM复合涂层表面结构和性能的影响。

### 2 试验

试验在自制臭氧反应室进行, 反应室容积为  $0.2 \text{ m}^3$ 。选用北京山美水美环保高科技公司 CF-G200型管式臭氧发生器和 CPR-G6型臭氧检测仪, 检测范围  $(1 \sim 100) \times 10^{-6}$ , 分辨率  $1 \times 10^{-7}$ 。外置氧气瓶作为氧源, 氧气经流量计进入臭氧发生器后产生臭氧, 充入反应室。通过臭氧浓度检测仪和氧气流量计控制反应室内臭氧浓度维持在  $(9 \pm 0.5) \times 10^{-5}$  的范围内, 室温下暴露 100 h。

利用 KYKY-2800型扫描电子显微镜、Kevex-Sigma Level 4型能谱仪、D/MAX- $\alpha$ B型 X射线衍射仪、E55 + FRA106型傅里叶红外拉曼光谱仪和 STA449C型热分析仪进行了样品臭氧暴露试验前后的形貌与结构性能表征。并依据 GJB2038—94进行了改性羰基铁粉 - CSM涂层的平板反射率测试。改性羰基铁粉 - CSM涂层厚度 1 mm, 测试试板大小为

收稿日期: 2008 - 05 - 04

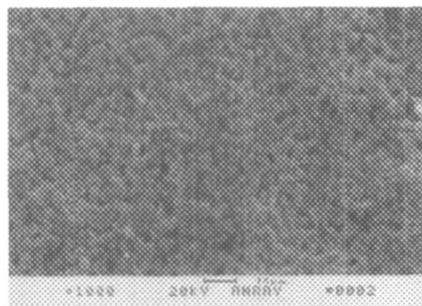
作者简介: 王海燕, 1974年出生, 博士, 副教授, 主要从事空间材料领域的研究工作

180 mm ×180 mm ×5 mm,尺寸公差为 ±0.05 mm。

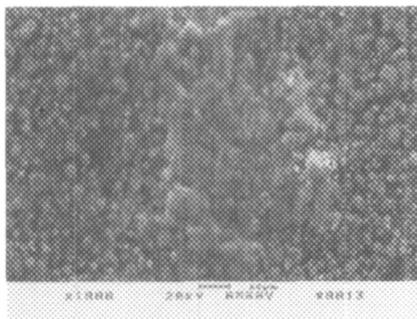
### 3 结果与讨论

#### 3.1 表面形貌分析

图 1所示为改性羰基铁粉 - CSM 吸波涂层在臭氧浓度  $9 \times 10^{-5}$ 条件下暴露 100 h前后的 SEM 图像。由图 1可知,臭氧暴露试验前改性羰基铁粉 - CSM 吸波涂层颗粒粒径在 1 ~ 5  $\mu\text{m}$ ,颗粒球形度较好,分布均匀较致密;臭氧暴露后,颗粒分布致密性明显下降且有颗粒表面包覆物减薄的现象,在涂层表面还出现了残留的雾状薄层状物质掩盖下的团块,这可能是残留有机物下的铁颗粒的团聚粒子。臭氧暴露前后,EDS测试结果无明显变化。



(a) 试验前



(b) 试验后

图 1 臭氧暴露前后改性羰基铁粉 - CSM 吸波涂层表面 SEM 照片

Fig 1 SEM images of CSM-based modified carbonyl iron dust before and after exposure to ozone

SEM 结果表明:经臭氧暴露后,CSM 发生部分挥发或降解现象,致使涂层表面出现残留有机薄层状物质。CSM 的挥发或降解还导致羰基铁粉部分脱落,颗粒分布的致密度下降。

#### 3.2 相分析

图 2是臭氧暴露试验前改性羰基铁粉、改性羰基铁粉 - CSM 吸波涂层和臭氧暴露试验后改性羰基铁粉 - CSM 吸波涂层的 XRD 图谱。经标定,图 2中三个晶态峰分别为羰基铁粉的 (110)、(200)和 (211)衍射峰。二者的区别在于改性羰基铁粉 - CSM 电磁屏蔽涂层在  $2\theta = 20$  附近出现一非晶态漫散射峰,此峰应为 CSM 的有机物衍射峰。经  $9 \times 10^{-5}$ 臭氧暴露 100 h后,改性羰基铁粉 - CSM 电磁屏蔽涂层的非晶态漫散射峰消失,而羰基铁粉的晶态衍射峰未发生变

化;这表明吸波涂层中的吸收剂——羰基铁粉未发生相变,但在取样深度内有机物分解现象严重,因此其对应的非晶态漫散射峰消失。

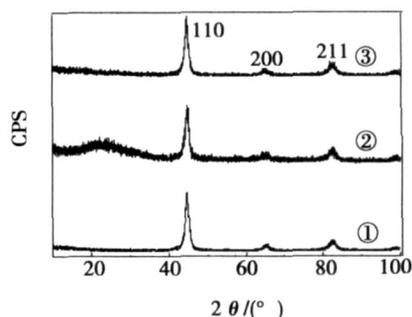


图 2 臭氧暴露前后的 XRD 图谱

Fig 2 XRD spectrum before and after ozone exposure  
—臭氧暴露实验前改性羰基铁粉; —臭氧暴露实验前吸波涂层; —臭氧暴露试验后吸波涂层。

#### 3.3 IR 分析

图 3为改性羰基铁粉及改性羰基铁粉 - CSM 涂层在  $9 \times 10^{-5}$ 臭氧环境中暴露 100 h前后表面 R 图谱。

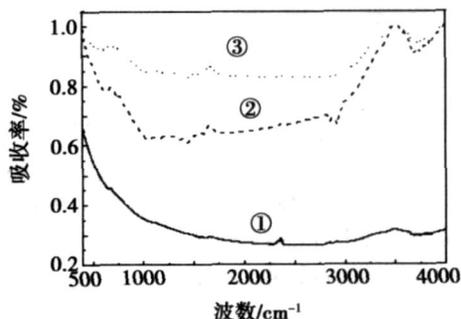


图 3 臭氧暴露前后的 IR 图

Fig 3 IR spectrum before and after ozone exposure  
—臭氧暴露实验前改性羰基铁粉; —臭氧暴露实验前吸波涂层; —臭氧暴露试验后吸波涂层。

由图 3可见,虽然羰基铁粉的加入影响了 CSM 的吸收峰,但还是在  $2920$ 、 $2854 \text{ cm}^{-1}$  出现甲基、亚甲基的 C—H 伸缩振动峰,  $1383 \text{ cm}^{-1}$  出现甲基的弯曲振动峰,  $1069 \text{ cm}^{-1}$  处出现 C—O 键的振动峰。臭氧暴露后有机物的吸收峰强度明显下降,说明表面有机物含量减少,即 CSM 相对羰基铁粉含量减少,说明臭氧导致 CSM 分解成小分子而散失。CSM 属饱和烃类结构,在臭氧作用下,比较稳定。但是在氯磺化基团所在的叔碳原子,稳定性较差,容易失去,从而和臭氧发生氧化,导致分子链断裂,分子量逐步下降,甚至以小分子态流失。

#### 3.4 热分析

改性羰基铁粉在 Ar 气氛中,升温速率为  $20.00 \text{ K/min}$  时所得 DSC 和 TG 曲线如图 4 所示。图 4 中在  $130 \sim 170$  间有一个二级相变,可能是羰基铁粉表面包覆的无定型态物质的二级相变,在  $350 \sim 400$  间存在一个放热相变,可能与表面包覆材料的生成晶相有关,随后的  $560$  放热伴随 3% 左右的质

量下降,可能是表面物质分解所致。

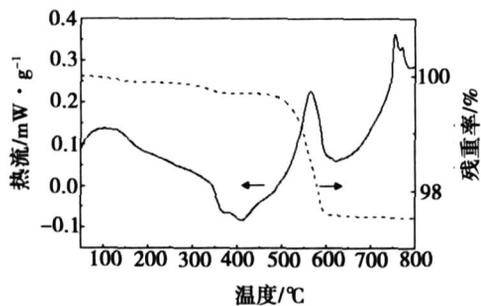
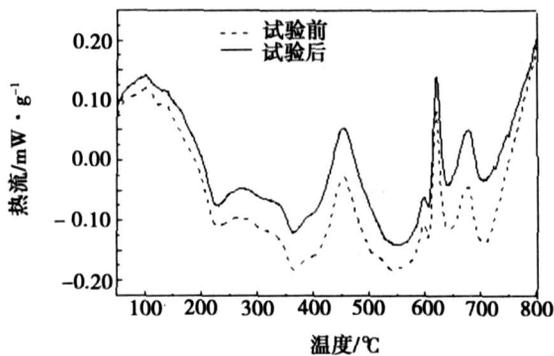


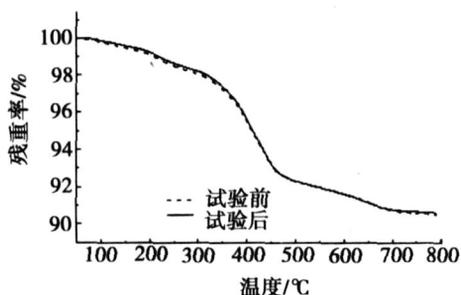
图 4 改性羰基铁粉的 DSC, TG 曲线

Fig 4 DSC, TG curves of modified carbonyl iron dust

图 5 为臭氧作用前后改性羰基铁粉 - CSM 吸波涂层的 DSC 和 TG 曲线,由图 4 可见,原来羰基铁粉 350~400 间的吸收峰变为在 200~400 之间的两个峰,这可能与 CSM 涂料引入有关,400~600 间的分解放热峰向低温区移动,600 以上是碳渗入铁中引起的吸热峰。而 TG 曲线从升温开始就出现持续的质量损失,可能是涂料中小分子成分不断挥发所致,在 350 以后涂料基体和羰基铁粉中残余的有机前躯体分解导致质量迅速下降。臭氧暴露试验后, TG, DSC 曲线基本没有变化。可见在臭氧作用下,羰基铁粉 - CSM 吸波材料的基本结构没有显著变化。



(a) DSC 曲线



(b) TG 曲线

图 5 臭氧作用前后吸波涂层的 DSC, TG 曲线

Fig 5 DSC, TG curves of coating before and after ozone exposure

### 3.5 吸波曲线分析

图 6 所示为  $9 \times 10^{-5}$  臭氧环境暴露 100 h 前后改性羰基铁粉 - CSM 电磁屏蔽涂层的平板反射率测试宇航材料工艺 2008 年 第 5 期

结果。由图 6 可知,臭氧导致该涂层吸波性能向低频方向偏移,但是影响不大。

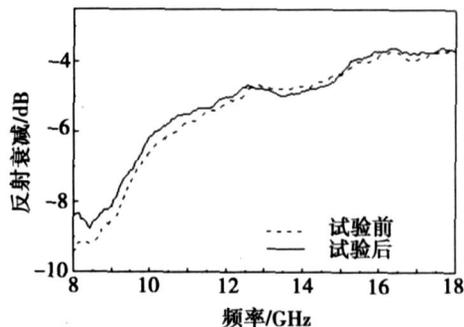


图 6 臭氧作用前后涂层反射率测试结果

Fig 6 Reflectivity curves of coating before and after ozone exposure

这一方面是由于臭氧未引起吸收剂羰基铁粉发生相变,即吸收剂的介电性能未发生改变;另一方面臭氧暴露试验后 CSM 挥发降解,甚至有部分脱落,可能导致单位厚度下降,同时涂层表面粗糙度发生变化,对吸波性能也有影响,甚至可能降低表面反射<sup>[7]</sup>。这些变化对材料吸波性能的影响不是很显著,或可能部分相互抵消,因而吸波性能变化不显著。

### 4 结论

(1) CSM 中氯磺化基团所在的叔碳原子和臭氧发生氧化,导致分子链断裂,分子量逐步下降,甚至以小分子态流失,至使表面出现残留有机薄层状物质,颗粒分布的致密度下降。

(2) 吸波涂层中的吸收剂——羰基铁粉未发生相变。

(3) 臭氧作用后,该涂层吸波性能向低频方向偏移,但影响不显著。

### 参考文献

- 1 Anachkov M P, Rakovsky S K, Stefanova R V et al. Ozone degradation of polychloroprene rubber in solution. *Polymer Degradation and Stability*, 1993; 41(2): 185~190
- 2 周冕,付轶,徐闻. HDPE 臭氧氧化反应的研究. *高分子材料科学与工程*, 2004; 20(1): 101~103
- 3 毛淑才,葛建芳,尹国强. 电磁屏蔽涂料的发展现状及趋势. *广东化工*, 2007; 34(7): 67~69
- 4 Zheng Jin, Zhiqian Zhang, Linghui Meng. Effects of ozone method treating carbon fibers on mechanical properties of carbon/carbon composites. *Materials Chemistry and Physics*, 2006; 97(1): 167~172
- 5 赵彦强,赵秀红,付愉等. 氯磺化聚乙烯生产工艺技术分析. *化工科技*, 2004; 12(3): 52~57
- 6 Kenneth T. Gillen, Roger Assink, Robert Bemstein et al. Condition monitoring methods applied to degradation of chlorosulfonated polyethylene cable jacketing materials. *Polymer Degradation and Stability*, 2006; 91(5): 1273~1288
- 7 司琼,董发勤. 掺石墨和羰基铁涂料的低频电磁屏蔽性能研究. *功能材料*, 2006; 37(6): 883~892

(编辑 任涛)