

文章编号:1001-5078(2012)01-0051-04

· 红外材料与器件 ·

低红外发射率黏合剂聚异戊二烯/丙烯腈的制备研究

邢宏龙, 马妍, 陶启宇, 何亮, 杜永
(安徽理工大学化学工程学院, 安徽 淮南 232001)

摘要:以异戊二烯(IP)、丙烯腈(AN)为共聚单体、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)为交联单体、十二烷基硫酸钠(SDS)和烷基酚聚氧乙烯醚(TX-30)为复合乳化剂、过氧化羟基异丙苯(CHP)-硫酸亚铁为氧化还原引发体系,采用乳液聚合法合成了热红外隐身涂层用聚异戊二烯/丙烯腈黏合剂。采用红外光谱仪(FT-IR)、场发射扫描电子显微镜(ESEM)、红外发射率测试仪等对共聚物的结构和红外性能进行了表征。研究了共聚物的红外光谱,比较了共聚物 and 三元乙丙橡胶(EPDM)在8~14 μm的红外吸收,并研究了共聚物中交联单体比例对共聚物在8~14 μm波段的红外吸收和红外发射率的影响。结果表明:聚异戊二烯/丙烯腈黏合剂在8~14 μm波段红外基本透明,红外发射率0.82,能应用于热红外隐身涂层。

关键词:热红外隐身;红外发射率;黏合剂;异戊二烯;丙烯腈

中图分类号:TN213 **文献标识码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.1001-5078.2012.01.011

Study on synthesis of low emissivity infrared adhesives P (IP-co-AN)

XING Hong-long, MA Yan, TAO Qi-yu, HE Liang, DU Yong

(School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: P(IP-co-AN) adhesives for thermal infrared stealth were prepared by emulsion polymerization with isoprene(IP) and acrylonitrile(AN) as comonomer, ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA) as crosslinking monomer, sodium dodecyl sulfate(SDS) and polyoxyethylene octylphenol ether(TX-30) as surfactant and cumene hydroperoxide(CHP)-ferrous sulfate as redox initiator system. Structure and infrared emissivity of copolymer characterized by infrared spectroscopy(FT-IR), environmental scanning electron microscope(ESEM) and infrared emissivity tester. Studied the infrared spectra of copolymer, compared the infrared absorption of the copolymer and the ternary polyethylene-co-propylene rubber(EPDM) at spectral range of 8~14 μm. Also studied the effect of the crosslinking monomer ratio on infrared absorption and emissivity of copolymer at spectral range of 8~14 μm. The results showed that P(IP-co-AN) adhesives at spectral range of 8~14 μm was infrared transparent, infrared emissivity was 0.82, and had some value in infrared stealth aspects.

Key words: thermal infrared stealth; infrared emissivity; adhesives; isoprene; acrylonitrile

1 引言

红外探测器主要的工作波段为1~2.5 μm(短波红外)、3~5 μm(中波红外)和8~14 μm(长波红外)三个大气窗口。其中使3~5 μm和8~14 μm工作波段的红外探测设备难以探测或造成错觉的隐身技术,称为热红外隐身技术^[1-2]。

大气对热红外辐射有一定的衰减和干扰,但在3~5 μm和8~14 μm两个红外窗口上的热红外辐

射的透过率还是很高的,尤其在8~14 μm波段具有非常明显的热红外特征。热红外隐身就是利用屏蔽、低发射率涂料、热抑制等措施,降低或改变目标

基金项目:安徽省教育厅自然科学研究重点项目(No. 2006KJ038A)资助。

作者简介:邢宏龙(1964-),男,副教授,硕士生导师,主要从事热红外隐身方面的研究工作。E-mail:hlxing@aust.edu.cn

收稿日期:2011-07-22;**修订日期:**2011-09-20

的红外辐射特征,实现对目标的低可探测性。这可通过改进结构设计和应用红外物理学研究成果来衰减、吸收目标的热红外辐射能量,使红外探测设备难以探测到目标,从而达到隐身的要求。在热红外隐身技术中,隐身涂料是一种经济、方便和实用的方法。获得发射率足够低的涂料是这一类技术的关键,而涂料的低发射率主要靠具有高反射低吸收功能的填料来实现,这就要求涂料中的黏合剂具有良好的红外透明性,不掩盖填料光学性能的体现^[3]。但就降低红外隐身涂料发射率这一目的而言,当前研究较多的是颜填料^[4-6],黏合剂研究相对较少。

一般以有机化合物分子所含有的基团与连接键来大致判断其红外吸收能力^[7]。如红外波段强吸收的有芳香族和烯烃族连接键;较强吸收的有酯、醚、环氧、四甲基硅氧烷、有机氟化物;弱吸收的有亚甲基和 C-C。大多数树脂在近红外区并无强烈吸收,但在热红外区由于其官能团的分子振动,如波段位于 3.3 μm (碳氢伸缩振动)、5.7 μm (羰基伸缩振动)、7.0 μm (碳氢变形振动)、8.0 μm (碳氧伸缩振动)有强烈的吸收。选用不含有这些官能团的单体合成黏合剂可以减少 8~14 μm (1250~714.3 cm^{-1}) 的吸收。

目前热红外隐身涂料黏合剂方面报道的大多都是橡胶类树脂的改性^[8-12],它们的物理机械性能、施工性能和成膜性能也较差。乳液聚合制备热红外隐身涂料用黏合剂还未见报道。

本文报道了由异戊二烯和丙烯腈用乳液聚合方法合成了水性热红外隐身涂料黏合剂,研究了共聚物在 8~14 μm (1250~714.3 cm^{-1}) 的红外吸收和红外发射率。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

异戊二烯(IP,99%),丙烯腈(AN,99%),十二烷基硫酸钠(SDS),烷基酚聚氧乙烯醚(TX-30),过氧化氢异丙苯(CHP,70%)以上试剂均为化学纯;乙二醇二甲基丙烯酸酯(EPDM,99.7%),硫酸亚铁(99%),甲醛合次硫酸氢钠(二水)(99%),乙二胺四乙酸(99.5%),均为分析纯。

Vector33 型傅里叶变换红外光谱仪(德国 BRUKER 公司);Quanta 200 FEG 型场发射扫描电子显微镜(ESEM,美国 FEI 公司);IR-2 型红外发射率测试仪,中国科学院上海技术物理研究所。

2.2 聚异戊二烯/丙烯腈乳液的合成及性能测试

采用单体滴加氧化还原引发剂引发乳液聚合法进行聚合。将装有回流冷凝管、搅拌器、温度计的四口烧瓶置于恒温水浴上,通入氮气保护,加入复配的

乳化剂和蒸馏水,搅拌均匀,升温至 25~30 $^{\circ}\text{C}$ 。先后加入单体和氧化还原引发剂,控制温度低于 30 $^{\circ}\text{C}$,反应 5~6 h,用氨水中和,过滤,出料。

除特别说明之外,乳液聚合反应典型的配方为:聚合体系总质量为 230 g, ω (单体)为 30%, $m(\text{IP}):m(\text{AN})$ 为 7:3; $\omega(\text{EGDMA})$ 为单体质量的 3%; $\omega(\text{CHP})$ 为单体质量的 0.6%,乳化剂 [$m(\text{SDS}):m(\text{TX}-30)$ 为 1:2]为聚合体系总质量的 3%。

将乳液按 GB1727-92 制备涂膜,真空干燥,制成厚度为 0.5~0.6 mm 的薄膜,切成 6 mm \times 15 mm 的样品。

3 结果与讨论

3.1 P(IP-co-AN)的红外光谱和 EDS 能谱分析

对合成的乳液制膜,膜的厚度平均为 0.55 mm,其红外光谱如图 1 所示。图 1 中 3424 cm^{-1} 为羟基 O-H 伸缩振动吸收峰;2922 cm^{-1} , 2860 cm^{-1} 为 -CH₂- 的 C-H 伸缩振动吸收峰;2237 cm^{-1} 处为 C \equiv N 伸缩振动吸收峰;1725 cm^{-1} 为 C=O 伸缩振动吸收峰;1108 cm^{-1} 为 C-O-C 的伸缩振动吸收峰;1451 cm^{-1} 为 -CH₃ 的 C-H 弯曲振动吸收峰;850 cm^{-1} 可能为 =C-H 面外弯曲振动吸收峰。

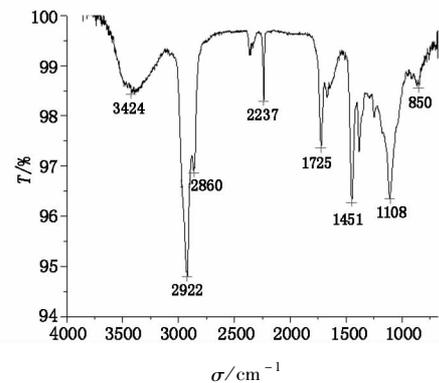


图1 共聚物的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of copolymer

对黏合剂膜的元素分析如图 2 所示,表明黏合剂主要含有 C, N, O 元素,这与合成的主要原料组分相一致。

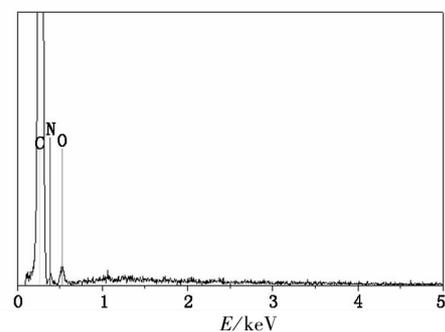


图2 电子显微镜中共聚物的元素分析图

Fig. 2 elemental analysis of copolymer by ESEM

3.2 P(IP-co-AN)的8~14 μm波段红外透明度分析

图3是三元乙丙橡胶和P(IP-co-AN)的红外光谱图,图4是三元乙丙橡胶和P(IP-co-AN)在8~14 μm波段的红外光谱图。其中三元乙丙橡胶^[13]是目前报道较多的用于热红外隐身涂层的黏合剂。通过图3和图4可以看出合成乳液的8~14 μm波段的红外透明性较好,基本满足了8~14 μm(1250~714.3 cm⁻¹)波段热红外隐身涂料黏合剂的要求。

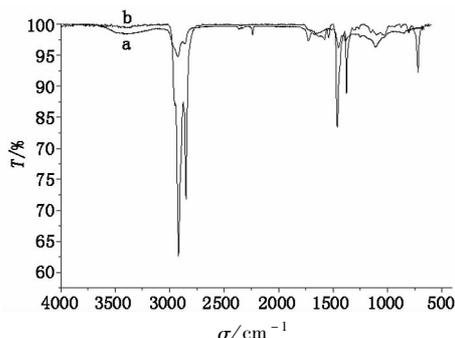


图3 共聚物(a)与三元乙丙橡胶(b)红外光谱图
Fig. 3 FT-IR spectra of copolymer(a) and EPDM(b)

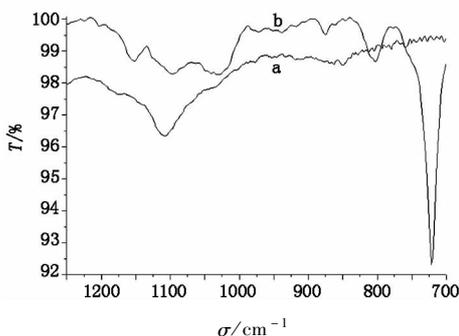


图4 共聚物(a)与三元乙丙橡胶(b)8~14 μm波段的红外光谱图
Fig. 4 FT-IR spectra (8~14 μm waveband) of copolymer(a) and EPDM(b)

3.3 交联单体量对P(IP-co-AN)8~14 μm波段红外透明度和发射率的影响

为了提高合成黏合剂的成膜性能及力学性能,在聚合时加入了适量交联单体乙二醇二甲基丙烯酸酯,但由于交联单体中含有酯键,在8~14 μm(1250~714.3 cm⁻¹)有吸收。图5是交联单体用量对黏合剂在8~14 μm波段红外透明度的影响,从图5中可以看出,随着交联单体用量的增加,所合成的热红外隐身涂料黏合剂在8~14 μm波段的红外透明度是逐渐降低的,这主要是因为交联单体的加入不可避免的引入了在8~14 μm波段有吸收的基团,因此使得合成的黏合剂在8~14 μm波段的红

外透明度下降。

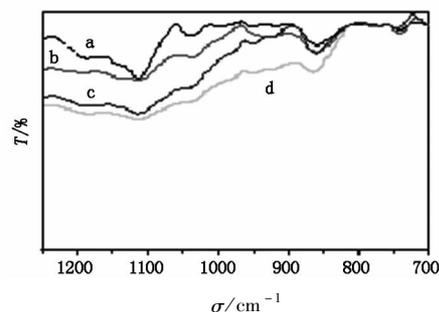


图5 交联单体用量对共聚物8~14 μm波段红外透明度的影响
Fig. 5 effect of crosslinking monomer content on (8~14 μm waveband) infrared transparency of copolymer crosslinking monomer: a) 1%; b) 3%; c) 5%; d) 7%

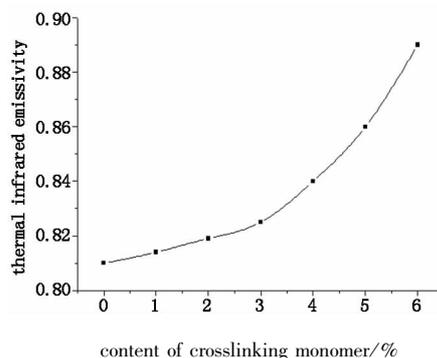


图6 交联单体量对共聚物8~14 μm热红外发射率的影响
Fig. 6 effect of crosslinking monomer content on (8~14 μm waveband) infrared emissivity of copolymer

从图6可以看出,交联单体的加入对黏合剂的热红外发射率影响明显,主要是因为交联单体的加入影响了黏合剂的红外透明度,所以红外发射率随着交联单体含量的增加而增加,综合其他因素认为交联单体含量为3%~4%时为最佳。

3.4 P(IP-co-AN)与其他黏合剂的热红外发射率的比较

表1中除本实验合成的P(IP-co-AN)黏合剂,其余黏合剂的热红外发射率数据来自文献[14]、[15],三元乙丙橡胶和Kraton树脂是目前报道使用较多的热红外隐身涂料黏合剂,它们具有好的红外透明性,但是它们在使用时要用有机溶剂溶解,且成膜机械性能不好。而本实验合成的P(IP-co-AN)黏合剂发射率为0.82,主要是因为选择了适当的单体,使得共聚物在8~14 μm波段没有强吸收的基团,这样就提高了红外透明度,降低了红外发射率。另外,制备的黏合剂为水性,使用方便,绿色环保,合成时加入了交联单体,机械性能也得到了提高。

表1 几种黏合剂的红外发射率(8~14 μm)

Tab.1 emittance of several kinds of binder(8~14 μm)

黏合剂	P(IP-co-AN)	聚氨酯	环氧树脂	酚醛树脂	三元乙丙橡胶	Kraton树脂
8~14 μm 红外发射率	0.82	0.92	0.95	0.93	0.90	0.84

4 结论

由异戊二烯和丙烯腈通过乳液聚合制备的水性聚异戊二烯/丙烯腈黏合剂,在8~14 μm波段红外吸收小,可以用做热红外隐身涂层用黏合剂,与目前文献报道的三元乙丙橡胶及其改性产品相比,具有黏接性能好、易于制备和环保等优点。

参考文献:

- [1] Hu Chuanxin. Coating stealthy technique [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 121-150. (in Chinese)
胡传妍. 隐身涂层技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 121-150.
- [2] Lin Wuwen, Xu Jin, Xu Shilu. Development trend of IR detection technology [J]. Laser & Infrared, 2006, 36(9): 840-843. (in Chinese)
林武文, 徐锦, 徐世录. 红外探测技术的发展[J]. 激光与红外, 2006, 36(9): 840-843.
- [3] Du Yong, Xing Honglong, Chen Shuilin. Research progress of thermal infrared coatings [J]. Paint & Coatings Industry, 2007, 32(7): 51-53. (in Chinese)
杜永, 邢宏龙, 陈水林. 热红外隐身涂料的研究进展[J]. 涂料工业, 2007, 32(7): 51-53.
- [4] Chen Jiao, Huang Yun, Zhang Qitu. Research on surface modification and application of infrared stealth functional filler [J]. Materials Review, 2009, 23(14): 376-377. (in Chinese)
陈娇, 黄芸, 张其土. 红外隐身功能填料的表面改性与应用研究[J]. 材料导报, 2009, 23(14): 376-377.
- [5] Cui Jinfeng, Ma Yongqiang, Yang Baoping, et al. Research situation and development trend of infrared stealth materials [J]. Surface Technology, 2010, 39(6): 71-74. (in Chinese)
崔锦峰, 马永强, 杨保平, 等. 红外隐身材料的研究现状及发展趋势[J]. 表面技术, 2010, 39(6): 71-74.
- [6] Huang Yun, Mu Lei, Zhang Qitu. Research progress and developing trend of low infrared emissivity coatings [J]. Journal of Materials Science, 2008, 26(5): 820-823. (in Chinese)
黄芸, 沐磊, 张其土. 红外低辐射率涂料的研究进展与发展趋势[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(5): 820-823.
- [7] Weng Shifu. Fourier transform infrared spectroscopy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 246. (in Chinese)
翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 246.
- [8] Zhang Mei, Cui Zhanchen, Cai Hongli, et al. Study on infrared emissivity of thermal camouflage coating in 8~14 μm for fabrics [J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2003, 22(4): 45-48. (in Chinese)
张梅, 崔占臣, 蔡红莉, 等. 织物用热红外伪装涂料在8~14 μm波段红外发射率的研究[J]. 天津工业大学学报, 2003, 22(4): 45-48.
- [9] Zhang Kai, Ma Yan, Guo Jing, et al. Preparation and characterization of low infrared emissivity tenacity coating [J]. Infrared Technology, 2009, 31(2): 87-89. (in Chinese)
张凯, 马艳, 郭静, 等. 低红外发射率韧性涂料的制备与表征[J]. 红外技术, 2009, 31(2): 87-89.
- [10] Yu Huijuan, Xu Guoyue, Shen Xuan, et al. Study on preparation and optimization of low infrared emission coating in 8~14 μm [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2008, 31(6): 49-52. (in Chinese)
余慧娟, 徐国跃, 沈轩, 等. 8~14 μm波段低发射率涂料的制备与优化研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2008, 31(6): 49-52.
- [11] Wasserman, Shulamit, Klein. Paint compositions for high infrared reflectivity with a low gloss property [P]. US, 5650461, 1997-07-22.
- [12] Hubbard, Ronald N. Radio frequency transparent infrared reflective coating materials and methods of making the same [P]. US, 5506053, 1996-04-09.
- [13] Shao Chunming, Xu Guoyue, Yu Huijuan, et al. Modified EPDM used as infrared stealthy coating [J]. Aerospace Materials & Technology, 2008, 38(3): 62-65. (in Chinese)
邵春明, 徐国跃, 余慧娟, 等. 改性三元乙丙橡胶用于红外隐身涂层的研究[J]. 宇航材料工艺, 2008, 38(3): 62-65.
- [14] Shi Dongmei, You Yucong, Lu Yanling, et al. A study on low infrared emissivity of coating [J]. Journal of Ordnance Engineering College, 2008, 20(1): 77. (in Chinese)
施冬梅, 游毓聪, 鲁彦玲, 等. 低发射率红外隐身涂料的研究[J]. 军械工程学院学报, 2008, 20(1): 77.
- [15] Li Jingyu, Shi Dongmei. Study on the property of several adhesives for infrared stealth coatings [J]. Modern Paint & Finishing, 2010, 13(7): 18-20. (in Chinese)
李靖宇, 施冬梅. 几种红外隐身涂料黏合剂的性能研究[J]. 现代涂料与涂装, 2010, 13(7): 18-20.