

CB/PBO 复合材料制备及吸波性能研究

王 莉, 罗 发, 刘 莉, 周万城, 朱冬梅

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 以 4,6-二氨基间苯二酚盐酸盐(DAR·2HCl)、对苯二甲酸(TPA)为原料, 合成 TA 盐, 再缩聚制得具有较高耐热性的聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)。以 PBO 为基体, 炭黑(CB)为吸收剂, 热压法制备 CB/PBO 复合材料。对不同炭黑质量分数的复合材料介电及 PBO 基体与复合材料的热性能进行研究。结果表明, 随着炭黑含量的增加, 材料的复介电常数的实部与虚部均增大。含 5%炭黑的试样厚度达到 2 mm 时, 吸波性能最好, 反射率小于 -10 dB 的带宽可达 2.4 GHz, 最小反射率可达 -32 dB。在空气中 450℃保温 5 h, PBO 的质量损失为 11.84%, 而 5% CB/PBO 复合材料的质量损失为 21.99%。

关 键 词: PBO; 热性能; 复介电常数; 复合材料; 炭黑

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Preparation and Microwave Absorption Properties of CB/PBO Composite

WANG Li, LUO Fa, LIU Li, ZHOU Wan-Cheng, ZHU Dong-Mei

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: TA salt was prepared by the solution of 4,6-diaminon1,3-benzenediol and terephthalic acid, and then copolymerized in PPA to get poly(p-phenylene benzobisoxazole) (PBO) with good thermal resistance. Using as-prepared PBO as matrix, carbon black (CB) as absorber, CB/PBO composites were fabricated by hot pressing. Influences of CB weight concentration on complex permittivity and on thermal properties of CB/PBO composites were investigated. The results show that the real and imaginary parts of permittivity are increased with the increase of carbon black concentration. The reflectivity bandwidth and reflection loss lower than -10 dB are about 2.4 GHz and -32 dB, respectively, when CB weight concentration is 5% and the thickness of composite is 2 mm. The mass loss of PBO and CB/PBO composite are 11.84% and 21.99%, respectively, when kept at 450℃ for 5 h.

Key words: PBO; thermal property; complex permittivity; composite; carbon black

随着电子对抗技术的不断发展, 未来战场上各种武器都面临极大的威胁, 如何提高武器系统的生存能力及突防能力成为现代武器的研制重点。隐身技术作为提高武器装备供给和生存能力的有效手段而得到了大力发展。改变外形和使用吸波材料是实现隐身的主要手段^[1]。吸波材料因其制备工艺简单, 效果显著等而得到广泛发展。

炭黑(CB)因其良好的导电性及低密度被广泛用

作吸波材料的吸收剂^[2-3], 有机物因其质量轻而被广泛用作吸波材料的基体, 但传统的环氧树脂、聚丙烯等因其承受的高温一般不超过 300℃, 而不能在高温下使用。因此寻找一种能耐高温的聚合物作为吸波材料基体具有重要意义。聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)是一种溶致型刚性棒状结构液晶芳香族聚合物, 具有高拉伸强度(5.7 GPa)、高模量(280 GPa)、高热稳定性(耐热性高达 670℃)、低密度(1.56 g/cm³)

收稿日期: 2013-01-16; 收到修改稿日期: 2013-04-01

基金项目: 国家自然科学基金(51072165) National Natural Science Foundation of China (51072165)

作者简介: 王 莉(1988-), 女, 硕士研究生. E-mail: wanglisdu@126.com

通讯作者: 罗 发, 教授. E-mail: luofa@nwpu.edu.cn

及耐化学腐蚀等优异的性能^[4-5]。

目前,对于 PBO 复合材料的研究大都集中于 PBO 纤维增强树脂复合材料^[6-8]。因 PBO 纤维表面光滑且极性基团较少,惰性较大,与树脂的润湿性差,导致纤维与树脂基体间粘结性能差。因此国内外大部分研究集中于对 PBO 纤维表面改性,如对 PBO 纤维的辐射处理^[9]、等离子体处理^[10]、偶联剂处理^[11]及共聚改性^[12]。将 PBO 作为基体制成具有吸波性能的复合材料还未见报道。本研究以自主合成的 PBO 为基体, CB 为吸波剂,制备了 CB/PBO 复合材料,并研究了不同炭黑含量对复合材料吸波性能的影响,以期开发一种能耐较高温度、性能优异的吸波材料。

1 实验部分

1.1 实验原料

4, 6 二氨基间苯二酚盐酸盐(DAR·2HCl, ≥98.0%, 浙江鼎龙化工有限公司), 对苯二甲酸(TPA, C.P, 国药集团化学试剂有限公司), 多聚磷酸 PPA(P₂O₅>80.0%, 成都市科龙化工试剂厂), P₂O₅(A.R, 天津市化学试剂六厂), NaOH(A.R, 天津市津北精细化工有限公司), SnCl₂(A.R, 广东光华科技股份有限公司), 炭黑(CB)(焦作和兴化学工业有限公司)。

1.2 样品制备

1.2.1 PBO 聚合物制备

将 0.07 mol TPA 溶解于 1 mol/L 的 NaOH 溶液中,加入配有搅拌器、N₂ 导入管、冷凝管和恒压漏斗的四口圆底烧瓶,将 0.07 mol DAR·2HCl 溶解于含 0.5 g SnCl₂·2H₂O 的 100 mL 除氧去离子水中,并加入恒压漏斗内,在 N₂ 保护下缓慢滴加到 TPA 的碱溶液中,90℃反应 10 min,有大量白色固体生成。待体系冷却后,在 N₂ 保护下过滤、洗涤,在 80℃真空干燥箱中干燥 24 h,得类白色固体,即 TA 盐。将制备的 TA 盐研磨成粉。然后将 TA 盐、PPA 按比例加入到反应器中,分批补加 P₂O₅,高速搅拌,于 80℃反应 2 h,120℃反应 2 h,150℃反应 10 h,180℃反应

8 h。制得金黄色 PBO 聚合物。具体合成路线如图 1 所示。

1.2.2 CB/PBO 复合材料的制备

将不同质量分数(3%、5%、10%、15%)的炭黑加入到 PBO 聚合物中搅拌混合均匀,放入自制模具中热压制备复合材料。待模具冷却至室温后取出试样放入水中,以除去 PBO 基体中残留的多聚磷酸,后将试样在 120℃的烘箱中烘干待测。

1.3 测试

采用 Thermo Nicolet Nexus 670 傅立叶红外光谱仪测试 PBO 聚合物薄膜的红外光谱特性。将 PBO 的甲基磺酸溶液在玻璃板上涂膜,依次在去离子水、NaOH 溶液、去离子水中多次清洗至中性,烘干得到 PBO 薄膜用于红外光谱分析。元素分析采用德国 Elemental Vario III 元素分析仪。采用德国 NETZSCH STA 449 C 热重分析仪分析 PBO 热性能,Ar 气氛,升温速率 10 °C/min。试样的复介电常数采用波导法测试,所用仪器为矢量网络分析仪 Agilent Technologies E8362B,试样尺寸为 10.16 mm×22.86 mm×1.5 mm,测试频率为 X 波段(8.2~12.4 GHz)。

2 结果与讨论

2.1 PBO 结构性能表征

2.1.1 红外光谱

由图 2 可知:1620 和 1052 cm⁻¹ 处为噁唑环上的 -C=N-和=C-O 键的伸缩振动吸收峰,由此可证明噁唑环的存在;1573、1490 cm⁻¹ 处为苯环上 C=C 伸缩振动吸收峰;1370 cm⁻¹ 处为苯环上=C-N 键的伸缩振动峰;1415 cm⁻¹ 处为 C-C 骨架吸收峰;875 和 855 cm⁻¹ 处为苯环上 C-H 的面外振动^[13]。由于存在 -C=N-键、=C-O-键及=C-N 键以及苯环上 C=C 键,可证明制备的聚合物具有噁唑结构。图谱中各峰与 PBO 主要官能团的特征峰完全相符,初步确定所得聚合物是 PBO。

2.1.2 元素分析

表 1 为聚合物的理论元素含量与实验测量值,通

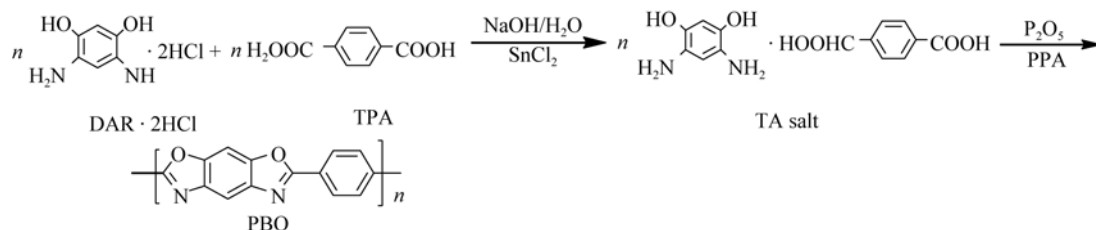


图 1 PBO 制备工艺过程

Fig. 1 Preparation process of PBO

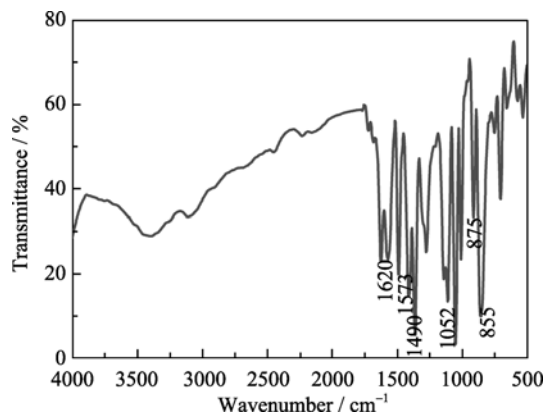


图 2 PBO 薄膜的红外图谱
Fig.2 FT-IR spectrum of PBO film

表 1 PBO 中各元素的含量(wt%)
Table 1 Element analyses (wt%) of PBO

	C	H	N
Theoretical value	71.79	2.56	11.96
Experimental value	69.01	2.59	11.43

过比较得到 C、N 的实验测量值较理论值小, 而 H 的实验测量值比理论值大, 这是由于聚合过程中闭环不完全, 以及聚合物中残留溶剂多聚磷酸, 导致测量值有所偏差。实际值与测量值基本相符, 进一步确定所制备物质为 PBO。

2.1.3 热性能分析

图 3 显示了样品在 Ar 氛围中的热重(TG)曲线。由图分析可知在 Ar 气氛中, 450℃PBO 聚合物质量损失 5%, 600℃损失 10%, 800℃损失约 33%。PBO 开始显著分解温度约为 630℃, 表明制备的 PBO 具有很高的耐热性能, 用作耐高温吸波材料的基体有一定优势。

2.2 复合材料性能

2.2.1 介电性能

图 4 为复合材料复介电常数的实部与虚部随炭黑质量分数变化的曲线图。从图 4 可以看出, 随着炭黑含量的增加, 复合材料的复介电常数实部和虚

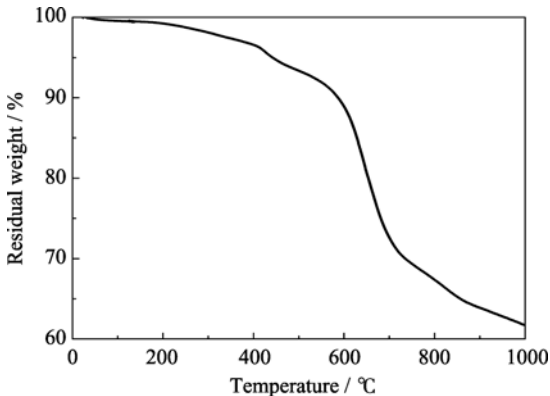


图 3 PBO 的热重曲线
Fig. 3 TG curve of PBO

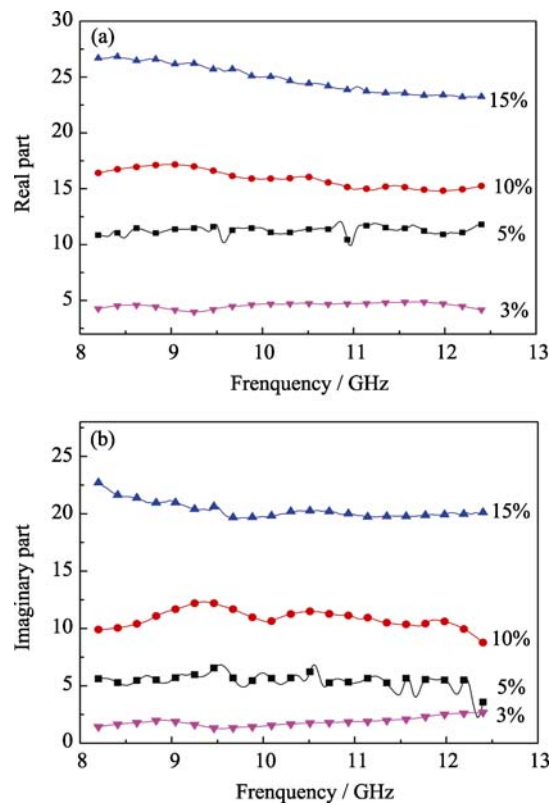


图 4 不同炭黑含量复合材料复介电常数曲线
Fig. 4 Permittivity of the composites with different concentrations of CB

部都增大。当炭黑含量从 3%增加到 15%时, 复合材料在 8.2 GHz 的介电常数实部从 4.2 增加到 26.7, 介电常数虚部由 1.4 增加到 22.7; 在 12.4 GHz 时, 介电常数实部从 4.16 增加到 23.2, 介电常数虚部从 2.68 增加到 20.11。从以上结果看出, 炭黑含量对介电常数虚部的影响大于实部。在整个 X 波段频率范围内, 随着炭黑含量的增加, 介电常数实部与虚部均随频率的增大而减小。

材料的复介电常数实部代表材料的储存电荷能力, 虚部代表材料对电磁波的损耗能力^[14]。炭黑相对磁导率实部为 1, 虚部接近 0^[15], 因此磁损耗为零, CB/PBO 复合材料为电阻型损耗吸波材料。

复合材料中介电常数实部的增加源于炭黑中自由电子对电磁波的响应, 自由电子在电场作用下迁移, 形成电偶极矩, 有利于增加介电常数实部, 炭黑含量越高, 形成的电偶极矩越多, 介电常数实部亦随着增大。在低炭黑含量时, 粒子间距大, 粒子接触几率小, 形成链状导电通道的概率小, 此时介电常数虚部的增加主要靠由热振动激活的电子越过 PBO 基体界面层势垒, 跃迁到相邻导电粒子形成的隧道效应。炭黑含量增加, 粒子之间距离减少, 粒子间接触的几率增大, 形成链状导电通路的能力增强^[16], 由漏导电流引起的损耗明显增加, 介电常数的虚部增大。

2.2.2 微波吸波特性

材料的吸波性能通常用反射率 R_L 表示, 根据电磁场理论, 材料的反射率可由材料的复介电常数与复磁导率计算。材料的反射率可由下列公式计算^[17]:

$$R_L = -20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (1)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \tanh(j \frac{2\pi f t}{c} \sqrt{\mu \epsilon}) \quad (2)$$

其中, Z_{in} 为入射波在自由空间与材料界面处的阻抗, Z_0 为入射波在自由空间的阻抗, c 为光速, f 为电磁波频率, ϵ 和 μ 分别为材料复介电常数与复磁导率。图 5 中(a)和(b)为计算出的 CB/PBO 复合材料在不同厚度时的反射率。

如果复合材料的反射率 R_L 小于 -10 dB, 则表示可损耗 90% 的电磁波能量, 吸波性能较好。从图 5(a) 中可以看出, 当吸收剂含量相同时, 随着吸波材料厚度的增大, 最大吸收峰向低频方向移动。当厚度为 2 mm, 频率为 11.47 GHz 时, 反射率可达 -32 dB, 反射率小于 -10 dB 的带宽可达 2.4 GHz。由图 5(b) 可知, 当厚度为 2 mm, 随着炭黑含量的增加, 复合材料反射率的最低峰值先减小后增大, 吸波效果先增强后减弱。这是由于炭黑含量过高, 导致 CB/PBO 复合材料复介电常数较高, 与自由空间的阻抗匹配度小,

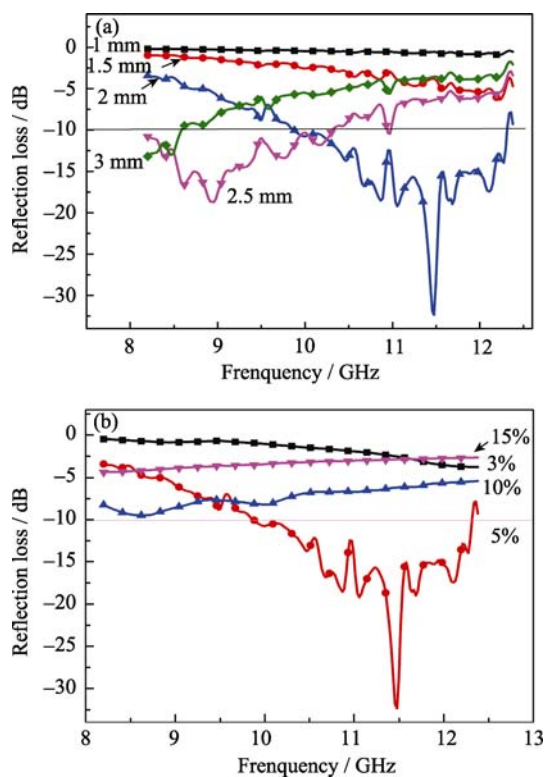


图 5 复合材料吸波特性

Fig. 5 Microwave absorbing properties of composite (a) 5% CB in different thickness; (b) 2 mm in thickness with different contents of CB

使材料表面对电磁波的反射增大, 从而进入到材料内部的电磁波减少, 吸波材料的反射率随之增大。

2.2.3 复合材料耐热性能

为了研究复合材料的耐热性能, 将纯 PBO 基体与含 5%CB 的 CB/PBO 复合材料置于马弗炉中煅烧, 煅烧温度为 400、450 和 500℃, 并分别保温 5 h, 每隔 1 h 测量煅烧后其质量损失。

由图 6(a)可知, 纯 PBO 在 400℃保温时, 随着保温时间的增加, 质量损失逐步增大, 但是 3 h 后不再失重; 温度为 500℃时, 随保温时间增加, 质量损失持续增大。因为 PBO 在空气环境下, 500℃开始分解, 产生 CO、HCN 等气体。由图 6(b)可知, 400℃时, 5%复合材料质量损失率随时间的增加先快速增大后保持稳定; 温度为 450℃, 质量损失从 12.18%增加到 21.9%; 500℃时, 质量损失随着保温时间的增加从 16.67%增加到 41.58%, 此时炭黑氧化严重, 质量损失速度较快。

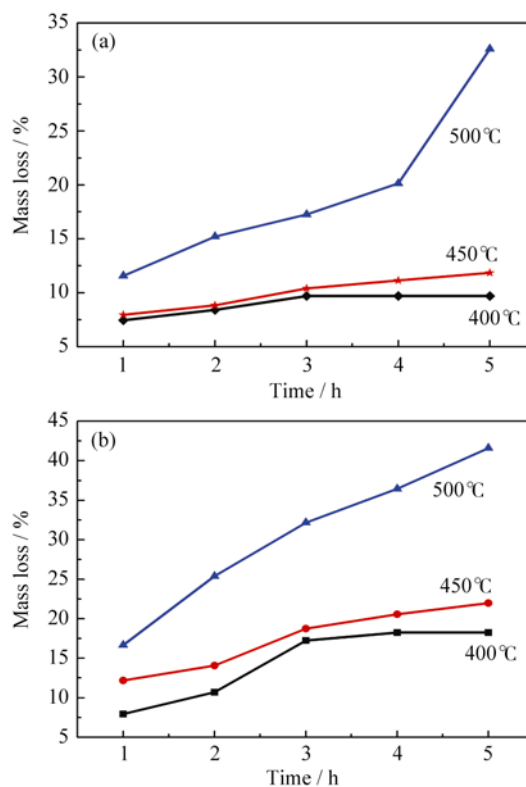


图 6 纯 PBO 基体(a)和 5%CB/PBO 复合材料在不同煅烧温度下的质量损失率(b)

Fig. 6 Mass loss at different temperature and different time of PBO (a) and 5% CB/PBO composite (b)

3 结论

- 1) 采用 TA 盐法合成 PBO, 具有较高的耐热性能。其在 Ar 气氛下, 600℃时质量损失为 10%。
- 2) 热压法制备不同质量分数的 CB/PBO 复合

材料, 随着炭黑含量的增加, 复合材料的复介电常数实部与虚部均增大, 虚部增长更快。炭黑含量为 5%, 厚度为 2 mm 时的 CB/PBO 复合材料吸波性能最好, 反射率小于 -10 dB 的带宽可达 2.4 GHz, 最小反射率可达 -32 dB。

3) 在空气中 450℃ 保温 5 h, PBO 的质量损失为 11.84%, 5% CB/PBO 复合材料的质量损失为 21.99%。

参考文献:

- [1] Luo Fa, Zhou Wancheng, Jiao Huan, *et al.* Current study of high temperature radar absorbing materials. *Aerospace Materials & Technology*, 2002(1): 8-11.
- [2] Costa L C, Achour M E, Graca M P F, *et al.* Dielectric properties of the ethylene butylacrylate/carbon black nanocomposites. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010, **356**(4/5): 270-274.
- [3] Oh Jung-Hoon, Oh Kyung-Sub, Kim Chun-Gon, *et al.* Design of radar absorbing structures using glass/epoxy composite containing carbon black in X-band frequency ranges. *Composites: Part B*, 2004, **35**(1): 49-56.
- [4] Wang Shuzhong. Aromatic high-performance fibers. *China Synthetic Fiber Industry*, 1998, **21**(6): 24928.
- [5] Wu Pingping, Feng Dongdong, Han Zhewen. Study of super fiber-PBO. *China Science and Technology Achievements*, 2004(16): 20-23.
- [6] Song B, Meng L H, Huang Y D. Influence of plasma treatment time on plasma induced vapor phase grafting modification of PBO fiber surface. *Applied Surface Science*, 2012, **258**(14): 5505-5510.
- [7] Wang J, Liang G, Zhao W, *et al.* Enzymatic surface modification of PBO fibres. *Surface & Coatings Technology*, 2007, **201**(8): 4800-4804.
- [8] Park J, Kim D, Kim S. Improvement of interfacial adhesion and nondestructive damage evaluation for plasma-treated PBO and Kevlar fibers/epoxy composites using micromechanical techniques and surface wettability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, **264**(27): 431-445.
- [9] Zhang Chunhua, Huang Yudong, Wang Shiwei. Modification mechanism of PBO fiber surface by γ -ray irradiation. *Materials Science & Technology*, 2007, **15**(3): 305-310.
- [10] Wu G M, Shyng Y T, Kung S F, *et al.* Oxygen plasma processing and improved interfacial adhesion in PBO fiber reinforced epoxy composites. *Vacuum*, 2009, **83**(S1): 5271-5274.
- [11] Wang Bin, Jin Zhihao, Qiu Zheming, *et al.* Effect of coupling agent on interfacial adhesion of poly(p-phenylene benzobisoxazole) fiber/epoxy matrix composites. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2002, **36**(9): 975-978.
- [12] Zhang Tao, Hu Dayong, Jin Junhong, *et al.* Improvement of surface wettability and interfacial adhesion ability of poly(p-phenylene benzobisoxazole) (PBO) fiber by incorporation of 2,5-dihydroxyterephthalic acid (DHTA). *European Polymer Journal*, 2009, **45**(1): 302-307.
- [13] 祁景玉. 现代分析测试技术. 上海: 同济大学出版社, 2006: 326-339.
- [14] Zhang Xin, Liu Shun-hua, Duan Yu-ping, *et al.* Electromagnetic characteristics of carbon black doped with nanometer manganese dioxide. *Journal of Aeronautical Materials*, 2007, **2**(27): 58-62.
- [15] 殷之文. 电介质物理学. 北京: 科学出版社, 2003: 561.
- [16] 刘顺华, 刘军民, 董星龙. 电磁波屏蔽及吸波材料. 北京: 化学工业出版社, 2006: 223.
- [17] Wu K H, Ting T H, Wang G P, *et al.* Effect of carbon black content on electrical and microwave absorbing. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, **93**(2): 483-488.