空心微珠用于环氧树脂抗原子氧剥蚀试验研究

王明珠 赵小虎 沈志刚 邢玉山
(北京航空航天大学 航空科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 提出一种新的航天器用树脂基材料抗原子氧剥蚀的方法,即在航天器用树脂基材料中添加与原子氧不反应的超细颗粒材料,用于提高其抗原子氧剥蚀的性能. 在制备出超细空心微珠颗粒增强的环氧树脂复合材料的基础上通过原子氧暴露实验,发现空心微珠的加入可以有效地提高环氧树脂抗原子氧剥蚀的性能. 同时,空心微珠的表面性态对制备的复合材料抗原子氧剥蚀性能具有重要的影响,经过表面改性处理可以进一步提高复合材料抗原子氧剥蚀的性能.

关 键 词: 航天器; 环氧树脂; 空心微珠; 抗原子氧剥蚀
中图分类号: V 258
文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2004)08-0713-05

Experimental investigations on improvement of AO-resistant of epoxy resin by filled with superfine cenospheres

Wang Mingzhu Zhao Xiaohu Shen Zhigang Xing Yushan
(School of Aeronautic Science and Technology, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: A new method of improving AO-resistant characteristics of spacecraft resins is proposed. The superfine particles, which are stable in AO environment, are filled in the spacecraft resin in order to improve the AO-resistant characteristics of the composite. The emphasis of this paper is filling superfine cenospheres in the spacecraft epoxy resin to produce the AO-resistant composite. Cenospheres/epoxy resin composites were prepared and the AO exposure test was conducted in ground-based AO effects simulation facility. It was found that the filling of cenospheres effectually protected the epoxy resin against AO erosion. In addition, the surface characters of cenospheres affected the AO-resistant characteristics of the composites, and the modification of cenospheres can obviously improve the AO-resistant characteristics of the composites.

Key words: spacecraft; epoxy resins; cenosphere; AO erosion resistant

航天器在低地球轨道(LEO)环境中的运行情况与中轨(MEO)和高轨(GEO)是不一样的,主要是低轨环境中的原子氧对航天器的影响比较严重,而在中轨和高轨中原子氧的影响可以忽略. 国内外空间飞行试验和地面模拟试验都表明[1~3],原子氧是低轨环境因素中对航天器影响最为严重的因素,主要表现在:原子氧对大部分聚合物材料、金属银和锇等有严重的剥蚀作用,影响航天器的性能. 因此,航天器用材料必须考虑采取抗原子氧剥蚀的保护措施.

目前,采取的抗原子氧剥蚀措施主要有 2 种:①采用抗原子氧剥蚀的防护涂层,在被保护的材料表面涂一层不与原子氧反应或反应小的抗原子氧涂层(如 SiO_2 涂层等). 这是目前常用的一种方法,但它会使航天器的结构复杂化;②在聚合物材料制备时添加一些元素,如氟和硅等. 大量试验表明,含有这些元素的聚合物原子氧剥蚀率都比较小. 但采用这种方法时涉及聚合物生产工艺的改变,在制备上有较大的难度.

本文提出一种新的抗原子氧剥蚀技术,即在

收稿日期: 2003-05-20
基金项目: 863 航天领域资助项目(2002AA732157);航空基础科学基金资助项目(02G51038)
作者简介: 王明珠(1978-),女,黑龙江依兰人,博士生, wmz@buaapowder.net.cn

聚合物和复合材料的树脂基中添加不与原子氧反应的超细颗粒材料,制备抗原子氧剥蚀的超细颗粒/聚合物复合材料. 这种方法工艺上易实现,不会使航天器的结构复杂化,也不会影响复合材料的力学性能. 因此,这种方法容易实用化. 在本文中,将一种新型的超细空心微珠颗粒材料添加到环氧树脂中,用以改善环氧树脂的抗原子氧剥蚀性能. 这种超细空心微珠是一种无机刚性陶瓷体,主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3,这两种成分都不与原子氧反应. 同时空心微珠为细小、空心的球形颗粒,加入这种空心微珠的复合材料的加工性能好,制品内应力小且分布均匀,已经被应用于各种聚合物复合材料[4,5]. 本文论述了超细空心微珠/环氧树脂复合材料的制备、抗原子氧剥蚀试验以及空心微珠的添加量和表面改性对其抗原子氧剥蚀性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验原材料

树脂基材料:选用双酚 A 型环氧树脂 E-51(湖南岳阳化工总厂树脂厂生产),环氧值 0.48 ~ 0.51;

超细颗粒材料:选用超细空心微珠颗粒(深圳空微特种材料有限公司生产),粒径 2 μm,球形率 95% 以上;

表面改性剂:选用偶联剂硅烷 A151(南开大学精细化学实验厂生产);硅烷 KH550, KH560(南京曙光化工总厂生产);

其它:固化剂选用 PA651(湖南岳阳化工总厂树脂厂生产);稀释剂选用丙酮(北京化工厂生产).

1.2 空心微珠/环氧树脂复合材料试样的制备

先将环氧树脂(E51)、固化剂(PA651)和稀释剂(丙酮)按照质量比为 100 ∶ 50 ∶ 60 的比例依次加入到容器中,用机械搅拌器中速搅拌;在搅拌状态下把经过表面改性处理的超细空心微珠颗粒均匀加入到混合溶液中;再将混合溶液放入真空室中抽真空脱气;然后在平玻璃板上浇成薄膜,薄膜厚度约为 0.5 mm;再按 40 ℃(7 h)+80 ℃(7 h)的工艺固化,即可得到超细空心微珠/环氧树脂复合材料薄膜,并将其剪裁成 2 cm×2 cm 的方形试样.

1.3 抗原子氧剥蚀性能试验

本试验是在北航流体所的原子氧效应地面模拟试验设备上进行的,该设备的结构和性能参数见文献[6]. 试验条件为:原子氧通量约为 $5.2 \sim 6.6\times10^{15}$ atoms/(cm^2 · s),工作气体为氧气,真空室工作气压为 1.5×10^{-1} Pa,试验时间为 10 h,20 h 和 50 h. 其中原子氧通量是以标准 Kapton 试样的质量损失计算得到的,具体公式如下:

$$F = \Delta M_K/(\rho A t r)$$

式中 F 为原子氧通量(atoms/(cm^2 · s));ΔM_K 为 Kapton 的质量损失(g);ρ 为材料密度(g/cm^3);A 为试样面积(cm^2);t 为试验时间(s);r 为材料的剥蚀率(cm^3/atom).

1.4 分析手段

试样的质量变化是用 DT-100 光学天平称量的,精度为 0.000 05 g. 试样的表面形貌变化用英国 Cambridge 公司的 S-250 MK3 型扫描电镜分析的.

2 结果与分析

本文采用试验前后试样质量的变化和表面形貌的变化来测试了超细空心微珠/环氧树脂复合材料抗原子氧剥蚀的特性.

2.1 空心微珠添加量的影响

空心微珠的添加量共分为:20 份、50 份、100 份、150 份和 200 份,具体的空心微珠/环氧树脂复合材料试样配方表见表 1.

超细空心微珠颗粒均用硅烷 A151 进行了表面改性处理,改性剂用量为 1%,改性方法采用气溶胶表面改性. 试样的抗原子氧剥蚀性能试验共进行了 50 h,原子氧累积通量约为 11.06×10^{20} atoms/cm^2(约相当于空间400 km高度 239 d 的通量水平). 试验结果见表 2 和图 1,其中 ΔM 是试样的质量损失.

由表 2 和图 1 可以看到,在原子氧的作用下,纯的环氧树脂试样的 ΔM 和 r 均较大,而添加空心微珠所得到的复合材料的 ΔM 和 r 都有很大程度的降低,也即添加超细空心微珠提高了环氧树脂抗原子氧剥蚀的性能. 而且随着空心微珠添加量的增大,空心微珠/环氧树脂复合材料试样的 ΔM 和 r 逐渐降低. 其中 3#、4#、5#样品在 20 h 的原子氧暴露试验后,其 ΔM 和 r 明显减小,在后 30 h(第 20 ~ 50 h)的试验里 r 减小到纯树脂样品的 10% 以下,而加入 200 份空心微珠的复合材料的 r 减小为纯树脂的 3%. 这说明在环氧树脂材料中加入超细空心微珠可以显著提高其抗原子氧剥蚀性能.

表 1　空心微珠/环氧树脂复合材料试样配方表

试样编号	0#	1#	2#	3#	4#	5#
配方(质量比) E51 : PA651 : 填料	100 : 50 : 0	100 : 50 : 20	100 : 50 : 50	100 : 50 : 100	100 : 50 : 150	100 : 50 : 200

表 2　空心微珠/环氧树脂复合材料的原子氧暴露试验结果

试验时间/h	原子氧累积通量/(10^{20} atoms·cm^{-2})	相当于空间 400 km 高度的暴露时间/d	$\Delta M/10^{-2}$ g						$r/(10^{-24}$ cm^3·atom$^{-1})$					
			0#	1#	2#	3#	4#	5#	0#	1#	2#	3#	4#	5#
10	2.10	45	0.430	0.360	0.290	0.225	0.175	0.150		3.64	2.71	1.90	1.38	1.12
20	4.47	96	0.915	0.540	0.415	0.305	0.245	0.210		2.57	1.82	1.21	0.91	0.74
30	6.57	141	1.345	0.665	0.480	0.345	0.280	0.230	4.64	2.15	1.43	0.93	0.71	0.55
40	8.81	189	1.805	0.775	0.545	0.385	0.315	0.255		1.87	1.21	0.77	0.59	0.45
50	11.06	239	2.280	0.890	0.615	0.425	0.350	0.270		1.70	1.08	0.68	0.52	0.38

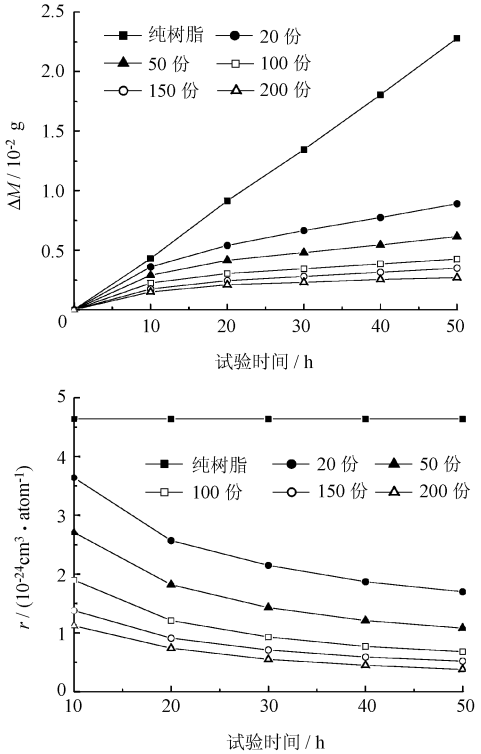
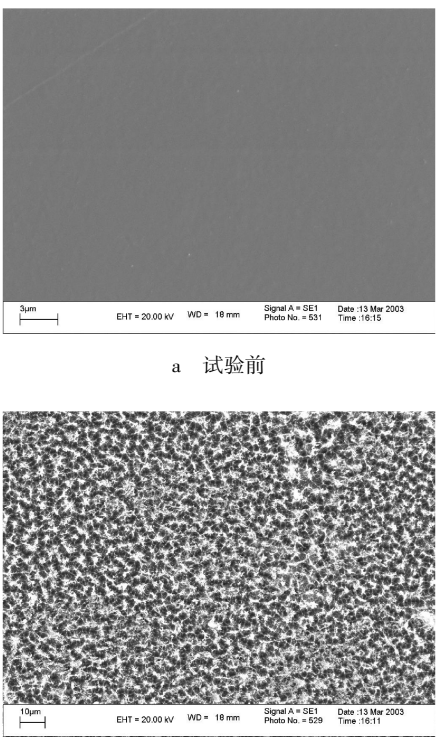


图 1　添加不同份数空心微珠的复合材料的 ΔM 和 r 随试验时间的变化曲线



a　试验前

b　试验后

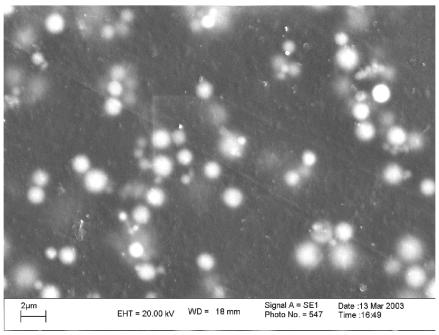
图 2　环氧树脂材料在原子氧暴露前后的电镜照片(原子氧累积通量为 11.06×10^{20} atoms/cm^2)

另一方面,从图 1 还可以看到,所有样品的 ΔM 和 r 在暴露的初期都还是比较大的,随着原子氧累积通量的增大,试样的 ΔM 和 r 急剧减小. 这是由于复合材料试样表面的环氧树脂在原子氧效应试验的初期首先被剥蚀,使试样在初期产生了较大的 ΔM. 随着原子氧通量的增大,表面树脂越来越少,此时暴露在外的空心微珠起到了阻止原子氧继续剥蚀的作用,这样就对底层的树脂起到了保护作用,致使 r 急剧减小.

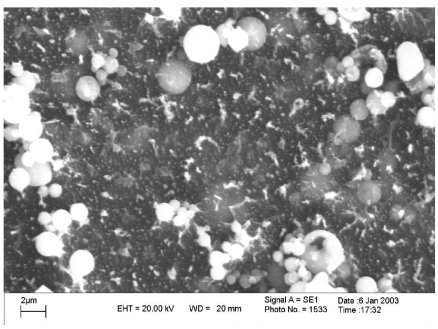
图 2 是纯环氧树脂试样在原子氧暴露试验前后的扫描电镜照片. 从图中可见,试验前的试样表面平整光滑. 而在原子氧作用下,试样表面明显变得粗糙,说明剥蚀比较严重.

图 3 是添加 50 份空心微珠的环氧树脂复合材料试样在原子氧暴露试验前后的扫描电镜照片. 由图 3 可以看到,试验前的试样表面主要是树脂,而均匀分散于其中的空心微珠颗粒模糊可见,被树脂层覆盖着. 在小通量的原子氧暴露试验后,试样表面的树脂部分被剥蚀,使少量的空心微珠暴露在外(见图 3b),使得空心微珠看起来更为清晰,同时周围还有很多未被剥蚀的树脂;而在大通量暴露试验后,表面树脂已经完全被剥蚀,试样表面都是清晰可见的空心微珠(见图 3c). 添加 20 份、100 份、150 份以及 200 份空心微珠的环氧树脂复合材料试样,在原子氧暴露试验前后的电镜照片与添加 50 份的类似. 这说明在原子氧试验初期,表面树脂首先被剥蚀,使试样的 ΔM 和 r 较

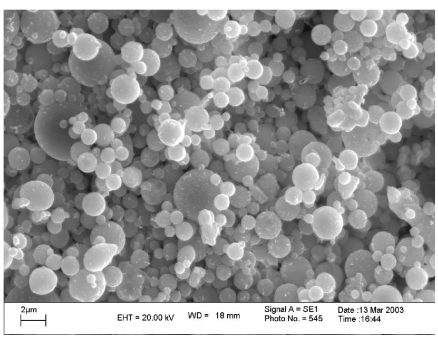
大;而在一定通量的原子氧作用后,表面树脂被剥蚀使空心微珠暴露出来,空心微珠对底层树脂起到了保护作用,这是复合材料试样 r 减小的主要原因.



a 试验前



b 小通量试验后(原子氧累积通量为 1.88×10^{20} atoms/cm^2)



c 大通量试验后(原子氧累积通量为 11.06×10^{20} atoms/cm^2)

图 3 50 份空心微珠/环氧树脂复合材料在原子氧暴露前后的电镜照片

2.2 表面改性处理的影响

空心微珠颗粒具有亲水的极性表面,而环氧树脂是疏水的非极性表面,两者的界面性质不同,相容性差. 当空心微珠加入环氧树脂中时,在基体中不能均匀地分散. 所以,需要对空心微珠进行表面改性处理,使其在树脂中能均匀分散,并提高空心微珠与基体的相容性,提高空心微珠与树脂界面的结合性能. 本试验中采用北航的气溶胶表面改性设备对超细空心微珠颗粒进行了表面改性处理[7],改性剂选用 A151,KH550,KH560 共 3 种硅烷偶联剂,改性剂用量为 1%.

试验中,对未改性以及用不同改性剂处理后的空心微珠/环氧树脂复合材料试样进行了共 20 h的原子氧暴露试验,累积通量为 3.92×10^{20} atoms/cm^2(约相当于空间 400 km 高度 84 d 的通量水平). 试验结果如表 3 所示. 材料配方为 E51∶PA651∶空心微珠=100∶50∶100.

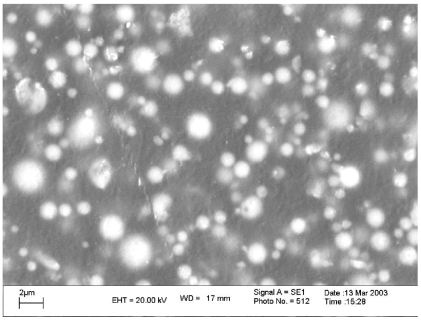
表 3 不同种改性剂作用的空心微珠/环氧树脂复合材料的原子氧暴露试验结果

试样编号	空心微珠类型	$\Delta M/10^{-2}$ g	
		试验时间为 10 h 原子氧累积通量为 1.92×10^{20} atoms/cm^2	试验时间为 20 h 原子氧累积通量为 3.92×10^{20} atoms/cm^2
6#	未改性空心微珠	0.285	0.410
7#	A151 改性空心微珠	0.195	0.255
8#	KH550 改性空心微珠	0.255	0.340
9#	KH560 改性空心微珠	0.230	0.305

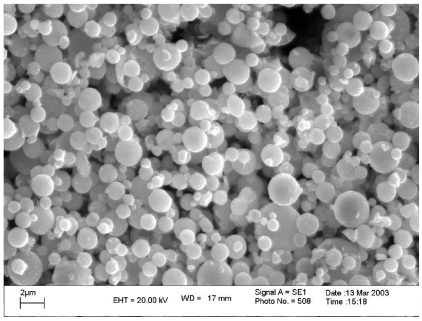
从表 3 可以看出,当环氧树脂中加入经 3 种不同改性剂表面处理后的空心微珠时,其抗原子氧剥蚀效果明显优于未改性空心微珠的效果,而采用 A151 进行表面改性处理的空心微珠/环氧树脂复合材料的质量损失最小,其抗原子氧剥蚀性能最好.

用 A151 进行表面改性的空心微珠/环氧树脂复合材料试样的原子氧暴露试验前后扫描电镜照片如图 4 所示. 从图中可见,试验前的试样表面仍主要是环氧树脂材料,模糊可见的空心微珠分散于其中,空心微珠表面覆盖着树脂层. 而在大累积通量的原子氧作用后,表面树脂被原子氧剥蚀,将空心微珠暴露出来. 对比 6#和 7#样品的扫描电镜照片,发现 7#样品中空心微珠分散均匀,没有团聚现象(如图 4 所示),而 6#样品中的空心微珠有团聚现象,在树脂中的分散不均匀(见图 5).

综上所述,对空心微珠进行表面改性处理可以明显改善空心微珠/环氧树脂复合材料的抗原子氧剥蚀性能. 而通过对比 3 种不同表面改性剂对复合材料抗原子氧性能的影响可知,采用 A151 进行表面改性的空心微珠在环氧树脂中的分散最均匀,在原子氧剥蚀试验后试样的也最小,也即偶联剂 A151 对空心微珠/环氧树脂复合材料的改性效果最明显. 这说明不同改性剂对复合材料的作用效果是不同的,其选择对复合材料的抗原子氧剥蚀性能是很重要的.

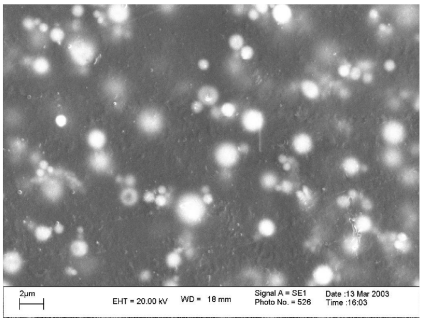


a　试验前

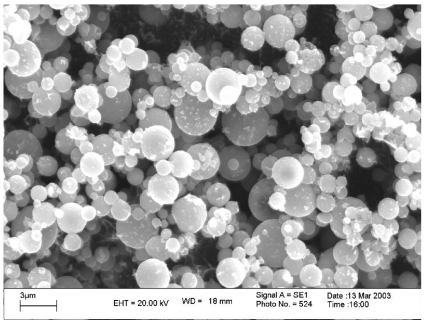


b　试验后

图 4　7# A151 改性空心微珠/环氧树脂复合材料
(原子氧累积通量为 3.92×10^{20} atoms/cm^2)



a　试验前



b　试验后

图 5　6#未改性空心微珠/环氧树脂复合材料
(原子氧累积通量为 3.92×10^{20} atoms/cm^2)

3　结　论

1) 在环氧树脂中加入超细空心微珠可以显著提高其抗原子氧剥蚀性能,且随着空心微珠添加量的增加,材料的抗原子氧剥蚀性能显著提高.

2) 空心微珠/环氧树脂复合材料在原子氧的作用下,表面的树脂首先被原子氧剥蚀,使空心微珠颗粒暴露出来,并对底层的树脂起到保护作用,这是空心微珠/树脂基复合材料抗原子氧剥蚀的主要原因.

3) 对空心微珠进行表面改性处理,可以明显提高空心微珠/环氧树脂复合材料的抗原子氧剥蚀性能. 在试验中,偶联剂 A151 对空心微珠/环氧树脂复合材料的改性效果最好.

参考文献 (**References**)

[1] Silverman E M. Spacecraft environmental effects on spacecraft: LEO materials selection guide [R]. NASA CR-4661, N96-10860, 1996. 1-1 ~ 14-19

[2] Leger L J, Visentine J T, Kuminecz J F. Low Earth Orbit atomic oxygen effects on surfaces[R]. AIAA 84-0548,1984

[3] Morison W D,Tennyson R C, French J B, *et al*. Atomic oxygen studies on polymers [R]. N89-12591, 1989. 89 ~ 109

[4] 沈志刚,王明珠,麻树林,等. 空心微珠填充聚丙烯(PP)复合材料的研究[J]. 中国塑料, 2001, 15(8):32 ~ 35
Shen Zhigang, Wang Mingzhu, Ma Shulin, *et al*. Research of cenosphere filled polypropylene composite[J]. China Plastics, 2001, 15(8):32 ~ 35(in Chinese)

[5] 沈志刚,王明珠,麻树林,等. 空心微珠改性硬质聚氯乙烯复合材料的应用研究[J]. 中国塑料, 2002, 16(5):55 ~ 57
Shen Zhigang, Wang Mingzhu, Ma Shulin, *et al*. Research of PVC-U composite filled with cenospheres[J]. China Plastics, 2002, 16(5):55 ~ 57(in Chinese)

[6] 沈志刚, 赵小虎, 陈　军,等. 灯丝放电磁场约束型原子氧效应地面模拟试验设备[J]. 航空学报, 2000, 21(5): 425 ~ 430
Shen Zhigang, Zhao Xiaohu, Chen Jun, *et al*. Ground-based atomic oxygen effects simulation facility with the filament discharge and bound of magnetic field[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2000, 21(5): 425 ~ 430(in Chinese)

[7] 沈志刚,蔡楚江,麻树林,等. 采用气溶胶法对纳米和微米颗粒材料进行分散与表面改性处理的工艺及其装置[P]. 中国专利:02158690. X, 2003-6-18