溶胶-凝胶法提高树脂抗原子氧性能的试验

袁 剑 赵小虎

(北京航空航天大学 航空科学与工程学院, 北京 100191)

摘 要: 为提高航天器用树脂基材料的抗原子氧剥蚀性能,将正硅酸乙酯(TEOS, Tetraethyl Orthosilicate)加入环氧树脂溶液中,采用溶胶-凝胶法,制备出 SiO_2/环氧杂化材料. 在空间环境原子氧效应地面模拟设备中,对材料试样开展了抗原子氧剥蚀性能评估试验,总结了试验前后试样的质量、表面形貌和表面成分的变化特点,并分析了溶胶-凝胶所得杂化材料抗剥蚀性能提高的机理. 分析认为:溶胶-凝胶反应过程中在树脂基体内生成的聚硅氧烷和 SiO_2,以及原子氧作用下杂化材料表面生成的 SiO_2 保护层,是杂化材料抗剥蚀性能得以提高的主要原因.

关 键 词: 抗原子氧; 溶胶-凝胶法; 航天器; 环氧树脂

中图分类号: V 45

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2012)12-1666-05

Experimental study on improving AO-resistance of resin using sol-gel method

Yuan Jian Zhao Xiaohu

(School of Aeronautic Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: To improve the atomic oxygen (AO) resistance of the resin in low earth orbit, tetraethyl orthosilicate (TEOS) was added into the epoxy resin(EP) solution. The inorganic phases of SiO_2 was in-situ generated using sol-gel method and the SiO_2/EP hybrid materials were obtained. The ground-based simulation experiments were carried out to evaluate the AO-resistance of the SiO_2/EP hybrid materials. The mass, surface morphology and the surface composition of the samples were compared before and after the AO experiments. The improving mechanism of the AO-resistance was analyzed. There are two essential reasons of the AO-resistance of the hybrid material that the silicones and silica were generated in the resin matrix during sol-gel process and the silica protective coating was formed on the sample surface in AO environment.

Key words: atomic oxygen(AO) resistance; sol-gel method; spacecraft; epoxy resin

低地球轨道是航天器的主要运行轨道之一,而原子氧(AO,Atomic Oxygen)是低地球轨道环境大气的主要成分,具有较强的氧化性、较大的通量和能量,会引起航天器材料的剥蚀和性能退化,进而对航天器的可靠运行和使用寿命带来影响. 近30年来,各国陆续开展了大量的原子氧效应相关研究,并在近些年逐渐将研究重点转向抗原子氧剥蚀技术方面,也已取得了较大的进展. 目前,常用方法主要有:①原子氧防护涂层[1-2],这是一种最常用且防护效果非常好的方法,但是,涂层容易出现缺陷,原子氧会穿过缺陷作用于底层材料而产生掏蚀,使涂层失去保护作用[3]. ②表面改性技术,通过表面硅烷化或高能离子注入,使材料表面富含 Si、Al、钇等元素,并在与 AO 作用时形成 SiO_2 等氧化物保护层[4]. ③基体强化技术,通过化学合成手段来改变材料的分子组成和结构[5],

收稿日期: 2011-09-01; **网络出版时间**: 2012-11-29 11:05

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.2625.V.20121129.1105.021.html

基金项目: 中央基本科研业务费北京航空航天大学领航创新基金资助项目(YWF-10-01-A06)

作者简介: 袁 剑(1986-),浙江平湖人,硕士生, 13466780135@126.com.

或者将不与 AO 反应的组分引入航天器常用聚合物基体中,以提高基体的抗原子氧能力.

其中,基体强化技术可提高材料整体的抗原子氧性能,且具备自修复功能,能有效避免 AO 涂层缺陷产生的掏蚀,是近些年的研究重点. 国外曾通过化学合成的方法,在聚合物基体分子中引入含硅、磷氧、锆、锡、铝等元素的基团[6-10],可使聚合物的抗原子氧性能提高约 5 ~ 20 倍. 此外,也有研究者在基体中添加纳米蒙脱土等,可将基体的抗 AO 性能提高 3 倍[11]. 本实验室曾用共混法在树脂基体中加入纳米 SiO_2 等颗粒材料[12],也取得了较好的抗 AO 效果. 但共混法添加纳米颗粒容易团聚,在基体中的均匀分散比较困难.

研究表明,通过溶胶-凝胶法制备抗原子氧防护涂层效果非常理想,可将抗原子氧特性提高 2 个数量级以上[13-16]. 为克服共混法中的问题,本文通过溶胶-凝胶法,将正硅酸乙酯(TEOS,Tetraethyl Orthosilicate)加入到航天器上最常用的树脂基体中,采用基体强化技术,原位生成无机相,制备了含硅杂化材料,在 AO 效应地面模拟设备中进行了抗原子氧剥蚀研究,并分析了该方法提高树脂抗原子氧性能的机理.

1　试验材料及试验设备

1.1　试验材料

树脂基体为双酚 A 型环氧 E51,固化剂为聚酰胺 PA651,湖南岳阳化工总厂树脂厂生产;TEOS 由天津市光复精细化工研究所生产;乙醇、丙酮、纯净水和盐酸均为北京化工厂生产.

1.2　溶胶-凝胶法制备杂化材料

本次试验用试剂的质量比为:丙酮 : TEOS : 纯净水 : E51 : 固化剂 = 75 : 52 : 27 : 100 : 50(单位:g). 催化剂为盐酸,摩尔比 TEOS : HCl = 1000 : 1,分别用以下两种工艺制备.

A 法:直接在烧杯中加入预定量的环氧树脂,在丙酮溶剂中搅拌 20 min 后,依次加入 TEOS、纯净水,在搅拌状态下滴加催化剂,搅拌 5 min 后添加固化剂,并继续搅拌 30 ~ 35 min;然后混合液抽气脱泡,在玻璃板上延流涂膜,并在室温下初固化 24 h;最后在真空干燥箱内,分别加热至 80,130,170℃保持 1 h 使样品固化. 用 A 法制备了 2#样品.

B 法:先制备 TEOS 溶液(和纯净水混合后滴加催化剂,搅拌半小时),静置陈化半小时后,再制备环氧树脂的丙酮溶液,将 TEOS 溶液加入后,混合搅拌 10 min,然后加入固化剂搅拌半小时;其余同 A 法. 用 B 法制备了 3#样品.

将与前述等量的丙酮和 E51,PA651 混合搅拌 1 h 左右制备了纯树脂,记为 1#试样.

1.3　抗原子氧剥蚀性能研究

试样的抗原子氧剥蚀性能试验在北京航空航天大学 AO 效应地面模拟试验设备上进行,其详细特性说明见文献[17].

本次试验条件为:工作气体为氧气,真空室气压 0.15 Pa,放电电流为 140 mA,AO 累积通量为 3.45×10^{20} 个/cm^2,试验时间为 16 h.

2　试验结果与分析

2.1　质量损失

试样的原子氧效应模拟结果分别如表 1 和图 1 所示. 可知,3 个试样质量损失从小到大依次为:2#、3#、1#. 其中 2#材料的 ΔM 只有纯 E51 环氧树脂 1#试样的 32.58%,3#杂化材料则为 37.12%;很明显,采用溶胶-凝胶(S-G,Sol-Gel)法在环氧中引入无机组分后,材料的 AO 效应试验质量损失有较大程度减少,抗原子氧能力约提高了 3 倍.

表 1　试样在 AO 效应地面模拟试验中质量损失情况

	质量损失 m/g	M_1(4 h)	M_2(8 h)	M_3(12 h)	M_4(16 h)
	AO 累积通量/(10^{20}个·cm^{-2})	0.65	1.45	2.44	3.45
1#	ΔM_1	0.00150	0.00310	0.00480	0.00660
2#	ΔM_2	0.00085	0.00130	0.00180	0.00215
	($\Delta M_2/\Delta M_1$)/%	56.67	41.94	37.50	32.58
3#	ΔM_3	0.00070	0.00140	0.00200	0.00245
	($\Delta M_3/\Delta M_1$)/%	46.67	45.16	41.67	37.12

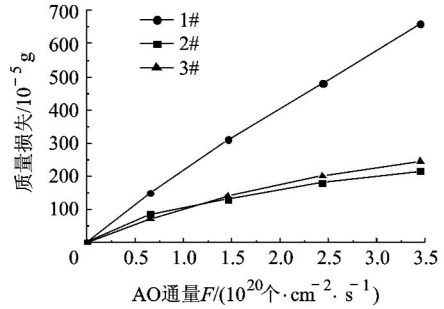


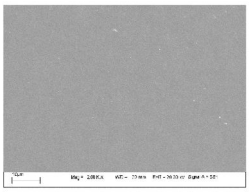
图 1　试样在 AO 效应地面模拟试验中的质量损失情况

由图 1 可以看到,1#样品的质量损失近似直线,剥蚀速率维持稳定;而添加 TEOS 的样品的斜率均逐渐变小,说明其抗原子氧能力是逐渐增强的. 分析认为,添加 TEOS 后,通过溶胶-凝胶反应,在环氧基体内部生成了一定量的不易与 AO 反应的含硅物质(有机硅和 SiO_2),从而使材料具有了一定的抗原子氧能力. 此外,由于 AO 试验初期试样表面仍含有较多树脂成分,因此初期质量损失较大. 但随着 AO 通量不断增大,表面树脂逐

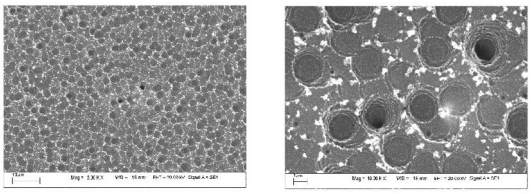
渐被剥蚀,含硅物质则被氧化,生成了 SiO_2 或其他不与原子氧反应的结构,并形成保护层,从而减弱了 AO 对试样底层材料的进一步剥蚀;因此,材料的剥蚀速率不断下降,曲线斜率趋于平缓.

2.2 表面形貌

图 2 ~ 图 4 分别为 AO 效应前后 1# ~ 3#试样的扫描电镜(SEM,Scanning Electron Microscopy)照片.

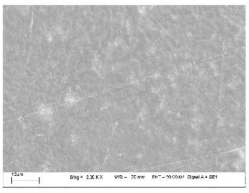


a AO 前 (2000 倍)

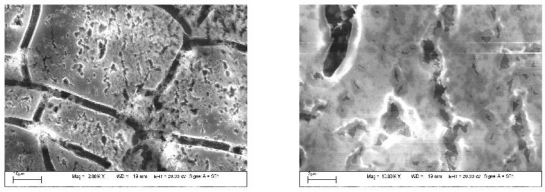


b AO 后(2000 倍) c AO 后(10000 倍)

图 2 AO 试验前后纯树脂 1#试样的 SEM 照片

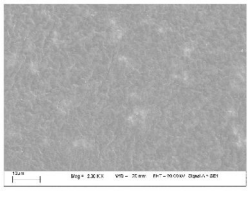


a AO 前(2000 倍)

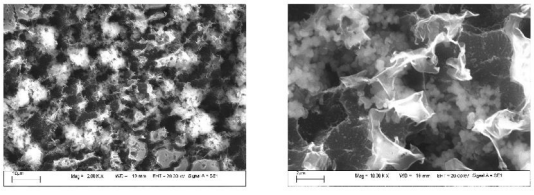


b AO 后(2000 倍) c AO 后(10000 倍)

图 3 AO 试验前后 2#杂化材料试样的 SEM 照片



a AO 前(2000 倍)



b AO 后(2000 倍) c AO 后(10000 倍)

图 4 AO 试验前后 3#杂化材料试样的 SEM 照片

由图 2 可看到,AO 试验前纯树脂表面很光滑,而在 AO 后,形貌发生了较大的变化,样品表面高低不同,出现了一些直径 2 μm 左右的凹坑,AO 剥蚀比较严重. 由图 3、图 4 可见,AO 试验前杂化样品的表面也是比较光滑的,而在 AO 试验后,形貌也有所变化,但其形貌特点与环氧完全不同. 其中,2#样品(图 3b、图 3c)的表面由大量的块状壳层组成,间有宽度约为 2 μm 左右的缝隙. 高放大倍数下,壳层呈玻璃态,其上也有一些小的孔洞. 孔洞下有一些颗粒状物质. 分析认为,此壳层可能是溶胶-凝胶法在基体中生成的含硅物质在 AO 作用下氧化生成的 SiO_2 保护层. 由文献可知,含硅物质在氧化成 SiO_2 保护层的过程中,由于密度的变化,表面体积皱缩,容易形成裂纹[18]. 而 3#样品(图 4b、图 4c)与 2#也有所不同,表面由一些颗粒和絮状物组成,壳层结构较少. 颗粒直径约 200 ~ 300 nm,但大都团聚在一起,颗粒团之间是基体被 AO 剥落后留下的孔洞. 分析认为,3#试样制备过程中,催化剂加入 TEOS 较早且陈化了足够时间来进行水解,因而生成了更多的 SiO_2 颗粒. 2#试样催化剂直接加入混合液搅拌、涂膜、固化,因此,TEOS 水解程度较弱,生成的 Si 多以含硅有机物的形式存在,这些含硅有机物在 AO 的作用下生成了氧化硅,使样品表面主要为玻璃态的 SiO_2 保护层.

从抗 AO 效果上看,两种方法所得的样品相当,但 2#略好一些(图 1). 分析认为,在催化剂有效作用下,TEOS 在与 E51 混合搅拌过程中,能够与足够量的水发生水解反应,并有 E51 充分混合后形成空间位阻防止硅氧链过于集中;后在碱性固化剂 PA651 作用下迅速发生缩聚;固化剂与 E51 在后续的搅拌中慢慢反应,对缩聚的硅氧链进一步形成空间位阻,最终形成有机无机互穿网络. A 法中,由于体系自重和涂覆基底的塑形作用,涂膜后缩聚形成的含硅物质逐渐变扁平,成薄壳结构,而周边的环氧树脂则被挤入相邻的薄壳之间;AO 作用后,最终薄壳间的树脂被剥蚀,含硅物质在转化为 SiO_2 过程中收缩,留下2 μm左右的壳间裂纹. 而 B 法中,TEOS 先进行了长时间陈化,水解更充分,微观形貌初步成型,只能局部形成类似膜状结构,同时,生成了很多团聚体和白色絮状物,与壳状结构差别较大.

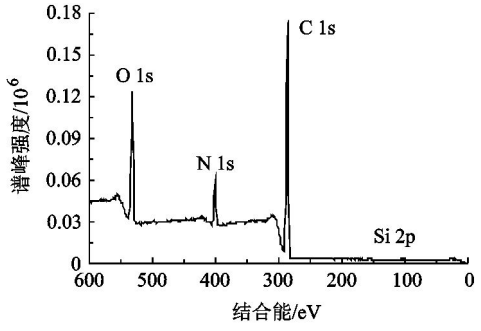
2.3 表面成分

为了分析杂化材料抗原子氧性能提高的原因,测试了 AO 前后试样的 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)谱,并和文献[12]中纯 SiO_2(直

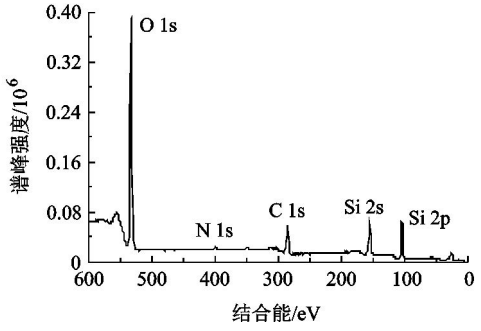
径约 30 nm)以及纯树脂的数据进行了对比,结果如表 2 和图 5、图 6 所示.

表 2　各元素在试样中 AO 前后百分比相对含量变化

相对含量/%	SiO_2	2#		3#		环氧
		AO 前	AO 后	AO 前	AO 后	AO 后
O	52.69	23.61	54.84	13.33	55.85	28.91
N	0	2.78	1.27	8.21	1.78	7.01
C	11.38	72.25	23.22	77.88	20.83	64.08
Si	35.93	1.36	20.67	0.58	21.54	0

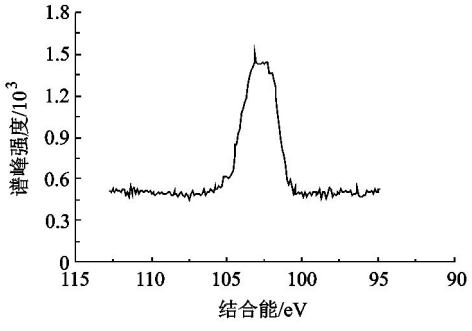


a　AO 前

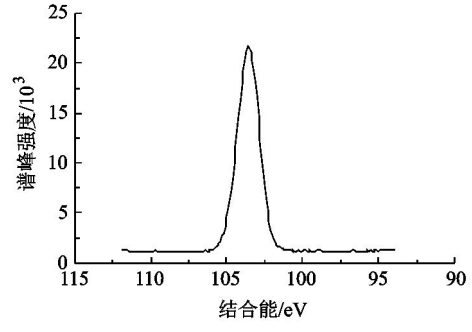


b　AO 后

图 5　AO 试验前后 2#试样的 XPS 谱



a　AO 前



b　AO 后

图 6　AO 试验前后 2#试样 Si 元素的 XPS 谱

AO 试验前,2#、3#试样表面主要成分是 C、O、N 和少量的 Si;AO 后,试样表面的 Si、O 含量有较大程度的增大,而 C、N 含量下降. 文献[12]中指出,纯的环氧树脂等碳氢化合物,在 AO 作用下会被严重剥蚀;因此可认为,杂化材料表面树脂基体被严重剥蚀.

此外,AO 试验后 2#、3#试样表面成分与 AO 后的环氧树脂有较大区别,含有较多 Si 元素. 这说明,AO 剥蚀后杂化材料表面确实存留了较多抗 AO 的含硅物质.

同时还可发现,AO 后杂化材料试样表面元素 Si、O、C 的比例和纯的纳米 SiO_2 并不相同,有更多的 C 元素. 这说明,原子氧作用后的杂化材料表面并不全是 SiO_2,还有一些由 C、O、Si 组成的能够抵抗 AO 剥蚀的新结构.

表 3 是由北京大学分析测试中心提供的不同物质中 O、Si 元素对应的结合能,表 4 是原子氧试验前后杂化试样表面 O、Si 元素的结合能.

表 3　O、Si 元素 XPS 谱中化学键对应的结合能

O		Si	
物质	结合能	物质	结合能
SiO_2	532.5 ~ 533.3	Silicones, Silanes	101.9 ~ 102.9
Hydroxides	530.9 ~ 532.0	Silica	103.2 ~ 103.8
Silicones	532.5 ~ 532.8	Silicates	102 ~ 102.95

表 4　试样 XPS 谱中元素结合能变化

结合能变化/eV	2#		3#	
	AO 前	AO 后	AO 前	AO 后
O	532.50	532.80	532.10	532.90
Si	103.10	103.60	103.20	103.60
N	399.95	399.55	399.75	399.55

注:此表数据其他元素电子结合能以 C 元素在 284.80 eV 的结合能作为基准.

由表 3、表 4 以及图 6 可以看到,AO 试验前后试样表面 O、Si 元素的峰值位置和半峰宽都有所变化,且不同元素在不同试样上变化趋势也不完全一样. 分析 AO 试验前后 Si 元素和 O 元素的结合能,可以得出一致的结论:AO 试验前,2#试样表面主要由聚硅氧烷和 SiO_2 组成,3#试样表面主要为硅羟基结构、聚硅氧烷和 SiO_2;AO 后 2#、3#试样表面均生成了大量的 SiO_2. 此外,与 2#试样相比,3#试样表面在 AO 前有较多的硅羟基,这可能与杂化试样的制备工艺有关. 3#试样制备过程中,催化剂首先滴加入 TEOS 溶液后,体系搅拌了半小时,较 2#试样的催化作用更充分,且陈化一定时间后,才与环氧溶液混合;因此 TEOS 水解更完全.

3 结 论

应用溶胶-凝胶法,在树脂基体中原位生成无机抗原子氧相,获得了 SiO_2/EP 有机/无机杂化材料. 开展 AO 效应地面模拟试验,测试并综合分析了 AO 前后试样的质量、表面形貌和表面成分的变化情况,可得到以下结论:

1) 采用溶胶-凝胶法制备的有机无机杂化 SiO_2/EP 材料具有较强的抗原子氧剥蚀性能, AO 作用 16 h 后,其质量损失约为同暴露条件下纯树脂的 1/3,且杂化材料的抗 AO 能力是不断增强的.

2) 溶胶-凝胶过程中,树脂基体中生成了具有一定抗原子氧能力的聚硅氧烷和 SiO_2 等含硅物质. 在原子氧作用下,试样表面的树脂被剥蚀,而表面含硅物质进一步转化为 SiO_2 或其他抗原子氧剥蚀的新结构,这是杂化材料抗原子氧特性显著提高的原因.

3) 杂化材料表面在原子氧作用下生成了不与原子氧反应的 SiO_2"保护层",有效地减少了原子氧对底层树脂基材料的进一步剥蚀.

4) 溶胶-凝胶法工艺参数的变化,对所得杂化材料的抗原子氧剥蚀性能有所影响. 制备条件决定了杂化材料的微观结构;而微观结构,如玻璃态或颗粒团聚,则影响着材料的抗 AO 剥蚀能力.

参考文献 (References)

[1] Silverman E M. Space environmental effects on spacecraft: LEO materials selection guide[M]. Washington DC: NASA, 1995

[2] Packirisamy S, Schwam D, Litt M H. Atomic oxygen resistant coating for low earth orbit space structures[J]. Journal of Materials Science, 1995, 30: 308-320

[3] de Groh K K, Banks B A. Atomic-oxygen undercutting of long duration exposure facility Aluminized-Kapton multilayer insulation[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 1994, 31(4): 656-664

[4] Iskanderova Z A, Kleiman J, Morison W D, et al. Erosion resistance and durablity improvement of polymers and composites in space environment by ion implantation[J]. Materials Chemistry and Physics, 1998, 54: 91-97

[5] Schuler P, Mojazza H B, Haghighat R. Atomic oxygen resistant films for multi-layer insulation[J]. High Performance Polymer, 2000, 12(1): 113-123

[6] Gonzalez R I, Tomczak S J. Synthesis and atomic oxygen erosion testing of space-survivable POSS polyimides[C]//9th International Conference on Materials in a Space Environment. Noordwijk: ESA Publication Division, 2003: 113-120

[7] Connell J W. The effect of low earth orbit atomic oxygen exposure on phenylphosphine oxide-containing polymers[J]. High Performance Polymers, 2000, 12(1): 43-52

[8] Illingsworth M L, Betancourt J A, He L, et al. Polyimides containing fluorine and phosphorus for potential space applications[R]. NASA TM 2001-211099, 2001

[9] Kiefer R L, Orwoll R A, Aquino E C, et al. The effects of atomic oxygen on polymer films containing bis(triphenyltin) oxide[J]. Polymer Degradation and Stability, 1997, 57(2): 219-226

[10] Kiefer R L, Anderson R A, Kim M-H Y, et al. Modified polymeric materials for durability in the atomic oxygen environment[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, 208: 300-302

[11] Hseih D T, Lloxyd T B. Nanocomposite approach to enhance the atomic oxygen resistance[C]//Kliger H S, Rasmussen B M, Pilato L A, et al. 43rd International SAMPE Symposium and Exhibition on Materials and Process Affordability-Keys to the Future. Anaheim, California: [s. n.], 1998: 1170-1177

[12] 王鑫,赵小虎,王明珠,等. 纳米颗粒增强环氧树脂抗原子氧剥蚀性能机理研究[J]. 航空学报, 2007, 28(1): 207-212
Wang Xin, Zhao Xiaohu, Wang Mingzhu, et al. Investigation of atomic oxygen resistance improving mechanism for epoxy/silica nanocomposites[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2007, 28(1): 207-212(in Chinese)

[13] Zhang Xin, Wu Yiyong, He Shiyu, et al. Investigation on the atomic oxygen erosion resistance of sol-gel alumina-silica compositefilms on Kapton[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 114: 179-184

[14] Duo Shuwang, Li Meishuan, Zhu Ming, et al. Polydimethylsiloxane/silica hybrid coatings protecting Kapton from atomic oxygen attack[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 112: 1093-1098

[15] 多树旺,宋密密,刘庭芝,等. 有机硅/二氧化硅杂化涂层抗原子氧侵蚀性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(增刊1): 488-491
Duo Shuwang, Song Mimi, Liu Tingzhi, et al. Atomic oxygen erosion resistance of silioxane/silica hybrid coatings in space environment[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(S1): 488-491(in Chinese)

[16] 童靖宇,刘向鹏,张超,等. 空间原子氧环境对航天器表面侵蚀效应及防护技术[J]. 航天器环境工程, 2009, 26(1): 1-4
Tong Jingyu, Liu Xiangpeng, Zhang Chao, et al. The space atomic oxygen environment erosion on spacecraft surfaces and its protection techniques[J]. Spacecraft and Environmental Engineering, 2009, 26(1): 1-4(in Chinese)

[17] 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)

[18] Vance D A, McCargo M, Hastert R, et al. Atomic oxygen resistant polymer for use in the low earth orbit[C]//24th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Washington DC: [s. n.], 1989: 2651-2655

(编 辑:李 晶)