纳米 ZnO-有机硅复合涂层的抗原子氧剥蚀性能

王 静 李卫平 陈贻炽 朱立群

(北京航空航天大学 空天材料与服役教育部重点实验室, 北京 100191)

摘 要: 为了进一步提高有机硅涂层的抗原子氧剥蚀能力,采用经硅烷偶联剂处理的纳米 ZnO 微粒,在聚酰亚胺薄膜基材表面制备出纳米 ZnO-有机硅复合涂层. 通过原子氧地面模拟试验,研究了纳米 ZnO-有机硅复合涂层的质量损失、表面形貌及化学成分的变化规律. 结果表明:经表面处理的纳米 ZnO 微粒可以均匀分布在有机硅涂层中,有效消除有机硅树脂成膜过程中产生的微裂纹. 经过原子氧辐照试验,没有保护涂层的聚酰亚胺基材的质量损失较大,而涂覆纳米 ZnO-有机硅复合涂层具有良好的抗原子氧剥蚀性能,其质量损失和微观表面形貌变化很小,并且随着涂层中纳米 ZnO 含量的增加,其抗原子氧剥蚀的能力进一步增强.

关 键 词: 纳米 ZnO; 改性; 有机硅; 原子氧

中图分类号: V 254.1

文献标识码: A 文章编号: 1001-5965(2009)07-0824-04

Anti-atomic oxygen properties of silicone coating modified by nano-ZnO

Wang Jing Li Weiping Chen Yichi Zhu Liqun

(Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance (Ministry of Education),
Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract To improve the anti-atomic oxygen properties of silicone coating, nano-ZnO modified by silane coupling reagent was filled in the silicone resin and nano-ZnO/silicone composite coating on polyimide film was obtained. Polyimide with and without nano-ZnO/silicone coating was exposed to atomic oxygen(AO) in a ground-based AO effect simulation facility. The modified nano-ZnO particles were uniformly distributed within the silicone coating so that micro-cracks occurred during film-forming of the silicone were eliminated effectively. The AO experiment results indicate that polyimide is significantly eroded which is characterized by substantial weight loss and change of surface morphologies; nano-ZnO/silicone coatings exhibit excellent properties for anti-atomic oxygen effects with little variation in weight or morphology. The anti-oxygen properties of the coatings were improved along with the increase of nano-ZnO content.

Key words nano-ZnO; modification; silicone; atomic oxygen

200~700 km 高度的低空间轨道是对地观测卫星、气象卫星、载人飞船和航天飞机等运行的主要场所,大气中的原子氧(AO, Atomic Oxygen)是航天器表面化学腐蚀、剥离的主要原因[1-2]. 当航天器以 8 km/s的速度在轨道上运行时,原子氧束流以比较高的通量(10^{12}~10^{15} atom/(cm^2·s))和约 5 eV 的动能与其表面相碰,这一能量足以使许多材料的化学键断裂并发生氧化;又由于原子氧本身是强氧化剂,因此造成材料质量损失、表面剥蚀和性能退化[3-6]. 因此,对在空间长期使用的航天器来说,需要采取抗原子氧剥蚀的保护措施.

目前,最常用的抗原子氧剥蚀方法是在材料表面涂防护涂层[7-8],防护涂层可分为有机和无机两类,有机硅防护涂层具有良好的柔韧性、高的氧化稳定性,耐高低温冲击,是空间不可替代的保护涂层,将有机硅涂层用于不同基体材料的防护

收稿日期: 2008-06-16

基金项目: 航天科技创新基金资助项目(CASC0505)

作者简介: 王 静(1983-),女,山东烟台人,硕士生, wangjing0131@mse.buaa.edu.cn

时,由于其热膨胀系数存在差异而在冷热交变过程中出现微裂纹,使得原子氧从涂层裂缝中渗入基体材料内部,而导致基体材料的破坏. 纳米 ZnO本身具有优良的抗原子氧剥蚀的能力及耐空间环境强烈紫外辐照的能力,且在涂层遇到冷热交变的环境中可以传递应力从而降低裂纹的产生,因此将纳米 ZnO添加到有机硅中可望提高有机硅涂层的抗原子氧及空间辐照的作用. 但是由于纳米 ZnO具有比表面积大和比表面能大等特点,自身易团聚;另一方面,纳米 ZnO表面极性较强,在有机介质中不易均匀分散,与有机基体之间结合力差,易造成界面缺陷[9-11],这就极大地限制了其纳米效应的发挥. 因此,需要对纳米 ZnO进行表面处理,改善它与有机基料之间的润湿性和结合力,从而达到与有机硅树脂良好混合的目的[12].

本研究采用有机硅作为防护涂层,并添加纳米 ZnO对其进行改性,考察抗原子氧剥蚀能力,为进一步提高材料的抗原子氧剥蚀性能打下基础.

1　试验内容

1.1　试　样

基材:聚酰亚胺(PI,25 μm),将聚酰亚胺基体用丙酮和乙醇清洗并充分干燥后,放入干燥皿中备用.

原料:环氧有机硅树脂(W304);纳米 ZnO(直径 30 nm);γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550);乙二胺.

1.2　涂层制备

纳米 ZnO粒子的表面处理:采用 KH-550对纳米 ZnO进行表面处理(KH-550的加入量为纳米 ZnO质量的 3%),将 KH-550加入到醇水溶液中充分水解后加入适量乙醇,然后将上述混合物加入到纳米 ZnO中常温反应,将产物分离烘干.

改性涂层制备:将改性过的纳米 ZnO按不同的质量比,质量分数分别为 0.5%,1.0%,1.5%,2.0%,加入到有机硅树脂中,添加 3%(质量分数)的乙二胺固化剂,搅拌混合均匀. 采用提拉法制备涂层,在 100℃固化 1.5 h.

1.3　性能测试

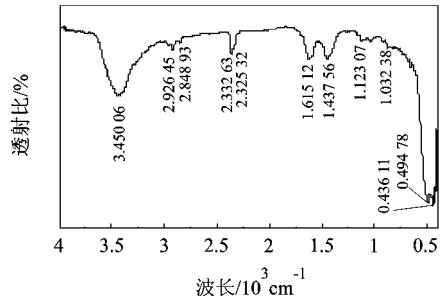
原子氧剥蚀性能在灯丝放电等离子体型原子氧效应地面模拟试验设备中进行,试验条件为:真空室气压为 0.15 Pa,放电电压为 120 V,放电电流为 140 mA;暴露时间为 10 h,累积原子氧通量为 2.31×10^{20} atom/cm^2.

用傅里叶红外吸收光谱仪来对比表面处理前后纳米粒子的变化(KBr压片)以及原子氧地面模拟试验前后样品化学成分的变化(薄膜法);用 S530型扫描电子显微镜观察涂层的微观形貌(表面经过喷金处理);采用 DT-100光学天平称量原子氧地面模拟试验前后的试样质量变化.

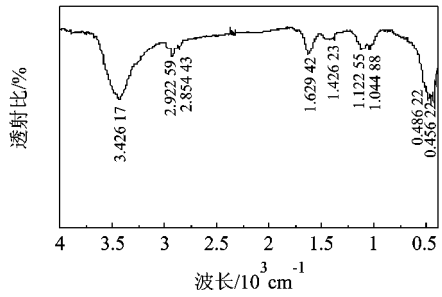
2　结果与讨论

2.1　纳米 ZnO的表面处理

用于纳米粒子表面处理的硅烷偶联剂是一种双官能团化合物,其分子结构中一端能在纳米粒子表面进行化学反应,另一端可以与聚合物发生反应或具有相容性. 图 1为纳米 ZnO处理前后的红外吸收谱图.



a　未经处理的纳米 ZnO



b　采用 KH-550处理的纳米 ZnO

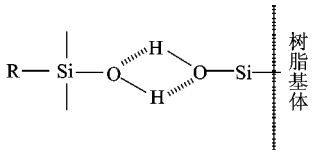
图 1　纳米 ZnO处理前后红外谱图

由图 1a可以看出,未经处理的纳米 ZnO的 $3.450\,06\times10^3$ cm^{-1}处的峰是羟基振动而引起的,纳米 ZnO表面的羟基,易形成氢键,在氢键作用下颗粒间形成接枝现象,所以粉体团聚较严重. $2.332\,63\times10^3$ 和 $2.325\,32\times10^3$ cm^{-1}为表面吸附的二氧化碳的吸收峰,$1.123\,07\times10^3$ 和 $1.032\,38\times10^3$ cm^{-1}为纳米 ZnO表面吸附空气中的水和二氧化碳产生的 CO_3^{2-} 的简谐振动峰,这些峰的出现说明了纳米 ZnO的吸附活性较高. 图 1b为经 KH-550处理后的纳米 ZnO,红外吸收谱图发生了明显的变化. $2.332\,63\times10^3$,$2.325\,32\times10^3$ cm^{-1}的吸收峰消失,说明表面吸附的二氧化碳大大减少. $1.629\,42\times10^3$ cm^{-1}处的峰

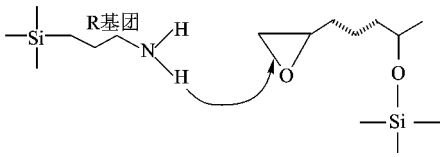
变得尖锐且面积增大, 为 N—H 的弯曲振动峰, 2 922 59 × 10^3, 2 854 43 × 10^3 cm^{-1}处的 CH_2伸缩振动峰说明改性后的粒子表面吸附了 KH-550. KH-550结构为一个中心四价 Si原子四周结合 3 个可以水解的乙氧基官能团—OC_2H_5和 1个 γ-氨丙基基团, 在醇水环境下 3个不稳定乙氧基基团发生水解, 生成活性很强的硅醇 (Si—OH)与副产物乙醇; 接着, 水解生成的硅醇低聚物发生缩合自聚, 再与基质上的羟基群脱去水分子, 最后在干燥过程中伴随着水分的去除与纳米粒子表面形成牢固的价键, 起到对纳米粒子表面处理的作用.

2 2 纳米 ZnO对有机硅的改性

经 KH-550处理后的纳米 ZnO 粒子在表面引入了含有活泼氢的氨基, 在机械搅拌与树脂混合的过程中, 可以与有机硅树脂中的羟基作用形成如图 2a所示稳定的氢键结构, 可与基体形成界面, 能起到减弱界面应力作用. 在固化反应中, 氨基中的活泼氢可以与环氧有机硅的环氧基团发生反应, 如图 2b所示, 形成共价键使得纳米粒子与基体的结合更为紧密.



a 氢键作用



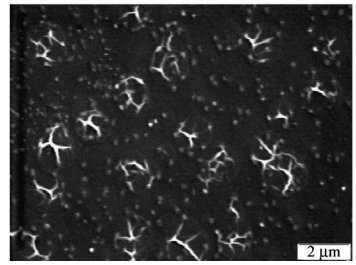
b 共价键键作用

图 2 改性纳米 ZnO对有机硅树脂作用示意图

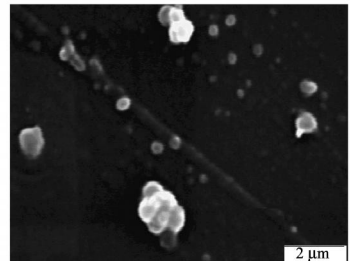
图 3a是有机硅涂层的 SEM 照片, 可以看出, 没有加 ZnO 的涂层产生了微裂纹, 微裂纹约为 1μm, 由于微裂纹的存在, 可以破坏有机硅的结构使其保护性能下降. 图 3b 为未经处理的纳米 ZnO 添加到有机硅树脂后制备的涂层, 可以看出, 涂层中的纳米 ZnO 分散效果较差, 出现了团聚的大颗粒团聚, 团聚后的颗粒粒径达到 1~ 2μm, 远远超过了纳米氧化锌本身的粒径大小. 改性过后的纳米 ZnO 制备的涂层如图 3c所示, 纳米颗粒分布均匀, 没有团聚现象出现. 由于纳米粒子的均匀分布, 在涂层中产生了微变形区, 可更好的传递应力, 从而消除了涂层生成过程中产生的微裂纹.

2 3 纳米 **ZnO**-有机硅涂层抗原子氧性能

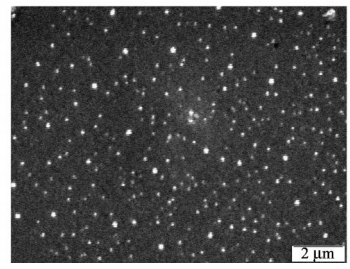
图 4为各试样的质量损失图, 可以看出, 空白



a 有机硅涂层



b 未经处理的纳米 ZnO-有机硅涂层



c 经处理的纳米 ZnO-有机硅涂层

图 3 有机硅涂层 SEM 照片

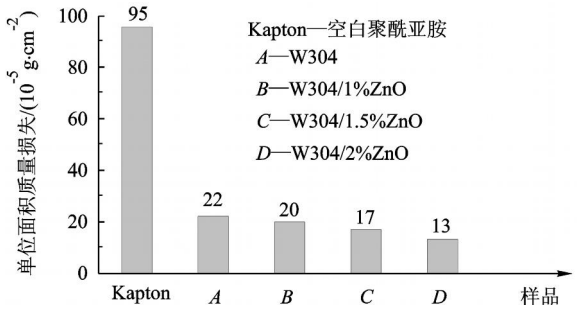
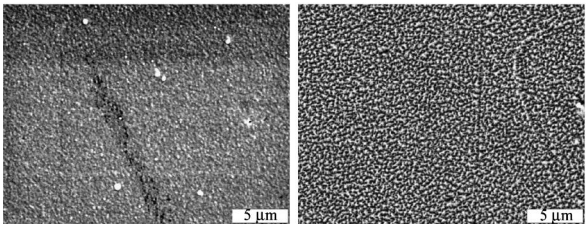


图 4 原子氧试验各试样质量损失图

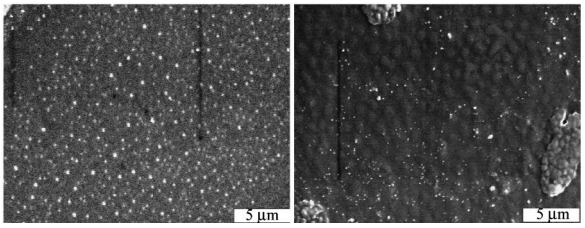
聚酰亚胺薄膜质量损失大, 受原子氧剥蚀严重, 原因是聚酰亚胺薄膜中的有机成分可以与原子氧发生反应, 生成物以气体形式挥发. 纳米 ZnO-有机硅涂层的质量损失仅为空白聚酰亚胺的 13% ~ 23%, 原因是有机硅可以形成硅氧网络, 从而阻止了原子氧的进一步剥蚀. 在改性有机硅涂层中, 由于添加的纳米 ZnO本身具有耐原子氧的作用, 并且可以消除有机硅涂层中的缺陷, 二者的共同作用可以使有机硅涂层的保护作用得到提高. 随着纳米 ZnO 含量的增加, 质量损失的值随之降低, 当纳米 ZnO 的质量分数由 0增加到 2%, 涂层的质量损失由 22 × 10^{-5} g/cm^2下降到 13 × 10^{-5} g/

cm^2, 说明纳米 ZnO 含量的增加, 可以进一步提高有机硅的抗原子氧性能.

图 5a为原始的聚酰亚胺薄膜的 SEM 照片, 可以看出表面存在一定的缺陷, 不完全均一, 但是表面没有较大起伏. 图 5b可以看出经过原子氧侵蚀后的聚酰亚胺表面形貌发生明显变化, 如表面起伏较大, 剥蚀严重, 整体的特征是剥蚀后的基材外观成地毯状. 由图 5c可以看出 ZnO-有机硅涂层中纳米 ZnO 分布均匀, 涂层没有出现微裂纹, 表面平整, 图 5d 为原子氧地面模拟试验后的 SEM 照片, 在试验后有轻微的起伏, 原因是涂层表面失去有机成分形成陶瓷状的硅氧网络从而阻止了原子氧的进一步剥蚀.



a 原子氧试验前的聚酰亚胺　b 原子氧试验后的聚酰亚胺

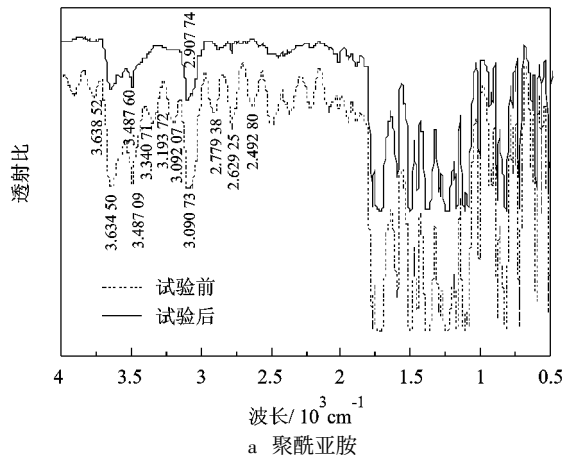


c 原子氧试验前的 ZnO-有机硅　d 原子氧试验后的 ZnO-有机硅

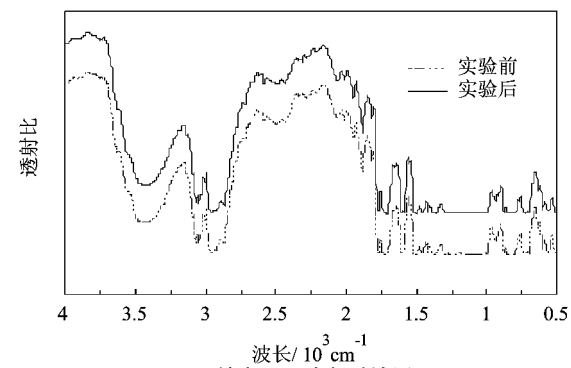
图 5 原子氧试验前后试样 SEM 照片

聚酰亚胺主链的分子式为 $+C_{22}N_2O_5H_{28}+_n$, 没有保护涂层的聚酰亚胺在经过原子氧地面模拟试验后, 整个样品表面变得粗糙, 失去原有光滑透明的外观特征. 图 6a可见, 未加保护涂层的空白聚酰亚胺试样在原子氧试验前后在 $2\ 500\times10^3$ ~ $0\ 400\times10^3\ cm^{-1}$ 区间内发生显著变化. 位于 $3\ 634\times10^3\ cm^{-1}$处游离的羟基的 O—H 伸缩振动, 在原子氧试验前后峰的位置保持不变, 说明在试验前后均有羟基, 可能是表面吸附造成的, 但是由于峰的面积显著减少, 并且原子氧试验后峰形变得不尖锐, 说明在试验后羟基的含量显著降低. 试样的 N—H 伸缩振动在原子氧试验前分别在 $3\ 487\ 09\times10^3$和 $3\ 340\ 71\times10^3\ cm^{-1}$处存在两条峰, 但是在原子氧试验之后, 仅在 $3\ 487\ 60\times10^3\ cm^{-1}$有峰, 并且峰的面积显著减少, 可能是试验中的氢元素在原子氧作用下反应产物挥发导致 N—H 键的降低而引起图谱的变化. 在 $3\ 090\times10^3\ cm^{-1}$处的苯环上的 C—H 伸缩振动, 峰的位置不变, 面积减少, 可以得出的结论是试样总量降低. 在 $3\ 100\times10^3$ ~ $2\ 900\times10^3\ cm^{-1}$左右对应的 C—H 伸缩振动, 在原子氧试验前, 有明显的吸收, 但在原子氧试验后, 红外谱图在此区间变得相对平滑, 没有明显的峰出现, 说明薄膜中的 CH 在原子氧的作用下发生反应, 以挥发气体的形式消失. 在 $2\ 779\ 25\times10^3\ cm^{-1}$处峰的消失, 为 NH—O 键的断裂, 而在 $2\ 629\ 25\times10^3$ 和 $2\ 492\ 80\times10^3\ cm^{-1}$为醛基 C═O 的振动峰的消失, 说明原子氧的作用导致该键的断裂. 由此可见, 聚酰亚胺薄膜在原子氧作用下发生了一系列复杂的化学变化, 包括 C, H, N 三种元素与原子氧反应生成挥发气体, 以及由于原子氧的高能量对材料的轰击而造成的化学键的断裂.

由图 6b可以看出, 在原子氧试验前后二者的图谱基本重合, 说明试样的主要成分损失不大或未发生损失, 在 $3\ 000\times10^3$ ~ $2\ 800\times10^3\ cm^{-1}$处的 C—H 伸缩振动, 峰的位置与面积基本不变, 说明该组分的量没有发生明显变化, 这与保护涂层质量损失仅为空白样质量损失的 13% ~ 23% 的结果是相对应的. 图 6b中的红外吸收与图 5中的 SEM 照片观察的结果相一致.



a 聚酰亚胺



b 纳米 ZnO-有机硅涂层

图 6 试样原子氧试验前后红外谱图对比

(下转第 **881**页)

robust 3-d correspondences estimation[C] //Luis T. International Conference on Image Processing. Barcelona: IEEE, 2003: 695-698

[4] 孙军华, 张广军, 魏振忠. 基于平面靶标的多视点云对齐方法[J]. 北京航空航天大学学报, 2006, 32(10): 1231-1234
Sun Junhua, Zhang Guangjun, Wei Zhenzhong. Multi-view point clouds registration method based on planar target[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2006, 32(10): 1231-1234 (in Chinese)

[5] Sharp G C, Lee S W, Wehe D K. Toward multiview registration in frame space[C] //Wook H K. In IEEE International Conference on Robotics and Automation. Seoul: IEEE, 2001: 3542-3547

[6] Pulli K. Multiview registration for large data sets[C] //Marc Rioux. In International Conference on 3D Digital Imaging and Modeling. Ottawa: IEEE Computer Society, 1999: 160-168

[7] Carbone V, Carocci M, Savio E, et al. Combination of a vision system and a coordinate measuring machine for the reverse engineering of freeform surfaces[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2001, 17(4): 263-271

[8] Zhang Zhengyou. A flexible new technique for camera calibration[R]. NSR-TR-98-71, 1998

(责任编辑: 刘登敏)

(上接第 827页)

3 结　论

1) 采用硅烷偶联剂改性的纳米 ZnO, 可以有效的防止纳米颗粒的团聚, 增加与有机硅的相容性, 从而可以均匀的在有机硅中分散, 由于纳米 ZnO 的加入, 消除了有机硅涂层中的微裂纹;

2) 没有保护涂层的聚酰亚胺薄膜对原子氧作用敏感, 在原子氧作用下发生反应, 导致质量损失严重, 表面形貌发生明显变化;

3) 有机硅涂层能有效的抵抗原子氧的剥蚀, 并且纳米 ZnO 的加入可以进一步提高有机硅的抗原子氧性能, 原因有两点: ZnO 本身具有抗原子氧性能; 纳米 ZnO 可以消除有机硅的微裂纹, 防止原子氧通过微裂纹对基材剥蚀. 随着纳米颗粒含量的增加, 质量损失有所下降.

参考文献 (References)

[1] 都亨, 叶宗海. 低轨道航天器空间环境手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 1996: 1-6
Du Heng, Ye Zonghai. Handbook for spacecrafts traveling in low orbit[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1996: 1-6 (in Chinese)

[2] Silverman E M. Spacecraft environmental effects on spacecraft LEO materials selection guide: part 1[R]. NASA CR-4661, 1996

[3] 盛磊. 原子氧环境对聚合物及其复合材料性能的影响[J]. 中国空间科学技术, 1994, 10(5): 53-60
Sheng Lei. Effects on polymer and composites properties by atomic oxygen[J]. Chinese Space Science and Technology, 1994, 10(5): 53-60 (in Chinese)

[4] 湛永钟, 张国定. 低地球轨道环境对材料的影响[J]. 宇航材料工艺, 2003, 33(1): 1-5
Zhan Yongzhong, Zhang Guoding. Low earth orbit environmental effects on materials[J]. Aerospace Materials and Technology, 2003, 33(1): 1-5 (in Chinese)

[5] Linton R C, Vaughn J A, Finckenor M M, et al. In orbital atomic oxygen effects on materials: an overview of MSFC experiments on the STS-46 EOIM-3[R]. AIAA-93-4102, 1993

[6] Kamenetzky R R, Linton R C, Finckenor M M, et al. Effects atomic oxygen on polymeric materials flown on EOIM-3[R]. AIAA-93-4103, 1993

[7] Banks B A, Mille S K, de Groh K K. Low earth atomic oxygen interactions with material[R]. AIAA 2004-5638, 2004

[8] 多树旺, 李美拴, 张亚明, 等. 低空间轨道环境中的原子氧对空间材料的侵蚀与防护涂层[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(3): 152-156
Duo Shuwang, Li Meishuan, Zhang Yaming, et al. Atomic oxygen attack on space materials in LEO environment and protective coatings[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2002, 14(3): 152-156 (in Chinese)

[9] Tan Ing H, Ueda M, Dallaqua R S, et al. Magnesium implantation by plasma immersion in polymers for oxidation protection in low earth orbit environment[J]. Plasma Processes and Polymers, 2007, 4: S1081-S1085

[10] 张金柱, 汪信, 陆路德, 等. 纳米无机粒子对塑料增强增韧的"裂缝与银纹相互转化"机理[J]. 工程塑料应用, 2003, 33(1): 20-22
Zhang Jinzhu, Wang Xin, Lu Lude, et al. Mutual transfer mechanism of crack and craze of toughening and reforceing of plastics modified by inorganic nanoparticles[J]. Engineering Plastics Application, 2003, 33(1): 20-22 (in Chinese)

[11] Lee J, Bhattacharyya D, Eastea l A J, et al. Properties of nano-ZnO/poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene oxide) composite thin films[J]. Current Applied Physics, 2008, 8(1): 42-47

[12] 方征平, 徐钰珍, 许承威. 纳米粒子对聚合物的改性机理[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(2): 279-282
Fang Zhengping, Xu Yuzhen, Xu Chengwei. Modification mechanism of nanoparticles on polymers[J]. Materials Science and Engineering, 2003, 21(2): 279-282 (in Chinese)

(责任编辑: 文丽芳)