

硅橡胶粘合剂在空间环境下的性能演变

张丽新, 杨士勤, 何世禹, 杨德庄
(哈尔滨工业大学 空间材料与环境工程实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 介绍了硅橡胶粘合剂的类型及其固化机理, 阐述了硅橡胶粘合剂在空间环境下的性能演变。硅橡胶粘合剂按固化机理可分为缩合型、加成型和自由基型。根据空间环境的具体特点, 硅橡胶粘合剂具有耐高低温性、耐高真空性、耐光辐射性及耐高能粒子辐射性能, 可用于宇宙飞船观察窗、宇航员座舱口及飞机门窗的密封粘合, 航天器太阳能电池上的盖片与电池片的粘合等。

关键词: 硅橡胶; 粘合剂; 空间环境

中图分类号: TQ333. 93; TQ330. 38⁺7 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2002)08-0503-05

航天飞行器在发射、载人和轨道飞行时要经历复杂恶劣的外部环境, 如高真空、高低温交变、紫外线辐射、原子氧作用及质子、电子辐照等, 在设计 and 制造过程中, 许多部件需要粘合和密封, 需要可经受恶劣环境的高性能粘合剂和密封剂。硅橡胶分子是由硅氧原子交替排列成主链的线形聚硅氧烷, 由于其独特的分子结构、构型构象以及有机侧链的种类和数量等因素决定了其性能。硅橡胶粘合剂具有优良的电绝缘性能、耐高低温、耐电晕、防水防潮、耐化学腐蚀、耐大气老化、耐臭氧及耐辐射性能, 且表面活性低, 具有生理惰性。近年来硅橡胶粘合剂被广泛应用于航天领域, 如美国采用通用电器公司生产的 RTV-560 硅橡胶粘合剂用于航天飞机轨道器陶瓷防热瓦与应变隔离衬垫及铝机体与应变隔离衬垫间的粘合, 粘合面积达 1 200 m²; 太阳能电池中防护盖片与电池片及电池片与基板间的大面积粘合均采用硅橡胶粘合剂。因此, 研究硅橡胶粘合剂在空间环境下的性能演变规律对保证航天器的可靠性和寿命、开发新的航天硅橡胶粘合剂品种具有重要意义。

1 硅橡胶粘合剂的类型

硅橡胶粘合剂是以 Si—O 键为骨架的低相对分子质量线形聚硅氧烷作为基料, 与交联剂、催化

剂、增强剂等配合而成。通常按固化机理可分为缩合型、加成型和自由基型; 按固化温度可分为高温、中温和室温固化。

缩合型硅橡胶粘合剂是以羟基封端的聚二有机硅硅氧烷为基础胶, 与交联剂、催化剂、增强剂等配合而成。一般是在室温下发生交联反应进行粘合和密封。缩合型硅橡胶粘合剂在固化过程中, 聚硅氧烷主链上的硅羟基(Si—OH)与交联剂中的活性基(Si—X)在水分存在下发生水解缩合反应, 在无水分时难以发生固化反应。缩合型硅橡胶粘合剂的固化机理如图 1 所示。

加成型硅橡胶粘合剂一般是以低粘度乙烯基的聚硅氧烷为基础胶, 铂络合物为催化剂, 并与抑制剂、增强剂、增粘剂等配合而成。选择不同抑制剂, 可使其在不同温度下进行固化。加成型硅橡胶粘合剂通过硅乙烯与硅氢基间的硅氢化反应进行固化, 固化机理如图 2 所示。与缩合型粘合剂相比, 加成型粘合剂在固化过程中不产生小分子, 收缩率小, 固化反应在粘合剂内部和表面同时发生, 不受环境湿气的影响。两种粘合剂的特点与性能对比如表 1 所示。

自由基型硅橡胶粘合剂可以在紫外线照射下数秒或数十秒内固化, 但光线照射不到的阴影部分难以固化, 因此一般用作涂层材料。

2 硅橡胶粘合剂在空间环境下的性能演变

2.1 空间环境的特点

航天飞行器常用的轨道有低地球轨道和地球

作者简介: 张丽新(1967-) 女, 辽宁凤城县人, 哈尔滨工业大学讲师, 博士, 主要从事空间胶接材料的研究工作。

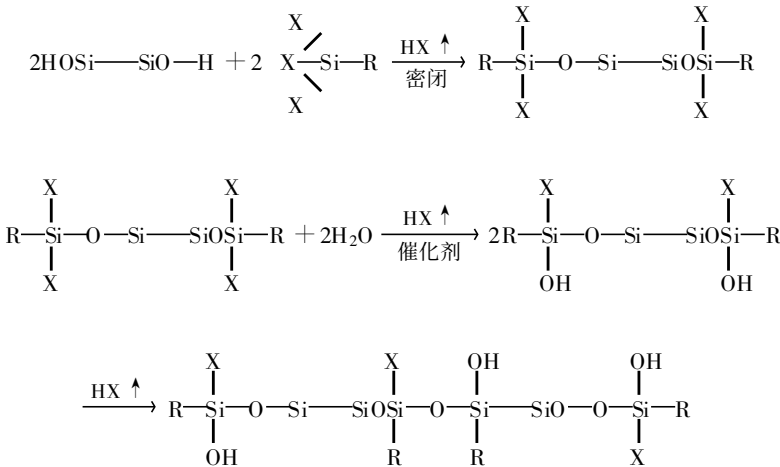


图 1 缩合型硅橡胶粘合剂的固化机理

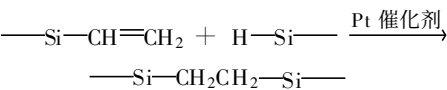


图 2 加成型硅橡胶粘合剂的固化机理

表 1 缩合型和加成型粘合剂的特点与性能对比

项 目	缩合型	加成型
合成方法	工艺简单、成本低	工艺复杂,成本较高
工艺性能	允许操作时间短,大 面积施工难	允许操作时间长,可 大面积连续施工
硫化副产物	醇、水等	无
密封状态下的 耐热性	软化老化,失去 机械性能	良好
介电性能	硫化初始阶段介电 性能降低	良好
粘合强度	中等	较高
光学性能	一般不能用于光学 制品	透光率可大于 90%
线收缩率/%	0.1~0.8	<0.1

同步轨道,不同轨道的空间环境各有其特点。低地球轨道的高度为200~500 km,则粒子密度为 $7.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ (200 km 处)~ $1.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ (500 km 处),50%~90%的粒子是处于中性基态的原子氧,在此轨道上航天器受原子氧冲击表面的能量约为5 eV。这种高能粒子流足以使卫星材料中的许多化学键破裂,低地球轨道环境中也有陨石和空间碎片,典型的直径为0.1~0.001 cm,还有电子和质子。在此轨道辐照期间,材料经受带电粒子辐照,年吸收剂量约为 10^3 Gy ,其粒子能量为1~2 MeV。基本的电磁辐射是太阳紫外光谱,波长为100~150 nm,通量为 4×10^{11}

$\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,在此轨道上运行30年的星体由照射区(+120 ℃)到阴影区(-160 ℃)的交变过程要重复17 000次之多,这种快速的温度交变会在结构中产生较高的热应力。地球同步轨道高度为36 000 km,在此高度下,一颗运行25~30年的航天器所接受的电磁辐射剂量可达10~100 MGy^[1,2]。

2.2 耐高低温性能

硅橡胶粘合剂具有优良的耐热性能,这与其结构密切相关,组成硅氧烷骨架的Si-O键键能为 $451 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,大大高于C-C键的结合能,见表2。虽然Si-C键的键能比C-C键小,但由于Si-C键具有共轭效应,因此也很稳定。同时,由于硅原子和氧原子的电负性差别很大,使得Si-O键有50%的离子性,严重影响硅橡胶粘合剂的热稳定性,超过200 ℃,少许极性物质会导致硅氧键较缓慢地降解^[3]。

表 2 硅、氧、碳和氢等元素的成键情况

项 目	Si-C	C-C	Si-O	C-O	Si-H
键能/(kJ·mol ⁻¹)	318	345	451	357	318
离子性/%	12	—	50	22	2

飞行器在轨运行期间要经受温度的反复交变,其零部件的密封、粘合材料均需经受高、低温的考验。许多飞行器在某些条件下要经受更高的温度,如导弹或宇宙飞船在重返大气层时经受温度高达2 300~2 600 ℃,需要耐热胶粘剂用于陶瓷防热瓦。此外,低地球轨道中的原子氧也加速了硅橡胶粘合剂的老化。固化后的硅橡胶粘合剂

在高温环境下的热老化方式从硅氧结构推断, 一般认为主要是有机侧链基团的氧化分解、硅氧键主链的断裂和进一步交联。残留在硫化胶中的交联剂、催化剂、水分及各种杂质是引起热老化的因

素。
硅橡胶粘合剂在热老化过程中, 侧链有机基团的氧化分解和硅橡胶主链发生的断裂降解按自由基机理进行, 如图 3 和 4 所示^[3]。

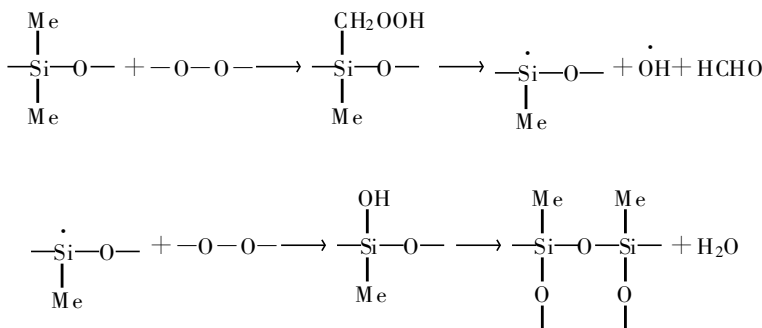


图 3 硅橡胶侧链氧化分解

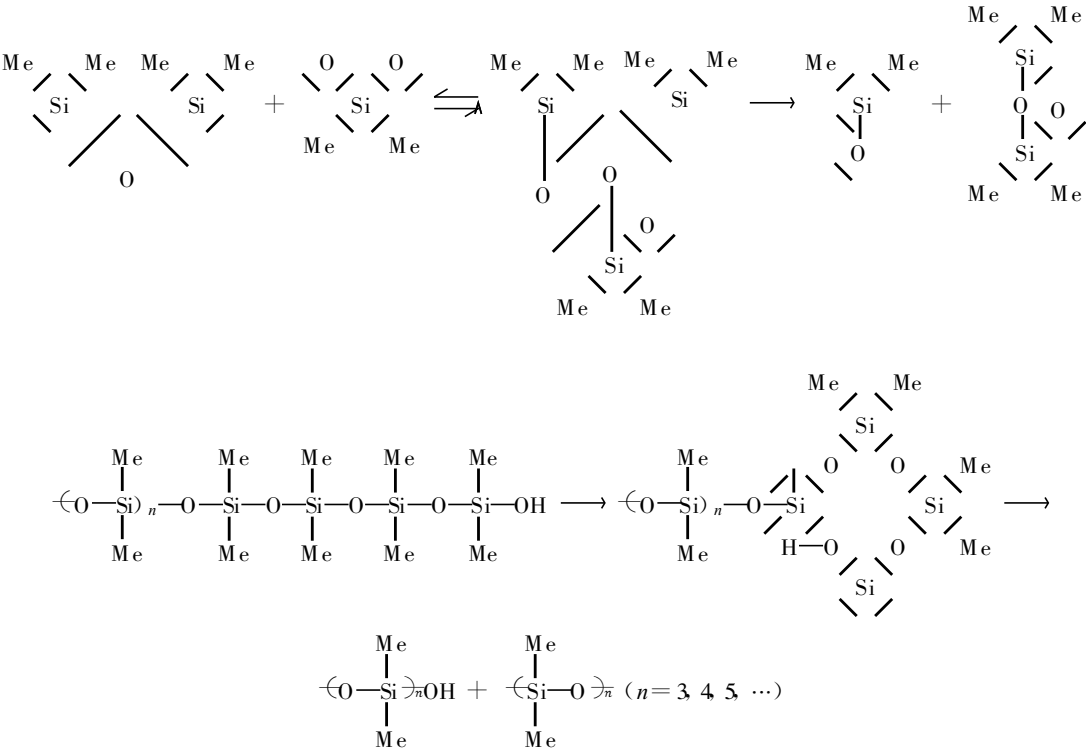


图 4 硅橡胶主链降解

硅橡胶在-196~+250℃温度范围内加载热循环3 h、不加载和不加载有铝防护条件下热循环30天后的表面形貌分别见图5~7, 其中图5和6均出现了明显的裂纹, 说明发生了老化现象。
对于宇航飞行器用硅橡胶粘合剂, 脆性温度是关键的性能指标之一, 一般的室温硫化橡胶胶粘剂的脆性温度都不低于-70℃, 无法满足宇航

飞行器的使用要求。研究发现有机硅烷偶联剂可显著提高双组分甲基苯基硅橡胶粘合剂的粘合强度, 这种硅橡胶粘合剂具有优异的耐低温性能, 脆性温度约为-110℃, 300℃以下的热失重很小, 可以满足宇航飞行器的应用要求。国产414型高强度单组分室温固化硅橡胶胶粘剂粘合铝合金的拉伸强度可达2.3 MPa, 可在-160~+300℃下



图 5 加载热循环 3 h 的硅橡胶表面形貌



图 6 不加载热循环 30 d 的硅橡胶表面形貌



图 7 不加载有铝防护热循环 30 d 的硅橡胶表面形貌
长期使用,已用于宇宙飞船观察窗、宇航员座舱口及飞机门窗的密封粘合^[4]。

2.3 耐高真空性能

空间环境所具有的特点给硅橡胶粘合剂提出了新问题,其中最突出的是在真空及高低温交变协同作用下的热真空气出问题。通常硅橡胶采用平衡法制得,它含有大量低相对分子质量的环体和线型聚合物,在热真空环境下,这些低分子物会从材料中逸出,造成污染;如果凝聚于光学镜头表面,会改变其透光率;凝聚于温控器和电接头表

面,会改变接触电阻;凝聚于温控涂层表面,会改变吸收率-辐射率比值^[5]。因此对宇航级空间硅橡胶提出了热真空脱气性能指标,美国 NASA 和欧洲 ESA 一般要求空间材料在 125 °C、 133.32×10^{-6} Pa 下 24 h 后总质量损失率不大于 1%,25 °C 收集面上的可凝性挥发成分质量分数不大于 0.001。

通常,硅橡胶在空间环境下的质量损失不是单一的物理化学过程,还包含蒸发、升华、出气、分解、降解等各种可能的综合效应。为了研制宇航级硅橡胶通常采用两种方法:(1)使用非平衡聚合方法以制得无低分子物的聚合物;(2)真空或用溶剂处理硅橡胶,以减少其挥发分。

2.4 耐光辐射性能

太阳光是由一系列波长不同的光线组成,主要有红外光、可见光和紫外光三部分,波长不同其能量也不同,如表 3 所示^[3]。

表 3 太阳光波长与能量对照

项 目	波长/nm	能量/(J·mol ⁻¹)
红外光	$4 \times 10^5 \sim 700$	—
可见光	700 ~ 400	16
近紫外光	400 ~ 300	296.4
短紫外光	300 ~ 200	395.0
远紫外光	200 ~ 185	592.7
真空紫外光	185 ~ 10	640.8

在各种波长的光中红外和可见光通量占 90%,这两种光的能量均小于 $295.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,不能打断 Si—O 或 Si—C 键,只能使分子运动加快而生热。卫星在离地面 200 km 以上运动,受到太阳光全谱辐射。其中,太阳紫外线辐射所提供的能量大约为太阳常数的 8%,虽然波长小于 240 nm 的太阳辐射能还不到太阳常数的 0.001%,但紫外光的能量高于 $376.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,在一定条件下,会造成 Si—O 键和 Si—C 键的断裂。通过研究一些材料经紫外辐射 300 esh 后的透光率变化发现,多数材料的透光率变化显著。对于一些透明光学胶粘剂,紫外辐射是引起透光率变化的主要因素。环氧 618-聚酰胺、环氧 618-647 酸酐、环氧 6201-647 酸酐、甘油环氧-647、不饱和聚酯 196、氰基丙烯酸甲酯、甲基苯基硅橡胶和全甲基硅橡胶 107 这 8 种透明胶经真空紫外辐

射后发现,透光率变化最小的是全甲基硅橡胶,这可能是由于其分子中没有 $n-\pi$ 跃迁和共轭双键的 $\pi-\pi$ 跃迁的缘故。

太阳能电池是飞行器的能源系统,在飞行中直接暴露于空间环境下。为保证太阳能电池可靠工作,通常在电池表面粘附透明保护片以抵抗空间环境的影响,因此需要一种透明度高、粘合性能好、耐光老化并能承受空间因素作用的胶粘剂。用硅橡胶、环氧胶和聚氨酯等粘合太阳能电池,并已成功地用于宇航飞行,但未见报道实验数据。中科院化学所研究发现,室温固化全甲基硅橡胶经紫外辐照后透光率大于 92%,并对胶粘剂配方和工艺与粘合强度的关系进行了研究,最后模拟空间条件,对透明胶的粘合强度和透光率进行了实验研究,为宇航使用透明胶提供了科学依据。中科院化学所研制的加成型有机硅橡胶粘合剂在 1.333 kPa 真空下 125 °C $\times$ 100 h 后的质量损失率只有 0.45%,透光率为 95%,导热率为有机胶的 3 倍,可在 -100 ~ +125 °C 之间反复循环而弹性不减,1.5 个太阳当量的紫外光照射后,太阳能电池发出的电流只降低 0.1%,目前,已成功地应用于粘合航天器太阳能电池上的盖片与电池片。

2.5 耐高能粒子辐射性能

航天器在不同轨道上受不同剂量的辐照,在地球同步轨道或地球上微粒射线带会受强烈的辐照,导致材料和部件严重损伤。通常,电子辐照对材料的破坏性最大,因为电子具有很强的穿透性,尤其是对聚合物材料,电子辐照能引起高分子网状结构断裂,导致机械性能下降。用 22 MeV $\times$ 10¹⁵ p cm^{-2} 的质子流辐射,硅橡胶粘合剂的透光率几乎不变,用 2.7 MeV,3 $\times$ 10¹⁶ e cm^{-2} 的电子流冲击结果也相似。模拟空间环境(真空、紫外和高能

电子辐照)测定这些因素对透明硅橡胶粘合剂粘合性能的影响,结果发现,辐射后的粘合强度均高于辐射前;对辐射后透光率的研究表明,真空紫外和高能粒子辐照后,对石英片-胶-石英片试样的透光率影响最大,而对聚酯片 k108-胶-k108 试样的影响较小,k108 片具有较好的防护高能辐射的能力。

3 结语

目前,国内研究开发新品种空间级硅橡胶粘合剂的工作十分活跃,但对其在空间环境因素作用下的性能演变规律及破坏机理的研究几乎是空白。加强这一领域的研究工作,建立其在空间环境下性能退化数据库,对研制新型空间粘合材料具有重要的指导意义。

空间环境下航天飞行器材料在轨的寿命预测评定方法主要有飞行实验法、地面模拟实验法和数值模拟法,3 种方法是互为补充的。今后的发展趋势就是根据集中飞行实验获得的数据,建立完善的理论评估模型,通过短时间的地面加速实验,利用数值模拟法来预测航天器材料的寿命。

参考文献:

- [1] Leger L, Visentine J, Sautomason B. Selected materials issues associated with space station[J]. The SAMPE Journal, 1987, 18 (2): 102-112.
- [2] Louthan M R. Materials degradation in space environment[J]. AIAA Special Rep., 1980(5): 321-328.
- [3] 李光亮. 有机硅高分子化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999. 2-3, 21, 153-159.
- [4] 张 开. 硅烷偶联剂对硅橡胶粘结性的影响[J]. 粘合剂, 1991(3): 2-6.
- [5] Clancy H M, Shelton R V. Selected simulated space environmental effects on polybenzimidazole[J]. SAMPE J., 1971, 7(4): 17.

收稿日期: 2001-03-21

首卷《中国橡胶工业年鉴》出版发行

中图分类号: TQ330 文献标识码: D

由中国橡胶工业协会编辑、中国商业出版社出版的首卷《中国橡胶工业年鉴》日前正式出版发行。该年鉴是唯一逐年辑录中国橡胶工业发展的权威性文献和资料性工具书。2001 年版以 2000 年的资料为主,对 2000 年以前的情况也作了简要介绍。该书主要内容包括中国橡胶工业概况,主

要橡胶制品行业和配套行业及主要省、自治区、直辖市橡胶工业的状况,全行业科技成果和进出口贸易进展,行业组织的动态和行业重要事项的记载,橡胶工业的各项统计资料以及国外橡胶工业的发展动态等。为便于了解行业的历史,还辑载了中国橡胶工业的历史回顾和中国橡胶工业管理体制隶属关系沿革表等内容。

(中国橡胶工业协会 熊伟华供稿)