

文章编号: 1000-324X(2004)02-0367-06

溶胶 - 凝胶法制备抗原子氧涂层及性质研究

罗仲宽, 刘剑洪, 田德余, 洪伟良, 汤少金, 朱瑞祥
(深圳大学化学与生物学系, 深圳 518060)

摘 要: 采用有机无机复合的溶胶 - 凝胶方法, 合成了用于聚合物表面保护层的前驱溶液. 采用旋转涂覆方法, 将前驱溶液涂覆于聚酰亚胺基片上, 制成了表面涂层. 将所制得的相应涂层分别进行原子氧暴露试验, 其表面形貌的变化通过扫描电镜观测. 结果表明, 在原子氧辐照下, 无保护的聚酰亚胺表面已非常粗糙, 与辐照前的光滑表面形成显著的对比. 而涂覆有保护层的表面, 原子氧辐照前后却没有变化. 这表明使用这种有机无机复合的溶液涂层具有很好的抗原子氧能力.

关 键 词: 原子氧; 涂层; 低轨道空间; 溶胶 - 凝胶; 有机无机复合

中图分类号: O648 **文献标识码:** A

1 引言

在 160~800km 的低地球轨道空间 (LEO) 中, 环境复杂, 有大量的活性原子氧 (AO)、紫外光 (UV)、真空紫外光辐射、温度交变循环等, 在更高的空间中, 原子氧的影响因素相对较弱, 而以紫外光、真空紫外、电子、质子及其它特殊辐射为主. 聚合物材料通常用于空间飞行器热控装置上, 须在空间环境中承受长时间的辐射暴露, 从而引起光学性能和机械性能的退化, 最终导致材料失效. 在低轨道中运行的卫星和空间站, 其材料表面所受到的损害结果表明, 主要因素为原子氧和太阳紫外辐射^[1~4].

目前用在空间飞行器上的部分热控聚合物材料见表 1.

表 1 部分用于空间的热控聚合物材料
Table 1 Some polymers for polymer film thermal control application

Polymer name	Description	Manufacturer
KaptonVHN	Aromatic polyimide	DuPont
KaptonVH	Aromatic polyimide	DuPont
KaptonVE	Aromatic polyimide	DuPont
KaptonVXC	Aromatic polyimide-black	DuPont
Upilex-S	Aromatic polyimide	UBE Industries, Ltd.
TeflonVFEP	Fluorinated ethylene propylene	DuPont
LaRC TM-CP1 (CP1)	Fluorinated polyimide	SRS Technologies
PBO	Polyphenylene benzobisoxazole	Foster-Miller
TOR-LM TM	Polyarylene ether benzimidazole	Triton Systems, Inc.

收稿日期: 2003-02-17, 收到修改稿日期: 2003-04-15

基金项目: 总装预研基金项目

作者简介: 罗仲宽 (1962-), 男, 高级工程师. E-mail: drluozk@yahoo.com.cn

由于材料表面面临空间环境的影响,如何在聚合物表面进行处理以增加接触空间表面对原子氧的抵抗力是目前解决聚合物材料免受空间原子氧损害的最主要的途径.

2 原子氧作用机理及涂层选择

原子氧是存在于低地球轨道中的主要化学物质,它是由于太阳光子使 O_2 分子断键而形成的. 原子氧的浓度随轨道高度而变化,在 300km 处为 $10^8 \sim 10^9/cm^3$,在 500km 处为 $10^6 \sim 10^8/cm^3$. 当航天器绕轨道飞行时,就相当于受到速度为 7km/s 的原子氧的撞击,迎面的撞击通量为 $10^{14} \sim 10^{15}/cm^2 \cdot s$. 在此撞击速度下,原子氧的平均撞击能为 4.5eV. 这一能量足以使许多材料的化学键断裂并发生氧化. 在有机材料的情况下,氧化产物通常是挥发性物质. 所以原子氧环境效应是使材料质量损耗或剥蚀,同时使表面光学性质改变. AO 作用机制复杂,是多种效应协同作用的结果,包括原子氧引起表面物质损失和反应使聚合物结构变化,相当于原子轰击增强的表面化学刻蚀. 图 1 为原子氧对材料表面的作用示意图. 聚合物在低轨道空间中受到原子氧作用时,有机物中的碳及氢与原子氧结合生成氧化气体而跑到空间,聚合物中因而遭受质量损失,形成各种粗糙表面及体内的各种空洞^[5,6].

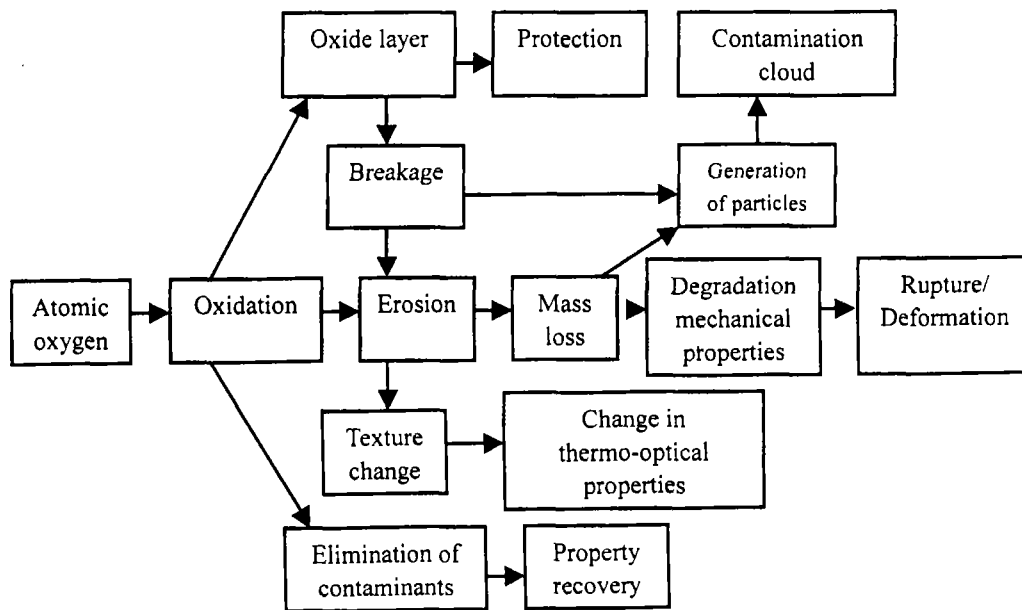


图 1 空间原子氧效应

Fig. 1 Effects of space environment atomic oxygen

为了保护聚合物免受原子氧的侵蚀,采用合适的保护涂层,既不改变聚合物材料的表面性质,又能承受原子氧的冲击,在表面上形成致密的薄膜,气体原子氧无法穿透薄膜层进入聚合物表面与碳反应^[7,8].

有机硅材料是较早时期采用的抗原子氧涂层材料,成膜性较好.但在原子氧的长期作用下,较多的有机碳链受到氧化造成孔穴.二氧化硅是很好的抗原子氧材料,但用溶胶-凝胶方法难以制得一定厚度的涂层薄膜.为此,本研究采用溶胶-凝胶方法制备有机无机复合抗原子氧涂层^[9].

3 实验方法

各种合成原料的选择: 考虑到硅在涂层中的比例以及涂层制备的工艺, 选择正硅酸乙酯 (TEOS) 与 KH570(上海浦东耀华化工厂生产), 乙醇及酸等.

合成工艺过程与条件: 先将一定量的 KH570 溶液放置于容器中, 加入一定量的水和乙醇, 进行磁力搅拌, 5min 后将正硅酸乙酯加入到溶液中, 根据不同的配方加入盐酸至 pH 值 4~6. 然后继续搅拌 30~50min. 搅拌好的溶液在室温下静置 24h 后, 开始用于涂层制备. 溶液的配方设计如表 2.

基片准备: 将聚酰亚胺基片(上海合成树脂研究所提供, 型号为 YB-10, 厚度为 1mm) 的表面用酸清洗, 然后再用乙醇及丙酮清洗并干燥, 然后放置于清洁干燥的容器中.

涂层制备: 本实验中的涂层均采用旋转涂覆方式制备. 将制备的涂层在室温下放置 5~15min 后, 然后放入 120°C 的恒温炉中恒温 20~24h.

原子氧辐照试验条件: 航天科技集团 510 研究所, 微波同轴源原子氧地面模拟设备, 原子氧能量在 5~8eV, 束流强度为 $1.5 \times 10^{16}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, 辐照时间为 10h, 总辐照量为 $5.4 \times 10^{20}/\text{cm}^2$.

红外光谱测试: 对所得到的涂层溶液及涂层进行红外测试, 红外分析仪器为: 日本岛津 FTIR8300PC.

硬度测试: 制得涂层后, 采用自制的 H 铅笔硬度测试装置对涂层测试, 压力为 1kg, 往复次数 10 次.

扫描电镜分析: 分析原子氧辐照前后的表面结构变化, 扫描电镜为 JEOL TECH LTD 生产, 型号 JSM5910.

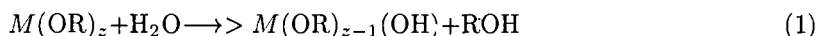
表 2 样品成分表
Table 2 Composition for different samples

Sample	A	B	C	D	E	F	H	I	J	K	P	Q	KH
Ethanol/mL	10.0	10.0	20.0	20.0	20.0	10.0	10.0	20.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
TEOS/mL	5.0	9.0	9.0	9.0	4.0	3.0	5.0	5.0	8.0	4.0	7.0	3.5	0.0
KH-570/mL	2.0	5.0	5.0	5.0	1.0	1.0	9.0	9.0	6.0	3.0	7.0	3.5	1.72
H ₂ O/mL	5.0	1.0	0.5	3.0	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

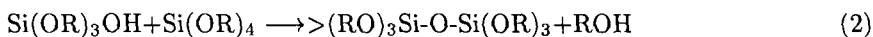
4 实验结果及讨论

4.1 薄膜形成机理讨论

采用溶胶 - 凝胶法制备有机无机复合的涂层已是目前普遍采用的方式, 充分利用了有机和无机的优势性能. 在形成涂层中有机分子 KH570 具有良好的成膜性能, 形成具有可控厚度的薄膜, 表面光滑, 无裂缝产生. 无机部分, TEOS 最终水解形成二氧化硅的网络结构, 具有坚固的强度, 而柔软度与厚度的缺陷则通过有机部分的形成得到弥补. 金属醇盐的水解通过以下反应进行



正硅酸乙酯通过上式的反应并以以下方式进行缩聚, 从而形成二氧化硅网络结构.



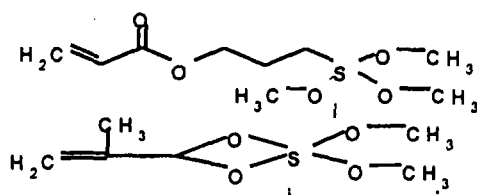


图 2 有机无机杂化的结构形成

Fig. 2 Structure formation of inorganic-organic hybrids

进一步的反应形成二氧化硅. KH570 的分子式为 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 与正硅酸乙酯一起凝胶成网络结构薄膜, 见图 2.

通过溶胶-凝胶的缩聚过程, 形成二氧化硅四面体网络, 有机网络等交杂的复合结构.

4.2 溶液红外分析结果及讨论

将合成的溶液进行了红外测试分析, 见图 3.

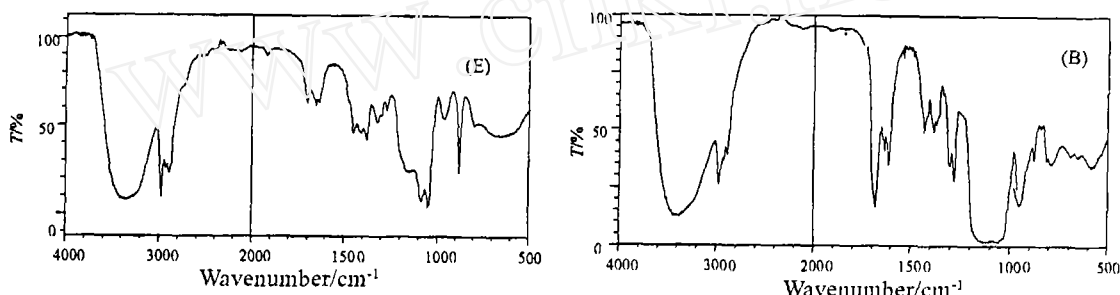


图 3 前驱体溶液的红外光谱

Fig. 3 IR spectrum of precursors liquid

由图可见, 硅氧键由于溶液中 TEOS 的含量, 所呈现的吸收峰在 1100 、 820cm^{-1} , 等特征峰强度变强. 有文献表明, 有机硅涂层在 AO 辐照前后的红外光谱中的主要峰位没有明显改变^[5]. 因此硅氧键的结构在前驱溶液、涂层、及辐照后将以稳定的形式存在, 溶液及涂层中硅氧键的含量决定了抵抗原子氧进攻的能力.

4.3 硬度结果及讨论

对涂层的表面进行了硬度的测试, 结果如表 3 所示.

表 3 涂层的硬度结果

Table 3 Hardness results of coatings

Sample	A	B	C	D	E	Q	H	I	KH
Hardness	>5H	>5H	>5H	>5H	>5H	>5H	≈4H	≈4H	≤3H
Scratch trail	No	No	No	No	No	No	Little	Little	Much

KH 样品为纯有机硅薄膜涂层, 由于形成涂层后的硅氧键含量不高, 其表面硬度较其它样品涂层低, 样品 H 和 I 中 TEOS 的含量不高, 溶液主要由 KH570 构成. 其它的样品中, 溶液成分 TEOS 的含量超过了 KH570, 表面硬度超过了 5H.

有机硅由于硅氧键的存在, 使得涂层具有一定的硬度. 而 TEOS 是采用溶胶-凝胶制备二氧化硅的成分, 表面上的二氧化硅可使得涂层具有较高的硬度, 因此 TEOS 含量的增加有利于表面硬度的提高, 硬度测试的结果正表明了这一点.

4.4 原子氧辐照前后的表面形貌讨论

将涂层经过束流强度为 $1.5 \times 10^{16}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, 10h 的原子氧辐照后, 对表面进行观测, 表面状况如表 4.

表中 SUB 样品为无保护层的聚酰亚胺片, 其它的分别为涂有相应代号溶液的涂层.

将涂层溶液制备的薄膜涂层用原子氧辐照, 将辐照前后的样品用扫描电镜分析, 得到的表面形貌如图 4 所示.

表 4 原子氧辐照前后的涂层表面
Table 4 Coating surface before and after atomic oxygen exposure

Sample	SUB	A	C	D	K	Q	I
Before	Smooth	Smooth	Smooth	Smooth	Breakage	Breakage	Smooth
AO exposure	surface, good reflection	surface, good reflection	surface, good reflection	surface, good reflection			surface, good reflection
After	Surface	Smooth	Smooth	Smooth	Similar	Similar	Little change in
AO exposure	roughening, no reflection	surface, similar reflection	surface, similar reflection	surface, similar reflection	reflection	reflection	reflection

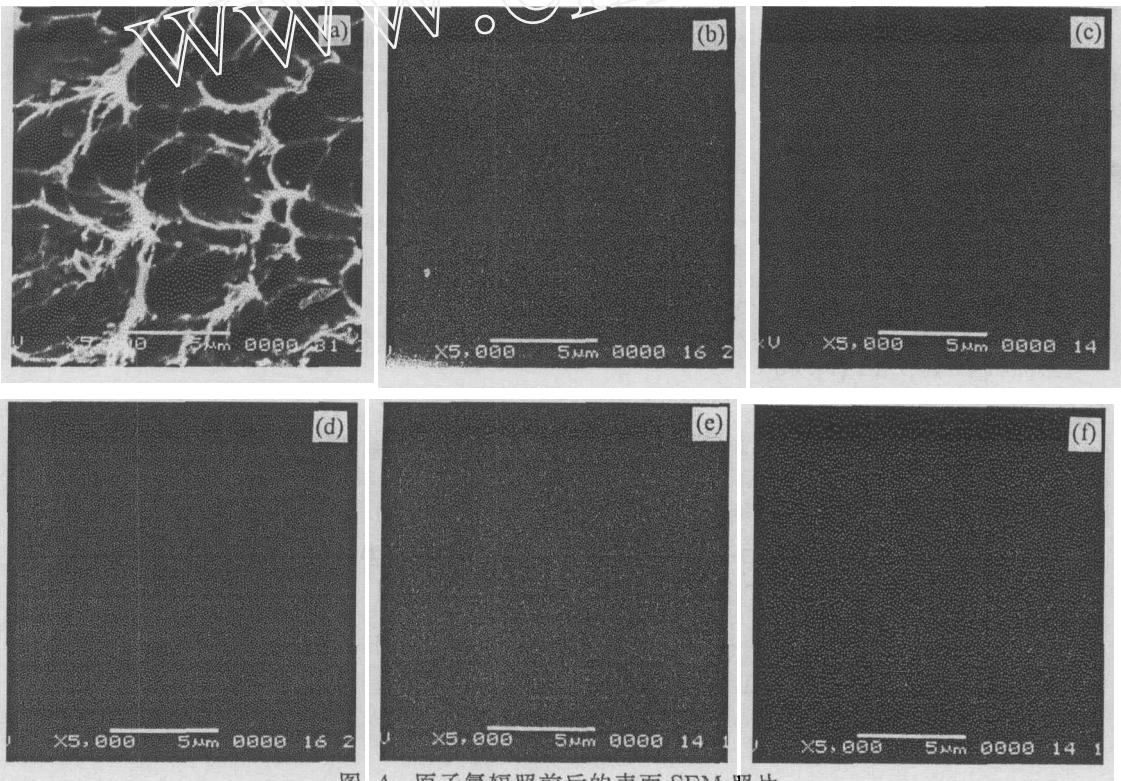


图 4 原子氧辐照前后的表面 SEM 照片
Fig. 4 SEM photo($\times 5000$), before and after atomic oxygen exposure
AO-After atomic oxygen exposure
(a) AO-SUB; (b) AO-B; (c) AO-F; (d) SUB; (e) B; (f) F

经过 AO 辐照后, 聚酰亚胺的表面发生了严重的损害. 样品 SUB 为干净的聚酰亚胺的表面, 经过 5000 倍的放大, 可以看到表面无任何凹凸, 而经过原子氧辐照后, 表面呈现了絮状的表面, 凹凸孔大小直径在 $1\sim 2\mu$ 左右. F 和 B 样品为经过涂层保护的样品, 原子氧辐照前后, 其扫描的电镜形貌无区别, 而实验中所用的原子氧总辐照量达到 $5.4\times 10^{20}/\text{cm}^2$, 比起其他文献中的实验总辐照量大了近 10 倍. 而形貌的变化相当, 由此说明, 由有机硅形成了良好的涂层和平整表面, 而溶胶 - 凝胶法形成的无机二氧化硅则构成了坚固的网络结构, 足以抵抗一定的原子氧量的攻击. 这与涂层表面硬度的结果相符合.

采用有机无机复合的保护涂层之所以能起到保护作用, 溶胶 - 凝胶法已形成的二氧化硅是抵抗原子氧的保护层, 与有机硅形成的均匀薄膜涂层, 使得有机硅在一定程度上已得

到了保护,当少量有机硅结构受到原子氧攻击时,硅氧键又形成了新的二氧化硅,又多了新的保护层,因此有机硅中的有机部分因原子氧进攻而损失的量则降低到最少.由溶胶-凝胶法形成的二氧化硅和有机硅在原子氧轰击下形成的二氧化硅一起构成了致密的二氧化硅交联层,牢固地附着在表面,四价的硅具有较高的热力学稳定价态,不与原子氧反应,阻碍原子氧渗透到聚合物材料表面,这也就达到了涂层保护的良好效果.

5 结论

将成膜性较好的有机硅材料与正硅酸乙酯、乙醇和水的溶液在一定的条件下可以制得用于抗原子氧涂层制备的前驱体溶液,溶液中的硅氧键成分主要决定于正硅酸乙酯相对于有机硅的量,该种溶液具有很好的成膜特性.

采用溶胶-凝胶方法制备的溶液用于聚合物的保护涂层后,抗原子氧能力强,优于纯有机硅材料.同时表明这种方法形成的原子氧防护涂层在低空间轨道运行器中有着良好的应用前景.

参考文献

- [1] 盛磊 (Sheng Lei). 中国空间科学技术 (Chinese Space Science and Technology), 1994, (5): 54-61.
- [2] Paillous A, Pailler. *Composites*, 1994, 25 (4): 287-295.
- [3] Gorney D J. *Rev. Geophys.*, 1990, 28 (3): 335-336.
- [4] Townsend J A, Hansen P A, McClendon M W, et al. *High Performance Polymers*, 1999, 11: 63-79.
- [5] 张蕾, 严川伟, 屈庆, 等 (Zhang Lei, et al). 腐蚀科学与防护技术 (Corrosion Science and Protection Technology), 2002, 14 (2): 78-81.
- [6] 高勋伦, 周定, 蔡国飘, 等 (Gao Xunlun, et al). 中国空间科学技术 (Chinese Space Science and Technology), 1999, (2): 45-50.
- [7] 多树旺, 李美栓, 张亚明, 等 (Duo Shuwang, et al). *J. Astronautics (宇航学报)*, 2002, 23 (4): 68-72.
- [8] Packirisamy S, Schwam D, Litt M H. *J. Mat. Sci.*, 1995, 30 (2): 308-320.
- [9] Krug H, Tiefensee F, Oliveria P M, et al. *SPIE Sol-gel optics II*, 1992, 1758: 448-455.

Preparation and Properties of Atomic Oxygen Protective Coating Through Sol-Gel Method

LUO Zhong-Kuan, LIU Jian-Hong, TIAN De-Yu, HONG Wei-Liang,
TANG Shao-Jin, ZHU Rui-Xiang

(Chemistry Department, Normal College, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: A coating of atomic oxygen resistant was obtained through the sol-gel method, and the precursors for the coating were synthesized and analyzed. The precursor liquid was prepared by using methacryloxypolytrimethoxysilane (MAPTMS) and tetraethylorthosilicate (TEOS). IR spectra of different precursor liquids were compared, and the strength of Si-O bonds was discussed. The coatings prepared from the precursor liquid were exposed on atomic oxygen in an amount of $5.4 \times 10^{20}/\text{cm}^2$. The results obtained demonstrate that the amount of TEOS addition has greater effects on the strength. SEM experiment shows that they also possess the good performance on the atomic AO exposed oxygen resistant. The SEM photos show nearly no change for the coatings prepared from the precursors with and without AO exposure, but the substrate Kapton without protective coating eroded. The coating prepared from this kind of precursor can protect the polymer surface from atomic oxygen erosion, and can be used in the spacecraft in LEO.

Key words atomic oxygen; coating; low earth orbital; sol-gel; organic-inorganic hybrids