

文章编号: 1001-4322(2006)01-0165-04

质子辐照对 MQ 硅树脂增强的加成型 硅橡胶质损及热性能的影响*

邱明伟, 张丽新, 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, 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用空间综合辐照模拟设备研究了 100 keV 和 150 keV 能量的质子辐照对 MQ 硅树脂增强的加成型硅橡胶的损伤及其对硅橡胶热性能的影响。试验结果表明: 质子辐照后, 硅橡胶表面出现损伤裂纹, 随辐照能量和剂量的增加, 裂纹的数量增多, 裂纹增大; 质子辐照后, 硅橡胶的质量有所损失, 其质损率随辐照能量和剂量的增加而增加; 质子辐照后硅橡胶的耐热性随辐照剂量的增加先略有增加而后下降, 经辐照后的硅橡胶在玻璃态和玻璃转变区的温度区间内收缩率降低, 而在高弹态的温度区间内膨胀率增加。

关键词: 加成型硅橡胶; MQ 增强; 质子辐照; 热性能; 损伤

中图分类号: O571.33 **文献标识码:** A

硅橡胶具有优异的耐高低温、耐候、耐臭氧、抗电弧、电气绝缘性、耐化学品、高透气性及生理惰性, 因而在航空、宇航、电气电子、化工仪表、汽车、机械等工业以及医疗卫生、日常生活的各个领域都得到了广泛的应用^[1]。特别是宇航领域, 被认为是空间用最理想的材料。空间级硅橡胶主要应用在太阳能电池的粘接、航天器表面热控涂层及航天器舱体的密封等方面。其中加成型硅橡胶由于硫化过程不产生副产物, 收缩率极小, 且强度高, 在高温下的密封性及抗返还性比缩合型硅橡胶好, 因而越来越得到人们的重视。

传统的增强硅橡胶方法是采用白炭黑增强, 但是用白炭黑增强的硅橡胶材料透明性稍差, 并且随着白炭黑含量的增加, 胶料黏度急剧增大, 从而影响施胶工艺。也可以采用 MQ 硅树脂增强硅橡胶。MQ 硅树脂是由单官能硅氧单元($R_3SiO_{0.5}$, 简称 M 单元)和四官能硅氧单元(SiO_2 , 简称 Q 单元)组成的一种具有双层结构的紧密球状物, 当 M, Q 物质的量之比(n_M/n_Q)为 0.8 时, MQ 硅树脂和橡胶出现很明显的微相分离, 橡胶为连续相, MQ 硅树脂为分散相, 其中单分散相的尺寸很小, 且比较均匀。用 MQ 硅树脂增强的硅橡胶, 增强效果理想, 硫化前胶料的流动性好, 并且硫化胶的透明度高, 而且还可以提高硅橡胶的粘接强度。

航天器在轨飞行期间, 反复进出地球阴影, 环境温度交替变化, 同时还要受到质子、电子等高能带电粒子的辐照作用。这些因素会加速硅橡胶等高分子材料的老化, 导致其质损率上升, 性能下降^[2-3]。本文采用空间综合辐照模拟设备研究了质子辐照对 MQ 硅树脂增强的加成型硅橡胶的损伤及其对硅橡胶热性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

乙烯基 MQ 硅树脂, $n_M/n_Q=0.8$, 工业品, 上海爱世博有机硅材料有限公司生产; 乙烯基硅油、含氢硅油, 工业品, 中蓝晨光化工研究院生产; 铂催化剂, 自制; 甲苯, 分析纯。

1.2 试样制备及辐照

1.2.1 试样制备

将适量的 MQ 树脂溶于甲苯中, 在搅拌下加入乙烯基硅油, 搅拌均匀后, 除去甲苯。加入计算量的含氢硅油、铂催化剂及其他助剂。搅拌均匀后, 减压除泡, 浇注至模具中, 80 °C 下固化 4 h 备用, 记为 M-SR。

1.2.2 辐照

质子辐照在空间综合辐照模拟器上进行。该设备包括真空、大气太阳模拟源, 真空紫外源, 质子加速器, 电子加速器及 77 K 热沉等系统。该设备能获得 30~200 keV 范围任意能量的质子束、电子束或其联合束流。试样置于真空度为 10^{-4} Pa 的样品室内, 试验中采用垂直辐照的方式, 即粒子束与试样表面垂直。首先抽真空使样

* 收稿日期: 2005-06-09; 修订日期: 2005-10-18

作者简介: 邱明伟 (1972—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为胶粘剂及空间胶接材料; dimingwei@126.com。

品室真空度达 10^{-4} Pa,并连续充液氮,样品表面温度为 -120 °C 左右,待达到规定的温度和真空度时开始辐照。质子辐照能量 E 为 100 keV 和 150 keV,辐照强度为 2.0×10^{12} $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,剂量 Φ 为 $10^{14} \sim 10^{16}$ cm^{-2} 。

1.3 分析测试

表面形貌:在日本产 OLYMPUS GX51 型倒置金相系统显微镜下观察试样辐照前后的表面形貌。

质损:采用德国 MC210S 型电子天平(精度 $1/10^5$)测量辐照前后试样的质量。

热稳定性能:利用美国 Perkin-Elmer 公司的 Delta 系列热分析系统 TMA7 热重分析仪进行热稳定性能分析,通入氮气保护,升温速率为 5 °C/min,温度范围为 $25 \sim 700$ °C。

热形变:利用德国耐驰公司的 DIL402C 型热膨胀仪进行热膨胀测试,试验中氩气保护,由 20 °C 降温至 -130 °C,保温 5 min,然后升温至 130 °C,升降温速率 2.5 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 质子辐照对硅橡胶表面颜色及形貌的影响

质子辐照后,硅橡胶表面颜色明显加深,随质子辐照剂量的增加,硅橡胶由无色逐渐转变为浅黄,最后变为深黄,同时,出现不同程度的老化龟裂裂纹。图 1 为不同能量、剂量的质子辐照后硅橡胶的表面形貌。从图中可以看出,随辐照能量、剂量的增加,老化裂纹的数量增多,老化裂纹增大。

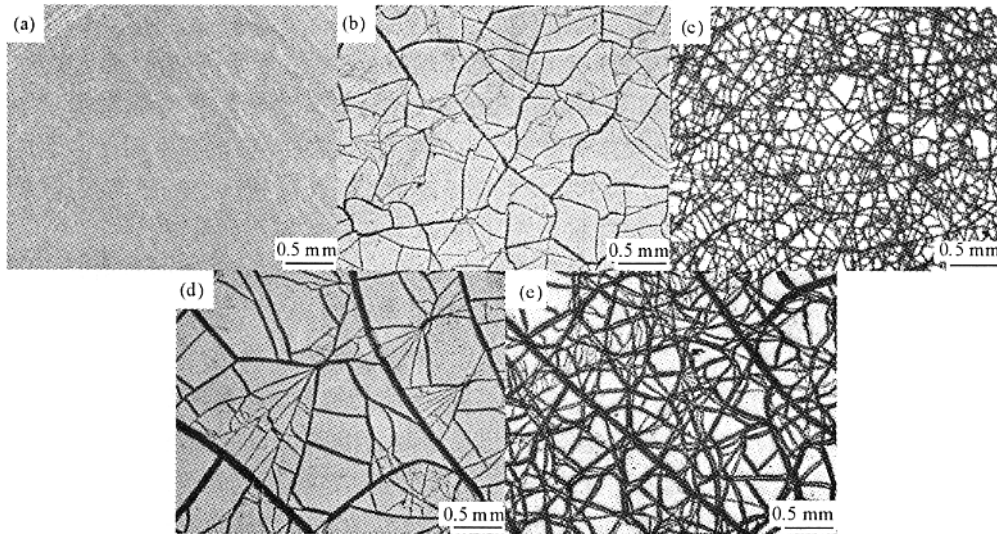


Fig.1 Surface morphology of silicone rubber before and after proton radiation

(a) before proton radiation, (b) proton radiated, $E=100$ keV, $\Phi=10^{15}$ cm^{-2} , (c) proton radiated, $E=100$ keV, $\Phi=10^{16}$ cm^{-2}
(d) proton radiated, $E=150$ keV, $\Phi=10^{15}$ cm^{-2} , (e) proton radiated, $E=150$ keV, $\Phi=10^{16}$ cm^{-2}

图 1 质子辐照前后硅橡胶的表面形貌

2.2 质子辐照对硅橡胶质量损失的影响

硅橡胶硫化过程中少量未反应的低分子量直链或环状物如低分子量的硅油,在真空条件及带电粒子辐照下会从材料中逸出,造成材料的质量损失。除此之外,辐照导致材料的损伤,使其大分子网状结构断裂,分子链发生交联或降解,也会造成材料的质损。图 2 为不同能量和剂量的质子辐照对 M-SR 硅橡胶质损率的影响。从图中可以看出,在相同的辐照能量下,质损率随辐照剂量的增加而增大;同一辐照剂量下,高辐照能量下的质损率大于低辐照能量下的质损率。由此可见,高能量、大剂量的质子辐照对硅橡胶的损伤较大。

2.3 质子辐照对硅橡胶耐热性能的影响

图 3 为不同能量和剂量质子辐照后 M-SR 硅橡胶的热失重曲线,从图中可以看出,硅橡胶的耐热性能在相同能量下随剂量的增加先略有增加而后下降。

通常高分子材料的损伤主要是因为分子链发生交联或降解,从而导致大分子网状结构的断裂所引起的,这两种效应是同时存在的。表 1 为不同能量和剂量的质子辐照后硅橡胶质量损失 10% 时的温度。从表中可以看出,小剂量辐照后硅橡胶的耐热性增加,这说明在小剂量的辐照下,硅橡胶发生了交联,故而耐热性能提高,其损伤效应应该是以交联损伤为主;当剂量增大后硅橡胶发生降解,故而耐热性能下降,其损伤效应以降解损伤为主。这与质子辐照对白炭黑增强的甲基硅橡胶性能的损伤效应相一致^[4-5]。

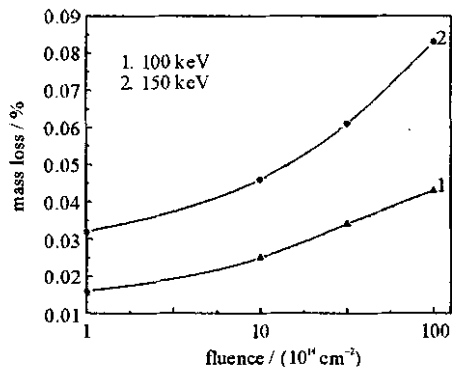


Fig. 2 Effect of proton radiation with various energy and fluence on mass loss of M-SR silicone rubber

图 2 不同能量和剂量的质子辐照对 M-SR 硅橡胶质损率的影响

表 1 不同能量、剂量质子辐照后 M-SR 硅橡胶重量损失 10% 时的温度

Table 1 Temperature for 10% weight loss of M-SR silicone rubber after proton radiation with various energy and fluence

E/keV	Φ/cm^{-2}	temperature for 10% weight loss/ $^{\circ}\text{C}$
0	0	433
100	10^{15}	441
100	10^{16}	432
150	10^{15}	448
150	10^{16}	446

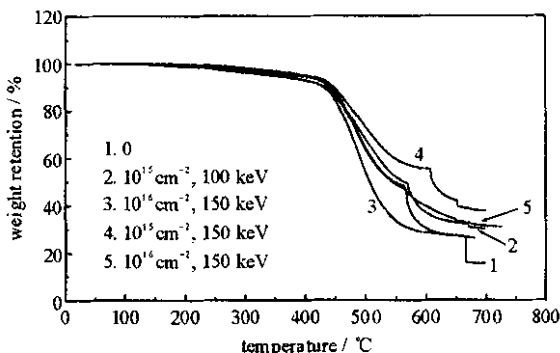


Fig. 3 TG curves of M-SR silicone rubber after proton radiation with various energy and fluence

图 3 不同能量和剂量的质子辐照后 M-SR 硅橡胶的热失重曲线

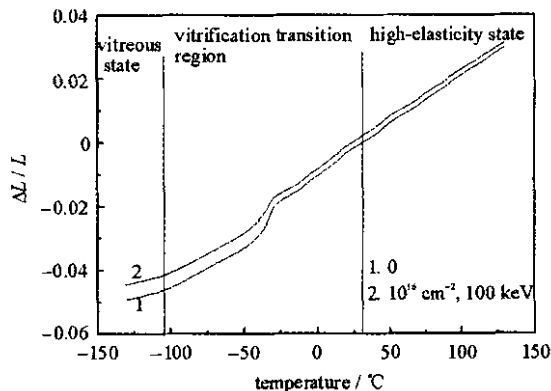


Fig. 4 Thermal deformation curves of M-SR silicone rubber after proton radiation

图 4 质子辐照后 M-SR 硅橡胶的热形变曲线

2.4 质子辐照对硅橡胶热形变性能的影响

图 4 为质子辐照前后 M-SR 硅橡胶的膨胀/收缩变形($\Delta L/L$)与温度关系曲线。从图中可以看出,在 $-130 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 的温度区间, M-SR 硅橡胶经历了玻璃态、玻璃转变区和高弹态三个力学状态的转变。经 100 keV , 10^{16} cm^{-2} 的质子辐照后,与未辐照的硅橡胶相比,硅橡胶在玻璃态和玻璃转变区的温度区间内收缩率降低,而在高弹态的温度区间内膨胀率增加。这是由于经 100 keV , 10^{16} cm^{-2} 的质子辐照后,硅橡胶的玻璃化转变温度降低的缘故。

3 结论

质子辐照后硅橡胶:表面颜色明显加深,表面出现损伤裂纹,随着辐照能量和剂量的增加,损伤裂纹的数量增多,裂纹增大;质量有所损失,其质损率随辐照能量和剂量的增加而增加;耐热性随辐照剂量的增加先略有增加而后下降;在玻璃态和玻璃转变区的温度区间内收缩率降低,而在高弹态的温度区间内膨胀率增加。

参考文献:

[1] 幸松民, 王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 536. (Xing S M, Wang Y L. Synthetic technics and application of organic silicon. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 536)

[2] Salnikov V A, Berejnoj V M, Idkakov L I, et al. Expert evaluation of possible damage of the optical surfaces of T-170 space telescope induced by spacecraft materials and space environment[C]//7th International Symposium on Materials in Space Environment. Toulouse: Pailous A, 1997: 173-178.

[3] Schmitt D R, Ringel G, Kratz F, et al. Degradation effects of optical components in the low orbit[C]//7th International Symposium on Materials in Space Environment. Toulouse: Pailous A, 1997: 257-263.

[4] Zhang L X, He S Y, Xu Z, et al. Damage effects and mechanisms of proton irradiation on methyl silicon rubber[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, **83**:255-259.

[5] 张丽新, 杨士勤, 何世禹. 质子辐照空间级硅橡胶的正电子湮没寿命谱研究[J]. *强激光与粒子束*, 2002, **14**(4):629-632. (Zhang L X,

Yang S Q, He S Y. Study on positron annihilation lifetime spectrum of polysilicone rubber after proton radiation. *High Power Laser and Particle Beams*, 2002, **14**(4):629-632)

Effect of proton radiation on mass loss and thermal properties of additional silicone rubber reinforced with MQ resin

DI Ming-wei, ZHANG Li-xin, HE Shi-yu, YANG De-zhuang
(*Space Materials and Environment Engineering Laboratory,*
Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The effect of proton radiation with the energy of 100 keV and 150 keV on thermal properties of additional silicone rubber reinforced with MQ resin by space combined radiation simulator was studied in this paper. The results showed that the aging crackle was produced on the surface of rubber after irradiation and the quantity and size of the crackle increased with the increase of irradiation energy and fluence. There was mass loss of silicon rubber after proton radiation and the mass loss percent increased with the increase of irradiation fluence. The thermostability of silicone rubber increased slightly first and then decreased with the increase of irradiation fluence. The shrinkage of silicone rubber reduced in the temperature range of vitreous state and vitrification transition region after proton radiation, and the expansivity of silicon rubber increased in the temperature range of high-elasticity state.

Key words: Additional silicone rubber; Reinforced with MQ resin; Proton radiation; Thermal property; Damage