

文章编号: 1000-3851(2010)04-0106-05

# 氨丙基倍半硅氧烷/有机硅杂化涂层抗原子氧侵蚀

赵 伟, 李卫平, 刘慧丛, 朱立群\*

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

**摘要:** 为了提高航天器用有机硅涂层的抗原子氧侵蚀性能, 用氨丙基倍半硅氧烷交联固化环氧有机硅树脂, 在聚酰亚胺基材上制备出杂化涂层, 并对杂化涂层进行了地面原子氧暴露试验, 分析了试验前后杂化涂层表面形貌、化学成分和化学结构的变化。结果表明, 氨丙基倍半硅氧烷阻止了有机硅涂层中微裂纹的产生, 避免了“淘蚀”现象, 材料质量损失明显下降。在原子氧暴露过程中, APOSS 分子中的 O 和 Si 从低的结合能态慢慢向高的结合能态(氧化态)转变, 在表面生成了  $\text{SiO}_2$  保护层, 阻止了原子氧对底层材料的进一步侵蚀。

**关键词:** 原子氧; 氨丙基倍半硅氧烷(APOSS); 杂化涂层; 侵蚀;  $\text{SiO}_2$ ;

**中图分类号:** V255 **文献标志码:** A

## Atomic oxygen erosion resistance of aminopropylsilsesquioxane/silicone hybrid coating

ZHAO Wei, LI Weiping, LIU Huicong, ZHU Liqun\*

(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

**Abstract:** To improve the atomic oxygen (AO) erosion resistance of the silicone coating, hybrid coating was prepared on the polyimide substrate by aminopropylsilsesquioxane(APOSS) cross-linked epoxy silicone resin. The surface morphology, chemical composition and chemical structure of the hybrid coating were analyzed before and after AO exposure in a ground atomic oxygen simulated facility. The results show that APOSS can prevent the micro-cracks in silicone coating and avoid the “undercutting” phenomenon, and the mass loss of materials decreases obviously. During AO exposure, O and Si elements in APOSS changed slowly from the low-energy state to the high binding energy state (oxidation state), while a protective layer of  $\text{SiO}_2$  formed on the coating surface and prevented the further AO erosion of the materials.

**Keywords:** atomic oxygen; aminopropylsilsesquioxane; hybrid coating; erosion;  $\text{SiO}_2$

距地面 200-700 km 的低地球轨道空间是对地观测卫星、气象卫星、载人飞船和航天飞机等运行的主要场所。原子氧(Atomic oxygen, AO)是大气层上部的氧分子受太阳紫外辐射电离而产生的, 浓度约为  $10^8$  atoms/cm<sup>3</sup>, 流量约为  $10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup>, 动能约为 5 eV, 这一能量足以使许多材料的化学键断裂并发生氧化<sup>[1-3]</sup>。原子氧侵蚀效应造成材料的质量损失以及表面形状、热学、力学和光学性能的变化, 从而影响航天器的性能和使用寿命。因此在地球轨道长期运行的航天器, 必须采取抗原子氧侵蚀的保护措施<sup>[4-5]</sup>。

有机硅涂层在航天器表面得到了广泛应用, 暴露在原子氧环境中的有机硅涂层表面会形成玻璃态  $\text{SiO}_x$ , 能够对底层材料起到保护作用。但是随着

$\text{SiO}_x$  的生成, 涂层表面密度增加, 体积收缩, 最终将导致保护层的开裂, 原子氧穿过裂纹对底部的材料造成侵蚀, 涂层失去保护效果<sup>[6]</sup>。因此, 对有机硅涂层进行改性, 避免涂层表面在氧化过程中开裂产生缺陷是提高涂层抗原子氧侵蚀性能的关键。

近年来, 以多面体低聚倍半硅氧烷(Polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS)为前驱体制备有机-无机杂化材料引起人们极大的兴趣<sup>[7]</sup>。POSS 是具有纳米相结构的有机硅单体(如图 1 所示), 其分子以无机 Si-O 骨架为核心, 外围被有机功能性或非功能性基团所包围, 既可以使单体本身进行聚合, 又可以与其他单体接枝或共聚形成杂化材料。现有的研究表明, 很多基于 POSS 制备的杂化材

料, 其力学性能、耐热性和抗氧化性等均有所改善, 同时不会造成材料密度的增加<sup>[8-11]</sup>。作为含硅化合物, POSS 本身具有优良的抗原子氧侵蚀能力及耐空间环境紫外辐照的能力, 将 POSS 单体引入到有机硅涂层中, 可望提高有机硅涂层抗原子氧侵蚀的能力。

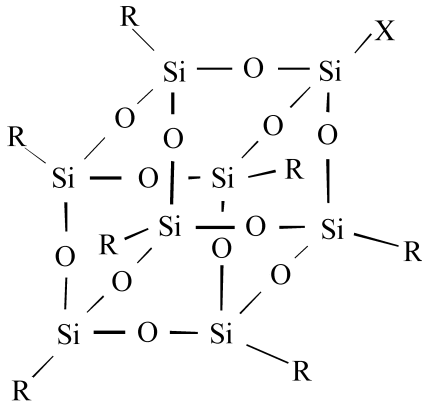


图 1 多面体低聚倍半硅氧烷结构示意图

Fig. 1 Anatomy of a POSS nanostructure

本文中用氨丙基倍半硅氧烷 APOSS (Aminopropylsilsesquioxane,  $R = X$ ;  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) 交联固化环氧有机硅树脂, 在聚酰亚胺表面制备出氨丙基倍半硅氧烷杂化有机硅涂层。在原子氧环境地面模拟设备上, 开展了杂化涂层抗原子氧侵蚀性能的试验研究, 通过对试验前后杂化涂层的表面物理和化学特性分析, 研究了杂化涂层的抗原子氧机制。

## 1 实验方法

### 1.1 材料

聚酰亚胺薄膜 (商品牌号 6051, 结构式为  $[(\text{C}_{22}\text{N}_2\text{O}_5\text{H}_{14})_n]$ , 厚度  $25 \mu\text{m}$ ), 扬州亚邦绝缘材料有限公司; 环氧有机硅树脂 (商品牌号 W304), 常州市源恩合成材料有限公司; 氨丙基倍半硅氧烷 (APOSS), 实验室自制; 二甲苯 (99%), 北京化工厂; 正丁醇, 北京化工厂。

### 1.2 氨丙基倍半硅氧烷杂化有机硅涂层的制备

将 10 g 环氧有机硅树脂和 5 mL 二甲苯加入到带磁力搅拌的三口瓶中, 充分搅拌, 再将溶解在 2 g 正丁醇中的 0.5 g APOSS 缓慢滴入三口瓶中, 高速搅拌 60 min, 使 APOSS 与环氧有机硅树脂充分混合。把聚酰亚胺薄膜在乙醇中清洗后, 以缓慢的速度从上述溶液中提拉出来, 然后放入恒温烘箱中固化。由于 APOSS 分子含有 8 个氨基, 能促进环氧有机硅树脂的交联固化,  $100^\circ\text{C}$  固化 30 min 即可。

在固化过程中, 氨基和环氧有机硅树脂发生了化学键合, 如图 2 所示。有机硅树脂的环氧环打开并与 APOSS 的胺基发生反应, 将 APOSS 单体引入到有机硅树脂的三维体型大分子中。

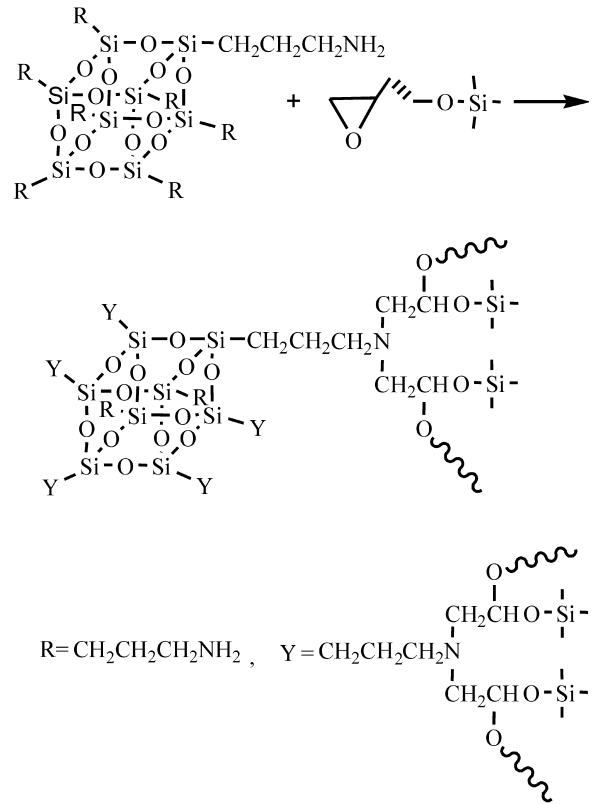


图 2 杂化涂层形成示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the formation of hybrid coating

### 1.3 原子氧暴露试验设备和条件

原子氧暴露试验在原子氧环境地面模拟设备上进行<sup>[12]</sup>。它用热阴极灯丝放电产生的氧等离子体来模拟低地球轨道环境的原子氧环境。该设备还利用布置在真空室表面的永磁体产生多级磁场来约束等离子体, 以提高等离子体密度。该设备产生的高纯原子氧通量, 远远大于产生的氧离子通量。试验条件: 真空室气压,  $0.15 \text{ Pa}$ ; 放电电压,  $120 \text{ V}$ ; 放电电流,  $140 \text{ mA}$ ; 原子氧通量约为  $7.1 \times 10^{15} \text{ atom}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ; 累计暴露时间 25 h; 累积通量约为  $6.39 \times 10^{20} \text{ atoms}/\text{cm}^2$ ; 相当于在中等太阳活动情况下在空间 400 km 高度暴露 2261.2 h。

### 1.4 测试分析

将涂有有机硅和杂化涂层的试样 ( $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ ) 放入原子氧环境地面模拟设备中进行原子氧暴露试验, 每隔 5 h 从真空室中取出试样, 用分析天平

(SARTORIUS 公司, 型号 BP211D) 测量其质量。试样表面喷金后在扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司, 型号 JSM-5800) 中进行表面形貌观察。

暴露前后的试样表面化学成分用光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 进行分析(ULVAC-PH INC, Mode PHI Quantera SXM), 真空室真空度  $6.7 \times 10^{-8}$  Pa, 试样与分析器倾斜  $45^\circ$  放置。XPS 分析采用离散光源, 因此分析面积直径约 4 mm。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 质量损失

原子氧暴露过程中试样的质量变化如图 3 所示。在原子氧的作用下, 有机硅涂层试样的质量一直在减小, 而杂化涂层试样的质量在暴露初期出现了增加, 这是由于吸附氧的存在以及试样表面 Si 元素与原子氧反应生成了硅的氧化物, 其质量的增加大于碳氢化合物挥发造成的质量损失<sup>[3]</sup>。经过 15 h 的暴露后, 有机硅涂层的质量损失快速增加, 这表明涂层表面可能出现了缺陷, 原子氧穿过涂层与底层的聚酰亚胺加速反应, 生成挥发性有机物, 而杂化涂层的质量损失比较缓慢。经过 25 h 的暴露后, 杂化涂层试样的质量损失仅为有机硅涂层试样质量损失的 22%, 杂化涂层的抗原子氧侵蚀性能有较大程度的提高。

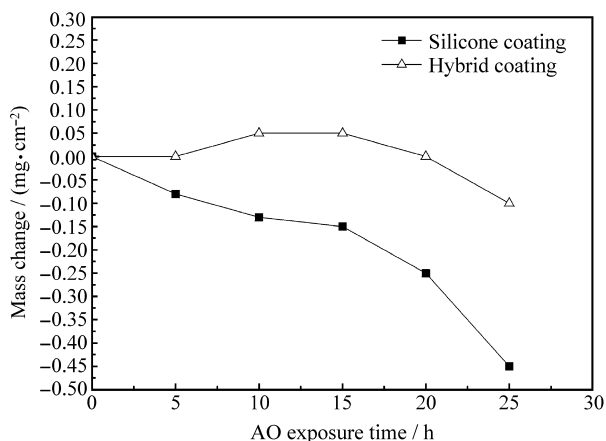


图 3 原子氧暴露过程中试样的质量变化

Fig. 3 Mass change of coatings during atomic oxygen exposure

### 2.2 表面形貌

图 4 为原子氧暴露试验前后有机硅涂层和杂化涂层的扫描电子显微镜照片。从图 4(a)可以看出, 原子氧暴露试验前有机硅涂层表面比较平整, 基本

没有缺陷。原子氧暴露 25 h 后(图 4(b)), 涂层表面出现较大范围的缺陷, 在缺陷位置表面呈地毯形貌, 这些位置可能是涂层表面出现开裂, 部分涂层侵蚀剥落, 原子氧与底层的聚酰亚胺材料作用而形成的“淘蚀面”<sup>[4, 13]</sup>。而杂化涂层在暴露前也非常平整(图 4(c)), 暴露 25 h 后试样表面有些起伏(图 4(d)), 存在斑点状的侵蚀, 但是并没有出现“淘蚀”现象。可见, 均匀分布在杂化涂层中的 APOSS 微粒, 在涂层中产生了微变形区, 更好地传递了应力, 阻止了有机硅涂层中微裂纹的产生, 避免了“淘蚀”现象, 这与图 3 中试样质量损失的变化是一致的。

### 2.3 杂化涂层表面成分

用 XPS 测试得到了原子氧暴露试验前后有机硅涂层和杂化涂层表面元素的组成, 如表 1 所示。

表 1 原子氧暴露前后有机硅和杂化涂层的表面成分

Table 1 Surface composition of silicone and hybrid coatings before and after exposure

Materials	Composition/at%			
	C	N	O	Si
Silicone coating before 25 h AO	72.25	0.00	17.72	10.03
Silicone coating after 25 h AO	54.79	0.98	36.21	8.02
Hybrid coating before 25 h AO	69.01	1.78	18.20	11.01
Hybrid coating after 25 h AO	55.49	0.39	34.10	10.02

XPS 分析深度大约为 30 个原子层, 大约 10% 的信号来自于试样表面最外层原子<sup>[14]</sup>。杂化涂层表面的原子分数反映了原子氧暴露过程中膜层表面的化学变化过程, 这一过程同时也表现在从高分辨率 XPS 图谱上得到的原子化合态的变化上。如表 1 所示, 经过 25 h 的暴露试验, 有机硅涂层表面 O 含量从 17.72% 升高到 36.21%, 这是涂层表面被 AO 部分氧化造成的。C 的含量从 72.25% 降至 54.79%, 这是由于 C 与原子氧反应生成 CO、CO<sub>2</sub> 挥发造成的。暴露前有机硅涂层中没有 N 元素, 而暴露后 N 元素的含量为 0.98%。这就表明, 在暴露过程中, 有机硅涂层表面出现了裂纹等缺陷, 原子氧与底层的聚酰亚胺反应, 而聚酰亚胺是含 N 材料, 从而在表面的 XPS 图谱出现了 N 元素。涂层表面 Si 元素的含量也有明显下降, 表明部分涂层在原子氧的暴露过程中发生脱落, 这与 SEM 照片中观察到的较大面积的侵蚀形貌是一致的。

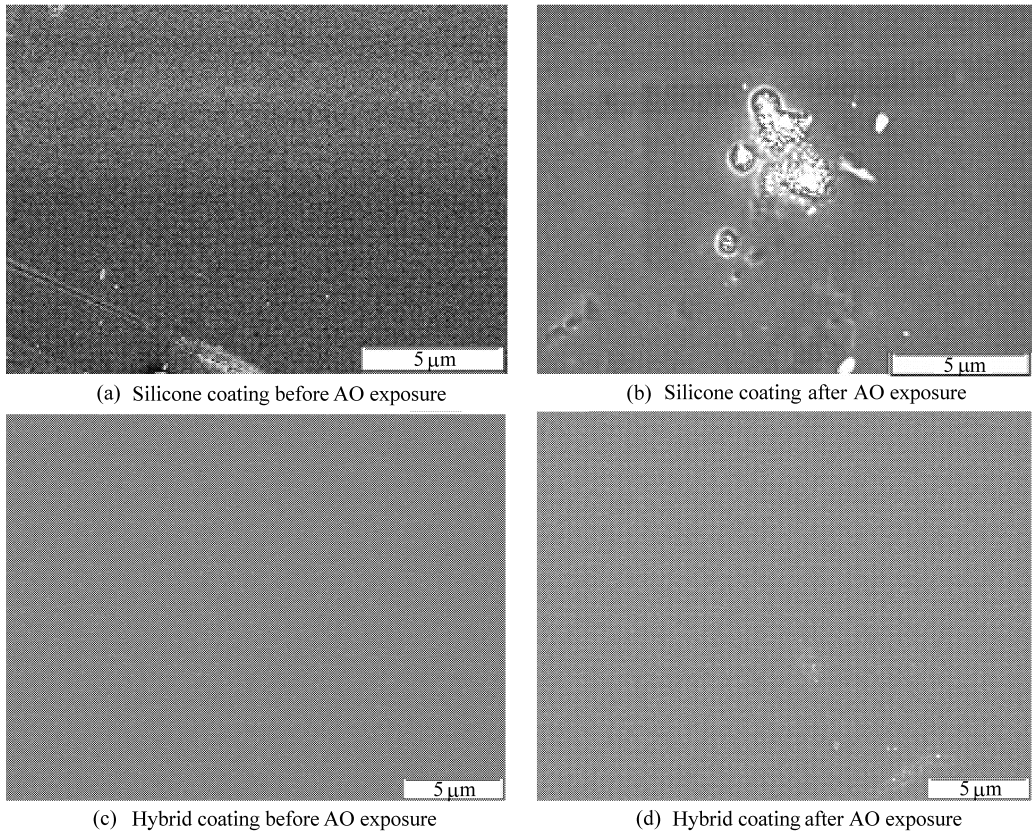
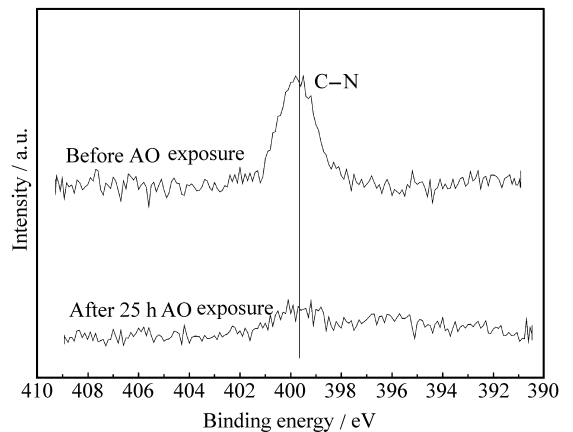


图 4 原子氧暴露前后有机硅和杂化涂层试样的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of silicone and hybrid coatings before and after AO exposure

经过 25 h 的 AO 暴露试验后, 杂化涂层表面的 C、N 元素含量降低, 是由于杂化涂层表面的 C、N 元素与 AO 反应, 生成挥发性 C、N 化合物造成的, 同时材料表面氧化 O 元素含量升高。这种表面元素含量变化的原因还将通过高分辨 XPS 图谱予以分析。 $N_{1s}$  的高分辨率 XPS 如图 5 所示。暴露前  $N_{1s}$  结合能为 399.8 eV, 对应着杂化涂层中的 C—N 基团, 暴露后  $N_{1s}$  峰大大减弱几乎消失, 这就表明, 在原子氧暴露过程中, C—N 基团与 AO 反应形成挥发性胺类化合物, 涂层中 N 元素含量大大减少, 这与试验前后杂化涂层表面 N 含量的变化是一致的。

图 6 是原子氧暴露试验前后的  $O_{1s}$  高分辨率 XPS 图谱。原子氧暴露试验后,  $O_{1s}$  峰变宽, 表明杂化涂层中存在着 O 的不同化学态。 $O_{1s}$  峰的位置发生了明显变化, 向高结合能方向移动, 在结合能 532.4 eV 位置最强, 与  $SiO_2$  中 O 的结合能一致。O 化合态的变化与图 7 中  $Si_{2p}$  的高分辨率 XPS 图谱中也是吻合的, AO 暴露前,  $Si_{2p}$  的结合能为 102.3 eV, 代表了 APOSS 中 Si 的化合态 ( $RSiO_{1.5}$ ), 原子氧

图 5 杂化涂层表面  $N_{1s}$  XPS 图谱Fig. 5  $N_{1s}$  XPS spectra of hybrid coating

暴露后, 结合能为 103.2 eV, 与  $SiO_2$  中 Si 的结合能一致。这些 XPS 图谱清楚地表明, 在 AO 暴露过程中, APOSS 分子中的 O 和 Si 从低的结合能态慢慢向高的结合能态(氧化态)转变, 在表面生成了  $SiO_2$ 。 $SiO_2$  保护层阻止了原子氧对下层的聚酰亚胺的进一步侵蚀, 大大降低了材料的质量损失, 这与先前涂有杂化涂层的试样的质量变化(图 3)是一致的。

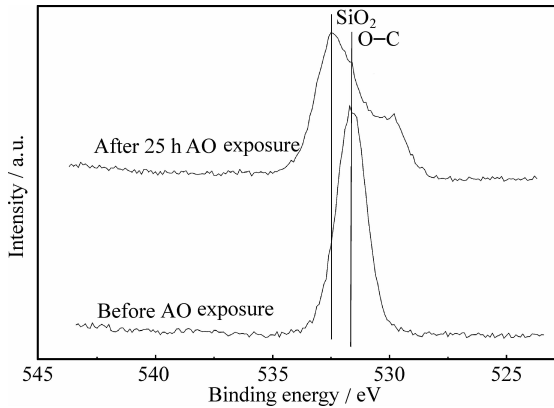


图 6 杂化涂层表面 O<sub>1s</sub> XPS 图谱  
Fig. 6 O<sub>1s</sub> XPS spectra of hybrid coating

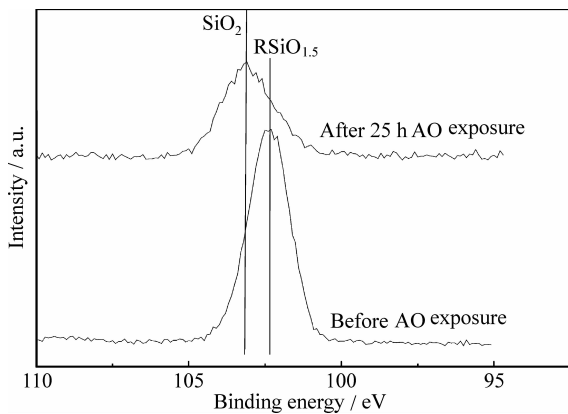


图 7 杂化涂层表面 Si<sub>2p</sub> XPS 图谱  
Fig. 7 Si<sub>2p</sub> XPS spectra of hybrid coating

### 3 结 论

(1) 原子氧暴露试验前, 环氧有机硅涂层表面比较平整, 基本没有缺陷, 原子氧暴露后, 涂层开裂表面出现较大范围的缺陷, 部分涂层剥落。质量损失增加, 原子氧与底层的材料反应, 涂层失去保护效果。缺陷位置呈地毯形貌, 出现“淘蚀”现象。

(2) 用 APOSS 作为交联剂可以与环氧有机硅形成平整的杂化涂层, APOSS 均匀分布在涂层中, 在涂层中产生了微变形区, 更好地传递了应力, 阻止了有机硅涂层中微裂纹的产生, 避免了“淘蚀”现象, 质量损失明显下降。

(3) 原子氧暴露后, 杂化涂层中 C、N 形成挥发性有机化合物, 含量降低, 而 O 含量增加。在原子氧暴露过程中, APOSS 分子中的 O 和 Si 从低的结合能态慢慢向高的结合能态(氧化态)转变, 在表面生成了 SiO<sub>2</sub> 保护层, 阻止了原子氧对底层材料的进一步侵蚀。

### 参考文献:

- [1] Koontz S L, Cross J B, Hakes C L, et al. EOIM - III mass spectrometry and polymer chemistry - STS 46, July - August 1992 [J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 1995, 32(3): 483-495.
- [2] Koontz S L, Bui D T, Cross J B, et al. Oxygen interactions with materials III - Mission and induced environments [J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 1995, 32(3): 475-482.
- [3] Garton D J, Minton T K, Alagia M, et al. Atomic oxygen interactions with saturated hydrocarbon surfaces, AIAA - 1997 - 3947[R]. Reston, VA: AIAA, 1997.
- [4] De Groh K K, Mccollum T A. Low earth orbit durability of protected silicone for refractive photovoltaic concentrator arrays [J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 1995, 32(1): 103-109.
- [5] Banks B A, Rutledge S K, Gebauer L, et al. SiO<sub>(x)</sub> coatings for atomic oxygen protection of polyimide Kapton in low earth orbit, AIAA - 92 - 2151 [R]. Reston, VA: AIAA, 1992.
- [6] Banks B A, Snyder A, Miller S K, et al. Atomic - oxygen undercutting of protected polymers in low earth orbit [J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2004, 41(3): 335-339.
- [7] Huang Junchao, He Chaobin, Xiao Yang, et al. Polyimide/POSS nanocomposites: Interfacial interaction, thermal properties and mechanical properties [J]. Polymer, 2003, 44(16): 4491-4499.
- [8] Haddad T S, Lichtenhan J D. Hybrid organic & inorganic thermoplastics: Styryl - based polyhedral oligomeric silsesquioxane polymers [J]. Macromolecules, 1996, 29(22): 7302-7304.
- [9] Lee A, Lichtenhan J D. Viscoelastic responses of polyhedral oligosilsesquioxane reinforced epoxy systems [J]. Macromolecules, 1998, 31(15): 4970-4974.
- [10] Lichtenhan J D, Feher F J. Reactive grafting and compatibilization of polyhedral oligomeric silsesquioxanes: US, 6933345 [P]. 2005 - 08-23.
- [11] Lichtenhan J D, Vu N Q, Carter J A, et al. Silsesquioxane-siloxane copolymers from polyhedral silsesquioxanes [J]. Macromolecules, 1993, 26(8): 2141-2142.
- [12] 沈志刚, 赵小虎, 陈 军, 等. 灯丝放电电磁约束型原子氧效应地面模拟试验设备 [J]. 航空学报, 2000, 21(5): 428-430. Shen Zhigang, Zhao Xiaohu, Chen Jun, et al. Ground-based atomic oxygen effects simulated facility with the filament discharge and bound of magnetic field [J]. Acta Astronautica Sinica, 2000, 21(5): 425-430.
- [13] Banks B A, De Groh K K, Rutledge S K, et al. Consequences of atomic oxygen interaction with silicone and silicone contamination on surfaces in low earth orbit, NASA/TM - 1999 - 209179[R]. Washington: NASA, 1999.
- [14] Beamson G, Briggs D. High resolution XPS of organic polymers: The scienta ESCA300 database [M]. Chichester, England, UK: Wiley, 1992: 214-217.