

文章编号: 1000-3851(2009)04-0036-05

有机硅微胶囊-有机硅树脂复合涂层对空间 Kapton 的原子氧防护

王 静, 朱立群*, 李卫平, 陈贻炽

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院 空天材料与服役教育部重点实验室 北京 100191)

摘 要: 将采用水相分离法制备的以明胶为囊壁、有机硅为囊芯的微胶囊与有机硅树脂乳液在一定条件下混合, 在聚酰亚胺薄膜(Kapton)基材表面制备出含有机硅树脂的微胶囊-有机硅复合涂层, 并将所制备的涂层分别进行原子氧暴露试验。结果表明, 原子氧对 Kapton 侵蚀严重, 质量损失严重, 由原来光滑平整的表面变为凹凸不平的地毯状, 太阳光吸收率变化值 $\Delta\alpha$ 为 0.272。微胶囊-有机硅复合涂层对 Kapton 基体优良的保护作用, 使试样的质量损失和剥蚀率明显下降, 且 $\Delta\alpha$ 仅为 0.071。尤其是微胶囊与有机硅质量比为 1:5 的涂层, 质量损失为 Kapton 试样的 2.3%。

关键词: Kapton; 微胶囊; 有机硅; 原子氧

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

Atomic oxygen erosion resistance of microcapsules – silicone coatings on Kapton

WANG Jing, ZHU Liquan*, LI Weiping, CHEN Yichi

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

Abstract: Microcapsules with gelatin as wall material and silicone resin as core material were prepared by means of separation in water phase. Microcapsules – silicone coatings of atomic oxygen (AO) resistant was prepared by Czochralski method on the surface of Kapton. The erosion behaviors of Kapton without and with microcapsules – silicone coatings were studied during exposure in AO environment in ground-based simulation facilities. The results indicate that the Kapton undergoes dramatical degradation with an obvious mass loss and change of surface morphologies. The optical properties of Kapton also significantly degenerate with a solar absorption rate changing of 0.272 before and after AO exposure. The microcapsules – silicone coatings posses a good performance on the AO resistant with less mass loss and erosion rate and the $\Delta\alpha$ is only 0.071. Specially, the mass loss of the coating, whose mass ratio of microcapsules to silicone is 1:5, decreases to 2.3% of the uncoated Kapton.

Keywords: Kapton; microcapsules; silicone; atomic oxygen

距地球表面 200~700 km 的低地球轨道(Low earth orbit, LEO)空间是各种航天器运行的重要场所^[1]。大量的飞行实验及返回的飞行器表面材料分析表明, 低地球轨道环境复杂, 其中以高活性的原子氧对材料的影响最为明显。航天器在低地球轨道上以 8 km/s 的速度飞行时, 相当于空间原子氧速流以 5 eV 的动能和很高的通量与其表面相撞, 造成材料的质量损失及形状、热学、光学和力学性能变化。因此为航天器开发抗原子氧侵蚀的防护涂层

至关重要, 其中有机硅涂层由于具有良好的热稳定性、氧稳定性和抗辐照性等而受到关注^[2-5]。多次飞行测试结果结合地面模拟实验也表明, 在各类有机涂层中有机硅涂层受到原子氧的影响最小, 这是由于有机硅涂层中的聚硅氧烷受到原子氧侵蚀时转变成类似于陶瓷的硅酸盐而阻碍了原子氧对基材的进一步作用。然而将有机硅涂层用于不同的基材的防护时, 由于它们的热膨胀系数存在差异, 在冷热交变过程中会出现微裂纹, 原子氧从裂缝中渗入基

收稿日期: 2008-09-10; 收修改稿日期: 2008-11-25

基金项目: 航天科技创新资助(CASC0505); 国家自然科学基金(50771010)

通讯作者: 朱立群, 教授, 博士生导师, 研究方向为材料的腐蚀与防护 E-mail: zhuliq@buaa.edu.cn

体内部导致对基体产生“掏蚀”,因此缩小基体与涂层热膨胀系数的不匹配,加强涂层与基体的附着力,以及增强涂层的自修复能力是改善航天有机硅涂层性能的研究方向^[6-10]。

微胶囊的技术优势在于微胶囊形成时,囊芯被包覆而与外界环境隔离使其性质不发生变化,并在适当条件下,囊芯物质被释放出来发挥作用^[11-13]。在涂层的使用过程中,微胶囊囊芯的逐渐释放或在外界条件下微胶囊囊壁破裂,液体囊芯可以对涂层起到良好的自修复作用。

本文中选用 Kapton 这种空间材料,在其表面涂覆有机硅微胶囊-有机硅树脂乳液复合涂层,基于微胶囊的特点,用水相分离法制备以有机硅为囊芯的微胶囊,加入到有机硅树脂乳液中制备涂层,并且通过微胶囊的修复作用,增强有机硅涂层的自修复能力,提高原子氧环境下涂层对 Kapton 的保护作用,为改善有机硅热控涂层的抗原子氧剥蚀能力提供技术基础。

1 实验

1.1 微胶囊-有机硅乳液的制备

采用水相分离法制备直径 2~10 μm 的以明胶为囊壁,有机硅为囊芯的微胶囊。称取适量壁材,在 20 mL 水中浸泡至完全溶胀后,搅拌加热使其完全溶解,冷却至室温,然后按照芯壁比加入适量的有机硅和表面活性剂,高速搅拌使溶液充分乳化,再定速加入适量凝聚剂,逐渐降低搅拌速度,即可得到液体微胶囊。分别按照 1:1、1:2、1:5 的质量比加入到有机硅树脂乳液中,添加适量的固化剂、分散剂和稀释剂,搅拌使之充分混合得到微胶囊-有机硅混合乳液。

1.2 试样制备

将 Kapton(25 μm)用丙酮和乙醇清洗并充分干燥后,放入干燥皿中备用。采用提拉法制备涂层,在室温下固化 48 h。

1.3 性能测试

原子氧暴露试验是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:真空室的气压 0.15 Pa,放电电压 120 V,放电电流 140 mA;暴露时间 5、10、15、20、25 h,累积原子氧通量 1.42×10^{20} 、 2.29×10^{20} 、 3.48×10^{20} 、 4.86×10^{20} 、 5.85×10^{20} $\text{atoms} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

实验中主要通过对比原子氧暴露试验前后试样

的质量变化、表面形貌变化来分析 Kapton 及涂有微胶囊-有机硅复合涂层的试样耐原子氧剥蚀性能。采用 DT-100(精度为 0.05 mg)光学天平称量原子氧地面模拟试验前后的试样质量变化;用配有积分球的紫外-可见光光度计来测定涂层的反射率,并计算太阳光吸收率;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);用傅里叶红外吸收光谱仪来分析原子氧地面模拟试验前后样品主要化学成分的变化。

2 结果与讨论

2.1 原子氧剥蚀动力学

图 1 为微胶囊-有机硅复合涂层在原子氧暴露试验中质量损失和剥蚀率随暴露时间的变化曲线,微胶囊与有机硅树脂的质量比分别为 1:1、1:2、1:5。可以看出,随着暴露时间的延长,Kapton 单位面积的质量损失呈线性增加,质量损失严重,原子氧试验暴露时间累积达 25 h 后,单位面积的质量损失达 305×10^{-5} g/cm^2 ;而在相同的累积原子氧通量下,微胶囊-有机硅复合涂层均可以使试样单位面积的质量损失明显减少。当微胶囊与有机硅树脂的质量比为 1:5 时,在开始 5 h 内出现质量损失后,涂层质量达到稳定,质量变化不再明显。微胶囊与有机硅树脂的质量比为 1:2 时,涂层的质量损失趋势与 1:5 时相同,先损失后达到平衡,但在数值上增大,有机硅涂层质量损失由 15×10^{-5} g/cm^2 增至 30×10^{-5} g/cm^2 。可视涂层中的微胶囊在原子氧作用释放囊芯物质后囊壁被原子氧反应掉,因此质量损失较大,但是后期质量没有变化。当微胶囊的含量再次增加与有机硅树脂达到 1:1 的比例时,涂层质量损失较大,开始质量损失速率较大,而后变小。当暴露时间达 25 h 时,涂有微胶囊:有机硅树脂比例分别为 1:5、1:2、1:1 保护涂层的 Kapton 试样单位面积的质量损失是未涂保护层试样的 2.3%、13.7%、24.5%。图 1(b)中各涂层的剥蚀率表明,随着有机硅树脂含量的增加,在相同的时间内,微胶囊-有机硅复合涂层的剥蚀率降低,随着原子氧暴露时间的增加,复合涂层的剥蚀率逐步下降。

2.2 原子氧暴露试验前后涂层光学性能变化

太阳吸收比 α 为物体所吸收的投射在它上面的总的太阳辐照度的百分比。通过使用分光光度计测试试样的全光谱的反射分量,利用试样表面的反射

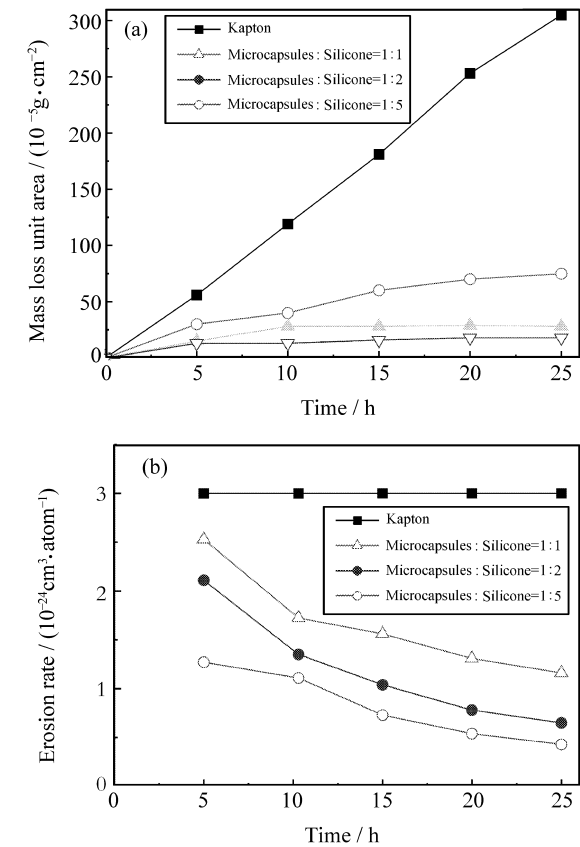


图 1 不同涂层质量损失与剥蚀率随原子氧暴露时间的变化曲线
Fig. 1 Mass loss and erosion rate curves of coated Kapton with different mass ratios of microcapsules and silicone

率对整个太阳辐射能量进行积分,可计算出试样的太阳吸收比 α 。

图 2 为 Kapton 试样与涂有微胶囊-有机硅复合涂层试样原子氧暴露试验前后的反射率,图 2(a)中 Kapton 薄膜的反射率在整个波长范围内的变化均比较明显,经过原子氧暴露试验后的试样的反射率较暴露前的明显降低。计算结果如表 1 所示, $\Delta\alpha$ 为 0.272,变化较大,说明原子氧对 Kapton 的影响比较大。由图 2(b)可见,涂有微胶囊-有机硅复合涂层的 Kapton 试样在原子氧暴露试验后反射率有所降低,但是降低的幅度较小,计算得到 $\Delta\alpha$ 为 0.071,

表 1 原子氧暴露前后涂层光学性能变化

Table 1 Optical property change of microcapsules - silicone coatings before and after AO exposure

Samples	α		$\Delta\alpha$
	Before exposure	After exposure	
Kapton	0.188	0.460	0.272
Kapton with microcapsules - silicone coating	0.386	0.457	0.071

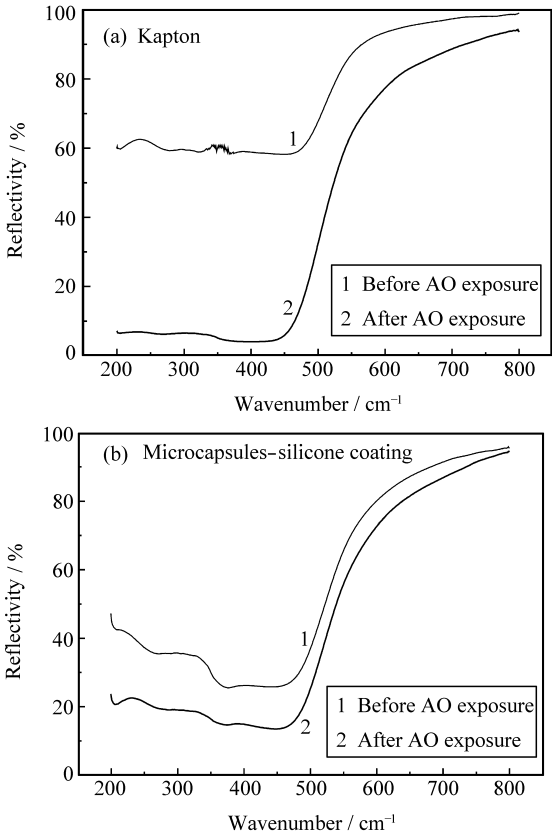


图 2 Kapton 和微胶囊-有机硅复合涂层在原子氧暴露试验前后的反射率
Fig. 2 Reflectivity of Kapton and microcapsules - silicone coatings before and after AO exposure

变化较小,说明微胶囊-有机硅复合涂层对 Kapton 有较好的保护作用。

2.3 微观形貌及成分变化

在原子氧暴露试验前,未保护的 Kapton 呈深黄色,透明且有光泽。在经过原子氧暴露试验后,薄膜表面失去原有的光泽变得模糊,整个样品表面变得粗糙,失去原有光滑透明的外观特征。随着暴露时间的增加,薄膜由深黄色逐渐变浅,甚至被侵蚀得不完整。图 3(a)为原始的 Kapton 的 SEM 照片,可以看出表面比较平整,没有明显起伏。从图 3(b)可以看出,经过原子氧侵蚀后的 Kapton 表面形貌发生明显变化,表面凹凸不平,呈地毯状。

涂有微胶囊-有机硅复合涂层的试样在试验前随着微胶囊含量的增加,试验表面变得光亮,但是缺陷也变得明显;试验后试样变暗,尤其是 1:1 组分的表面,由原来透明黄变为不透明,且颜色变白,该组分质量损失较大,与受原子氧作用明显的

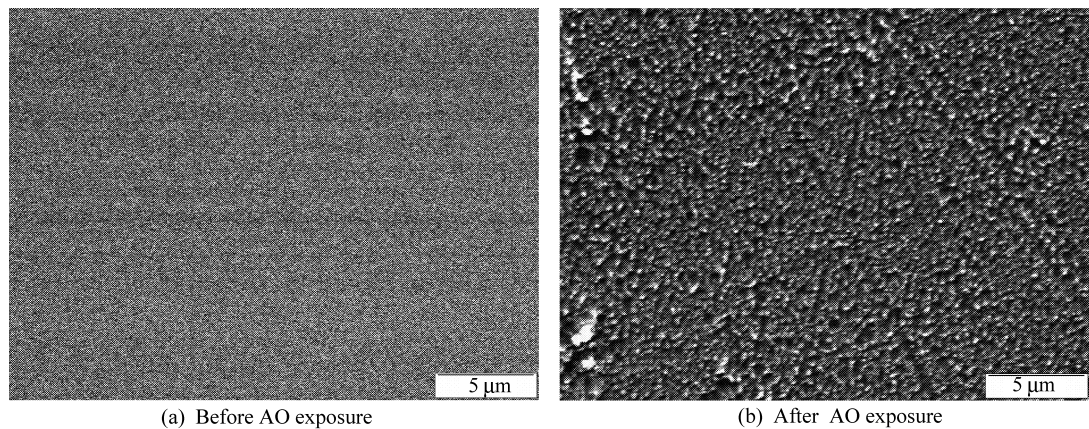


图 3 Kapton 试样在原子氧暴露试验前后的表面形貌
Fig. 3 Surface morphologies of Kapton before and after AO exposure

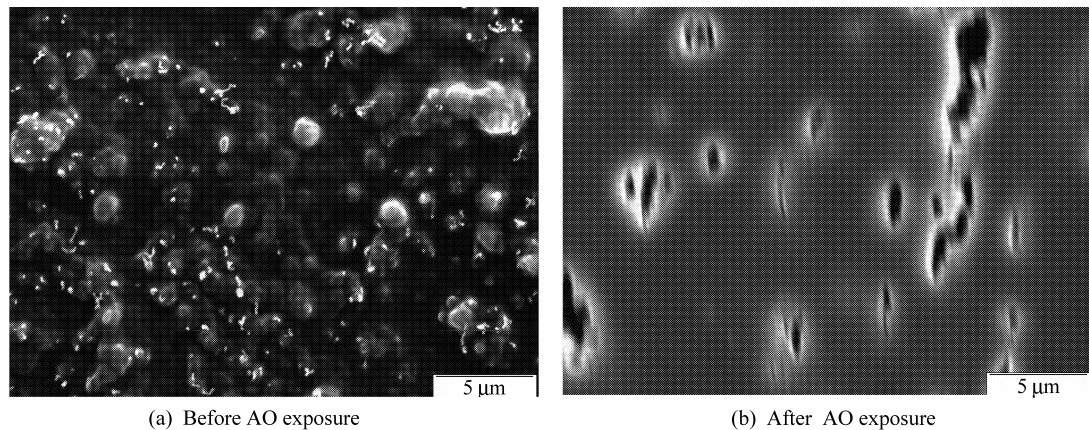


图 4 微胶囊-有机硅复合涂层在原子氧暴露试验前后的表面形貌
Fig. 4 Surface morphologies of microcapsules - silicone coatings before and after AO exposure

结果是相一致的。图 4 为微胶囊-有机硅复合涂层试样表面形貌的 SEM 照片,可以看出,未经原子氧暴露试验的含有微胶囊-有机硅复合涂层的表面含有囊状物质,并且整个涂层表面不是很平整。在经原子氧侵蚀暴露试验后,囊状物质破裂,囊芯释放,使得原有的不平整的形貌变得平整,由于有机硅在原子氧作用下可以形成 SiO_x 结构,从而阻止了原子氧对材料的进一步侵蚀。

Kapton 的主链的分子式为 $[\text{C}_{22}\text{N}_2\text{O}_5\text{H}_{28}]_n$,图 5 为原子氧暴露试验前后红外谱图对比,由图 5(a)可以看出,空白 Kapton 试样在原子氧暴露试验前后在 $2500\sim4000\text{ cm}^{-1}$ 区间内发生显著变化。试样的 N—H 伸缩振动在原子氧暴露试验前分别在 3487.09 、 3340.71 cm^{-1} 处存在两峰,但是在原子氧暴露试验之后,仅在 3487.60 cm^{-1} 处有峰值,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 键的含量降低而引起图谱变化。在 3090.73 cm^{-1} 处的苯环上的 $=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动,峰的位置不变,但是峰的面积减小,这与试样在原子氧的作用下剥蚀质量降低的结果是相一致的。在 $3100\sim2900\text{ cm}^{-1}$ 左右对应的 C—H 伸缩振动,在原子氧暴露试验前,有明显的吸收,但在原子氧暴露试验后,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 H_2O 、 CO 、 CO_2 等挥发气体的形式消失。在 2779.25 cm^{-1} 处峰的消失,为 NH—O 键的断裂,而 2629.25 、 2492.80 cm^{-1} 处为醛基 $\text{C}=\text{O}$ 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, Kapton 在原子氧作用下发生了复杂的化学变化,包括 C、H、N 3 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引起的化学键的断裂。由图 5(b)可以看

出,涂有微胶囊-有机硅复合涂层的试样在试验前后峰形不变,但是面积有所减小,原因是微胶囊-有机硅复合涂层中含有大量的CH类有机成分,易于与原子氧反应而造成含量降低。

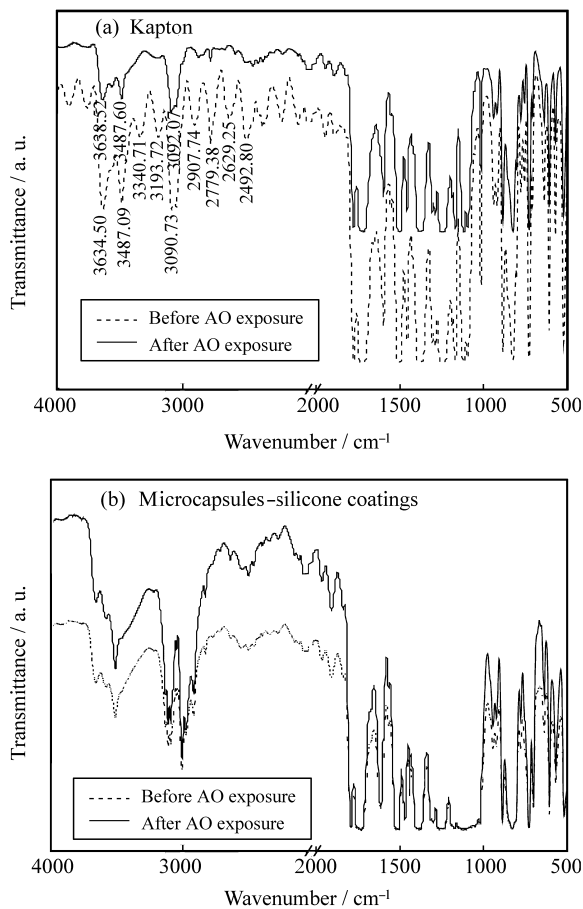


图5 Kapton 试样及微胶囊-有机硅复合涂层原子氧暴露试验前后红外光谱

Fig. 5 FTIR spectra of Kapton and microcapsules - silicone coatings before and after AO exposure

3 结 论

(1) Kapton 薄膜原子氧暴露试验过程中单位面积的质量损失随着暴露的时间增加呈线性增长,质量损失严重,太阳光吸收比变化较大, $\Delta\alpha = 0.272$, 表面形貌变化明显,由原来光滑平整的表面变为凹凸不平的“地毯状”形貌。

(2) 在相同的原子氧通量下,涂有微胶囊-有机硅复合涂层的 Kapton 比未保护的 Kapton 的试样质量损失及剥蚀率要低得多,太阳光吸收比 α 的变化较小,仅为 0.071,说明涂层对 Kapton 具有较好的保护作用。

(3) 在原子氧暴露试验中,涂层的变化与涂层

组分有关。在经过原子氧暴露试验后,其中涂有微胶囊-有机硅质量比为1:5的保护涂层的试样质量损失仅为未保护 Kapton 试样的 2.3%。

参考文献:

- [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.
- [2] Silverman Edward M. Spacecraft environmental effects on spacecraft: LEO materials selection guide, NASA CR-4661 [R]. Washington: NASA, 1996.
- [3] Linton Roger C, Vaughn Jason A, Finckenor Miria M. In orbital atomic oxygen effects on materials: An overview of MSFC experiments on the STS-46 EOIM-3, AIAA-93-4102 [R]. Washington: AIAA, 1993.
- [4] Kamenetzky Rachel R, Linton Roger C, Finckenor Miria M, Vaughn Jason A. Effects atomic oxygen on polymeric materials flown on EOIM - 3, AIAA - 93 - 4103 [R]. Washington: AIAA, 1993.
- [5] Banks Bruce A, Miller Sharon K, de Groh Kim K. Low earth atomic oxygen interactions with material, AIAA 2004 - 5638 [R]. Washington: AIAA, 2004.
- [6] Chambers A R, Harris I L, Roberts G T. Reactions of spacecraft materials with fast atomic oxygen [J]. Materials Letters, 1996, 26(3): 121-131.
- [7] Slemple W S. Effects of atomic oxygen on composites and thermal control coatings, AIAA 83-2633, [R]. Washington: AIAA, 1983.
- [8] Dever Joyce A, Bruckner Eric J, Rodriguez Elvin. Synergistic effects of ultraviolet radiation, thermal cycling and atomic oxygen on altered and coated Kapton surfaces, AIAA 92-0974 [R]. Washington: AIAA, 1992.
- [9] 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.
- [10] Tan Ing H, Ueda Mario, Dallaqua Renato 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(S1): S1081-S1085.
- [11] 朱立群,郭艳红,李卫平,等. 适合复合共沉积用的液体微胶囊制备研究 [J]. 功能材料, 2008, 39(9): 1507-1510.
Zhu Liqun, Guo Yanhong, Li Weiping, et al. Study on liquid microcapsules for electrolytic co-deposition [J]. Journal of Functional Materials, 2008, 39(9): 1507-1510.
- [12] Zhu Liqun. Electrolytic Co-deposition of polymer-encapsulated (microencapsulated) particles: Functional coatings by polymer microencapsulation [M]. Weinheim: Wiley - VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2006: 297-341.
- [13] 李 岚,袁 莉,梁国正,等. 工艺参数对聚脲甲醚包覆环氧树脂微胶囊物性的影响 [J]. 复合材料学报, 2006, 23(5): 51-57.
Li Lan, Yuan Li, Liang Guozheng, et al. Effects of processing parameters on physical properties of poly(urea-formaldehyde) microcapsules [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(5): 51-57.