



近地轨道空间中硅橡胶类材料的环境适应性及老化

梁晓凡*, 张新兰, 邹士文

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

摘要:硅橡胶类材料具有良好的耐高低温性能、电气性能及耐辐射性能,因此广泛应用于航天器的密封、阻尼、胶接及涂层防护领域。本文介绍了大部分航天器所运行的近地轨道空间(LEO)环境的特点及硅橡胶类材料的真空性能、耐高低温性能、耐原子氧侵蚀性能及光/辐射老化性能等,并对未来空间级硅橡胶材料的发展提出了设想。

关键词:低轨道空间; 硅橡胶; 环境适应性; 老化

引言

目前人类的航天器,如空间站、载人飞船及卫星等,其主要运行区域是距离地面 100~1000km 的低地球轨道^[1]。位于低轨道上的航天器系统,无论是短期运行(如载人飞船)还是长期在轨(如观测卫星、气象卫星和空间站),都要经历该区域内恶劣的空间环境(如真空、高低温、粒子辐照、太阳辐照、微流星体/碎片及原子氧等^[2])。在这种恶劣的空间环境中,材料会受到一定程度的损伤破坏或逐渐发生性能退化,当性能下降到临界值以下时,航天器的结构和功能会受到直接影响,甚至由此引发严重的航天事故。因此,空间环境适应性已经成为航天器材料的一项重要性能指标,是航天器系统安全性与可靠性的基础保证^[2]。

由于低轨道的空间环境较为恶劣,对航天材料各方面性能要求较高,航天材料的遴选标准也较为严格。硅橡胶类材料的主链中含有大量硅原子,通常被称为元素高分子。该类聚合物同时具有无机物的热稳定性及有机物的弹性和塑性^[3],具有优异的耐高低温、紫外辐照等性能,可较好地满足低轨道空间环境下的苛刻要求,因此广泛应用于航天领域^[4]。本文简要介绍了硅橡胶类材料在低轨道空间环境中的环境适应性及老化的相关研究,并对航天用硅橡胶类材料未来的发展提出了设想。

1 空间环境的特点

目前人类的航天器所运行的轨道,按轨道高度划分主要可分为四种:低轨道(100~1000km)、中轨道(1000~10000km)、地球同步轨道(36000km)和行星际飞行轨道。四种轨道上的部分空间环境参数及对航天器的影响如表 1 所示^[5]。

从表 1 中可以看出,大多数航天器所运行的低地球轨道的空间环境条件最为恶劣。除表中所列的环境参数外,在低地球轨道上,会对材料产生破坏或诱发材料老化的空间环境条件主要还有原子氧、交变温度、高真空^[1]、太空垃圾碎片^[2]等。原子氧对材料表面的侵蚀会导致材料性能退化;交变的高低温会造成材料的力学性能下降,以及材料尺寸的不稳定;高真空会使多数材料,尤其是有机成分材料发生降解和放气,而放气放出的小分子物质还会进一步污染其它材料表面,影响周围光学/电子元器件的正常功能^[6~8]。同时,以上这些因素连同表 1 中的环境条件一起,往往协同作用,加速材料的破坏及退化,增加

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.05.011
收稿:2016-12-25;修回:2017-11-16;
* 通讯联系人,E-mail: flo981@163.com.

了航天器运行的风险性。

表 1 四种轨道上各种环境参数对航天器的影响 ^[5]				
Table 1 Influences of environmental parameters in four orbits on spacecraft ^[5]				
环境条件	低轨道(100~1000km)	中轨道(1000~10000km)	地球同步轨道(36000km)	行星际飞行轨道
中性大气	阻力影响严重,原子氧对表面腐蚀严重	没有影响	没有影响	没有影响
等离子体	影响通信,电源泄漏	影响微弱	充电问题严重	影响微弱
高能带电粒子	辐射带南大西洋异常区和高纬地区宇宙线诱发单粒子事件	辐射带和宇宙线剂量效应和单粒子事件效应严重	宇宙线剂量效应和单粒子事件效应严重	宇宙线剂量效应和单粒子事件效应严重
磁场	磁力矩对姿态影响严重,磁场可作姿态测量参考系	磁力矩对姿态有影响	影响微弱	没有影响
太阳电磁辐射	对表面材料性能有影响	对表面材料性能有影响	对表面材料性能有影响	对表面材料性能有影响
地球大气反射和射出辐射	对航天器辐射收支有影响	影响微弱	没有影响	没有影响
流星体	有低碰撞概率	有低碰撞概率	有低碰撞概率	有低碰撞概率

2 硅橡胶类材料在低轨道空间中的环境适应性及老化

硅橡胶是有机硅产品中应用最为广泛的一大类产品,其基本组成是高分子量的线形聚硅氧烷^[9]。由于主链主要由—Si—O—结构构成,同时硅原子可连接甲基、苯基等不同基团,以充分改善分子柔顺性、规整程度等,硅橡胶类材料具有优异的低温柔顺性、耐热老化性能、耐水性能、耐酸碱性能和耐辐射性能^[10,11]。正是由于上述优异性能,各种硅橡胶类材料广泛应用于航天器的密封、阻尼、胶接及涂层领域。以下简要介绍硅橡胶类材料在各种空间环境因素下的适应性和老化/退化情况。

2.1 原子氧

在地面附近稠密的大气环境下,由于氧气的大量存在,热氧老化是材料老化的主要方式;而低地球轨道的空间为高真空环境,空气密度极低,因此基本不存在热氧老化的问题。但在这一空间区域内,太阳紫外线极强,氧分子被分解为原子氧,而后者成为低轨道空间大气的主要成分^[1]。通常的观点认为,尽管低轨道空间中的原子氧密度并不高,但当航天器以第一宇宙速度(7.9km/s)绕地飞行时,1 平方厘米面积上每秒撞击到的原子氧个数却可高达 10¹³ 的数量级以上^[12,13];同时,由于撞击速度很高,原子氧的平均撞击能也很大,足以使许多材料的化学键断裂,造成材料的降解或老化。除此之外,由于原子氧最外层有自由电子,化学活性很大^[14],也有观点认为原子氧对材料的作用主要是氧化而非撞击或冲刷^[15]。但无论何种机理,原子氧对航天器材料,尤其是表面材料的侵蚀远比其它因素(高低温、微流星、紫外辐射等)要严重得多^[16]。

对于硅橡胶类材料来说,受到原子氧影响的主要为航天器的表面硅橡胶涂层。研究表明,含 Si 成分的聚合物具有较好的抗原子氧侵蚀能力^[17],而在各类有机涂层中,以有机硅类涂层受原子氧的影响最小^[16]。有理由认为,正是 Si—O 键较强的键能使得硅橡胶涂层抗原子氧侵蚀性能较为优异。此外,航天器上所用部分密封件会直接裸露在外部真空环境中,因此也不可避免地会受到原子氧的侵蚀。试验证明,硅橡胶密封件在一定累积注量的原子氧环境下,压缩耐寒系数变化率为 9.3%,质量损失率仅为 0.18%,表现出良好的耐原子氧性能^[18]。通常为达到更佳的抗原子氧性能,还会将有机硅类材料与其它有机或无机材料进行复合,如聚硅氧烷/聚酰亚胺及硅橡胶/SiO₂ 等。有研究表明,以一定比例复合的聚硅氧烷/聚酰亚胺与原子氧的反应速率比普通聚酯类材料低一个数量级以上,抗原子氧性能较为

优异^[19]。

2.2 高低温

航天器在低轨道上绕地飞行期间,会反复进出地球阴影。在地球阴影中航天器将经受约 -160°C 的环境低温,而受太阳照射时的温度可达 120°C ^[20]。对于橡胶类材料来说,高温会加速其热失重和表面脆化,导致功能失效^[21],而低温环境下橡胶分子的松弛过程急剧变缓,硬度、模量和分子内摩擦增大,弹性将显著降低^[18]。此外,材料在这种环境中,不仅要经受单纯的高温或低温,长期反复的交变温度还会使材料发生热疲劳,诱发材料性能退化。

硅橡胶属于元素高分子,其结构中 Si—O 键的键能高达 450kJ/mol ,这使得硅橡胶耐高温性能远高于其它 C 链结构聚合物材料;同时硅橡胶由于其独特的分子结构,在引入适当的有机侧链后,链的规整性被破坏,其 T_g 可以达到很低的温度(如乙基硅橡胶为 -138°C),这就使得硅橡胶同时具有极佳的耐低温性能^[22]。对于真空中的反复热循环环境,有研究表明^[23],热循环不会造成硅橡胶主侧链交联和降解,其力学性能的下降仅仅是材料本身物理性能变化的结果;而随着热循环次数增加,尽管硅橡胶质损率会因小分子添加成分挥发而升高,但该过程中硅橡胶拉伸强度并未下降。但在有质子辐照参与作用时,热循环会加剧硅橡胶的损伤,同时使硅橡胶发生降解反应^[24]。

2.3 高真空

低地球轨道是高真空环境,真空度可达 $1.33\times 10^{-7}\text{Pa}$ ^[1]。在这样的环境中,有机材料的放气和挥发现象会加剧,一方面会污染周围材料和光/电元器件,另一方面也会造成材料本身的质量损失,引起老化及性能下降^[2]。对于橡胶类材料来说,小分子物质在真空环境中的加速挥发,更是会导致增塑效果下降, T_g 上升,降低橡胶的耐低温性能。

通常认为耐真空的橡胶需要满足两个方面的独特要求^[25]:(1)气密性;(2)真空失重。前者指要达到高气密和低漏气、低气体渗透等要求;而后者指橡胶材料固有的以及在空间环境中发生化学反应后产生的小分子挥发物,在减压条件下挥发造成的质量损失。

从气密性角度来讲,硅橡胶的漏气率在已知的橡胶材料中是最高的,其值比其它种类的橡胶高 $20\sim 400$ 倍^[25],而透气率也要比其它橡胶高 2 个数量级左右,这是由其结构的多孔性较高造成的^[26]。但在真空失重方面,空间级硅橡胶在经热真空等方法预处理之后,成分较为简单,挥发性组分较少^[27],而且耐辐射和老化能力较强,长期的严酷空间环境下因化学反应产生的小分子挥发物也较少,因此真空升华值非常小,仅高于氟橡胶^[26]。

2.4 空间辐射

在低地球轨道空间中运行的航天器主要受到太阳紫外辐射和高能粒子(质子和中子等)辐射的作用^[1]。其中,高能粒子以电离作用和轰击产生的原子位移作用损伤航天器表面材料^[28],而太阳紫外辐射以光子辐射断裂材料化学键的破坏形式为主。此外,紫外辐射还会使聚合物基体严重变色,影响光学性能^[7,29]。而上述两种主要辐射方式更是常与原子氧等其它破坏形式协同作用,加速材料的破坏失效及性能退化。

研究显示,尽管硅橡胶大分子主链上 Si—O 键的键能较高,分子稳定性好,但由于 Si 和 O 电负性相差较大, Si—O 键极化程度较大,带有一定的离子键性质。在质子辐射作用下, H^+ 易于先进攻 O 原子,使硅橡胶大分子主链断裂,并最终形成 $\text{CH}_3\text{SiOCH}_3$ 气体产物^[30]。在空间环境下这种小分子挥发气体会在一定程度上增加硅橡胶的真空失重。而电子辐照试验显示,硅橡胶在 160keV 电子辐照条件下,质量基本无损失, -70°C 下的压缩耐寒系数变化率低于 10% ,低温弹性下降,但仍可满足密封使用要求^[18]。

波长 300nm 以下的紫外光子的能量在 376.6kJ/mol 以上,高于一般有机聚合物的键能,因此紫外辐射对聚合物的破坏作用很强^[16]。但如前所述,硅橡胶中的 Si—O 键键能高达 450kJ/mol ,足以抵御大部分波长的紫外辐射,因此硅橡胶类材料耐紫外辐射能力较强。各类有机粘合剂耐紫外性能对比试验表明,聚甲基硅氧烷耐紫外辐射能力明显强于其它聚合物。另有试验证明,聚苯基甲基硅氧烷在 77K 温度

的紫外光辐照下有 $\text{CH}_3\cdot$ 、 $\text{SiCH}_2\cdot$ 和 $\text{Si}\cdot$ 等自由基生成,但相同条件下的聚甲基硅氧烷未发生变化,这表明结构中苯基的存在会弱化硅橡胶的耐紫外辐射能力^[16]。此外,还有试验证明短期内一定量的紫外辐照会促进硅橡胶内部进一步交联反应,提高交联密度,增加回弹性能,呈现出比辐照前更优异的力学性能^[18]。但由于 $\text{Si}-\text{O}$ 键键能比较高,不容易产生环境交联作用,这种力学性能的强化幅度较小,对于硬度指标来说,仅为不到 5%,远远低于相同试验条件下的丁腈胶^[31]。

2.5 其它环境

除上述四种主要的低轨道空间环境条件之外,还有磁场环境、太空垃圾碎片及微流星等,都会对航天器及其材料造成一定的影响。但磁场环境主要影响的是航天器在运行中的姿态,而太空垃圾碎片及微流星对航天器表面材料的冲击,属于非常态的概率事件,在此不再赘述。

综上所述,可以看出硅橡胶类材料能较为有效地抵御低轨道空间大部分恶劣环境,仅仅在真空气密性方面性能较差。但综合比较各种空间环境下的适应性和耐老化性能,硅橡胶类材料能够在一定程度上满足现有航天器在密封、阻尼、胶接和涂层防护等领域的需求。

3 空间级硅橡胶类材料发展设想

作为有机硅产品的一个重要分枝,硅橡胶类材料在空间应用领域有着广泛的发展前景。鉴于现有的硅橡胶材料气密性能较差,未来硅橡胶应从硫化方法、引入侧基及添加助剂等方面着手,改善多孔性结构,降低漏气和气透性,进一步满足空间环境下的密封要求。此外,有报道称纳米级金属氧化物(如 ZnO 、 TiO_2 等)的添加有助于提高硅橡胶的耐紫外辐射能力^[32,33],但这方面的研究目前尚处于起步阶段,理论上还不成熟,纳米颗粒与橡胶基体的复合机理、结构与性能的关系等方面尚不明确,还需要进一步的研究探索,并以理论指导实践,制备出耐紫外辐射性能更为优异的硅橡胶制品。

参考文献:

[1] 湛永钟,张国定. 宇航材料工艺,2003,(1):1.
[2] 冯伟泉. 航天器环境工程,2010,27(2):139.
[3] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理,复旦大学出版社,2000.
[4] 张新兰,李博,许文,等. 有机硅材料,2017,31(5):357.
[5] 徐福祥,林华宝,侯深渊,等. 卫星工程概论(上),宇航出版社,2003.
[6] Zhao W, Li W, Liu H, et al. Chin J Aero, 2010, 23(2): 268.
[7] Grossman E, Gouzman I. Nuc Inst Meth Phys Res B, 2003, 208: 48.
[8] Strganac T W, Letton A, Rock N I, et al. J Spacecraft Rockets, 2000, 37(4): 519.
[9] 张在利,曾子敏,李嘉. 橡胶科技市场,2006,(4):16.
[10] 张永春,于吉颀,吴鸣宇. 现代制造技术与装备,2015,(1):32.
[11] 苏正涛,钱黄海,米志安,等. 世界橡胶工业,2005,32(8):3.
[12] Gao X, Hu M, Sun J, et al. Appl Surf Sci, 2015, 330: 30.
[13] 张丽新,杨士勤,何世禹,等. 中国胶粘剂,2001,10(4):42.
[14] 郭兴,王鹁,田海,等. 航天器环境工程,2009,26(5):424.
[15] Wang H, Ma G, Xu B, et al. J Wuhan Univ Tech Mater Sci Ed, 2014, 29(6): 1277.
[16] 曾一兵,张廉正,于翹. 宇航材料工艺,1997,(3):18.
[17] 童靖宇,刘向鹏,张超,等. 航天器环境工程,2009,26(1):1.
[18] 张继华,任灵,赵云峰,等. 航天器环境工程,2011,28(2):161.
[19] Leger L, Visentine J, Santos-Mason B. SAMPE Quart, 1987, 18(2): 48.
[20] Kutz M. Handbook of Environmental Degradation of Materials (Second Edition), 2013.
[21] 吴国庭. 中国空间科学技术,1997,(6):40.
[22] 郭勇,杨立明. 高分子通报,2000,(2):79.
[23] 张丽新,杨士勤,何世禹. 材料工程,2002,(4):12.

[24] 张丽新,杨士勤,何世禹. 中国胶粘剂,2002,11(3):7.

[25] 君轩. 世界橡胶工业,2005,32(11):50.

[26] 张以忱. 真空,2002,(6):60.

[27] 邸明伟,张丽新,何世禹,等. 宇航材料工艺,2005,(4):7.

[28] 沈自才,闫德葵. 航天器环境工程,2014,31(3):229.

[29] Klein III T F, Lesieutre G A. J Spacecraft Rockets, 2000, 37(4): 519.

[30] 张丽新,王承民,何世禹. 材料研究学报,2005,19(2):125.

[31] 冯伟泉,丁义刚,杨仲林,等. 环模技术,1999,(3):19.

[32] 谭必恩,尹朝晖,潘慧铭,等. 功能高分子学报,2001,14(4):432.

[33] 邸明伟,刘杰,顾继友,等. 高分子材料科学与工程,2009,25(2):66.

Environmental Adaptability and Aging of Silicone Rubber Materials in Low Earth Orbit

LIANG Xiao-fan* , ZHANG Xin-lan, ZOU Shi-wen
(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China)

Abstract:Silicone rubber materials have been widely applied in sealing, damping, cementing, and coating of spacecraft for their superior high-low temperature and radiation resistances, as well as excellent electrical performance. The environmental features of Low Earth Orbit (LEO) and the properties of silicone rubber materials in the resistances of vacuum, high-low temperature, atomic oxygen, and radiation were introduced, and the development trends of space-grade silicone rubbers were proposed.

Key words:Low earth orbit; Silicone rubbers; Environmental adaptability; Aging