

·研究简报·

质子辐照对有机硅树脂增强甲基硅橡胶的性能损伤及机理*

邸明伟^{1**} 金晓鸥² 何世禹¹ 李瑞琦¹ 杨德庄¹

(¹哈尔滨工业大学空间材料与环境工程实验室 哈尔滨 150001) (²黑龙江大学建筑工程学院 哈尔滨 150080)

关键词 甲基硅橡胶, 有机硅树脂, 质子辐照, 损伤, 机理

硅橡胶具有优良的电绝缘性以及耐高低温、耐电晕、耐化学腐蚀、耐大气老化、耐臭氧和耐辐射等性能,近年来在航天领域得到了广泛应用.在宇宙空间的带电粒子如质子、电子等的辐照作用下,硅橡胶会发生性能退化,其质损率上升,产生析气现象^[1-3],从而直接影响航天器的可靠性和寿命.自80年代以来,人们就对不同辐照源及不同粒子注量对硅橡胶材料的影响进行了研究^[4,5],但直到近几年才将研究热点转向辐照场中硅橡胶的性能退化及微观结构的演变规律,其辐照环境大多集中于 γ 射线^[6-12]、 Si^+ 和 F^+ 离子^[13]、 He^{2+} 离子^[14,15]等.对于空间环境下带电粒子辐照对硅橡胶材料的影响,国外由于相应的研究工作保密性强,报道甚少;国内哈尔滨工业大学则对我国自行研制的白炭黑增强空间级甲基硅橡胶质子辐照作用后的性能与微观结构的变化做了较为深入的研究^[16-18].

传统增强硅橡胶的方法采用白炭黑增强,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($(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$,简称M单元)和四官能硅氧单元(SiO_4 ,简称Q单元)组成的一种有机硅树脂.作为新型的增强填料,MQ硅树脂可与聚硅氧烷形成纳米复合体系,从而有效增强硅橡胶,同时MQ硅树脂还可以同其他的填料如纳米二氧化钛^[19,20]等共用,提高硅橡胶的抗辐照性能,从而为新型抗辐照硅橡胶材料的研制开辟另一条途径.本文采用空间综合辐照模拟设备研究了质子辐照下MQ硅树脂增强甲基硅橡胶的损伤行为,并通过宏观与微观性能分析探讨了硅橡胶在质子辐照下的损伤机理.

1 原材料

乙烯基MQ硅树脂(乙烯基含量为1.2 wt%),M/Q=0.8(摩尔比),上海爱世博有机硅材

料有限公司生产;甲基乙烯基硅油(乙烯基含量为0.18 wt%;25℃下粘度为5 Pa·s)、含氢硅油(含氢量为1.5 wt%;25℃下粘度为0.020 Pa·s),中蓝晨光化工研究院生产;铂催化剂(氯铂酸-异丙醇),按文献[21]的方法制备.甲苯,分析纯.

2 试样制备及辐照

将适量的MQ硅树脂溶解于甲苯中,在搅拌下加入甲基乙烯基硅油,使得甲基乙烯基硅油中MQ硅树脂的质量分数为20%.搅拌均匀后,除去甲苯.加入 SiH/SiCH=CH_2 (摩尔比)为1.3的含氢硅油、相当于铂质量分数 5×10^{-6} 的铂催化剂及胶料总量0.02%的甲基丁炔醇抑制剂.搅拌均匀后,减压除泡,浇注至模具中,80℃下固化4 h,备用.

质子辐照在乌克兰产КИФГ型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77K热沉等系统,能够获得能量范围在30~200 keV的任意能量的质子束、电子束或其联合束流.试样置于真空度为 10^{-5} Pa的样品室内,试验中采用垂直辐照的方式,即粒子束方向与试样表面垂直.样品室内安装有专用的单极射频质谱仪,用来监测辐照过程中材料的析气.试验前,首先抽真空使样品室真空度达 10^{-5} Pa,并连续充液氮,样品表面温度为-120℃左右.待达到规定的温度和真空度时开始辐照.试验选取质子的辐照能量为150 keV,辐照强度为 $2.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$,辐照剂量为 $10^{14} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

3 分析测试

在日本产Olympus GX51型倒置金相系统显微镜下观察试样表面形貌.在乌克兰产Э71型万能静态拉伸机上按GB/T 528-1998测定硅橡胶的拉伸强

度、扯断伸长率.在国产 LX-A 型邵氏橡胶硬度计上按 GB/T 531-1992 测定试样的邵尔 A 型硬度.动态力学性能采用德国 Netzsch DMA 242 型动态粘弹谱仪在 $-150 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 范围内测试样品动态弹性模量和损耗角正切,升温速率为 5 K/min ,频率为 5 Hz .采用德国 MC210S 型电子天平(精度十万分之一)测量辐照前后试样的重量损失.利用美国 5DXC FTIR 傅立叶变换红外谱仪,采用红外衰减全反射(ATR)光谱法测试试样表层分子结构.

4 质子辐照对硅橡胶表面形貌的影响

质子辐照后发现随粒子注量的增加,硅橡胶表面颜色逐渐加深,同时出现老化裂纹.图 1 为不同粒子注量的质子辐照后硅橡胶的表面形貌.从图 1 中可以看出,随粒子注量的增加,硅橡胶表面老化裂纹的数量增多,老化裂纹增大.

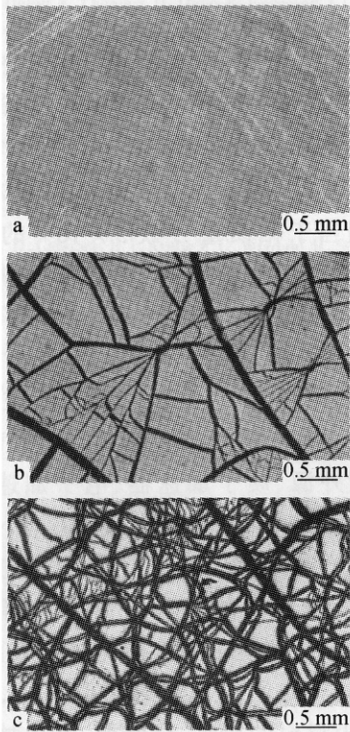


Fig. 1 Surface morphology of silicone rubber before and after proton radiation
a) Before proton radiation, b) $E = 150\text{ keV}$, $\Phi = 10^{15}\text{ cm}^{-2}$, c) $E = 150\text{ keV}$, $\Phi = 10^{16}\text{ cm}^{-2}$

5 质子辐照对硅橡胶静态力学性能的影响

表 1 为硅橡胶在不同粒子注量的质子辐照后硬度、拉伸强度及扯断伸长率的变化.从表 1 中可以看出,随粒子注量的增加,硅橡胶的硬度和拉伸强度先增加而后降低,而扯断伸长率则先降低而后增加.

Table 1 Effect of proton radiation with various fluences on mechanical properties of silicone rubber

Fluence (cm^{-2})	Hardness (H_A)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
0	70	6.6	70
10^{14}	71	6.8	68
10^{15}	69	4.8	70
5×10^{15}	68	3.8	73
10^{16}	66	3.2	76

6 质子辐照对硅橡胶动态力学性能的影响

图 2 为不同粒子注量的质子辐照下硅橡胶的动态力学曲线.从图 2(A)中可以看出,在 150 keV 质子辐照作用下,经 10^{14} cm^{-2} 粒子注量质子辐照后,硅橡胶低温下的存储模量值 E' 有很大增加,随着粒子注量的增加,硅橡胶低温下的 E' 值开始下降,当粒子注量达到 10^{16} cm^{-2} 时硅橡胶低温下的 E' 值下降较大.图 2(B)中的动态内耗峰为玻璃转变点温度 T_g 对应的主转变内耗峰.从图中可以看出,在 150 keV 质子辐照作用下,经 10^{14} cm^{-2} 粒子注量质子辐照后,硅橡胶的玻璃化转变温度移向高温,而后随着粒子注量的增加,又向低温区移动.当粒子注量达到 10^{16} cm^{-2} 时,由于硅橡胶的损伤较为严重,所以曲线的形状发生较大变化.其玻璃化转变温度的变化如表 2 所示.

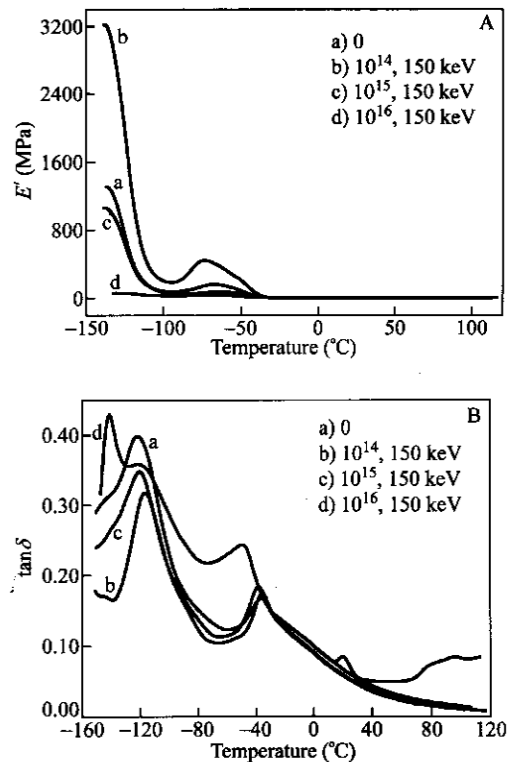


Fig. 2 Dynamic mechanical analysis curves of silicone rubber after proton radiation with various fluences
A) Dynamic storage modulus; B) Loss angle tangent

Table 2 Effect of proton radiation with various fluences on T_g of silicone rubber

Fluence(cm^{-2})	$T_g(^{\circ}\text{C})$
0	-121.9
10^{14}	-116.6
10^{15}	-121.3
5×10^{15}	-124.5
10^{16}	-

7 红外光谱分析

由硅橡胶质子辐照前后的红外光谱分析可知,质子辐照后,在硅橡胶的红外谱图上均没有形成新的峰,且各峰的位置没有变动,其中波数 785 cm^{-1} 、 1258 cm^{-1} 处为 CH_3 的吸收峰, 785 cm^{-1} 处还叠加有 C-H 键的非平面摇摆振动吸收峰, 2962 cm^{-1} 、 2910 cm^{-1} 处的吸收峰是由 C-H 拉伸振动引起的, 1070 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 Si-O-Si 结构的 Si-O 伸缩振动,但是 Si-O 键和 $-\text{CH}_3$ 基团谱峰的相对强度有所变化.采用红外光谱中吸光度的相对变化可以用来表征相应价键或基团的相对含量.将 Si-O 键及 $-\text{CH}_3$ 基团吸光度的相对变化 $\Delta A/A_0$ 值与粒子注量的关系绘于图 3.由图 3 可见, Si-O 键含量在低粒子注量下呈增加趋势, $\Delta A/A_0$ 值逐渐上升;当粒子注量超过 10^{14} cm^{-2} 后, Si-O 键含量呈下降趋势, $\Delta A/A_0$ 值降低. $-\text{CH}_3$ 基含量则在整个粒子注量范围内,随粒子注量的增加而下降, $\Delta A/A_0$ 值呈下降趋势.

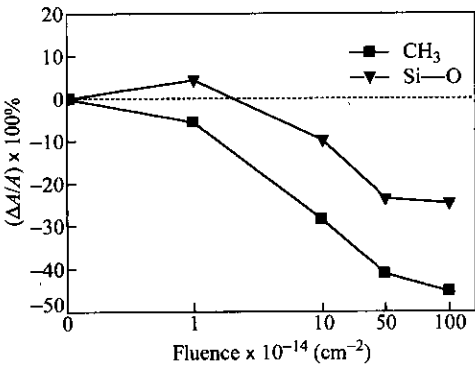


Fig. 3 Change in absorption bands of Si-O band and $-\text{CH}_3$ group of the silicone rubber under proton radiation

通常高分子材料的损伤主要是由其大分子网状结构的断裂、分子链发生交联或降解等效应造成的,这两种效应是同时存在的.表面形貌的观察结果表明,质子辐照下硅橡胶表面既发生降解效应(引起颜色变化)又发生交联效应(由于应力产生裂纹).从以上分析结果可知,在 150 keV 的质

子辐照作用下,小粒子注量(10^{14} cm^{-2})的质子辐照对硅橡胶的损伤主要以交联效应为主,表现在橡胶的硬度和拉伸强度增加以及由于交联密度的增加而导致的扯断伸长率的降低、低温下的存储模量增加、玻璃化温度移向高温区、 Si-O 键含量增加;随着粒子注量的增加,其损伤变为以降解为主,表现在橡胶的硬度和拉伸强度降低以及由于交联密度的降低而导致的扯断伸长率的增加、低温下的存储模量降低、玻璃化温度移向低温区、 Si-O 键含量降低.

8 质子辐照后硅橡胶的质量损失变化

图 4 为不同粒子注量的质子辐照后硅橡胶的质量损失变化.从图中可以看出,随着质子粒子注量的增加,硅橡胶的质量损失率上升.这是由于在高真空及质子辐照的协同作用下,硅橡胶中的小分子以及由辐照降解产生的低分子量产物的挥发所造成的.

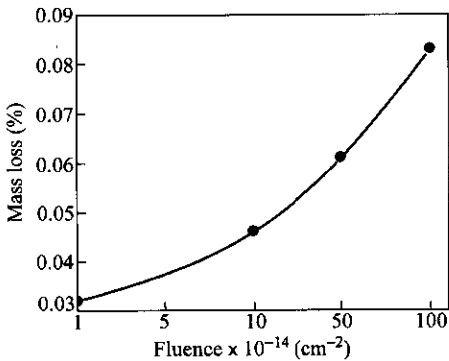


Fig. 4 The mass loss of silicone rubber after proton irradiation with various fluences

9 质谱分析

图 5 为质子辐照前后样品室中气体的质谱图.辐照前真空室内的主要气体成分有 N_2 ($m/z = 28$) 及 O_2 ($m/z = 32$),还有少量的 H_2 ($m/z = 2$)、 N ($m/z = 14$)、 O ($m/z = 16$)、 H_2O ($m/z = 18$) 等.辐照后,除了 H_2 ($m/z = 2$) 的丰度增加外,还出现新的峰位 CH_3 ($m/z = 15$)、 CH_4 ($m/z = 16$)、 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ($m/z = 25, 26, 28$).辐照前的 H_2 来源于提供 H^- 的氢气源,辐照后,由于硅橡胶 C-H 键的断裂,使得 H_2 ($m/z = 2$) 的丰度增加,同时由于 Si-C 键、未参与交联的 Si-CH=CH_2 键以及 Si-C-C-Si 结构中 Si-C 键的断裂,产生新的峰位 CH_3 ($m/z = 15$)、 CH_4 ($m/z = 16$)、 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ($m/z = 25, 26, 28$).这一结果与红外光谱分析相一致.在质谱图

中未发现大分子量的产物,这与质子辐照下白炭黑增强甲基硅橡胶的损伤机理^[18]略有不同,这可能是由于一方面乙烯基 MQ 硅树脂的加入提高了硅橡胶的交联密度,使得辐照损伤多集中于硅橡

胶侧链上 Si—C、C—H 键的断裂,另一方面断裂的大分子链产生相互缠绕的缘故.因此,其损伤机理可概括如图 6.

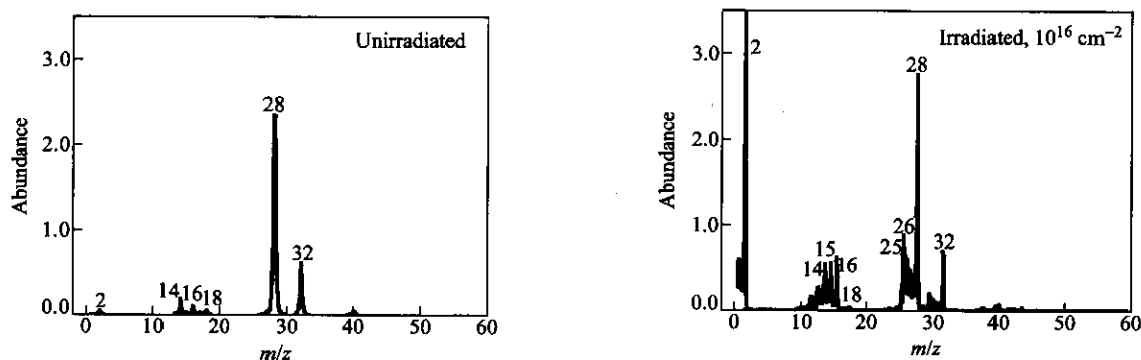


Fig. 5 Mass spectra of atmosphere in the sample chamber before and after proton irradiation

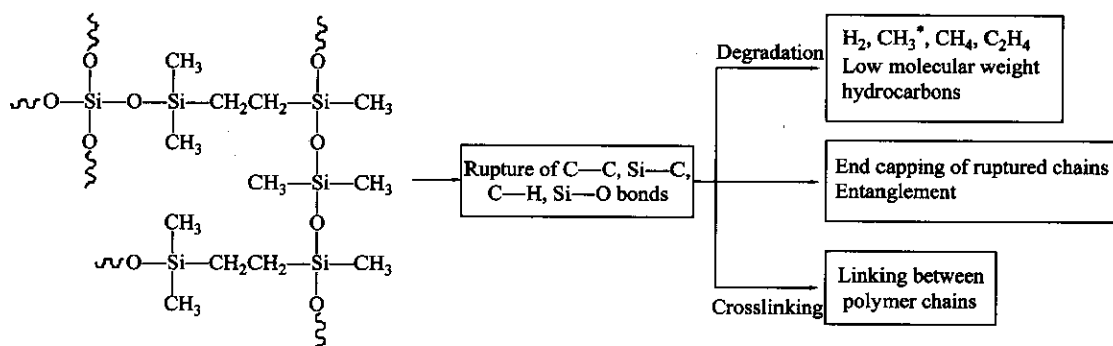


Fig. 6 Damage mechanism of silicone rubber reinforced with MQ-type silicone resin under proton irradiation

综上所述,150 keV 质子辐照作用下,硅橡胶表面出现损伤裂纹,随粒子注量的增加,裂纹的数量增多,裂纹增大.小粒子注量($< 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)的质子辐照对硅橡胶的损伤以交联效应为主,表现在橡胶的硬度和拉伸强度增加、扯断伸长率降低、低温下的存储模量增加、玻璃化温度移向高温区、Si—O 键含量增加.大粒子注量($> 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)的质

子辐照对硅橡胶的损伤以降解为主,表现在橡胶的硬度和拉伸强度降低、扯断伸长率增加、低温下的存储模量降低、玻璃化温度移向低温区、Si—O 键含量降低.由于高真空及质子辐照下,硅橡胶发生降解产生低分子量的挥发产物,因此会造成硅橡胶的质量损失.

REFERENCES

- Stevenson I, David L, Gauthier C, Arambourg L, Davenas J, Vigier G. *Polymer*, 2001, 42: 9287 ~ 9292
- Redus R H, Dichter B K, Oberhardt M R, McGarity J O, Dalcolmo J, Woolf S, Huber A C, Pantazis J A. *Nucl Instrum Meth A*, 2002, 482: 281 ~ 296
- Kim Y R, Allan S C, Schoeppner G A. *Compos Sci Technol*, 2000, 60: 2601 ~ 2608
- Hanisch F, Maier P, Okada S. *Radiat Phys Chem*, 1987, 30(1): 1 ~ 9
- Gehring J, Zyball A. *Radiat Phys Chem*, 1995, 46(4): 931 ~ 936
- Allen C, Robert M, David C, Bryan B, James L. *Radiat Phys Chem*, 2000, 59: 493 ~ 500
- David J T H, Christopher M L P, Daniel J S, Andrew K W. *Radiat Phys Chem*, 2001, 62: 11 ~ 17
- Stevenson I, David L, Gauthier C, Arambourg L, Davenas J, Vigier G. *Polymer*, 2001, 42: 9287 ~ 9292
- Huang W, Fu Y B, Ch Y W, Xu Y S, Bian Z S. *Radiat Phys Chem*, 2002, 64: 229 ~ 233

- 10 David J T H, Christopher M L P, Andrew K W. *Polymer*, 2002, 43: 1051 ~ 1059
- 11 Robert S M, Rebecca C, William S, David S, Magon P. *Polym Degrad Stabil*, 2003, 80: 443 ~ 450
- 12 Pankratova L N, Dubovik I I, Rabkina A Y, Bugaenko L T. *High Energ Chem*, 2003, 37(6): 423 ~ 425
- 13 Wang R Y, Ha H F, Wang Y G, Zhao W J, Yan S, Jin C W, Wang G H, Wu J L. *Radiat Phys Chem*, 1998, 52(2): 251 ~ 256
- 14 Patel M, Murphy J J, Skinner A R, Powell S J, Smith P F. *Polymer Testing*, 2003, 22: 923 ~ 928
- 15 Murphy J J, Patel M, Skinner A R, Horn I M, Powell S J, Smith P F. *Nucl Instrum Meth B*. 2004, 215: 423 ~ 435
- 16 Zhang Lixin(张丽新), Xu Zhou(徐洲), He Shiyu(何世禹). *Acta Chim Sinica(化学学报)*, 2004, (7): 725 ~ 728
- 17 Zhang Lixin(张丽新), Yang Shiqin(杨士勤), He Shiyu(何世禹). *Acta Engngiae Solaris Sinica(太阳能学报)*, 2003, (6): 851 ~ 855
- 18 Zhang L X, He S Y, Xu Z, Wei Q. *Mater Chem Phys*, 2004, 83: 255 ~ 259
- 19 Jiang L X, He S Y, Yang D Zh. *J Mater Res*, 2003, 18: 654 ~ 658
- 20 Jiang Lixiang(姜利祥), He Shiyu(何世禹), Yang Dezhuang(杨德庄). *Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报)*, 2003, (4): 427 ~ 431
- 21 Tan Bien(谭必恩), Zhao Hua(赵华), Pan Huiming(潘慧铭). *China Adhesives(中国胶粘剂)*, 2001, 10(4): 1 ~ 4

DAMAGE AND MECHANISM OF METHYL SILICONE RUBBER REINFORCED WITH SILICONE RESIN UNDER PROTON IRRADIATION

DI Mingwei¹, JIN Xiaou², HE Shiyu¹, LI Ruiqi¹, YANG Dezhuang¹

(¹ Harbin Institute of Technology, Harbin 150001) (² School of Architecture and Engineering, Heilongjiang University, Harbin 150080)

Abstract The damage effect of methyl silicone rubber reinforced with MQ-type silicone resin which composed of mono-functional silicon-oxygen unit and tetra-functional silicon-oxygen unit under 150 keV proton radiation was studied using space combined radiation simulator. The experimental results show that there were aging cracks appearing on the surface of the rubber after irradiation. With a lower irradiation fluence ($< 10^{14} \text{ cm}^{-2}$), the hardness and tensile strength of the rubber increase; the elongation at break decreases; the storage modulus at lower temperatures increases; the glass-transition temperature moves to higher temperature band, the Si—O content increases; the main damage of the silicone rubber is caused by the crosslinking effect. While with a higher irradiation fluence ($> 10^{14} \text{ cm}^{-2}$), the hardness and tensile strength of the rubber decrease, the elongation at break increases, the storage modulus at lower temperatures decreases, the glass-transition temperature moves to lower temperature band, the Si—O content decreases, the main damage of the silicone rubber is caused by the degradation effect. A mass loss of the silicone rubber can be caused by the proton irradiation because the volatile substances generated by the degradation of silicone rubber subjected to proton irradiation can be extracted in the high vacuum environment.

Key words Methyl silicone rubber, MQ-type silicone resin, Proton irradiation, Damage, Mechanism