

热真空环境对常用胶接材料性能的影响

陈 军 王 巍 李 晶

(北京航天时代光电科技有限公司,北京 100091)

文 摘 空间的热真空环境是造成光电子器件胶接材料性能退化和放气污染的重要因素。为此,考察了几类典型胶接材料的热真空老化和热真空挥发特性,分析了热真空老化后的力学性能变化及真空挥发产物的主要来源,并对热真空挥发预处理方法进行了验证。结果表明软质的硅橡胶与硬质的环氧树脂胶和丙烯酸树脂胶相比有着更大的质量损失,且含有端羟基的缩聚型硅橡胶和环氧树脂胶真空老化后的模量变化较大。通过真空预处理可以作为降低固化胶真空挥发产物来源的一种有效手段。可为宇航用光电子器件胶接材料的设计选型提供参考依据。

关键词 光电子器件,胶接,热真空老化,真空挥发产物,预处理方法

Effect of Thermal Vacuum Environment on Performance of Adhesive Bonding Materials

Chen Jun Wang Wei Li Jing

(Beijing Aerospace Times Optical-Electronic Co. Ltd, Beijing 100091)

Abstract The thermal vacuum of space condition is an important factor to cause properties degradation and outgassing contamination of adhesive bonding materials used in optic-electrical components. The thermal vacuum aging and volatile characteristic of several typical adhesive bonding materials were investigated. The change of mechanical properties and the source of volatile after thermal vacuum test were analyzed and discussed, and the pretreatment method under thermal vacuum condition were validated and analyzed. The results indicate that the soft silicone rubber adhesive display greater mass loss than that of harder epoxy resin and acrylic resin adhesives, and the condensation type silicone rubber and epoxy resin adhesives appear greater changes of modulus because of end hydroxyl group exist in their molecular structures. The pretreatment method under thermal vacuum condition could be used as an effective measure to reduce the outgassing contamination of adhesive bonding materials. The results are important for the design and screening of nonmetallic materials used in optic-electrical components.

Key words Optic-electrical components, Adhesive bonding materials, Thermal vacuum aging, Outgassing ingredients, Pretreatment method

0 引言

空间环境非常复杂,主要包括热循环、高真空、空间辐照、原子氧、微流星和空间碎片等^[1-2]。其中热真空环境是造成光纤陀螺器件材料性能变化和放气污染的重要因素。在空间环境下,材料的放气性能一直是人们关注的问题,放气会带来材料成分上的变化,进而引起材料性能的改变和尺寸的变化,最终影响材料的应用性能^[3]。同时材料的放气产物还会重新凝结在敏感元器件的表面,不但造成污染和腐蚀,甚至可能严重

降低系统敏感器件的使用性能,以致失效^[4-6]。

在距地面 150 km 以上的高度,大气压 $<10^{-4}$ Pa,且随着高度的增加,真空度逐渐增加。真空环境是一种很稀薄的气体环境,高真空度会导致有机材料的放气,其产物包括水、吸附性气体、溶剂、低分子量添加剂以及分解产物等^[7-8]。此外航天器在轨运行期间反复进出地球阴影,环境温度交替变化。低地球轨道航天器表面温度一般在 $-100 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 变化,极端情况可达 $-120 \sim 120^{\circ}\text{C}$;地球同步轨道温度变化范围更

收稿日期:2012-04-09;修回日期:2012-05-09

作者简介:陈军,1981年出生,高级工程师,博士,主要从事惯性器件材料应用技术研究。E-mail:chenjun@iccas.ac.cn

大,一般在-150~150℃变化。材料在这种温度交替变化的真空环境下,不但会引起表面和内部构造发生改变,导致材料损伤。还可能会在其他器件的光学表面产生污染,造成其他设备的性能下降,乃至对整个航天器结构的稳定性造成威胁^[9]。

通常把真空放气性能作为筛选空间材料的重要标准。材料空间的真空性能原位测试与评价主要包括:真空中材料质量损失测试(ML),真空中材料可凝挥发物测试(VCM),这二项指标是评价材料空间真空性能的首选指标。美国的NASA和欧洲ESA一般要求空间材料在125℃、 1.3×10^{-4} Pa环境下24 h材料总失重 $\geq 1\%$,25℃收集面上的可凝性挥发成分 $\geq 0.1\%$ ^[10-11]。

高分子材料被广泛用于光电子器件的胶接和封装保护,其空间环境性能的变化将直接影响着敏感光电子器件的性能和可靠性^[12-13]。为此,开展宇航光纤陀螺器件用非金属材料的热真空环境特性的研究有着重要的意义。光电子器件胶接材料以固化胶为主,主要包括硅橡胶、环氧树脂胶、丙烯酸树脂固化胶和橡胶套管等。本文针对这几类典型胶接材料开展其真空老化和挥发特性的研究,对其热真空老化后的力学性能和放气产物进行分析,为宇航光电子器件用非金属材料的选型、改性提供参考依据。

1 实验

1.1 原材料及样品制备

(1)缩聚型硅橡胶由晨光化工研究院提供,固化时将胶黏剂均匀的涂覆在特制的聚四氟乙烯模具内,在25℃、80%湿度环境下放置7 d。

(2)加成型硅橡胶由日本GE公司提供,固化时

将混合脱泡后胶黏剂均匀的涂覆在特制的聚四氟乙烯模具内,在80℃干燥的烘箱内加热8 h。

(3)环氧树脂胶由美国EPOXY公司提供,固化时将混合脱泡后胶黏剂均匀的涂覆在特制的聚四氟乙烯模具内,在80℃干燥的烘箱内加热8 h。

(4)丙烯酸树脂胶由利恩和公司提供,固化时将混合脱泡后胶黏剂均匀的涂覆在特制的聚四氟乙烯模具内,200 W的紫外灯照射5 min。

1.2 测试分析

(1)热真空老化试验:将制备的固化胶(厚度为2 mm,宽度为15 mm)样品各6块,其中3块用于老化前的拉伸性能和硬度测试,另3块进行老化前的质量称量后放入热真空试验箱中进行老化,条件为90℃, ≤ 1 mPa,48 h,老化试验后将样品取出,分别进行拉伸性能和硬度测试。(2)热真空挥发试验:按照QJ1558—1998,采用北京卫星环境工程研究所的真空挥发测试设备对每个样品的TML、CVC和WAR进行测试^[14]。(3)邵A硬度:参照GB/T 531—1999,将被测量的样品折叠成厚度为6 mm左右的块状平面,用邵氏硬度计对样品硬度进行测量,取三个不同位置测量取平均值。(4)拉伸性能和弹性模量:参照GB/T 528—1998,采用WDW-5型电子材料试验机对固化胶样品进行拉伸性能测试。速率为100 mm/min。

2 结果与分析

2.1 热真空老化特性

将几类典型胶接用胶黏剂固化样品放置于高真空箱内,经热真空老化(90℃, ≤ 1 mPa,48 h)后的质量损失及力学性能变化见表1。

表1 热真空老化试验前后性能对比

Tab. 1 Performance comparison of adhesive bonding materials before and after thermal vacuum volatilization

材 料	质量损失 /%	最大负荷/N		拉伸强度/MPa		断裂伸长率/%		弹性模量/MPa	
		老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后
缩聚型硅橡胶	7.69	5.1	3.6	0.49	0.34	271.1	102.5	0.20	0.25
加成型硅橡胶	3.15	1.44	0.89	1.44	0.89	91.9	57.4	1.30	1.30
环氧树脂	0.03	1744	1365	30.6	29.0	4.52	3.52	854	1179
丙烯酸脂	0.35	566.4	360.0	44.7	36.6	7.17	6.84	1024	1110

硅橡胶热真空老化以后的质量损失较大,尤其是缩聚型硅橡胶其质量损失高达7.69%,而加成型硅橡胶其质量损失要相对小于缩聚型硅橡胶。与软质的硅橡胶相比,硬质的环氧树脂和丙烯酸树脂固化胶的质量损失要小得多,这是因为一方面环氧树脂和丙烯酸树脂固化胶的挥发产物较少,另一方面由于硬质固化胶致密性大,其内部小分子量化合物溢出表面的难度较大,在相同热真空条件下的放气产物就要小很多。

经热真空老化以后,各类固化胶的的力学性能均发生了明显的变化。其中拉伸强度、断裂伸长率均明显下降。而弹性模量除加成型硅橡胶和丙烯酸树脂胶变化很小外,缩聚型硅橡胶和环氧树脂胶有明显的上升。说明热真空老化以后,小分子量的残留物从固化胶表面溢出,在胶体内部或表面形成微小孔隙,导致材料的拉伸性能变差,抵抗拉力破坏的能力下降。而且质量损失越大,老化后的力学性能参数变化程度也越大。

低分子量的成分挥发,尤其是添加的改善柔韧性的小分子量化合物的挥发还会导致固化胶的柔韧性下降,硬度增大、弹性模量有所上升(表1和图1)。此外,热真空老化后弹性模量增大的另一个重要原因是在热真空的作用下发生了主链的进一步交联反应。尤其是缩聚型硅橡胶和环氧树脂固化胶的模量增大

程度较大,是因为它们的固化胶聚合物结构中存在没有完全参与固化的羟基官能团,在热真空条件下,很容易脱去水而发生交联反应(图2),交联的结果使分子量增大,模量上升。而对于加成硅橡胶和丙烯酸树脂固化胶由于几乎不含羟基基团,在热真空老化作用下的弹性模量变化较小。

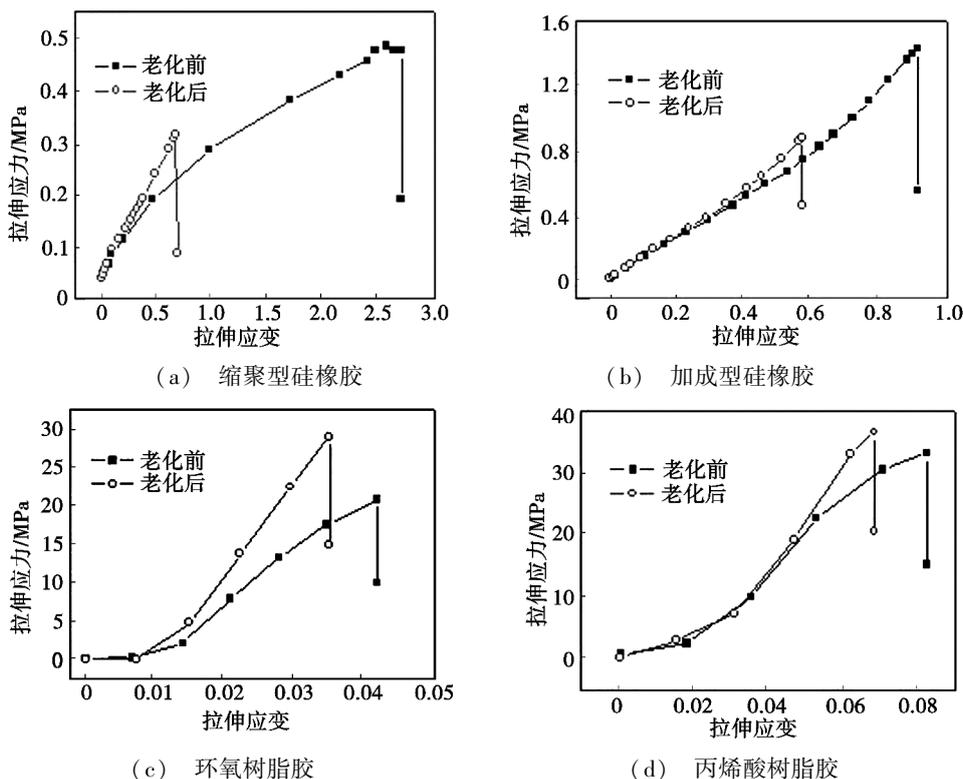


图1 固化胶样品热真空老化前后拉伸应力应变曲线

Fig. 1 Tensile stress-strain curve of curing adhesive before and after thermal vacuum volatilization

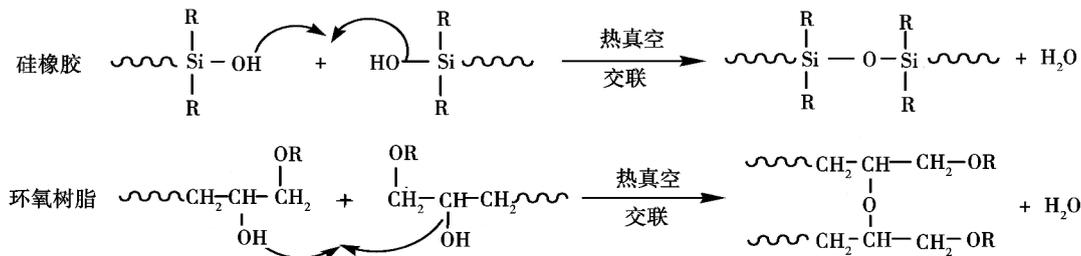


图2 硅橡胶和环氧树脂固化胶在热真空下的交联反应

Fig. 2 Crosslinking reaction of silicone rubber adhesive and epoxy resin adhesive

2.2 热真空挥发特性

2.2.1 硅橡胶固化胶

室温硫化硅橡胶根据不同的固化反应分为脱醇型、脱酸型和脱酮型,在固化反应时会产生小分子量的副产物(图3),如甲醇、乙醇、乙酸、丙酮、酰胺等,是真空挥发产物的来源。从表2看出,室温硫化硅橡胶的TML和CVCM均超过了NASA标准,WVR也很大。室温硫化硅橡胶的组成中添加了少量的填料和添加剂,这些成分属于中低分子量的化合物,在高真空环境下也可能挥发为CVCM。此外,室温硫化硅橡胶

是借助于空气中微量的水汽固化成弹性体的,其放气产物中还有部分水蒸汽存在。而正是由于室温硫化硅橡胶对水汽的敏感,才有较高的WVR。

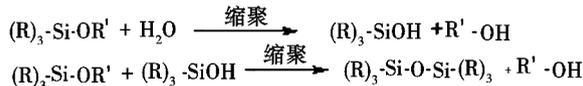


图3 室温硫化硅橡胶的缩聚固化反应

Fig. 3 Condensation reaction of RTV silicone rubber adhesive

当R' = CH₃CH₂—,为脱醇型,脱出乙醇;当R' = CH₃CO—,为脱酸型,脱出乙酸;当R' = (CH₃)₂C=N—O—,为脱酮型,脱出酮酐。

表2 热真空挥发试验结果

Tab.2 Results of thermal vacuum evaporation experiment

样品	TML/%	CVCM/%	WVR/%
缩聚型硅橡胶	2.85	0.65	0.29
加成型硅橡胶	3.79	0.81	0.02
环氧树脂固化胶	0.42	0	0.31
丙烯酸树脂紫外固化胶	2.56	0	0.17
黑色橡胶尾管	24.57	9.4	0.07

加成型硅橡胶的 TML 和 CVCM 超标严重, WVR 较小。加成型硅橡胶的 A、B 组分的交联固化为加成型的聚合过程, 聚合时不会产生新的低分子量副产物。但是一方面加速聚合所添加的铂金架桥剂液体主要由铂金催化剂、有机硅聚合物、抗黄素和其他促进剂组成; 另一方面加成型硅橡胶为了满足一定的可操作时间要求和达到一定的强度, 通常加入反应抑制剂和补强剂。如炔醇类化合物、含氮化合物(如 2,2'-联吡啶、喹啉、甲胍)、含磷化合物(三苯基磷)、MQ 硅树脂补强剂等。这些低分子化合物在 125℃、1 mPa 以下的环境下很有可能气化而成为挥发产物的主要来源。本文选型的加成型硅橡胶双组份混合后常温可操作时间达 8 h, 固化后为无色透明胶体, 硬度为邵 A30 左右。因此, 可以确定组分中加入了一定的反应抑制剂、补强剂、抗黄素和透明剂等有机低分子化合物, 它们正是加成型硅橡胶可凝结挥发物的主要来源。此外, 加成型硅橡胶由于不含有易水解的官能团, 故其 WVR 较小。

2.2.2 环氧树脂固化胶

环氧树脂固化胶的 TML 和 CVCM 均达到了 NASA 的要求, 而 WVR 偏大。与其他类型的非金属材料相比, 环氧树脂固化胶的真空挥发特性最理想。因此, 真空挥发产物的来源非常少。

此外, 从环氧树脂的热真空老化结果也可以看出, 环氧树脂固化胶的分子致密性大, 内部小分子化合物要溢出到表面以外的难度很大。这些正是环氧树脂固化胶 TML 和 CVCM 低的原因所在。但是由于环氧树脂胶中的环氧基对水汽很敏感, 可以与水作用发生水解, 在热真空的作用下又会发生脱水反应, 因而环氧树脂固化胶的 WVR 较大。

2.2.3 丙烯酸树脂固化胶

丙烯酸树脂固化胶的 TML 偏大, 超出标准范围。但没有 CVCM 产生, WVR 也较大。丙烯酸树脂固化胶在紫外光的作用下经引发剂引发而发生分子间聚合固化反应。通常大多数引发剂不参与固化反应而残留在固化胶内部成为可凝结挥发物的主要来源。但是, 为了减少真空挥发物的含量, 加入完全参与聚合反应的引发剂, 而不会造成放气污染。如酰基氧化

磷类引发剂、丙烯酸类引发剂等, 在紫外光照射下酰基磷酰基键发生离解, 形成自由基(图 4), 然后与树脂中的双键作用从而引发聚合, 而且参与聚合。这也是丙烯酸酯固化胶的可凝结挥发物为 0 的原因所在。

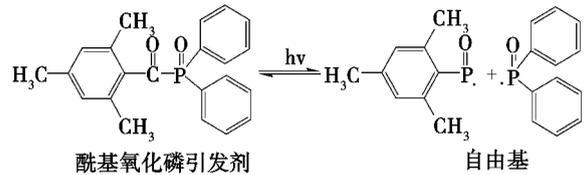


图4 酰基氧化磷引发剂的自由基产生过程

Fig.4 Generating process of free radical initiator in acyl oxidative phosphorus

由于分子中酯基和异氰酸基的存在, 很容易吸收水汽发生分解, 在热真空环境下发生脱水反应, 故 WVR 较大。而且未完全聚合的异氰酸基还可能会发生分解产生 CO₂ 气体。因此, 丙烯酸树脂固化胶挥发产物主要为不凝结的 CO₂ 和水汽。

2.2.4 橡胶保护尾管

橡胶尾管的总质量损失和可挥发物严重超标, 分别为 24.57% 和 9.4%, 水汽回吸量较小。与真空挥发试验前相比, 试验后的样品硬度大大增加, 而且尾管有明显的收缩变形。橡胶尾管的主要组分为: PVC 树脂和二辛脂。其中 PVC 在 100℃ 以上开始分解并缓慢放出 HCl, 随着温度上升, 分解与释放 HCl 速度加快, 致使 PVC 变色, 对挥发组分有着主要的贡献。PVC 树脂在 125℃ 的分解见图 5。

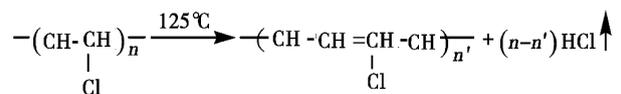


图5 PVC 树脂的热分解反应

Fig.5 Decomposition reaction of PVC resin at 125℃

此外, 二辛脂全称邻苯二甲酸二辛脂, 熔点-55℃, 沸点 370℃, 在试验过程中也有可能对挥发组分有所贡献。因此, 黑色橡胶尾管的总质量损失和可挥发物的严重超标主要来自于: PVC 树脂的分解、二辛酯少量的挥发。这也是黑色橡胶尾管试验后收缩变形变硬的主要原因。

2.3 热真空挥发预处理方法

空间高分子材料的质量损失往往包含蒸发、升华、出气、分解、降解等各种可能的综合效应。因此, 必须开展空间非金属材料真空放气性的改进和预处理措施的研究。为了研制宇航级非金属材料, 通常除了选择或改性出含低分子量化合物较少的聚合物材料以外, 还采用热真空或溶剂^[15]加以预处理, 以减少挥发组分。由于光纤陀螺用的非金属材料通常是分布在各个光电子器件内部, 不适宜采用溶剂进行预处理, 而更适合热真空预处理的方法。

将真空挥发产物超标的四种非金属材料在热真空环境下进行预处理。热真空预处理的条件如下:85℃;真空度<1 mPa;预处理 24 h。

样品在预处理之前的质量 m_0 , 经过第一次 24 h 的热处理以后称量其质量为 m_1 , 经过第二次 24 h 的热处理后称量其质量为 m_2 , 两次的总质量损失分别为 $1-m_1/m_0$, $1-m_2/m_0$ 的值。热真空预处理结果见表 3。

表 3 热真空预处理数据

Tab. 3 Results of thermal vacuum pretreatment

样品名称	m_0/g	m_1/g	TML ₁ /%	m_2/g	TML ₂ /%
缩聚型硅橡胶	0.5289	0.5185	1.97	0.5181	0.07
加成型硅橡胶	1.6256	1.5842	2.55	1.5807	0.22
丙烯酸酯固化胶	0.8281	0.7925	4.29	0.7856	0.87
黑色尾管	0.3439	0.3402	1.07	0.3017	11.2

第一次预处理后的总质量损失均超过了 1%, 第二次预处理后前三种固化胶的 TML 均<1%, 达到 NASA 的规定。但是对于黑色橡胶尾管的质量变化却非常反常, 第一次处理后的总质量损失为 1.07%, 第二次的总质量损失却高达 11.2%。如前面所分析, 由于黑色橡胶尾管样品的组成主要为 PVC 树脂、二辛脂, 其中 PVC 树脂在 100℃ 以上才会分解。本次预处理的温度为 85℃, PVC 树脂并未达到分解温度, 只有在时间较长的老化存储条件下才有可能发生分解反应。因此, 在第一次 24 h 的预处理过程的时间内, 黑色橡胶尾管的总质量损失并不太高, 也未发生变形。但在第二次 24 h 预处理的过程中, 逐渐产生分解, 从而造成了其 TML 的快速升高。这一结果还与 PVC 树脂的受热分解速率有直接关系, 即 PVC 树脂的热分解速率随加热时间的增加而增大^[16]。

从预处理试验的结果可以看出, 封装后的器件在 85℃/1 mPa 下预处理 24 h 或者 48 h, 可以将其所含固化胶的真空放气的产物降低, 并控制在标准范围之内, 热真空预处理可以作为降低宇航器件用非金属材料真空挥发产物危害的有效途径。而对于黑色橡胶尾管会在温度较高的真空环境下会发生分解, 不适合在高温热真空环境下使用, 但从黑色橡胶尾管的成分和热真空预处理的结果分析来看, 在常温或温度不高的环境下使用并不会发生分解, 可以应用于中低温环境。

3 结论

(1) 热真空老化试验后, 由于小分子量挥发物从固化胶内部溢出表面, 使材料抵抗拉伸破坏的能力下降, 拉伸强度和拉伸伸长率降低。缩聚型硅橡胶和环氧树脂固化胶由于存在羟基官能团, 热真空作用下发生进一步的交联反应, 导致弹性模量有所上升。

(2) 所选用的环氧树脂和丙烯酸树脂固化胶由于固化过程产生的挥发来源较少, 以及材料致密程度

高, 决定了它们有着较好的真空挥发特性, 满足宇航应用的要求。

(3) 软质硅橡胶固化胶由于固化产生的副产物或残留的小分子化合物较多, 使得它们的 TML 和 CVCM 偏高。而黑色橡胶保护套管由于在热真空的环境下分解出 HCl, 并不适合于较高温度热真空环境下的使用。

(4) 为了研制出宇航光电子器件用胶接材料, 除了选择或改性出固化过程副产物少、残留低分子量化合物少的聚合物材料以外, 还可以采用热真空预处理的方法提前减少挥发产物的含量, 但必须考虑挥发过程引起聚合物材料力学性能变化对胶接功能的影响。

参考文献

- [1] 黄本诚, 马有礼. 航天器空间环境试验技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2002
- [2] 徐坚, 杨斌, 杨猛, 等. 空间紫外辐照对高分子材料破坏机理研究综述 [J]. 航天器环境工程, 2011, 28(1): 25-30
- [3] Gmssman E, Gouzman I. Space environment effects polymer in low earth orbit [J]. Nuclear instruments and methods in physics research, 2003, 208(8): 48-57
- [4] James S Dyer., Richard C Benson, Terry E Phillips, et al. Outgassing analysis performed during vacuum bakeout of components painted with chemglaze Z306/9922 [J]. SPIE. Optical System Contamination, 1992, 1754: 177
- [5] Clancy H M. S R V. SANPE J. 1971, 7(4): 17
- [6] Thorn J. I A, Whipple C L [C] // Pooc. 11th National SAMPE Symposium, 1967: 11217
- [7] Heinisch R P. Light splitter from contaminated spacecraft windows [R]. AIAA, 1971: 71-472
- [8] 湛永钟, 张国定. 低地球轨道环境对材料的影响 [J]. 宇航材料工艺, 2003, 33(1): 1-6
- [9] Leger L J, Bricker RW. Apollo experience report: window contamination [R]. NASA TND-6721, 1972
- [10] Campbell W A et al. An outgassing data compilation of spacecraft materials [J]. 1978, 1014
- [11] Haefler R A. Vacuum and cryotechniques in space research [J]. Vacuum, 1972, 22(8): 303-314
- [12] 赵建平, 臧卫国, 王庆祥. 空间材料放气污染特性研究技术 [J]. 航天器环境工程, 2003, 20(2): 41-48
- [13] 谭必恩, 曾一兵, 张廉正. 乙烯基硅橡胶生胶中低分子的脱除 [J]. 宇航材料工艺, 2001, 31(3): 15-18
- [14] 王正洲, 王颖. 聚氯乙烯材料的热分解特性的研究 [D]. 中国科学院上海冶金研究所, 2000
- [15] 王巍. 干涉型光纤陀螺仪技术 [M]. 北京: 中国宇航出版社, 2010
- [16] 彭桂荣, 甄良, 杨德庄, 等. 真空紫外线辐射对聚合物材料的作用 [J]. 宇航材料工艺, 2001, 31(5): 12-18

(编辑 吴坚)