

# 空间级硅橡胶胶黏剂粘结界面的改性分析

王 凯 韩婷婷 徐晓炯 韦 祎 雷 刚

(上海空间电源研究所, 上海 200245)

**文 摘** 针对空间级硅橡胶与聚酰亚胺的粘结界面的低表面能、粘结可靠性差的现状,利用有机硅烷的润湿和键结作用对界面进行预处理,改善其粘结强度。通过 FTIR、<sup>1</sup>H-NMR 和 GC-MS 分析,有机硅烷的主要成分中对粘结性能影响较大的是正硅酸丁酯和丙基三甲基硅氧烷,采用两种偶联剂对聚合物表面进行预处理,在聚合物间不同相结构层通过硅烷相互扩散和互穿网络形成的分子桥可实现致密交联。力学试验表明,经有机硅烷对待粘结界面的表面预处理,粘结构件的剪切强度值可达 0.65 MPa;选择适当的有机硅烷作为附着力促进剂,利用其有机官能团、成膜性和交联性可提高粘结构件的可靠性。

**关键词** 表面改性,聚酰亚胺,粘结强度,硅烷偶联剂,硅橡胶

中图分类号: TQ322

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2022.03.005

## Analysis of Adhesive Interface Modification for Space Silicone Rubber

WANG Kai HAN Tingting XU Xiaojiong WEI Yi LEI Gang

(Shanghai Institute of Space Power Sources, Shanghai 200245)

**Abstract** The bonding interface of space silicone rubber and polyimide exhibited low surface energy, which lead to destruction of sticky structural parts. In order to improve the bonding strength, the interface was pretreated with organosilane as adhesion promoter. The structure and composition of organosilane were analyzed by FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, and the shear strength performance tests were carried out to test the physical properties of the encapsulated materials treated with organosilane. The results showed that the main components of organosilanes had a great influence on the bonding properties of tetrabutoxysilane and glycidoxypropyl-trimethoxysilane. The surface of the polymer was pretreated with two silane coupling agents, and a molecular bridge was formed between the heterogeneous polymer layers by silane interdiffusion and interpenetrating networks to achieve dense cross-linking. The shear strength showed that the shear strength could reach 0.65MPa, and the failure modes were adhesion failure. Therefore, an appropriate silane coupling agent can be selected as the adhesion promoter, and the packaging reliability of the non-polar polymer can be improved by utilizing the organic functional group, film formability and crosslinkability.

**Key words** Surface modification, Polyimide, Bonding strength, Silane coupling agent, Silicone rubber

### 0 引言

聚酰亚胺(PI)由于其优越的物理机械性能、热稳定性和介电性能,被广泛应用在航空航天、电器、微电子等行业,可以作为介电空间层、金属箔的保护层和基体层<sup>[1]</sup>;硅橡胶是由硅氧键(Si—O—Si)重复链节组成的材料,离解能高,结合紧密,可以较好地满足空间环境的苛刻要求,广泛应用于航天器的密封、阻尼、胶接及涂层领域。在航天器中,PI常作为基底层与硅橡胶进行粘结,形成结构件,但是PI分子中的羰基和亚胺基存在于芳杂环结构中,且羰基呈对称结构,醚键氧原子与相邻苯环形成共轭体

系,极性活动受到束缚和限制<sup>[2]</sup>;并且受高低温交变等空间环境作用,硅胶胶黏剂会发生热疲劳、产生性能退化现象,因此需要在PI和硅橡胶的粘结界面的增强改性处理,提高其粘结可靠性。

界面黏附是胶黏剂与被黏附材料表面通过机械结合力、化学键和分子间作用力等完成<sup>[3]</sup>,为提高界面粘结强度,除采用高强度的胶黏剂外,目前较常采用羧酸、有机胺、有机钛、偶磷以及有机硅烷等<sup>[4]</sup>作为界面黏附促进剂,其中以有机硅烷的效果最佳。VANOIJ等<sup>[5]</sup>认为硅烷水解产生的硅羟基可与金属表面的羟基反应形成金属和硅氧键结构。尹志岚

收稿日期:2020-03-26

基金项目:国家自然科学基金(U1937601);上海市自然科学基金(20ZR1437300);国防基础科研项目(JCKY20203B019)

第一作者简介:王凯,1985年出生,高级工程师,主要从事太阳能电池阵及空间环境工程相关工作。E-mail:348838131@qq.com

等<sup>[6]</sup>采用KH-550对316L不锈钢进行预处理,采用ATRIR、XPS等方法表征证实有机硅烷能够显著提高不锈钢与高分子涂层之间的结合强度。但是鉴于PI表面极性基团较少,因此有机硅烷对材料表面处理之前,通常还使用诸如紫外辐照氧化、等离子体氧化、火焰处理、离子轰击及湿化学法对PI进行表面活化处理,提高其表面含氢功能团(如羟基)的数量<sup>[7]</sup>,然后通过氢键作用与水解、缩合后的有机硅烷形成分子键连接。陈琴等<sup>[8]</sup>先将NaOH水溶液对PI进行热处理,然后采用KH-550对其进行表面改性,经湿化学法与有机硅烷表面改性处理后,PI的水接触角显著降低,硅树脂涂层在其表面的附着力显著增加。因此针对PI呈低表面能的粘结界面的,本研究探索采用有机硅烷作为黏附力促进剂,通过开展有机硅烷化学成分分析测试以及力学试验,验证其界面改性效果,并阐述有机硅烷在粘结界面的改性机理。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

空间级硅橡胶,中科院化学研究所;聚酰亚胺,美国杜邦公司;有机硅烷促进剂USI-2301,南京联硅化工有限公司;氘代氯仿、丙酮、乙醇、四氢呋喃(THF),天津市天力化学试剂有限公司。

NicoletiN10 MX型红外光谱仪,美国Thermo Fisher公司;Avance III 600型核磁共振仪,德国Bruker公司;LFPlus型拉力试验机,英国LLOYD公司;7890B-5977B型气相色谱质谱联用仪(GC-MS),美国Agilent公司;Dyne-A-Mite HP等离子体表面处理机,德国Enercon公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 有机硅烷成分测试

(1)红外光谱测试(FTIR),将有机硅烷涂敷在KBr试片上,待溶剂完全挥发后,在 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内记录样品的骨架振动红外吸收峰,测试分辨率为 $4 \text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数为32次;

(2)核磁共振氢谱测试( $^1\text{H-NMR}$ ),将有机硅烷溶解于氘代氯仿,取样品至核磁管中测试,质子共振频率为600 MHz,时域为32 K,信号检测时间为2.73 s,信号累积次数为32次,空扫次数为4,将测试信号进行傅里叶转换,调整相位和基线,得到积分片段进行分析;

(3)气相色谱质谱测试(GC-MS),离子源温度为 $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ,电子能量为70 eV,扫描质荷比为 $30 \sim 550$ ,将所得质谱图经图库检索,用峰面积归一法计算各成分的相对含量。

#### 1.2.2 PI表面活化处理

采用丙酮溶液对聚酰亚胺膜表面清洁,等待10 min;开启射频电源,保持气压稳定,使电极间产生稳定等离子体,处理时间为60 s,PI表面活化处理后需保持清洁状态,在2 h内进行粘接。

### 1.2.3 力学性能测试

将有机硅烷涂敷于聚酰亚胺膜的待粘接材料表面,等待约10 min,再将硅橡胶涂敷于待粘接区域,随即进行粘接处理,待固化完全,如图1所示。将经表面改性处理的样品(1#、2#、3#),以及未经改性处理的样品(4#、5#、6#)按照GB/T 7124—2008的方法进行剪切强度测试(粘结区域面积为 $2 \text{ cm}^2$ ),按照GB/T 16997—1997的要求记录测试后的界面破坏形式。

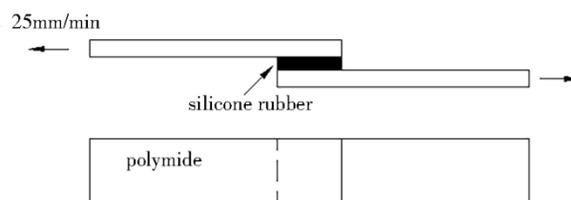


图1 剪切强度测试示意图

Fig. 1 Shear strength test schematic

## 2 结果与讨论

### 2.1 有机硅烷的化学成分

分别对有机硅烷FTIR、 $^1\text{H-NMR}$ 、GC-MS分析确定有机硅烷的化学组成及其在粘结界面的偶联机理<sup>[9]</sup>。图2可见,有机硅烷 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 的不对称伸缩振动峰、弯曲振动峰, $-\text{Si}-\text{O}-$ 的伸缩振动峰,环氧基团的弯曲振动峰等,得出样品的有机基团主要有羟基,聚硅氧基团,环氧基团,硅甲基、乙基等类型。通过图3核磁共振氢谱图可得化学位移 $7.26 \times 10^{-6}$ 处是氘代试剂氯仿的H原子出峰; $(3.47 \sim 3.92) \times 10^{-6}$ 是乙二醇单丁醚中与氧原子相连的 $\alpha$ 位 $-\text{CH}_2-$ 的H原子出峰; $2.6 \times 10^{-6}$ 、 $2.8 \times 10^{-6}$ 、 $3.14 \times 10^{-6}$ 处分别对应环氧基团中亚甲基及次甲基H原子出峰; $1.59 \times 10^{-6}$ 处是正硅酸丁酯中与氧原子相连的 $\beta$ 位 $-\text{CH}_2-$ 的H原子出峰,乙二醇单丁醚中与氧原子相连 $\beta$ 位 $-\text{CH}_2-$ 的H原子出峰; $1.27 \times 10^{-6}$ 处是乙二醇单丁醚中与端 $-\text{CH}_3$ 的相连的 $-\text{CH}_2-$ 的H原子出峰,正硅酸丁酯中与端 $-\text{CH}_3$ 的相连的 $-\text{CH}_2-$ 的H原子出峰; $0.91 \times 10^{-6}$ 处是乙二醇单丁醚中与端

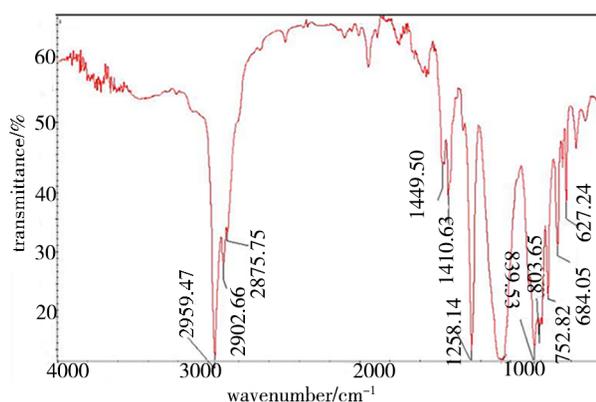
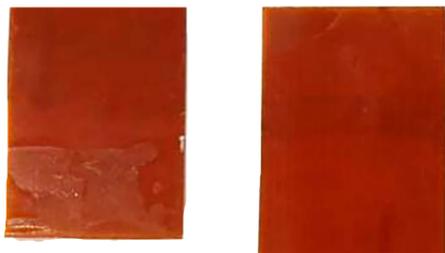


图2 有机硅烷的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of the organosilane





(d) 未经处理样件的界面破坏情况

图5 典型的剪切强度测试曲线及界面破坏型式

Fig. 5 Typical shear strength test curve and interface failure form

### 2.3 表面改性机理分析

粘结强度取决于胶黏剂与被粘物体间的界面粘结强度以及胶黏剂自身的黏附力(与胶黏剂自身分子量及内部交联程度相关)。当胶黏剂一定时,采用剪切强度试验时,被粘物体间的破坏型式有两种类型,第一种类型在胶黏剂分子量全范围内发生内聚破坏,此值应为定值;第二种类型是出现胶黏剂内聚破坏与界面黏附破坏相结合的混合破坏,当界面黏附力低于胶黏剂自身黏附力时,发生界面黏附破坏,如图5(d)所示。当界面黏附力高于胶黏剂自身黏附力时,发生胶黏剂内聚破坏,而实际黏附力往往大于界面黏附力而又小于全分子量破坏时的胶黏剂内聚强度,所以会发生内聚破坏与黏附破坏相结合的混合破坏型式,如图5(b)所示。

有机硅烷在聚酰亚胺膜与硅橡胶间的表面改性机理为:第一步,对PI表面等离子体处理,使其表面产生如羟基、羧基和酮基之类的含氢活性极性基团;第二步,硅烷偶联剂(巯基丙基三甲硅烷、正硅酸丁酯)的烷氧基水解,生成硅醇基然后脱水缩合,生成低聚硅氧烷<sup>[11]</sup>;第三步,低聚硅氧烷中的硅醇基通过含氢活性极性基团(氢键作用)吸附到PI表面,并且在固化过程中与PI表面的含氮极性基团缩合,形成共价键连接。有机硅烷由于其独特的物理和化学性质,能够增强粘结强度,避免不同性质的粘结界面的键结解体。但是对于不同类型的有机硅烷对不同粘结界面的改性效果和空间环境的适应性,以及有机硅烷在粘结界面的成膜工艺性需开展进一步的研究。

### 3 结论

聚酰亚胺(PI)与硅橡胶的粘结界面存在多种物理及化学间的相互作用,共同影响着粘结强度。本研究创新性地引入有机硅烷对粘结界面进行预处理,经成分分析得出:

(1)有机硅烷的主要成分为丙基三甲氧基硅烷、乙二醇单丁醚、正硅酸丁酯、甘油三酯等,其中粘结强度影响较大的是正硅酸丁酯和丙基三甲基硅烷等硅烷偶联剂成分;

(2)将经有机硅烷处理后的聚酰亚胺的粘结构件进行剪切强度测试,其剪切强度值可达0.65 MPa,

表明采用有机硅烷对粘结界面进行预处理可显著提升其粘结强度。

### 参考文献

[1] 赵陈超,章凯基. 硅橡胶及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2015:335-338.

ZHAO Chenchao, ZHANG Kaiji. Silicone rubber and its application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015: 335-338.

[2] 高长友. 高分子材料概论[M]. 北京:化学工业出版社,2018:103.

GAO Changyou. Introduction to polymer materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2018: 103.

[3] LI L, JING S, XIN W, et al. Microstructure and electrochemical behavior of cerium conversion coating modified with silane agent on magnesium substrates [J]. Applied Surface Science, 2016, 376: 161-171.

[4] POURHASHEM S, RASHIDI A, VAEZI M R, et al. Excellent corrosion protection performance of epoxy composite coatings filled with amino-silane functionalized graphene oxide [J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 317: 1-9.

[5] SUNDARARAJAN G P, VANOOIJ W J. Silane based pretreatments for automotive steels [J]. Surface Engineering, 2000, 16(4): 315-320.

[6] 尹志岚,袁媛,刘昌盛. 硅烷偶联剂对不锈钢表面膜基结合强度的影响[J]. 功能高分子学报, 2004, 17(2): 289-303.

YIN Zhilan, YUAN Yuan, LIU Changsheng. Effect of silane coupling agent on bonding strength of polymer film to 316L stainless steels [J]. Journal of Functional Polymers, 2004, 17(2): 289-303.

[7] 李昊耕,谷红宇,章俞之,等. 聚合物材料表面原子氧防护技术的研究进展[J]. 无机材料学报, 2019, 34(7): 685-693.

LI Haoeng, GU Hongyu, ZHANG Yuzhi, et al. Surface protection of polymer materials from atomic oxygen [J]. Journal of Inorganic Materials, 2019, 34(7): 685-693.

[8] 陈琴,张兴华,周超,等. 表面改性对聚酰亚胺薄膜微观结构和性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2018, 37(23): 1080-1084.

CHEN Qin, ZHANG Xinghua, ZHAO Chao, et al. Effect of surface modification on microstructure and properties of polyimide thin film [J]. Electropolishing & Finishing, 2018, 37(23): 1080-1084.

[9] MOTTE C, POELMAN M, ROOBROECK A, et al. Improvement of corrosion protection offered to galvanized steel by incorporation of lanthanide modified nanoclays in silane layer [J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 74: 326-333.

[10] ANSARI F, NADERI R, DEGHANIAN C. Study on the protective function of cloisite incorporated silane Sol-Gel coating cured at different conditions [J]. Applied Clay Science, 2015, 114: 93-102.

[11] 张招贵,刘峰,余政. 有机硅化合物化学[M]. 北京:化学工业出版社,2010:200-209.

ZHANG Zhaogui, LIU Feng, YU Zheng. Organic silicone compound chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 200-209.