

抗原子氧有机 / 无机氧化硅复合涂层的研究

张欣 吴宜勇 何世禹 杨德庄

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

文 摘 以正硅酸乙酯 (TEOS) 和 3-(甲基丙稀酰氧)丙基三甲氧基硅烷 (MEMO) 为前驱体, 在聚酰亚胺基底上制备了氧化硅涂层, 采用扫描电镜 (SEM)、傅里叶红外衰减全反射光谱 (FTIR - ATR) 和 X 光电子能谱 (XPS) 对其表面形貌、结构和成分进行了分析。结果表明 MEMO 的加入增加了氧化硅涂层的韧性, 并赋予其憎水性能, 表面化学成分由 MEMO 以及 TEOS + MEMO 的水解和缩聚过程决定。用地面模拟设备对氧化硅涂层进行原子氧暴露试验, 结果表明其具有很好的防原子氧性能, 使基体原子氧侵蚀速率下降了一个数量级。

关键词 溶胶 - 凝胶法, TEOS/MEMO, 涂层, 原子氧

Structure and Properties of Organic / Inorganic Hybrid Silica Coatings

Zhang Xin Wu Yiyong He Shiyu Yang Dezhuang

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract Silica coatings on the surface of polyimide are prepared by sol-gel coating process with tetraethoxysilane (TEOS) and 3-(methacryloxypropyl)-trimethoxy silane (MEMO) as precursors. The surface configuration and structure of the silica coatings are analyzed by scan electron microscope (SEM), Fourier transformed infrared attenuated total reflection (FTIR-ATR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that the adding of MEMO increases the toughness of silica coatings, and gives them the hydrophobic property. The chemical states on the surface are decided by the hydrolysis and condensation processes of MEMO and TEOS + MEMO. The experiments result of atomic oxygen with ground simulation device indicates that the coatings have good AO (atomic oxygen)-resistance properties, and the rate of AO corrosion of polyimide decreases by one order of magnitude.

Key words Sol-Gel process, TEOS/MEMO, Coating, Atomic oxygen (AO)

1 前言

聚酰亚胺薄膜是一种广泛应用的空间薄膜材料,但在低轨道环境下原子氧 (AO) 侵蚀会造成其质量损失、强度降低、光学和热学性能退化等,从而造成航天器失效^[1]。为了防止 AO 对聚酰亚胺材料的侵蚀,最有效的方法就是在其表面镀制抗 AO 涂层。一些氧化涂层如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 都具有很好的抗 AO 性能,但这些涂层韧性差、易开裂、与聚合物基体结合差。考虑可引入有机基团来改善涂层性能,近年来许多研究者通过溶胶凝胶法以低分子量有机醇盐硅烷

作为前驱体,在其中通过 Si—C 键在无机结构中引入有机基团来制备有机 / 无机复合涂层^[2],有机基团增强了涂层的韧性并赋予新的性能。现已有研究在氧化硅溶胶中加入甲基三甲氧基硅、三甲基氯硅烷、3-缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷等制备出具有憎水性、耐高温、耐腐蚀性能以及低介电性等特点的复合涂层。目前国外已将这种方法应用在制备抗 AO 涂层方面,有机基团的引入不仅可提高涂层韧性以及增强与基体尤其是聚合物材料的结合,而且还可提高涂层的性能,文献 [3 ~ 4] 中就制备出了具有抗

收稿日期: 2006 - 11 - 03

作者简介: 张欣, 1977 年出生, 博士研究生, 主要从事空间原子氧环境与材料的交互作用

AO性能的有机-无机复合涂层,经空间和地面模拟试验均证明该涂层具有很好的抗AO性能,国内也有制备这种AO涂层,但对其结构未进行详细报道^[5]。本文以正硅酸乙酯 (TEOS)和 - (甲基丙稀酰氧)丙基三甲氧基硅烷 (MEMO)为前驱体,在聚酰亚胺基体上制备了有机-无机氧化硅复合涂层,并对形成涂层的成分、结构和性能进行了分析。

2 试验

2.1 溶胶制备

原料以 TEOS 和 MEMO 为前驱体,无水乙醇 (EOH)为溶剂, HCl为催化剂。为了研究 MEMO 浓度的影响, MEMO /TEOS的摩尔比分别为 0.0、0.2、0.5、1.0。首先将 TEOS、MEMO 和 EOH 混合搅拌, 5 min 后将 H₂O 和 HCl 混合液慢慢滴加入,最终混合物中 TEOS MEMO EOH H₂O HCl 的摩尔比为 1 (0~1.0) 10 6 0.03。加完后在室温下充分搅拌 40 min,制得的溶液密封静置,在室温下自然陈化一定时间后即可用来制备涂层。

2.2 涂层制备

将聚酰亚胺基体 (杜邦公司生产,厚度为 38 μm)用丙酮和乙醇清洗并充分干燥后,放入干燥皿中备用。制备涂层前,聚酰亚胺基体均在一定溶液中进行处理,然后用无水乙醇清洗吹干。

涂层制备采用提拉法。用提升机将清洗后的基片平稳垂直放入溶胶中提留一定时间后,再用提拉机以 10 mm /min 的速度平稳垂直提上来。涂层在室温下自然放置 5 min 后,放入烘箱中于 150 ℃ 烘干 5 h。

2.3 测试方法

用 Hitach S - 4700 型场发射扫描电子显微镜 (SEM)观察不同氧化硅涂层的表面形貌。用 Magna R560 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR),采用衰减全反射 (ATR)光谱法测试不同氧化硅涂层表面的分子结构,分辨率为 4 cm⁻¹,波长范围为 2.5~25 μm。用 PHI5300 X 型光电子能谱仪 (XPS)对不同氧化硅涂层表面的化学状态进行分析, X 光线由 Al K 单色光源 (1486.6 eV)发出,入射角与试样表面呈 45°;所有结合能均以 C 1s 峰的 284.5 eV 结合能进行校准。

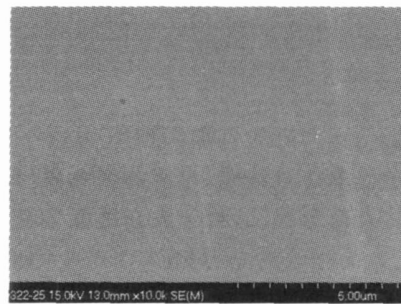
AO 暴露试验在激光源 AO 地面模拟装置上进行,工作条件为:真空度 5 × 10⁻⁴ Pa,激光脉冲频率 4 Hz, AO 束流强度 9.6 × 10¹⁵ atom s / cm² · s,暴露时间为 3、6 和 10 h。

3 结果与讨论

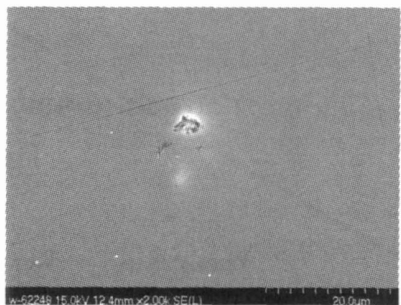
3.1 表面形貌观察

图 1 给出了聚酰亚胺基体与不同氧化硅涂层表面的 SEM 图。从图中结果可观察到,原始基体表面平整光滑无缺陷存在 [图 1(a)],纯氧化硅涂层表面

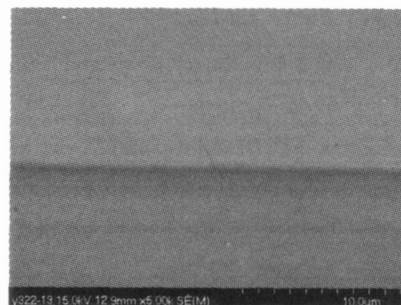
存在少量细小裂纹和缺陷 [图 1(b)],这是由于该涂层与基体线胀系数不同,在制备和热处理过程中容易产生应力而造成的。添加 MEMO 后的复合涂层表面都如图 1(c)所示那样平整光滑,而且未观察到裂纹和缺陷,可见 MEMO 中的有机成分增加了涂层韧性以及与基体的结合。



(a) 聚酰亚胺基体



(b) 氧化硅涂层



(c) 加 0.5 MEMO 的复合涂层

图 1 聚酰亚胺基体与不同氧化硅涂层表面的 SEM 图

Fig 1 SEM photographs of polyimide substrate and different silica coating surface

3.2 红外光谱分析

图 2 为聚酰亚胺基体与不同氧化硅涂层的 FTIR - ATR 图谱。用 ATR 方法测试时,光线在短波长处穿透深度较浅,造成波数大于 2000 cm⁻¹ 处的吸收峰不明显,因此只给出了小于 2000 cm⁻¹ 的光谱图,并且氧化硅涂层的吸收峰也都集中于此范围内。从图 2 可以看到,制备涂层后原始基体的一些特征峰被掩盖或者消弱,并出现了明显的氧化硅特征峰。对于纯氧化硅涂层,1072 和 795 cm⁻¹ 处的吸收峰分别为 Si—O—Si 键的反对称和对称伸缩振动峰,945 cm⁻¹ 处吸收峰为 Si—OH 的伸缩振动峰,1200 cm⁻¹ 附近

出现明显的 SiO_2 肩峰, $1\ 660\ \text{cm}^{-1}$ 附近为微弱的 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 的变形振动峰。随着 MEMO 的添加, 涂层厚度增加, 因此基体残留峰慢慢减弱, $1\ 660\ \text{cm}^{-1}$ 处水的吸收峰和 $945\ \text{cm}^{-1}$ 附近 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团的吸收峰逐渐减弱甚至消失, 这表明添加 MEMO 后的复合涂层具有憎水性。TEOS 水解过程中形成很多硅醇基 (羟基), 加入 MEMO 后胶粒表面的亲水 $-\text{OH}$ 基团被 $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3-$ 基团取代, 由于缺乏吸附活性而不能吸附水分子, 因此添加 MEMO 后的氧化硅胶粒是憎水的, 并且随 MEMO 浓度增加 $-\text{OH}$ 基团越来越多地被有机基团取代, 所以其憎水性增加^[6-8]。

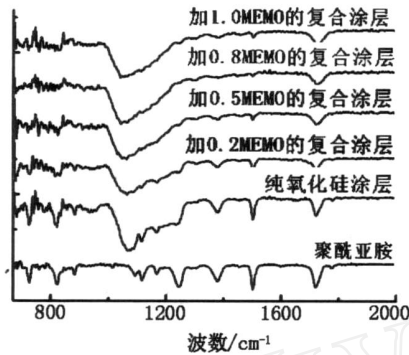


图 2 聚酰亚胺基体与不同氧化硅涂层的 FTIR-ATR 图谱

Fig 2 FTIR-ATR spectra of polyimide substrate and different silica coating

从图中可观察到 $1\ 071\ \text{cm}^{-1}$ 附近 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的非对称伸缩振动峰随 MEMO 相对浓度增加到 1.0 时偏移到低波数 $1\ 046\ \text{cm}^{-1}$ 处, 这是由于凝胶中有机基团引入后与 $-\text{Si}-\text{O}$ 基团结合从而改变了 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的振动峰特征。

另外原始基体 $1\ 715\ \text{cm}^{-1}$ 附近羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的吸收峰^[9], 在 MEMO 相对量为 0.2 时较弱, 后随 MEMO 浓度的增加而又增强。这是由于制备涂层后原始基体峰消弱, 而后随着 MEMO 浓度的增加, 有机基团中的羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 又使其增强的缘故, 这充分证明涂层中含有 MEMO 成分。并且当 MEMO 相对量为 1.0 时, 在 702 、 834 、 $1\ 307$ 和 $1\ 463\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现分别对应于硅氧烷环、 $\text{Si}-\text{C}$ 伸缩振动、 $-\text{C}-\text{CO}-\text{C}-$ 骨架振动和 CH_2 弯曲振动峰^[10-11], 这些峰都与 MEMO 有关。但在图中并没有观察到明显的 $\text{C}=\text{C}$ 基团特征吸收峰, 这主要是由于 $\text{C}=\text{C}$ 双键在 150 时发生了聚合反应, 这与文献 [10] 的结果是一致的。

3.3 XPS 分析

为更好地验证不同氧化硅涂层表面的化学成分及状态, 对其进行了 XPS 分析。表 1 列出了不同氧化硅涂层的元素峰位、半峰宽度及质量比。从表 1 可观察到涂层表面没有出现基体 $\text{N}\ 1\text{s}$ 峰, 这表明涂层致密, 而不同涂层中各元素峰位、峰半宽均不同。

表 1 不同氧化硅涂层的 XPS 谱图拟合结果和各元素质量分数

Tab 1 Fitting results of XPS spectra and calculated compositions of different silica coatings

涂层	结合能 /eV	峰宽	峰面积比 /%	元素质量分数 /%
氧化硅涂层	C 1s	284.5	1.55	72.1
		286.0	2.35	27.9
	O 1s	532.6	1.82	50.2
	Si 2p	103.2	1.85	22.8
加 0.5MEMO 的复合涂层	C 1s	284.5	1.55	32.9
		285.6	2.88	57.1
		288.8	1.55	10.0
	O 1s	532.5	2.04	45.1
	Si 2p	102.3	1.66	42.8
加 1.0MEMO 的复合涂层		103.1	1.79	57.2
	C 1s	284.5	1.55	35.9
		285.8	2.78	53.9
		288.8	1.50	10.2
	O 1s	532.4	2.04	39.9
	Si 2p	102.4	1.64	78.0
		103.3	1.82	22.0

图 3和图 4分别为不同氧化硅涂层 C 1s和 Si 2p 峰的 XPS图谱。从图 3可观察到,对于纯氧化硅涂层, C 1s峰除 284.5 eV处吸附碳的价态峰外在 286.0 eV处还存在烷基 C的价态峰 [图 3(a)],这可能是由于少量 TEOS未完全水解的缘故。尽管存在少量未水解的 TEOS,但在 FTIR - ATR图谱中存在明显的氧化硅特征峰,而且考虑到 O和 Si只存在一种价态,二者之间的结合能差 429.4 eV基本也与纯氧化硅凝胶的 429.3 eV等同^[12]。加入 MEMO后,可看到 C 1s又出现一新的价态峰,其结合能为 288.8 eV [图 3(b)、(c)],这与 MEMO结构中的羰基基团有关。

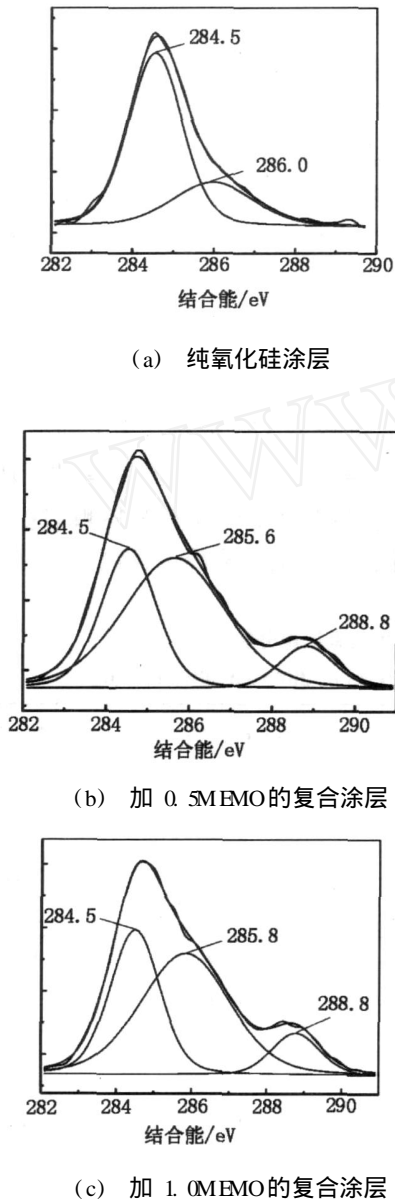


图 3 不同氧化硅涂层 C 1s峰的 XPS图谱
Fig 3 X-ray photoelectron spectra of C 1s peak of different silica coatings

由于 MEMO中含有碳元素因而 C元素含量从未加 MEMO前的 27.0%增加到 40.5%,当加入 MEMO-

O相对量为 1.0时,碳元素价态峰没有改变,但其含量增加到 48.6%。从图 3中没有观察到 C=C基团的价态峰,表明了 C=C不饱和键发生了聚合作用,这与红外分析结果是一致的。随 MEMO加入,O/Si比例增加,这是由于 MEMO中氧元素的影响,但由于羰基氧的电子结合能为 532.5 eV,与 Si-O键中氧的结合能接近,因此未将其价态峰进行分离。

对于 Si 2p峰,从图 4可观察到未加 MEMO前,只在 103.2 eV处存在一种价态峰 [图 4(a)],基本接近于纯氧化硅凝胶;加入 MEMO后在 102.4 eV附近出现另一价态峰 [图 4(b)、(c)]。

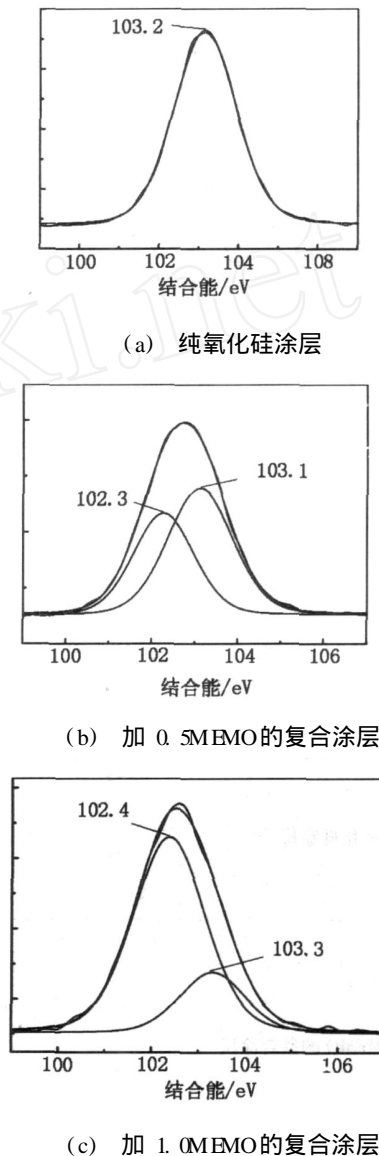


图 4 不同氧化硅涂层 Si 2p峰的 XPS图谱
Fig 4 X-ray photoelectron spectra of Si 2p peak of different silica coating

一般而言,相邻原子的电负性越高,则该原子的内层电子结合能也越高^[13~14]。对于 MEMO, Si存在的化学环境不同,CH₂C(CH₃)COO(CH₂)₃-基团有

给电子效应,使得 Si 2p 电子屏蔽效应增加,从而导致其电子结合能较纯氧化硅要低,故认为 102.4 eV 附近的价态峰为 MEMO 水解产生。当 MEMO 加入到 TEOS 凝胶中时,存在 TEOS、MEMO 和 TEOS+MEMO 三种水解过程。当 TEOS 与 MEMO 等量时, Si 2p 峰由 MEMO 水解产生的与 TEOS 水解产生的比为 78/22,由此可知在 TEOS 和 MEMO 的混合溶胶中, MEMO 较 TEOS 优先水解沉积。MEMO 在溶胶中起两方面的作用^[15]:一是 MEMO 凝胶的形成,二是对 TEOS 凝胶的改性,在混合凝胶中 MEMO 和 MEMO+TEOS 共同的水解和缩聚过程起主导作用。

3.4 AO 辐照试验

图 5 给出了聚酰亚胺基体及不同氧化硅涂层暴露于 AO 环境下的质损曲线。聚酰亚胺基体随 AO 暴露时间增加质损成线性关系增加,失重显著,而氧化硅涂层在 AO 辐照后质损显著降低,经计算可知与基体相比侵蚀速率下降了近一个数量级。

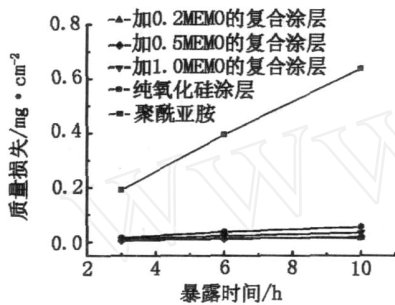
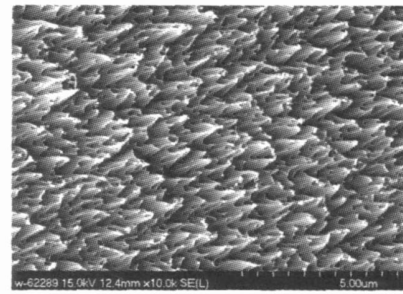


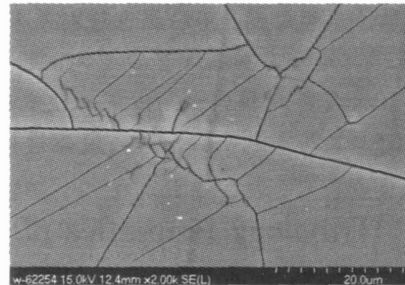
图 5 质损与暴露时间关系图

Fig 5 Total erosion loss vs time of exposure

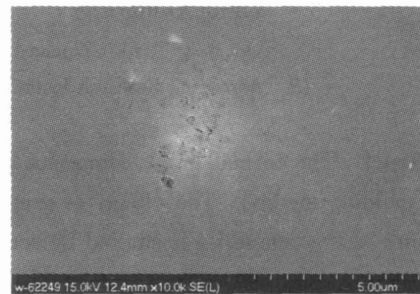
图 6 为聚酰亚胺基体与涂层暴露 AO 后表面的 SEM 图。从图 6(a)中可观察到聚酰亚胺基体经 AO 暴露后表面粗糙不平,呈明显“地毯”状,这与文献[16]的结果一致。图 6(b)中的纯氧化硅涂层缺乏韧性,经 AO 暴露后产生更多的裂纹和缺陷,因此造成 AO 的进一步侵蚀;加 MEMO 后的复合涂层韧性增加,暴露试验后没有出现明显的裂纹,并且当 AO 攻击时 MEMO 中的硅氧键可形成新的二氧化硅,从而起到更好的防护作用,但由于制备涂层过程中可能存在一些缺陷[图 6(c)]因此仍造成 AO 的部分侵蚀,当有机硅含量较多时,其中的有机结构被大量侵蚀造成空洞的出现甚至翘层[图 6(d)],因而使得质损又有所增加。尽管这些涂层中存在缺陷,然而对基体仍起到了一定的防护性能。AO 对这种有机-无机复合氧化硅涂层的侵蚀机制以及对涂层的改善有待于进一步研究。



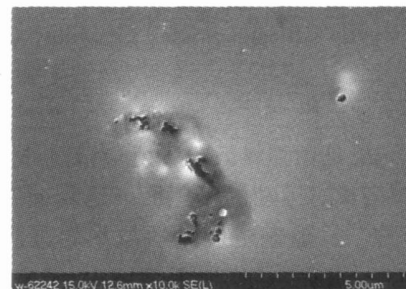
(a) 聚酰亚胺基体



(b) 氧化硅涂层



(c) 加 0.2MEMO 的复合涂层



(d) 加 1.0MEMO 的复合涂层

图 6 聚酰亚胺基体与不同氧化硅涂层暴露 AO 后表面的 SEM 图

Fig 6 SEM photographs of polyimide substrate and different silica coating surface after exposure to AO

4 结论

用溶胶-凝胶法以 TEOS 和 MEMO 为前驱体在聚酰亚胺基体上制备了氧化硅涂层, MEMO 中有机基团的引入对涂层结构和性能均产生了影响。加入 MEMO 后增加了涂层韧性,涂层表面均匀且无裂纹和缺陷出现,涂层中—OH 基团被有机基团替代致使其具有憎水性。在混合溶胶中, MEMO 和 MEMO+TEOS 的水解和缩聚过程起主导作用。MEMO 的水

(下转第 30 页)

(2)以硫改性沥青为黏结剂所制备的材料开孔率随黏结剂含量的增大一直呈降低趋势。

(3)材料的孔隙随黏结剂含量的增加而收缩。

参考文献

- 1 Fitzer E The future of carbon/carbon composites Carbon, 1987; 25 (2): 163 ~ 190
- 2 Blazewicz S, Blocki J et al Thin C/C composite shells for high energy physics: manufacture and properties Carbon, 1996; 34 (11): 1 393 ~ 1 399
- 3 李贺军. 碳-碳复合材料. 新型炭材料, 2001; 16 (2): 79 ~ 80
- 4 Lanza Franco, Marengo Giuseppe Metal impregnated graphite composite Composites, 1972; 3 (1): 47
- 5 Goto H, Omori S Friction and wear characteristics of aluminum alloy impregnated carbon composite Trans ASME J. Tribol, 1999; 121 (2): 294 ~ 300
- 6 Goto H, Omori S, Uchijo K Wear behavior of Al-Si al-

by impregnated graphite composite Tribol Trans, 2001; STLE 44 (4): 551 ~ 558

7 池淑芬. 炭石墨材料浸渍金属机理的探讨. 炭素, 2003; (2): 24

8 邓祖柱. 浸渍金属碳石墨的性能和应用. 固体润滑, 1989; (4): 239 ~ 242

9 邱海鹏. 黏结剂对石墨材料的物理性能及微观结构影响的研究. 宇航材料工艺, 2001; 31 (6): 23

10 宋永忠. 黏结剂含量对石墨材料电、热传导性能的影响. 新型炭材料, 2002; 17 (2): 56

11 姚广春. 冶金炭素材料性能及生产工艺. 北京: 冶金工业出版社, 1992: 89 ~ 90

12 任呈强, 李铁虎, 林起浪等. 煤沥青中间相研究进展. 材料导报, 2005; 19 (2): 50 ~ 52

13 林起浪, 李铁虎, 赵勇. 二乙烯基苯改性煤沥青的中间相转化行为研究. 煤炭转化, 2003; 26 (3): 77 ~ 79

(编辑 李洪泉)

(上接第 23 页)

解致使 C 1s 峰出现 C=O 价态峰, 而 Si 2p 峰在 102.4 eV 处出现新的价态峰。

用该方法制备的氧化硅涂层具有较好的抗 AO 性能, 其防护作用使得聚酰亚胺基体 AO 侵蚀速率下降了近一个数量级。这种方法工艺简单、易于控制, 因此用其制备抗 AO 涂层具有很好的应用前途。

参考文献

- 1 Reddy M R. Review effect of low earth orbit atomic oxygen on spacecraft materials Journal of Materials Science, 1995; 30 (2): 281 ~ 307
- 2 Jianye W, Wilkes G L. Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach Chemistry of Materials, 1996; 8 (8): 1 667 ~ 1 681
- 3 Dworak D P, Soucek M D. Protective space coatings: a ceramic approach for nanoscale materials Progress in Organic Coatings, 2003; 47 (4): 448 ~ 457
- 4 Pippin H G, Woll S L B, Bhowiak K Y et al On-orbit and ground testing of space environment interactions with materials Progress in Organic Coatings, 2003; 47 (4): 458 ~ 468
- 5 罗仲宽, 刘剑洪, 田德余等. 溶胶-凝胶法制备抗原子氧涂层及性质研究. 无机材料学报, 2004; 19 (2): 367 ~ 372
- 6 韦奇, 李健林, 宋春林等. 憎水二氧化硅的制备、表征及水热稳定性研究. 无机材料学报, 2004; 19 (2): 417 ~ 423
- 7 Turov V V, Mironyuk I F. Adsorption layers of water on the surface of hydrophilic, hydrophobic and mixed silicas Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998; 134 (3): 257 ~ 263
- 8 Cauvel A, Brunel D, Renzo F D. Hydrophobic and hydro-

philic behavior of micelle-templated mesoporous silica Langmuir, 1997; 13 (10): 2 773 ~ 2 778

9 赵根祥, 钱树安. 聚酰亚胺薄膜在热解过程中化学结构的变化. 光谱学与光谱分析, 1996; 16 (6): 26 ~ 30

10 Medda S K, Kundu D, De G. Inorganic-organic hybrid coatings on polycarbonate. Spectroscopic studies on the simultaneous polymerizations of methacrylate and silica networks Journal of Non-Crystalline Solids, 2003; 318 (1/2): 149 ~ 156

11 Vacher R, Woignier T, Pelous J et al Structure and self-similarity of silica aerogels Physical Review B, 1988; 37 (11): 6 500 ~ 6 503

12 Kasten L S, Balyshev V N, Donley M S. Surface analytical study of self-assembled nanophase particle (SNAP) surface treatments Progress in Organic Coatings, 2003; 47 (3/4): 214 ~ 224

13 Takeda S, Fukawa M, Hayashi Y et al Surface OH group governing adsorption properties of metal oxide film. Thin Solid Films, 1999; 339 (1/2): 220 ~ 224

14 Stec W J, Morgan W E, Albridge R G et al Measured binding energy shifts of the "3p" and "3d" electrons in arsenic compounds Inorganic Chemistry, 1972; 11 (2): 219 ~ 225

15 Xiaochun L, King T A. Spectroscopic studies of sol-gel-derived organically modified silicates Journal of Non-Crystalline Solids, 1996; 204 (3): 235 ~ 242

16 Whitaker A F, Little S A, Hawell R J et al Orbital atomic oxygen effect on control and optical materials: STS - 8 results AIAA 85 - 041514, 1985: 146 ~ 157

(编辑 任涛)