

# 胶黏剂出气污染物在低温敏感表面凝结特性

乔佳 王先荣 杨生胜 蒋锴 郭兴

(兰州空间技术物理研究所,兰州 730000)

**文 摘** 未来卫星所携带的光学系统载荷温度往往很低,低温表面更容易被出气污染物分子污染,进而可能降低光学系统的性能以及其在轨使用寿命。针对以上问题,本文基于扩散理论和经典吸附动力学理论,获得了胶黏剂出气污染物在低温敏感表面详细的理论模型,利用航天器材料放气污染特性测试标准 ASTM E 1559 对胶黏剂出气污染物在低温敏感表面出气凝结特性进行了研究。结果表明,实验结果与理论模型具有良好的 consistency,获得了胶黏剂出气污染物在低温敏感表面的凝结理论模型,用于对低温表面进行污染预估和控制,从而为污染计算与预测提供了可借鉴的手段。

**关键词** 扩散理论,吸附动力学,胶黏剂,出气,凝结特性

中图分类号:TB34

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2017.02.011

## Condensation Characteristics of Adhesives Outgassing Contamination on Low Temperature Surface

QIAO Jia WANG Xianrong YANG Shengsheng JIANG Kai GUO Xing

(Lanzhou Institute of Space Technology and Physics, Lanzhou 730000)

**Abstract** The temperature of the optical system load is usually low. Low temperature surface is more easily contaminated by the outgassing molecules, which can degrade the performance and lifetime of the optical system load. Based on the diffusion theory and the classical adsorption kinetics theory, we achieve the adhesive depositing model, and then conduct an experiment on the condensation characteristics of adhesive. The experimental data is consistent with the theoretical model. This model can predict and control the contamination on low temperature surface to ensure normal operation of the satellites.

**Key words** Diffusion theory, Classical adsorption kinetics, Adhesive, Outgassing, Condensation

### 0 引言

未来对地观测卫星所携带的光学器件的工作温度往往低于常温,尤其是低温光学系统载荷在轨工作温度为 150 K 甚至更低,低温表面更容易被出气分子污染,进而可能会引起光学系统的性能下降,降低光学系统的在轨使用性能和寿命<sup>[1]</sup>。因此有必要对低温敏感表面的凝结特性进行详细的研究,从而为总体部门提供优化设计方案,为航天器污染控制的参考依据,由此制定污染控制计划<sup>[2]</sup>。

王先荣等人<sup>[3]</sup>利用分子污染低温凝结效应设备

对分子凝结与凝结表面温度的关系机理进行了研究,得到了分子凝结与凝结表面温度的指数关系:

$$B = A_0(T_c)f(T_n) \\ = a_1 e^{b_1} (a_2 + b_2 e^{\frac{T_n - 223}{c}}) \quad (1)$$

式中, $B$  为  $t$  时间内在凝结表面上出气污染物沉积凝结的总量, $A_0$  为材料可出气总量, $T_c$  表示材料出气受热温度, $a_1$ 、 $b_1$  与材料本身的性质有关, $T_n$  为凝结表面凝结温度, $a_2$ 、 $b_2$  和  $c$  为与材料出气温度、凝结表面物性及表面能等相关的系数。

王先荣等人自主研制的分子污染低温凝结效应

收稿日期:2016-09-14

基金项目:重点实验室基金(9140C550205140C55003)

第一作者简介:乔佳,1990 年出生,硕士研究生,主要从事空间环境效应与防护研究。E-mail:1259565923@qq.com

通信作者:杨生胜,1966 年出生,研究员,博士生导师,主要从事空间环境效应与防护研究。E-mail:2syang@sina.com

设备致冷范围为 173 ~ 298 K, 测试灵敏度为  $10^{-9}$  g, 每次实验只能测一个敏感表面温度相关的沉积特性数据, 总质损 (Total Mass Losses, TML) 通过异位测量。本文引进的出气设备 (IOS) OGF-2013, 此设备敏感表面致冷范围 90 ~ 398 K, 测量灵敏度为  $10^{-9}$  g·s/cm<sup>2</sup>, 每次实验可以设置三个不同的敏感表面温度, TML 可以进行原位测量, 试验数据比较精确, 试验过程比较方便。

本文主要基于前人研究的基础上, 结合最近几年所获得的理论, 推导出了凝结量与时间的明确函数关系, 并用实验进行验证, 从而获得胶黏剂出气污染物在低温敏感表面的凝结理论模型。

## 1 理论分析

出气污染物分子污染过程可分为三个过程; 出气、传输、沉积。关于出气过程和传输过程的理论研究已经相当成熟, 所以本论文主要研究出气污染物分子在低温表面的沉积过程。本文借用了姚日剑<sup>[4]</sup>所研究出气模型, 此模型经验证符合胶黏剂出气过程的实际情况。对于传输过程, 由于本论文主要研究中高轨道低温表面污染物沉积特性, 环境中的分子少, 周围环境温度比较低, 所以在建模过程中只考虑直接视线传输过程。针对沉积过程, 本文基于经典吸附动力学理论, 此理论不仅考虑了污染物分子的沉积过程也考虑了沉积的污染物分子的蒸发过程, 符合胶黏剂沉积的实际情况。

姚日剑等人<sup>[4]</sup>以扩散理论为依据, 推导出材料出气模型。对所测数据进行曲线拟合, 通过试验和理论分析, 证实了模型推导的正确性。本文样品颗粒直径  $d$  为 1 mm, 非金属材料中的各种成分的扩散系数  $D > 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s, 可得  $t_0 = 0.052d^2/D < 8.6$  min, 将样品

$$m_d = (1-\sigma) \frac{0.5C_0d}{F_B} \tau_0 e^{\frac{E}{RT}} - (1-\sigma) \frac{0.5C_0d}{F_B} \frac{8}{\pi^2} \tau_0 e^{\frac{E}{RT}} e^{-\frac{\pi^2Dt}{d^2}} - (1-\sigma) \frac{0.5C_0d}{F_B} \left(1 - \frac{8}{\pi^2}\right) \tau_0 e^{\frac{E}{RT}} e^{-\frac{t}{\tau_0}} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5)$$

## 2 实验检验

### 2.1 设备及材料

图 1 为集成出气设备 (IOS) OGF-2013, 此设备是依据 ASTM E 1559 标准<sup>[7]</sup>设计, 其质量灵敏度因子  $K_s$  为  $1.73 \times 10^{-9}$  g·s/cm<sup>2</sup>, QCM 到出气孔的视角因子  $F_B = 415.08$  cm<sup>2</sup>。

应用于航天器的胶黏剂, 无论是结构胶或是密封胶都必须满足在空间环境影响及空间任务操作条件下的稳定性, 依据 Q/W634-96《卫星热控胶黏剂指南》, 选择航天上常用的胶黏剂脱醇型单组分室温硫

从室温加热稳定到规定温度所需时间至少 2 h, 因此选择了第二个出气量函数, 由出气量函数可知, 到达敏感表面单位面积的出气污染量为:

$$m_i = \frac{Q}{F_B} = 0.5C_0d \left( \frac{\pi^2}{F_B \pi^2} - 8e^{-\frac{\pi^2Dt}{d^2}} \right) \quad (2)$$

式中,  $C_0$  为初始浓度,  $d$  为样品厚度,  $D$  为扩散系数,  $t$  为所花费的时间,  $F_B$  为视角因子。

C. FONGM<sup>[5]</sup> 研究了一种通用的黏附系数理论。这个理论是基于典型的吸附动力学概念, 适用于当入射流稳定时沉积在敏感表面上单种或者多种中性污染物分子, 并且与 DC-704 测试数据相符<sup>[6]</sup>。

在稀薄气体环境下, 单种污染物气体分子碰撞在表面上通用宏观分子沉积微分公式为:

$$\dot{m}_d = (1 - \sigma) \dot{m}_i - \frac{m_d}{\tau} \quad (3)$$

式中,  $\dot{m}_d$  为沉积流速率;  $\dot{m}_i$  为入射流速率, 单位与沉积速率的单位相同;  $m_d$  为时间  $t$  的沉积量;  $\tau$  为沉积污染物在表面的驻留时间;  $\sigma$  为反射系数, 本文取值为 0.2。

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_d}{RT}} \quad (4)$$

式中,  $E_d$  为解吸化学能;  $R$  为普适气体常数 1.987 cal/(mol·K);  $T$  为敏感表面温度;  $\tau_0$  为晶格振荡时间  $10^{-13}$  s。

由于本文  $E_d$  采用平均解吸化学能, 因此公式 (1) 可用于估计多种污染物分子沉积问题。

利用公式 (2) 对公式 (3) 进行积分并简化得到以下理论模型:

化硅橡胶 GD414 和双组分室温硫化硅橡胶 RTV566 作为实验的研究对象。

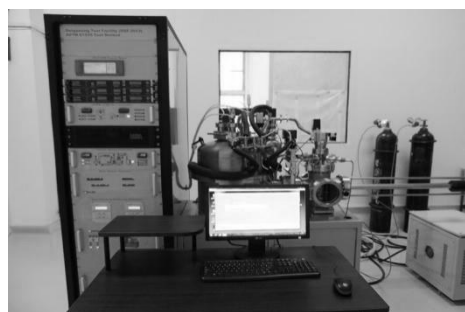


图1 实验装置

Fig.1 Laboratory equipment

## 2.2 步骤

通过设置不同的出气单元温度和敏感表面温度,获得相关的实验数据,以对上述的理论模型进行验证。具体实验步骤如下:

(1) 将出气单元温度设为 398 K, 三个 QCM 温度分别为 90、160、298 K。称取 100 mg, 等价厚度  $d$  为 1 cm 的 RTV, 进行出气污染物凝结特性的实验, 实验时间为 24 h;

(2) 将出气单元温度设为 423 K, 其他与步骤(1)相同, 进行实验, 实验时间为 24 h;

(3) 对 GD414 进行出气污染凝结特性的实验, 实验步骤与(1)(2)相同。

## 3 结果与讨论

由公式(5)可知, 模型中未知参数只有三个:  $\tau$ 、 $C_0$ 、 $D$ , 通过对三组实验数据进行拟合, 然后再将各个参数代入公式(5), 并令  $T = 160$  K, 所获得的理论函数与出气单元温度为 398 K, 敏感表面温度为 160 K 的实验数据进行比较分析, 最后结合比较结果对理论模型进行分析修正。

### 3.1 RTV566 沉积特性

通过对出气单元温度为 423 K、敏感表面温度为 90 K RTV 凝结特性实验数据进行拟合得:

$$y = 5199 - 1099.54626e^{-\frac{t}{775.83}} - 4453.7997e^{-\frac{t}{209.883}} \quad (6)$$

拟合曲线见图 2。

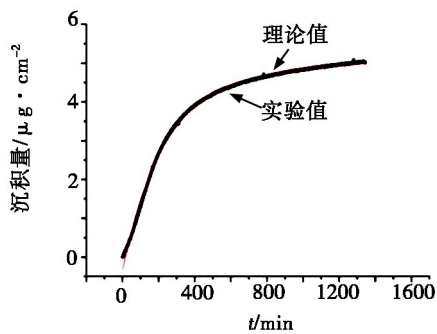


图2 出气单元温度为 423 K, RTV 在 QCM1 沉积量与时间关系

Fig.2 Relationship between condensation of RTV on QCM1 with the temperature of 423 K and outgassing cell time

由拟合函数可得敏感表面温度为 90 K 时,  $\tau = 775.83$  s, 由公式(4)可知, 解吸化学能为  $2.74 \times 10^4$  J/mol。以及出气单元温度为 423 K, RTV 的扩散系数  $D = 4.76 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s, 初始浓度  $C_0 = 6.95 \times 10^3$  g/(s·cm)

·cm)。

由出气单元温度为 423 和 398 K 出气污染物质谱图可知, 材料在这两个出气温度下, 污染物成分相差不大, 因此可以认为  $\tau$  只与敏感表面温度有关, 即相同的敏感表面温度,  $\tau$  相同。将  $\tau = 775.83$  s 代入公式(5), 并对出气单元温度为 398 K、敏感表面温度为 90 K、RTV 凝结特性实验数据进行拟合。由拟合函数可得出气单元温度为 398 K、RTV 的扩散系数  $D = 2.33 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s, 初始浓度  $C_0 = 3.43 \times 10^3$  g/(s·cm)。 $D$  和  $C_0$  在同一次实验, 并且出气单元温度不变的情况下是相同的, 由于每次实验出气单元温度不变, 并且每个出气单元温度只进行一次实验, 因此在本文中,  $D$  和  $C_0$  只与出气单元温度有关。

当出气单元温度为 423 K, RTV 的扩散系数  $D = 4.76 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s, 初始浓度  $C_0 = 6.95 \times 10^3$  g/(s·cm)。将  $D$ 、 $C_0$  和  $d$  代入公式(5), 并对出气单元温度为 423 K, 敏感表面温度为 160 K, RTV 凝结特性实验数据进行拟合。由拟合结果可知, 敏感表面温度为 160 K,  $\tau = 341.4$  s, 解吸化学能为  $4.76 \times 10^4$  J/mol。当出气单元温度为 398 K, RTV 的扩散系数  $D = 2.33 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s, 初始浓度  $C_0 = 3.43 \times 10^3$  g/(s·cm)。将以上参数代入公式(5), 得:

$$y = 1128.6 - 238.48e^{-\frac{t}{341.4}} - 960.256e^{-\frac{t}{428.76537}} \quad (7)$$

并与出气单元温度为 398 K, 敏感表面温度为 160 K, RTV 凝结特性实验数据进行比较, 见图 3。

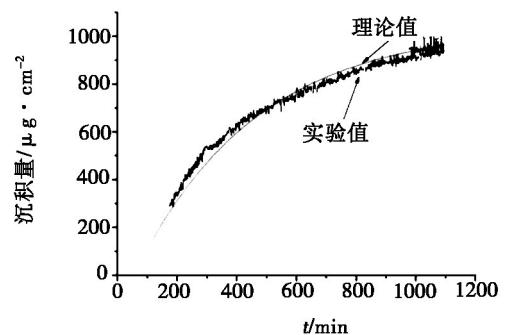


图3 出气单元温度为 398 K, RTV 在 QCM2 沉积量与时间关系

Fig.3 Relationship between condensation of RTV on QCM2 with the temperature of 398 K and time outgassing cell

由图 3 可知, 大约在 500 min 时, 理论数据与实验数据重合, 500 min 以下, 实验数据大于理论数据, 500 min 以上实验数据小于理论数据。放气有 3 个过程起作用:

(1) 材料内部和表面吸附的气体分子解吸, 例如

H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>等,它们为地面加工、测试、储存、装卸、发射过程中吸附的;

(2)材料内含的稀释剂、未聚合的单体、增塑剂、润滑剂等扩散及从表面解吸;

(3)材料基体由于暴露于其他环境而产生裂解。例如热环境。

相对于材料内已有分子,这些产物分子量低(挥发性高)<sup>[2]</sup>,所以开始时,材料内部和表面吸附的气体分子解吸较多,因此实验值较理论值大。500 min以后,由于QCM表面已经吸附了许多分子,分子与分子的结合较分子与敏感表面结合力弱,所以随着时间的增加,污染物分子的蒸发率也增加,因此实验值较理论值小。总体上,实验数据与理论数据相差不大。

### 3.2 GD414 沉积特性

对GD414的处理过程与上述过程类似。

由结果可知,敏感表面温度为160 K,  $\tau = 652.98$  s,解吸化学能为  $4.8 \times 10^4$  J/mol。当出气单元温度为398 K, GD414的  $D = 5.34 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s,  $C_0 = 7.79 \times 10^3$  g/(s·cm)。将以上参数代入公式(5)得:

$$y = 5015.1 - 1002.97e^{-\frac{t}{652.98}} - 4011.89e^{-\frac{t}{187.3794}} \quad (8)$$

并与出气单元温度为398 K,敏感表面温度为160 K, GD414凝结特性实验数据进行比较,如图4所示。

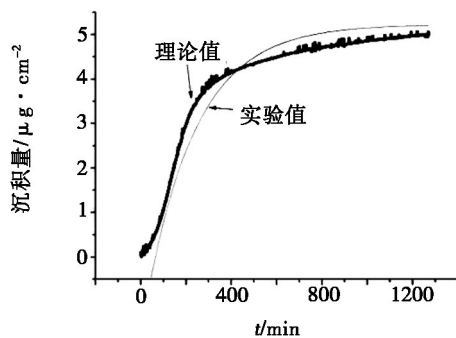


图4 出气单元温度为398 K, GD414在QCM2沉积量与时间关系

Fig. 4 Relationship between condensation of GD414 on QCM2 with the temperature of 398K and outgassing cell time

由图4可知,开始实验值大于理论值,然后理论

值大于实验值,但是随着时间的增长,实验值与理论值的差值越来越小,原因与RTV实验结果类似。但是整体上,理论与实验值相差不大,从而可知公式(5)适用于GD414。由上可知,只要确定三个参数 $\tau$ 、 $C_0$ 、 $D$ 便可以确定沉积量与时间的关系。

### 4 结论

基于前人研究的基础上,利用扩散理论和经典吸附动力学理论,推导出沉积量与时间函数关系,然后在低温敏感表面胶黏剂材料出气凝结实验研究,实验结果与理论模型具有较好的吻合性。通过对实验结果进行研究,主要获得以下结论。

(1)在低温敏感表面,胶黏剂出气污染物沉积量与时间的关系满足指数的形式。由实验结果可知,当 $t \rightarrow \infty$ ,实验结果与理论值相近,从而可知,此理论可以用于长寿命航天器污染评估。

(2)对每项参数进行分析,胶黏剂扩散系数大约为  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s,初始浓度约为  $10^3$  g/(s·cm),可凝挥发物平均化学能为  $10^4$  J/mol。敏感表面温度相同时,两种材料出气污染物在低温表面的解吸化学能相差不大。

### 参考文献

- [1] 钟诗胜,林琳,李福军,等. 基于实例的卫星污染环境预示系统方案设计[J]. 计算机工程, 2003, 29(6):38-40.
- [2] 焦子龙. 航天器分子污染计算方法综述[J]. 航天器环境工程, 2010, 27(2):181-189.
- [3] 王先荣,颜则东. 分子凝结与凝结表面温度的关系机理研究[J]. 宇航学报, 2004, 25(3):327-329.
- [4] 姚日剑,王鹁,王先荣,等. 星用非金属材料出气模型的应用[J]. 宇航材料工艺, 2007, 37(2):48-54.
- [5] FONG M. C. A general sticking coefficient theory for neutral and photochemically excited molecules [C]. Part of the SPIE Conference on optical system contamination, California, 238-249.
- [6] FONG M. C., ALECK L Lee. A analytical model for predicting molecular deposition on optical surfaces [C]. Part of the SPIE Conference on optical system contamination, California, 1992:238-248.
- [7] ASTM Designation: E595-90. standard test method for mass loss and collected volatile condensable materials from outgassing[S]. Published April 1990.