

MD-130 胶黏剂固化工艺及空间适用性研究

李岩 刘泊天 张静静 高鸿 邢焰

(中国空间技术研究院,北京 100094)

文 摘 为满足航天电子产品的工艺实施和空间服役要求,本文详细开展了 MD-130 胶黏剂的固化工艺及空间适应性研究。结果表明,在 150℃ 等温固化 60 min 后其拉伸剪切强度达到 18 MPa,表明其为优选的固化工艺。高低温环境冲击和低剂量的粒子辐照后胶黏剂固化反应更加充分,其芯片剪切强度提高,而大剂量辐照致使高分子降解现象明显,造成了胶接强度的降低。经环境试验后,MD-130 胶黏剂仍具有良好的力学性能,满足设计使用要求。

关键词 航天器,固化,力学性能,辐照

中图分类号:TQ32

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.01.010

Solidification and Space Adaptability of MD-130 Adhesive

LI Yan LIU Botian ZHANG Jingjing GAO Hong XING Yan

(China Academy of Space Technology, Beijing 100094)

Abstract Based on the arts and crafts principles of electronic parts, the solidification processes of MD-130 adhesive were systematically investigated and the space adaptability was valued. Results showed the optimal solidification parameters are on 150℃ for 60 minutes, which showed up to 18 MPa in shear strength. Thermal shock and low density particle radiation led to better solidification and mechanical performance. However, overdosed radiation triggered the degradation, which made the mechanical strength reduced. After the environment experiments, MD-130 adhesive indicated good properties, which can meet the designing requirements.

Key words Spacecraft, Solidification, Mechanical properties, Radiation

0 引言

环氧胶黏剂广泛应用于航天器电子元件的胶接、固封等用途^[1-2],固化条件的选择是影响其胶接性能的关键性因素^[3]。目前,非等温差示扫描量热法^[4-5]和等温差示扫描量热法^[6-7]是通用的研究胶黏剂固化条件的方法。而受器件耐温等级限制,以上方法对其固化工艺具有一定的局限性。另外考核胶黏剂耐空间热环境和辐照环境的适用性,是决定产品能否空间服役的重要条件。

本文以 MD-130 胶黏剂为研究对象,提出一种结合 DSC、红外及力学性能的评价方法以选取固化工艺。同时,对其在空间热环境、总剂量辐照环境共同影响下的粘接强度和绝缘性变化率进行了重点考核。

1 试验

1.1 材料

MD-130 胶黏剂,美国 LORD 公司。

1.2 仪器设备

DSC 为 Netzsch 404C,拉剪采用 MTS-CMT5105 万能力学试验机,红外光谱为 PE 公司红外光谱仪。采用 HA-10 型芯片剪切力测试仪进行芯片剪切强度测试。采用 Agilent4339B 型高阻测量仪进行体积电阻率测试。

1.3 方法

1.3.1 固化工艺优化

利用 DSC 对 MD-130 胶黏剂进行测试,升温速率为 20 K/min。

根据 DSC 的结果,确定 MD-130 胶黏剂固化温度范围。制备不同固化条件的样品,采用红外光谱仪进行固化程度的结构表征;制备不同固化条件的铝-铝搭接的拉剪试样,进行固化程度的拉剪强度测试。

1.3.2 空间环境适用性

制备芯片强度剥离试样、体积电阻率试样。对试样进行高低温交变和 ^{60}Co γ 射线粒子辐照处理。依据 GJB548B—2005 及 GJB360B—2009。粒子辐照剂量率为 $93.0 \text{ rad}(\text{Si})/\text{s}$ 。

2 结果与讨论

2.1 固化工艺优化

2.1.1 固化温度范围确定

MD-130 胶黏剂液态下的 DSC 曲线如图 1 所示。根据 DSC 曲线,可知 MD-130 胶固化起始温度约为 101°C ,峰值温度约为 138°C ,结束温度约为 172°C 。因此设置 100 、 120 、 135 以及 150°C 4 个点,研究不同固化温度、不同固化时间对胶接性能的影响。

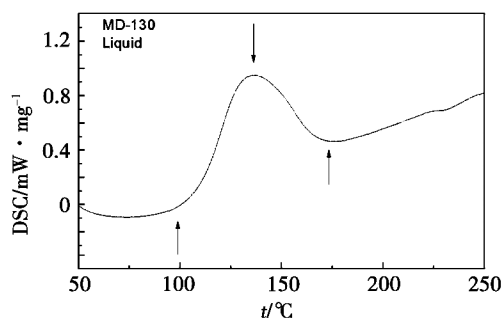
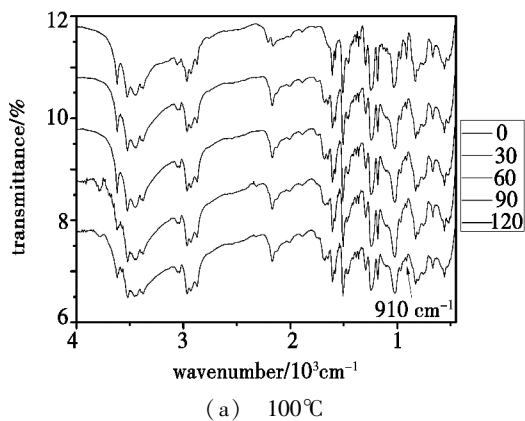


图 1 MD-130 胶黏剂 DSC 曲线

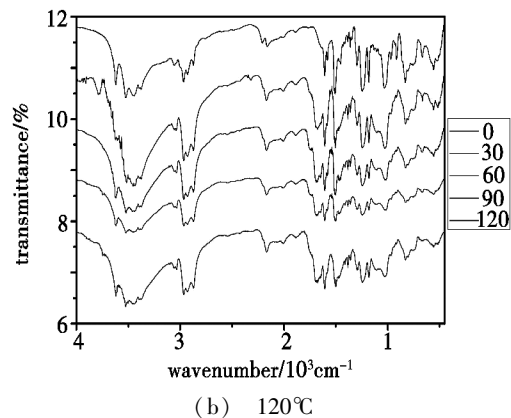
Fig. 1 DSC curve of MD-130 insulating adhesive

2.1.2 固化条件

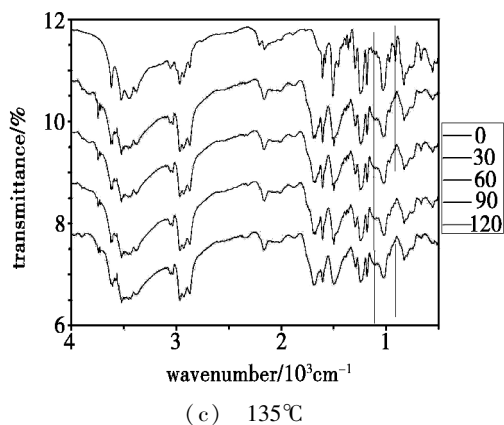
通过红外光谱,分析了不同固化温度、不同固化时间条件下 MD-130 胶黏剂固化程度,结果见图 2。



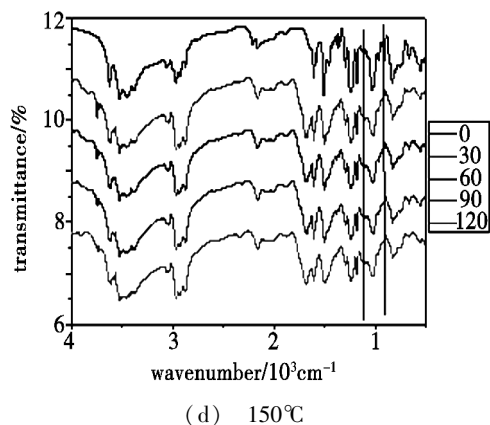
(a) 100°C



(b) 120°C



(c) 135°C



(d) 150°C

图 2 MD-130 胶不同固化条件下固化后的红外光谱

Fig. 2 FTIR of MD-130 insulating adhesive after various solidification parameters

从图 2 可以看出,随着固化温度升高和固化时间延长,在 910 cm^{-1} 处环氧基团(固化前特征基团)的振动峰强度逐渐减弱,且从 $135^\circ\text{C}/60 \text{ min}$ 和 $50^\circ\text{C}/60 \text{ min}$ 处开始,该峰基本消失。同时,除了图 2(a) 之外,从图 2(b) 开始,在 1114 cm^{-1} 处出现了标志着固化(交联)反应开始的醚键($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$)的振动峰。并且,当固化温度为 120°C 时,该特征峰在 120 min 出现;固化温度为 135°C 时,在 30 min 出现;固化温度为 150°C 时,也在 30 min 出现。经分析可知:(1) 100°C 的固化温度太低,即便适当延长固化时间也不易改善胶黏剂固化程度;(2) 120°C 固化时虽出现了醚键特征峰,但由于峰值变化不显著,可以推断在此温度下延长固化时间只能提高固化程度但无法达到完全固化;(3) 固化温度高于 130°C 时,胶黏剂已具备完全固化条件。

从表 1 可看出:固化温度为 100°C 时的拉剪强度与较高固化温度的样品相比明显较低;随着固化温度升高,短时间固化的样品强度逐渐超过长时间固化样品的强度。该变化趋势的拐点(两曲线交点)出现在约 130°C 位置。该温度点与红外光谱中出现醚键特征峰的区间温度一致。由此可知:在 $130 \sim 135^\circ\text{C}$,胶黏剂的固化程度受温度影响更显著;在 150°C 以上,胶黏剂的固化程度受时间影响更为显著。因此,固化

温度设定在 135 ~ 150℃ 较为合理。

固化温度在 130℃ 以内的样品,其拉伸剪切强度随固化时间延长而增加,表明在此温度区间尚不能完全固化;固化温度超过 130℃ 以后,随着固化时间的延长,拉伸剪切强度略微降低。这种变化说明在此温度区间固化程度已能满足强度要求,继续固化只能使胶黏剂交联网络过饱和,分子链运动过于受局限,从而影响粘接性能。因此,在该温度条件下固化时间设定为 60 min 最合理。同时,由于 60 min 固化条件下 150℃ 固化样品的拉剪强度比 135℃ 固化的更高,MD-130 胶黏剂的最佳固化条件为:150℃,60 min。这与红外光谱分析结果相一致。

表 1 MD-130 胶黏剂不同固化条件拉剪强度

Tab.1 Tensile shear strength of MD-130 insulating adhesive at different solidification parameters

MPa							
100℃		120℃		135℃		150℃	
60min	120 min	60min	120 min	60min	120 min	60min	120 min
14.22	14.58	16.38	17.20	17.84	17.20	18.24	17.06

2.2 空间环境适用性

对胶黏剂固化后试样(包括体积电阻率测试用浇注体和芯片剪切强度试样)在温度循环、温度冲击以及四种剂量下 γ 射线辐照后的体积电阻率和芯片剪切强度测试,并与未处理状态下进行对比。对比数据结果见表 2、表 3。

表 2 热环境作用下 MD-130 胶的体积电阻率和剪切强度

Tab.2 Volume resistivity and cell shear strength of MD-130 adhesive under thermal environment

热环境试验	体积电阻率/ $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$	剪切强度/MPa
室温环境试验	2.3	70.07
温度循环试验	1.9	>70.56
温度冲击试验	3.0	>98

表 3 粒子辐照作用下 MD-130 胶的体积电阻率和剪切强度

Tab.3 Volume resistivity and cell shear strength of MD-130 adhesive under particle irradiation

辐照剂量/ rad (Si)	体积电阻率/ $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$	剪切强度/MPa
230k	8.2	>98
10M	5.7	>98
25 M	5.1	>96.53
50 M	5.6	>87.02

结果表明,经过温度冲击和粒子辐照后,MD-130 胶的体积电阻率和剪切强度明显提高。其中,在总剂量为 230 k rad(Si) 辐照后,其体积电阻率提高 2 ~ 3 倍,剪切强度提高了 30% 以上。随着辐照剂量升高,其体积电阻率和剪切强度均保持了较高的性能,比未处理和经历温度循环条件后的性能有明显提升。但随着辐照剂量进一步增加,其体积电阻率和芯片剪切强度均与低辐照剂量条件相比出现了降低的情况。

MD-130 胶黏剂在经历较为激烈的温度冲击处

理后,温度大幅度变化所带来的能量促进了基团的进一步交联。因此,在温度冲击环境模拟试验后胶黏剂的体积电阻率和芯片剪切强度均因固化完全进一步提高。

相关研究表明,辐照所带来的能量对胶黏剂的固化有重要的促进作用^[8]。对多数聚合物来说,在辐照作用下,聚合物会产生交联和降解两种不同的反应。在初期低辐照总剂量条件下,对于 MD-130 胶黏剂来讲交联是高分子材料的主要表现。辐照将促进高分子链位移运动和链段运动。这种运动可以设想为分子链上产生的自由基并且相互接近和连接从而促进交联。随着辐照剂量的增加,这种接近和连接作用的几率也会发生变化。而当分子结构中的连接基团趋于饱和或受到抑制,进一步的能量将导致降解作为分子变化的主要形式。此时,在辐照过程中分子变得越来越小,其固化后大分子链段断裂、破损,最终导致胶黏剂的胶结效果降低。因此,在本试验中,当高剂量的粒子辐照后,MD-130 胶黏剂的芯片剪切强度降低。通过环境试验后,虽然大剂量的粒子辐照会对 MD-130 胶黏剂的强度造成一定影响,但其力学强度仍保持较高的强度值,满足设计使用要求。

3 结论

在 150℃ 等温固化 60 min 胶黏剂的剪切强度达到 18 MPa,可达到优化的固化状态。通过地面模拟空间热环境和辐照环境对胶黏剂的空间适用性研究表明温度冲击和低剂量的辐照促进了聚合物的交联,而大剂量的辐照将会导致降解作用明显,从而降低粘接的力学强度。经环境试验后,MD-130 胶黏剂满足设计指标。固化工艺的优化和空间环境适应性评价将进一步提高胶黏剂使用可靠性,促进了器件安全可靠服役,为胶黏剂空间服役提供了重要的技术依据。

参考文献

- [1] 杨保华. 航天器材料及工艺[M]. 北京: 中国空间技术研究院, 2003:27
- [2] 赵飞明. 胶黏剂在航天领域中的应用[J]. 中国胶黏剂, 2009,18(3):3-7
- [3] 陈纯洋. 单组份加成型绝缘导热硅橡胶的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011:42-43
- [4] 蔡晋,董如林,陈智栋,等. DSC 及 IR 联合测定环氧树脂-双氰胺体系固化工艺参数[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2011,23(4):14-18
- [5] 张赛军,袁宁,阮锋. 浇铸用环氧树脂固化动力学的非等温 DSC[J]. 高分子材料科学与工程, 2007,23(6):173-176
- [6] 周红军,尹国强,黄东莹,等. 等温 DSC 法研究环氧树脂/聚碳酸酯的固化动力学[J]. 绝缘材料, 2011,44(6):48-51
- [7] 代晓青,肖加余,曾竟成,等. 等温 DSC 法研究 RFI 环氧树脂固化动力学[J]. 复合材料学报, 2008,25(4):18-23
- [8] 张丽新,杨士勤,何世禹. 质子辐照与热循环联合作用对空间级硅橡胶损伤效应的研究[J]. 中国胶黏剂, 2002,11(3):7-10

(编辑 吴坚)