

^{60}Co γ 射线辐照对光纤陀螺用 高分子材料结构和性能的影响

陈军 王巍 李晶

(北京航天时代光电科技有限公司 北京 100091)

摘要 为给宇航用光纤陀螺非金属材料的设计选型提供参考依据,考察了光纤陀螺中几种典型非金属材料 γ 射线总剂量抗辐照特性,并通过电子扫描电镜 (SEM)、傅里叶红外光谱 (FT-IR)、热失重曲线 (TGA) 和力学性能测试对比分析了辐照前后材料的表面形貌、分子结构和力学性能变化情况,并对高分子材料辐照老化的机制进行了理论分析和推测。结果表明,在 1000 Gy ^{60}Co γ 射线辐照后,固化胶的表面形貌未出现明显变化。但从红外光谱、TGA 曲线和力学性能测试结果可以看出硅橡胶存在少量侧链和主链的降解,环氧树脂固化胶呈现主链的进一步交联,而丙烯酸树脂固化胶辐照前后的性能几乎没有变化。

关键词 空间环境, 光纤陀螺, 非金属材料, ^{60}Co γ 射线辐照, 抗辐照, 性能退化

中图分类号 O644.23, O631.3+4

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^[1-4]。其中空间辐照是引起光电器件材料性能退化的重要因素。卫星在轨运行时,对总吸收剂量有贡献的主要辐照环境有:捕获电子、捕获质子和太阳质子^[5,6]。由于卫星以及器件的外壳对电子、紫外和质子辐照有较好的屏蔽作用,只有在能量较高的粒子和射线才能对陀螺器件内的高分子材料产生影响。在空间环境下电子的能量高达几个 MeV,质子的能量则高达几百甚至上千 MeV^[7-10]。这些高能粒子很有可能穿透外壳到达高分子材料表面。虽然是很微量的辐照,在长时间的累积作用下会对陀螺器件中的高分子材料造成影响。尽管这些射线对有机或高分子材料的辐射效应不完全相同,但 ^{60}Co γ 射线仍然被用于研究模拟空间环境所受到的电磁辐照效应^[11]。

高分子材料被广泛用于光纤陀螺光电子器件的胶接固化和封装保护,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]。高分子材料在空间环境下的抗辐照性能方面的研究目前有不少的报道^[13,14],但到目前为止,尚未发现有专门针对光纤陀螺器件用高分子材料的空间环境老化性能研究的相关报道。本文针对几种典型非金属材料开展其抗辐照特性的研究,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,对其辐照老化前后的表面形貌、分子结构和力学性能进

行对比分析,为宇航光纤陀螺光电子器件用非金属材料的选型、改性提供参考依据。

1 实验材料与方法

1.1 原材料与样品制备

1.1.1 原材料选型 硅橡胶、环氧树脂胶和丙烯酸树脂胶粘剂是根据所应用的场所和部位选型或改性得到。

1.1.2 固化胶样品的制备 将硅橡胶、环氧树脂和丙烯酸树脂液体胶粘剂均匀的涂覆在特制的聚四氟乙烯制样槽内,分别经过室温下放置一周、加热固化和紫外光充分固化,再用制样刀具切成各试验需要的样品尺寸。

1.2 性能测试及仪器

1.2.1 辐照试验 采用 ^{60}Co γ 射线辐照源(北京师范大学低能核物理所提供),剂量率为 0.0138 Gy/s,总剂量为 1000 Gy,累积辐照时间为 20 h。

1.2.2 扫描电镜 SEM 采用英国 ZEISS EVO60 电子扫描电镜,选择适当的样品表面并将其固定在金属块上,为了使样品导电在样品表面喷上一层厚度为几个微米的金粉,得出清晰的表面形貌 SEM 图。

1.2.3 FT-IR 检测 采用 FTS-3000 傅里叶红外光谱仪,对比各样品老化前后的 ATR 光谱图,分析 ^{60}Co

第一作者: 陈军, 男, 1981 年 6 月出生, 2009 年于中国科学院化学研究所获博士学位, 现为航天科技集团第一研究院十三所博士后, 从事惯性器件材料应用技术研究, Email: chenjun@iccas.ac.cn

收稿日期: 初稿 2012-05-09, 修回 2012-06-20

γ 射线辐照对样品官能团结构的影响。

1.2.4 热重分析 TGA 采用 NETZSCH TG209 热失重分析仪, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温, 加热的最大温度为 600°C 。分析样品的挥发物、分解物和热稳定性性能。

1.2.5 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 3 个不同位置测量取平均值。

1.2.6 拉伸强度和伸长率 参照 GB/T 528-1998, 将原样品制成哑铃型尺寸的样品, 用万能材料试验机来进行材料抗拉/压强度的测定。以 $100\text{ mm}/\text{min}$

的速度移动, 直到样品出现断裂时的最大压力和最大伸长率。

2 结果与讨论

2.1 辐照对材料表面形貌的影响

对固化前后样品的表面形貌进行分析, 结果如图 1—图 3 所示。从表面形貌谱图可以看出, 1000 Gy 总剂量辐照对硅橡胶、环氧树脂和丙烯酸树脂固化胶的表面形貌均没有产生明显的影响。主要由于辐照的总剂量并不大, 还不能对所选型或改性的高分子固化胶材料的表面造成很明显的损伤。

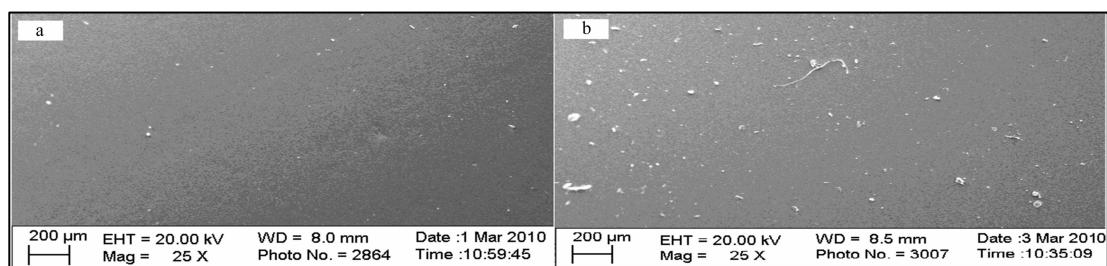


Fig.1 The surface morphology of silicone rubber adhesive: (a) Before irradiation; (b) After irradiation

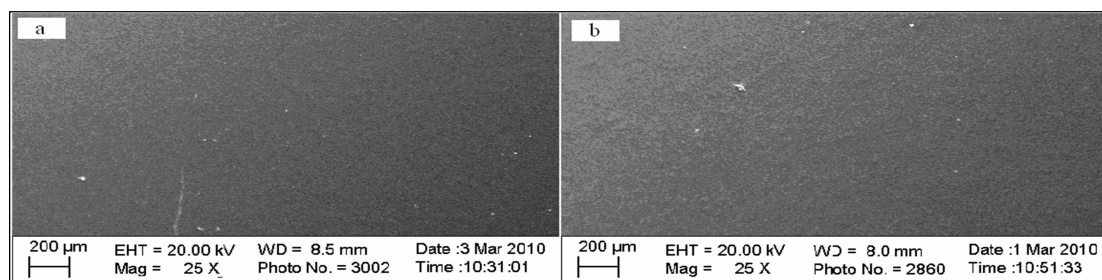


Fig.2 The surface morphology of epoxy resin adhesive: (a) Before irradiation; (b) After irradiation

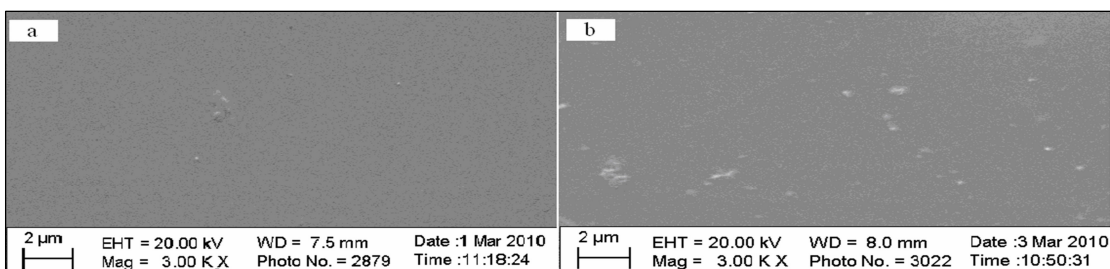


Fig.3 The surface morphology of acrylic resin adhesive: (a) Before irradiation; (b) After irradiation

2.2 辐照对固化胶分子结构的影响

2.2.1 硅橡胶固化胶 从辐照前后硅橡胶的红外谱图对比可以看出官能团峰的位置没有明显的变化, 强度略有变化。波数为 2960 cm^{-1} 处的 $-\text{CH}$ 拉伸振动峰、波数为 1268 cm^{-1} 和 802 cm^{-1} 处的 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 尖

锐吸收峰的强度几乎没有变化, 但波数为 $1000\text{--}1130\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 伸缩振动峰略有减弱。表明缩聚型硅橡胶经 1000 Gy 剂量的 ^{60}Co γ 射线辐照后有少量的 $\text{Si}-\text{O}$ 键的分解, 如图 4 所示。

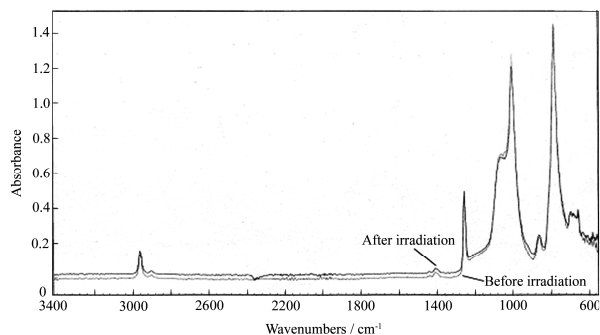


Fig.4 The FT-IR spectra of silicone rubber adhesive before and after irradiation

2.2.2 环氧树脂固化胶 从辐照前后的环氧树脂胶红外谱图可以看出峰的位置没有变化, 强度有明显的变化。波数为 2960 cm^{-1} 处的 $-\text{CH}$ 拉伸振动峰、 1460 cm^{-1} 处的 $-\text{CH}$ 弯曲振动峰和 1250 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰减弱, 1600 cm^{-1} 处的 $-\text{NH}-$ 的吸收峰也变小, 表明环氧树脂胶发生了侧链 $\text{C}-\text{H}$ 键、 $\text{N}-\text{H}$ 键的降解。此外波数为 900 cm^{-1} 左右的环氧键峰的减弱还表明环氧树脂固化胶在辐照作用下固化度有所增加, 即存在进一步交联过程。如图 5 所示。

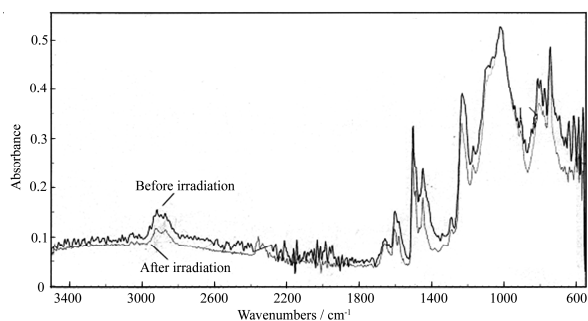


Fig.5 The FT-IR spectra of epoxy resin adhesive before and after irradiation

2.2.3 丙烯酸树脂固化胶 从辐照前后的丙烯酸树脂胶红外谱图可以看出峰的位置没有明显的变化, 强度也没有变化。波数为 2960 cm^{-1} 处的 $-\text{CH}$ -拉伸振动峰、波数为 1700 cm^{-1} 和 1730 cm^{-1} 处的羰基 $\text{C}=\text{O}$ 尖锐吸收峰、波数为 1400 cm^{-1} 处的 $\text{O}=\text{C}-\text{N}$ 碳氮键峰和波数为 $1100-1240\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 碳氧单键峰的强度几乎没有发生变化。表明所选用的丙烯酸树脂固化胶经 1000 Gy 剂量的 ^{60}Co γ 射线辐照后几乎没有发生化学键断裂, 有着比较稳定的抗辐照性能, 如图 6 所示。

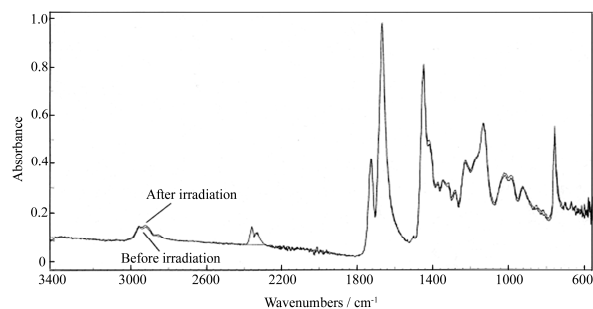


Fig.6 The FT-IR spectra of acrylic resin adhesive before and after irradiation

2.3 辐照前后的热失重分析

2.3.1 硅橡胶固化胶 图 7 为硅橡胶固化胶辐照前后的热失重曲线。可以看出与辐照前相比, 硅橡胶固化胶辐照后的 TGA 曲线发生如下变化: ① 350°C 时失重略有增加, 说明辐照所含小分子量的化合物增多; ② 拐点温度下降了大约 60°C ; ③ 达到平衡时的温度下降了 100°C 以上。辐照前后的热失重曲线有一定程度变化, 说明辐照对硅橡胶有一定的影响。有可能侧链的辐射分解使得小分子量低沸点的化合物增多, 同时由于主链的分解生成了具有更低气化或分解温度的分解产物。此外, 从曲线达到平衡时的残留量可以看出辐照以后还产生了具有更高分解温度的产物。

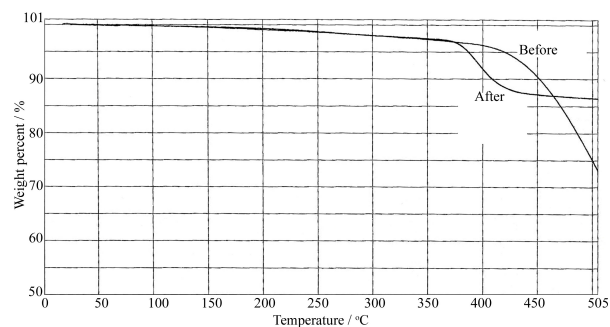


Fig.7 The TGA spectra of silicone rubber adhesive before and after irradiation

2.3.2 环氧树脂固化胶 图 8 为环氧树脂固化胶辐照前后的热失重曲线。可以看出与辐照前相比, 辐照以后环氧树脂固化胶的 TGA 变化表现为: ① 分解温度升高了; ② 分解温度之前的热失重的比例增加了。产生变化的原因一方面由 ^{60}Co γ 射线辐照引起了环氧树脂固化胶的侧链分解产生部分低分子量化合物, 引起分解之前的热失重比例增大; 另一方面分解温度的升高表明环氧树脂胶在 ^{60}Co γ 射线辐照下的固化度增加了, 这一点也可以从环氧树脂

胶的红外谱图中看出,即波数为 900 cm^{-1} 左右的环氧键的峰减弱也表明固化度的增大。进一步说明辐照对环氧树脂固化胶有两方面的作用:侧链基团的分解和主链的进一步交联,但从 TGA 曲线可以看出分解和交联的程度很小。

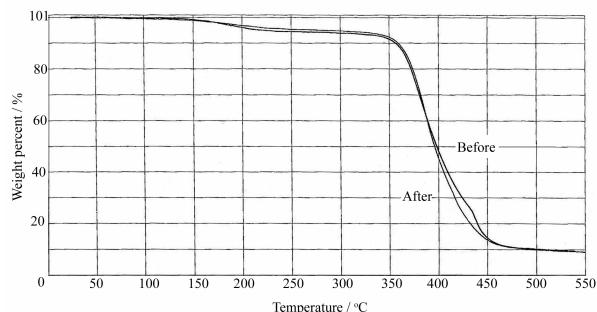


Fig.8 The TGA spectra of epoxy resin adhesive before and after irradiation

2.3.3 丙烯酸树脂固化胶 图9为丙烯酸树脂固化胶辐照前后的热失重曲线。可以看出与辐照前相比,丙烯酸树脂固化胶辐照后的 TGA 曲线发生如下变化:①第一阶段的失重略有增加,说明辐照后所含低分子量的化合物增多;②分解温度变化很小,下降了大约 2°C ;③达到平衡时的温度几乎没有变化。辐照前后的热失重曲线变化很小,属于同种组分的 TGA 曲线,说明辐照对丙烯酸树脂固化胶的影响很小,只出现侧链的分解使得低分子量和低沸点的化合物增多,但不存在主链的分解。这一结论与红外

光谱的分析结果完全符合。

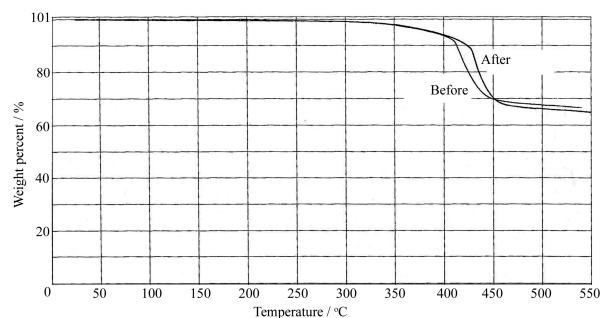


Fig.9 The TGA spectra of acrylic resin adhesive before and after irradiation

3 辐照对力学性能的影响

辐照引发聚合物网状结构断裂的结果导致其发生交联或降解等化学变化。若交联是主要的,辐照的最终结果是产生网状聚合物,分子量变大。分子量的增大会引起材料的模量上升,变硬,变脆,失去弹性,出现龟裂;若降解是主要的,则辐照过程中分子量变得越来越小,使高分子材料变软,发粘,失去弹性,最终材料失去聚合物的性质,强度、模量和韧性下降^[15-17]。

对硅橡胶和丙烯酸树脂固化胶辐照前后动力学性能进行了测试,结果如表1所示。硅橡胶辐照后硬度和拉伸强度均略有下降,断裂伸长率有所增大,与红外光谱和 TGA 失重曲线结合起来综合考虑,

Table 1 The mechanical performance parameters of polymers before and after irradiation

Types	Hardness (Shore A)		Tensile Strength / MPa		Elongation E_b / %	
	Before irradiation	After irradiation	Before irradiation	After irradiation	Before irradiation	After irradiation
Silicone rubber adhesive	51	48	4.72	4.65	220	250
Acrylic resin adhesive	80	81	5.83	5.82	7.3	7.5

说明缩聚型硅橡胶主要存在少量侧链和主链的降解。环氧树脂固化胶由于脆性较大,无法制备样品。丙烯酸树脂固化胶辐照前后硬度和拉伸强度变化很小。结合红外光谱和 TGA 失重曲线可以看出紫外固化胶不存在主链的降解。总体上讲,硅橡胶和丙烯酸树脂固化胶的力学性能与红外光谱、热失重曲线的测试分析结果相吻合,且辐照对所选型或改性固化胶材料的力学性能影响不明显。

4 结论

(1) 在 1000 Gy ^{60}Co γ 射线辐照条件下,所选型或改性的固化胶材料的表面形貌、分子结构、TGA 曲线以及力学性能均没有发生明显的变化。
(2) SEM、FT-IR 光谱、TGA 曲线和力学性能测试结果综合分析,表明硅橡胶发生少量侧链和主链的降解,导致 Si-O 键的波峰强度下降,分解温度、硬度和拉伸强度略有降低;环氧树脂固化胶发生了

主链的交联反应, 导致环氧键的波峰强度下降, 分解温度上升; 丙烯酸树脂固化胶辐照前后峰的波峰强度、分解温度及硬度和拉伸强度几乎没有变化, 表明丙烯酸树脂固化胶有着较好抗辐照能力。(3) 总剂量辐照试验结果认为, 所选光纤陀螺用几类高分子材料的性能没有明显变化, 基本满足使用单位对材料 1000 Gy 抗辐照试验要求。

参考文献

- 1 黄本诚, 马有礼. 航天器空间环境试验技术[J]. 北京: 国防工业出版社, 2002: 5-50
HUANG Bencheng, MA Youli. Space environment test technology of spacecraft. Beijing: National defense industry press, 2002: 5-50
- 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
XU Jian, YANG Bing, YANG Meng, *et al.* Mechanism of polymer property degradation in space UV radiation environment. Spacecraft Environment Engineering, 2011, **28**(1): 25-30
- 3 Zhang L X, Yang S Q, He S Y, *et al.* Damage of silicone rubber induced by proton radiation. Chinese Journal of Polymer Science, 2003, **21**(5): 563-567
- 4 Fogdall L B, Leet S J, Wilkinson M C, *et al.* Effects of electrons, protons and ultraviolet radiation on spacecraft thermal control materials. AIAA Paper. Seattle W A: American Institute of Aeronautics & Astronautics, 1999: 1-9
- 5 李春东, 杨德庄, 何世禹. 质子、电子综合辐照作用下 Teflon FEP/Al 辐照损伤效应研究[J]. 材料研究学报, 2003, **17**(4): 421-426
LI Chundong, YANG Dezhuang, HE Shiyu, *et al.* Study of synergistic relation effects of protons and electrons on aluminized Teflon FEP film degradation. Chinese Journal of Material Research, 2003, **17**(4): 421-426
- 6 Zhang L X, Xu Z, Wei Q, *et al.* Effect of 200 keV proton irradiation on the property of methyl silicone rubber. Radiat Phys Chem, 2006, **75**: 350-355
- 7 张现亮, 朱敏波, 李琴. 空间防护机理与辐照技术研究. 空间电子技术, 2007, **3**: 17-30
ZHANG Xianliang, ZHU Minbo, LI Qin, *et al.* Space irradiation mechanism and protection technology. Space Electronic Technology, 2007, **3**: 17-30
- 8 Leger L, Visentine J, Sautosmason B, *et al.* Selected Materials Issues Associated with space station. The SAMPE Journal, 1987, **18**(2): 102-112
- 9 Zhang L X, Yang S Q, He S Y, *et al.* Damage of silicone rubber induced by proton radiation. Chinese Journal of Polymer Science, 2003, **21**(5): 563-567
- 10 Stein B A. LDEF Materials review. LDEF-69 months in space NASA 1989, CP 89-3194: 741-789
- 11 谭必恩, 朱波, 张廉正, 等. γ 射线对加成型硅橡胶力学性能的影响[J]. 特种胶粘剂制品, 2001, **22**(3): 4-6
TAN Bien, ZHU Bo, ZENG Yibin, *et al.* Influence of γ -rays on Mechanical Properties of Addition Type Silicone Rubber [J]. Special Purpose Rubber Products, 2001, **22**(3): 4-6
- 12 王巍. 干涉型光纤陀螺仪技术. 北京: 中国宇航出版社, 2010: 85-138
WANG Wei. Interferential fiber-optic gyroscope technology. Beijing: Aerospace Publishing House, 2010: 85-138
- 13 张丽新, 杨士勤, 何世禹, 等. 在空间环境因素作用下胶接材料的损伤行为. 中国胶粘剂, 2001, **10**(4): 42-48
ZHANG Lixin, YANG Shiqin, HE Shiyu, *et al.* Scathing behavior of adhesive material at space. China Adhesive, 2001, **10**(4): 42-48
- 14 李博, 季铁正, 李佳, 等. 辐射交联对 MWNTs/PE 复合材料导电行为的影响. 辐射研究与辐射工艺学报, 2011, **29**(1): 12-16
LI Bo, JI Tiezheng, LI Jia, *et al.* The effect of radiation crosslinking on the conductive behavior of MWNTs/PE composite. J Radiat Res Radiat Proces, 2011, **29**(1): 12-16
- 15 Louthan M R. Materials degradation in space environment [J]. AIAA Special Rep, 1980(5): 321-328
- 16 王庚超, 刘飏, 史宇正, 等. ^{60}Co γ 射线辐照对 PTMPS-DPS 共聚物形态结构及性能的影响. 辐射研究与辐射工艺学报, 2000, **18**(4): 241-245
WANG Gengchao, LIU Biao, SHI Yuzheng, *et al.* Effect of ^{60}Co γ -ray irradiation on morphological structure and properties of PTMPS-DPS copolymer. J Radiat Res Radiat Proces, 2000, **18**(4): 241-245
- 17 Chien A, Maxwell R, Chambers D, *et al.* Characterization of radiation induced aging in silica-reinforced polysiloxane composites. Radiat Phys Chem, 2000(59): 493-500

Effects of ^{60}Co γ -rays irradiation on the structure and properties of polymers used in fiber optic gyroscope

CHEN Jun WANG Wei LI Jing

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

ABSTRACT In order to prove references for the design and screening of nonmetallic materials used in fiber optic gyroscope, the effects of ^{60}Co γ -rays irradiation on the performance of nonmetallic materials used in fiber optic gyroscope was investigated. The change of surface morphology, molecular structure and mechanical properties were analyzed by SEM, FT-IR, TGA and mechanical property test, and the aging mechanism properties of polymer caused by irradiation were analyzed. The results indicate that after 1000 Gy(Si) ^{60}Co γ -rays irradiation, the morphology of all polymers are almost unchanged, but according to the FT-IR, TGA and mechanical properties test, the degradation reaction occurred in main-chain and side-chain of silicone rubber, and the crosslinking process occurred in the principal chain of epoxy resin adhesive. However, there is only little change for the properties of acrylate resin coating adhesive.

KEYWORDS Space environment, Fiber optic gyroscope, Nonmetallic materials, ^{60}Co γ -rays irradiation, Radiation resistance, Property degradation

CLC O644.23, O631.3+4