

文章编号: 1001-4322(2008)07-1215-05

# 低能质子辐照 ZnO/silicone 白漆产生 微观损伤的红外光谱研究\*

肖海英, 李春东, 杨德庄, 何世禹

(哈尔滨工业大学 空间材料与环境工程实验室, 哈尔滨 150001)

**摘 要:** 通过空间综合辐照模拟设备对能量小于 200 keV 质子辐照下 ZnO/silicone 白漆光学性能变化及损伤机理进行研究。结果表明, ZnO/silicone 白漆的光学性能退化主要发生在可见光区, 太阳吸收比随质子辐照能量、注量的增加而增大。借助傅里叶变换红外光谱分析技术研究了质子辐照 ZnO/silicone 白漆时有机硅树脂的光学性能退化机理。质子辐照使 ZnO/silicone 白漆中游离氧含量增加, 氧化硅原子上的有机取代基使 Si—C 键断裂, 并生成活性羟基, 而这种活性羟基能促使有机硅树脂内 Si—O—Si 键的裂解。同时 Si—O—Si 键内氧原子未成键的孤对电子与邻近硅原子的 3d 空轨道配位, 降低了  $\pi^*$  轨道的能量, 提高了对光吸收的几率, 增强了  $n \rightarrow \pi^*$  电子跃迁, 使吸收带红移, 从而导致 ZnO/silicone 白漆光学性能退化。

**关键词:** 质子辐照; ZnO/silicone 白漆; 光学性能退化; 红外光谱; 损伤效应

**中图分类号:** O483; O433.4 **文献标志码:** A

热控涂层是航天器被动热控系统的重要组成部分, 通过自身的热物理特性即太阳吸收比和发射率来调节航天器的表面热平衡温度<sup>[1-7]</sup>。在空间环境因素作用下, 热控涂层光学性能退化会导致航天器温度过高, 造成航天器故障。在地球辐射带中存在着大量能量小于 200 keV 的质子, 会对热控涂层造成表面损伤与光学性能退化。质子辐照 ZnO/silicone 白漆的光学退化机理目前都着重于颜料 ZnO 光学退化的研究, 对粘接剂有机硅树脂 silicone 的退化研究较少。

有机硅树脂, 由于其特殊结构(主链 Si—O 键, 呈螺旋型) 和优异的性能(电绝缘性、耐候性、耐热性、耐老化性、生理惰性)等, 通常作为航天器表面热控涂层的粘结剂, 在航空航天领域得到广泛应用<sup>[8-12]</sup>。有机硅树脂以 Si—O 键为主链, 硅和氧原子可形成 d-p $\pi$  键, 可提高键的强度和聚物的稳定性<sup>[9]</sup>。目前文献<sup>[10-12]</sup>报导了研究质子辐照下硅树脂的性能演化规律, 主要研究其力学性能和热稳定性变化, 但未给出影响光学性能退化即透过率降低的微观机制。关于硅树脂光谱反射率的研究未见报导。质子辐照导致有机硅树脂降解、交联, 使其微观结构发生变化。该变化与光学性能退化的关系, 是本文研究的重点。

本文利用空间综合辐照模拟设备研究质子辐照下 ZnO/silicone 白漆的光学性能随能量及注量变化的演化规律, 采用傅里叶变换红外光谱分析质子辐照 ZnO/silicone 白漆时有机硅树脂微观结构的变化, 从而揭示质子辐照 ZnO/silicone 白漆时粘接剂有机硅树脂光学性能退化的机理。

## 1 实验方法

实验用 ZnO/silicone 白漆样品为薄圆片, 直径为 20 mm, 厚度约 150  $\mu\text{m}$ , 基材为防锈铝。ZnO 颜料的粒径为 0.4~0.9  $\mu\text{m}$ 。粘接剂为有机硅树脂, 含有少量添加剂。

质子辐照实验在空间综合辐照模拟设备上进行。该设备由真空室、电子枪、质子源、太阳紫外源、真空系统以及控制系统构成, 同时配以光学原位测试系统, 可进行单因素辐照实验以及多因素综合辐照实验。试样台置于真空室内, 真空度为  $10^{-3}$  Pa, 试样温度为  $298 \text{ K} \pm 5 \text{ K}$ 。质子能量选为 50, 90 及 110 keV; 辐照通量为  $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 辐照注量为  $5 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 。

采用美国 Perkin Elmer 公司的 Lambda 950 的分光光度计测量 ZnO/silicone 白漆光谱反射系数, 辐照结束后立即测量; 采用 BRUKER 公司的 VECTOR22 光谱测量仪测量 ZnO/silicone 白漆的傅里叶红外衰减全反射(FTIR-ATR)光谱, 分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ 。

\* 收稿日期: 2007-09-05; 修订日期: 2008-05-07

基金项目: 国家重大基础研究项目

作者简介: 肖海英(1976—), 女, 博士研究生, 从事辐照材料、辐照物理等方面的研究; xhyhit@gmail.com。

## 2 结果与分析

### 2.1 质子辐照对 ZnO/silicone 白漆光学性能的影响

太阳吸收比  $\alpha_s$ , 又称积分吸收系数, 是热控涂层的重要工作参数, 它反映的是热控涂层在太阳全光谱范围内对太阳辐射的积分吸收特性。光谱反射系数  $\rho_\lambda$  是热控涂层的本征参数, 其对辐射作用的响应特性会直接影响涂层太阳吸收比的变化规律<sup>[13]</sup>。通常质子辐照后, 对 ZnO/silicone 白漆微观损伤效应的测试分析在空气中进行, 空气将对辐照缺陷产生退火效应。为了保证辐照损伤缺陷微观分析与光谱反射系数测试条件的一致性, 本文主要在空气中测试 ZnO/silicone 白漆的光谱反射系数。

在入射质子注量相同的条件下, 质子能量对 ZnO/silicone 白漆谱反射系数变化  $\Delta\rho_\lambda$  (辐照前后涂层的光谱反射系数之差) 的影响如图 1 所示。能量相同时入射质子注量对 ZnO/silicone 白漆谱反射系数变化的影响见图 2。

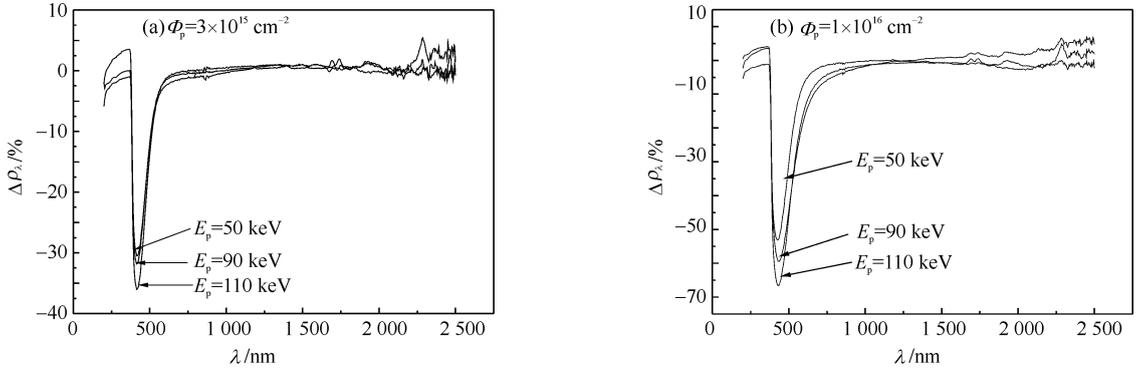


Fig. 1 Effect of proton energy on reflectance spectrum of ZnO/silicone white paint irradiated with fluences of  $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  and  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

图 1 注量为  $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  和  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  时不同质子能量对 ZnO/silicone 白漆谱反射系数变化的影响

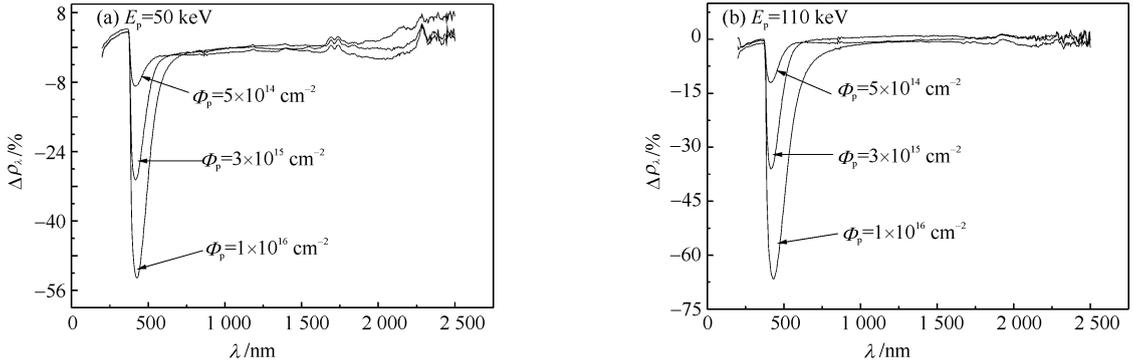


Fig. 2 Effect of proton fluence on reflectance spectrum of ZnO/silicone white paint irradiated with proton energy of 50 keV and 110 keV

图 2 能量 50 keV 和 110 keV 时不同质子注量对 ZnO/silicone 白漆谱反射系数变化的影响

可见, 质子辐照后 ZnO/silicone 白漆光学性能退化主要发生在可见光区。入射质子能量相同时  $\Delta\rho_\lambda$  随辐照注量的增大而增大; 入射质子注量相同时  $\Delta\rho_\lambda$  随辐照能量增加而增加。

谱反射系数与太阳吸收比的关系为<sup>[13]</sup>

$$\alpha_s = 1 - \frac{1}{n} \sum_i^n \rho_\lambda \quad (1)$$

图 3 为质子辐照后 ZnO/silicone 白漆的太阳吸收比变化  $\Delta\alpha_s$  (辐照前后涂层的太阳吸收比之差) 与辐照注量  $\Phi_p$  的关系。可见, 质子辐照后, 能量不变时  $\Delta\alpha_s$  随辐照注量的增大而增大。辐照注量  $\Phi_p$  为  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  时,  $\Delta\alpha_s$  随质子能量的增大而减小; 辐照注量  $\Phi_p > 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  时,

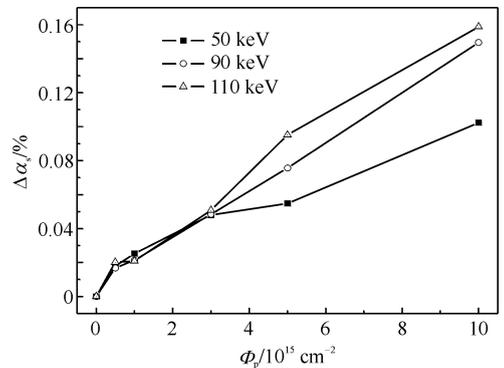


Fig. 3 Change in solar absorptance vs fluence of protons with various energies

图 3 不同能量质子辐照后 ZnO/silicone 白漆的太阳吸收比变化与辐照注量的关系

$\Delta\alpha_s$  随质子能量的增大而增大。

太阳吸收比的变化是辐照过程中质子能量在 ZnO/silicone 白漆中沉积造成的。质子沉积的能量与质子本身能量有很大关系。质子能量越高,在涂层中沉积的能量越多,故使太阳吸收比变化越大。

## 2.2 ZnO/silicone 白漆的 FTIR-ATR 分析

质子辐照 ZnO/silicone 白漆将发生如下过程:ZnO 颜料的电离,ZnO 晶格中游离氧和氧空位的形成,有机硅树脂的断键。聚硅氧烷因吸收入射质子沉积在白漆中的能量而发生降解和交联。文献[5]的研究表明,空气对辐照后的样品存在补氧作用。辐照后试样暴露于空气中时,氧在 ZnO/silicone 白漆表面易于发生吸附。由于涂层表面的不均匀性和吸附分子间的相互作用,吸附首先发生在辐照缺陷处,使辐照缺陷产生“退火”效应。

能量相同时入射质子注量对 ZnO/silicone 白漆红外光谱的影响见图 4。在入射质子注量相同的条件下,质子能量对 ZnO/silicone 白漆红外光谱的影响如图 5 所示。 $1\ 255\ \text{cm}^{-1}$  处的峰归结于 Si—CH<sub>3</sub> 键的 CH<sub>3</sub> 对称变形振动吸收峰, $1\ 010\ \text{cm}^{-1}$  处的峰归结于 Si—O—Si 结构的 Si—O 伸展振动吸收峰, $767\ \text{cm}^{-1}$  处的峰归结于 Si—C 键的伸展振动吸收峰, $846\ \text{cm}^{-1}$  处的峰归结于二甲基硅氧烷链节的吸收峰<sup>[11, 14-17]</sup>。

由图 4 可见,入射质子能量不变时,随注量增加其 Si—O 键和—CH<sub>3</sub> 基团的相对强度均呈下降趋势,意味着 Si—O 键的断裂及—CH<sub>3</sub> 基团的减少。且  $875\ \text{cm}^{-1}$  和  $2\ 362\ \text{cm}^{-1}$  处出现新峰,分别归结于 Si—OH 和 Si—C=O 的吸收峰<sup>[18]</sup>,其相对强度随注量的增加而增强。在图 4(b)中可以观察到, $767\ \text{cm}^{-1}$  处的峰随注量增加逐渐减弱。

从图 5 中可知,入射质子注量不变时,随能量增加其 Si—O 键、Si—C 键的伸展振动吸收峰和—CH<sub>3</sub> 基团的相对强度也呈下降趋势,且波数  $875\ \text{cm}^{-1}$  和  $2\ 362\ \text{cm}^{-1}$  处新峰的相对强度随能量增加呈增加趋势。

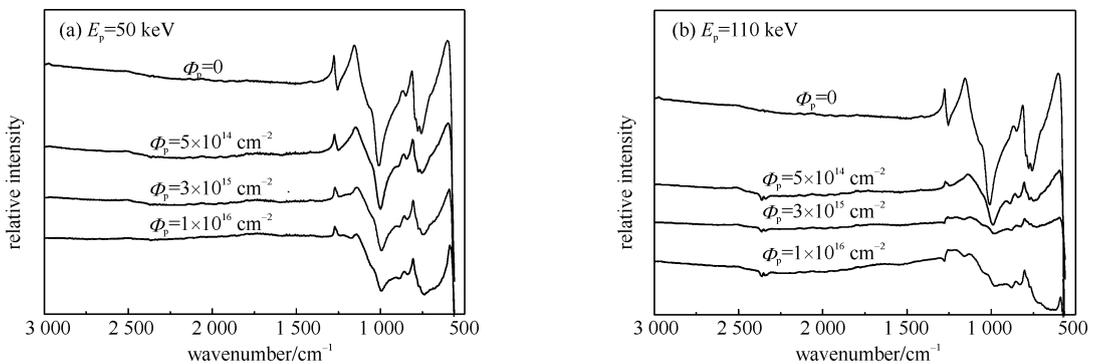


Fig. 4 Effect of proton fluence on infrared spectrum of ZnO/silicone white paint irradiated with proton energy of 50 keV and 110 keV

图 4 50 keV 和 110 keV 入射质子能量下质子注量对 ZnO/silicone 白漆红外光谱的影响

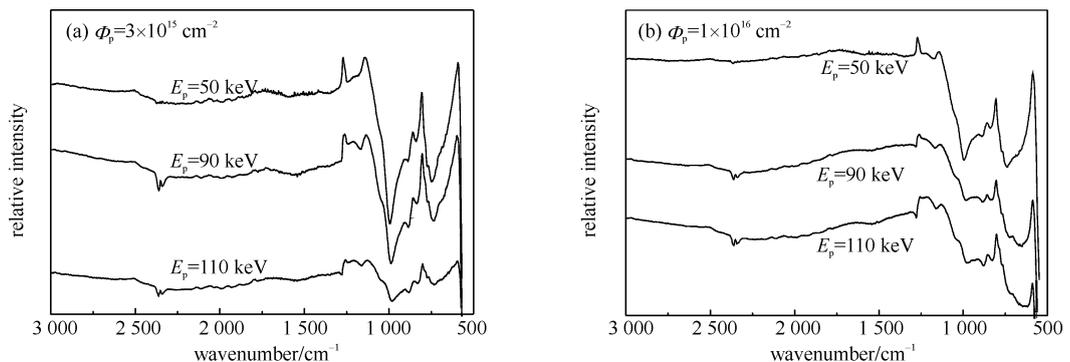


Fig. 5 Effect of proton energy on infrared spectrum of ZnO/silicone white paint irradiated with fluences of  $3 \times 10^{15}\ \text{cm}^{-2}$  and  $1 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-2}$

图 5  $3 \times 10^{15}\ \text{cm}^{-2}$  和  $1 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-2}$  质子注量时质子能量对 ZnO/silicone 白漆红外光谱的影响

文献[19]指出,入射质子使颜料 ZnO 中的氧获得的能量大于其晶格束缚能后逃逸,形成游离氧和氧空位,在白漆中形成有氧气氛;且样品从真空暴露于空气中时,大量补氧。但是氧不直接破坏聚硅氧烷内的 Si—O—Si 键,而是氧化硅原子上的有机取代基,使 Si—C 键断裂,并生成活性羟基(—OH),而这种活性羟基能促使聚

硅氧烷内 Si—O—Si 键的裂解和硅氧烷的交联。同时 Si—O—Si 链内氧原子的未成键的孤对电子与邻近的硅原子的 3d 空轨道配位,降低了  $\pi^*$  轨道的能量,提高了对光吸收的几率,增强了  $n \rightarrow \pi^*$  电子跃迁,使吸收带红移。这是 ZnO/silicone 白漆光学性能退化的主要原因之一。

### 3 结 论

能量小于 200 keV 质子辐照 ZnO/silicone 白漆,使其光学性能退化机理在于:质子辐照使颜料 ZnO 电离,并且产生游离氧,形成氧化气氛,氧使有机硅树脂的侧链氧化,形成活性羟基。该活性羟基促进了硅氧烷的降解和交联,从而导致粘接剂失效,使白漆粉化,最终引起光学性能急剧退化。因此建议生产 ZnO/silicone 白漆时应对颜料 ZnO 进行包覆,减少辐照时样品内氧的含量,这对涂层在轨寿命的稳定有重大意义。

### 参 考 文 献

- [1] 李春东,杨德庄,何世禹,等. 电子与太阳电磁射线综合辐照对 Teflon FEP/Al 光学性能的影响[J]. 强激光与粒子束,2002,**14**(6): 848-853. (Li C D, Yang D Z, He S Y, et al. Effects of combined radiation of electrons with solar electromagnetic rays on optical properties of Teflon FEP/Al. *High Power Laser and Particle Beams*, 2002,**14**(6): 848-853)
- [2] 李春东,杨德庄,何世禹,等. 电子辐照能量对 Kapton/Al 热控涂层光学性能的影响[J]. 强激光与粒子束,2003,**15**(8): 741-745. (Li C D, Yang D Z, He S Y, et al. Effects of electron irradiation energy on optical properties of Kapton/Al thermal control coatings. *High Power Laser and Particle Beams*, 2003,**15**(8): 741-745)
- [3] Li C D, Yang D Z, He S Y. Study of synergistic relation effects of protons and electrons on aluminumized Teflon FEP film degradation[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2003,**17**(4): 421-426.
- [4] 王旭东,何世禹,杨德庄,等. 电子辐照对 ZnO/K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 型热控涂层光学性能的影响[J]. 强激光与粒子束,2001,**13**(4):431-435. (Wang X D, He S Y, Yang D Z. Dependence of ZnO/K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> thermal control coating optical characteristics upon electron exposure. *High Power Laser and Particle Beams*,2001,**13**(4):431-435)
- [5] 王旭东,何世禹,杨德庄,等. 电子通量对 ZnO/K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 热控涂层光学性能的影响[J]. 强激光与粒子束,2002,**14**(3):476-480. (Wang X D, He S Y, Yang D Z. Electron flux effects on the optical properties of ZnO/K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> thermal control coating[J]. *High Power Laser and Particle Beams*,2002,**14**(3):476-480)
- [6] Wang X D, He S Y, Yang D Z. Thermal control coatings for radiators on space stations of USA[J]. *Aerospace Materials and Technology*, 2002,**32**(1):12-18.
- [7] Mahamuni S, Borgohain K, Bendre B S, et al. Spectroscopic and structural characterization of electrochemically grown ZnO quantum dots [J]. *Journal of Applied Physics*,1999,**85**:2861-2865.
- [8] Ross A D, Gleason K K. Effects of condensation reactions on the structural, mechanical, and electrical properties of plasma-deposited organosilicon thin films from octamethylcyclotetrasiloxane[J]. *Journal of Applied Physics*,2005,**97**:113707.
- [9] Di M W, He S Y, Li R Q, et al. Radiation effect of 150 keV protons on methyl silicone rubber reinforced with MQ silicone resin[J]. *Nucl Instr and Meth in Phy Res B*,2006,**248**: 31-36.
- [10] Di M W, He S Y, Li R Q, et al. Resistance to proton radiation of nano-TiO<sub>2</sub> modified silicone rubber[J]. *Nucl Instr and Meth in Phy Res B*,2006,**252**: 212-218.
- [11] Di M W, Jin X O, He S Y, et al. Damage and mechanism of methyl silicone rubber reinforced with silicone resin under proton irradiation [J]. *Acta Polymerica Sinica*,2006,**5**:717-721.
- [12] Zhang L X, Xu Z, Wei Q, et al. Effect of 200 keV proton irradiation on the properties of methyl silicone rubber[J]. *Radiation Physics and Chemistry*,2006,**75**:350-355.
- [13] Johnson F S. The solar constant[J]. *J Meterology*,1954,**11**(6):431-439.
- [14] Li Y Y, Pan Y, Xie K. The synthesis and characterization of epoxy-terminated polydimethylsiloxane[J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2004,**34**(1): 23-25.
- [15] Zhu C F, Li B G, Yao M, et al. Characterization of coloring structure unit of polysiloxane modified polyurethane latex[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*,2007,**21**(1): 126-130.
- [16] Fan Z D, Xie Z M. Synthesis & characterization of star polysiloxane[J]. *Silicone Material*, 2005,**19**(3) : 1-4.
- [17] Xia B, Xiao S J, Wang J, et al. Stability improvement of porous silicon surface structures by grafting polydimethylsiloxane polymer monolayers[J]. *Thin Solid Films*,2005,**474**: 306-309.
- [18] Ross A D, Gleason K K. Effects of condensation reactions on the structural, mechanical, and electrical properties of plasma-deposited organosilicon thin films from octamethylcyclotetrasiloxane[J]. *Journal of Applied Physics*,2005,**97**:113707.
- [19] Xiao H Y, Li C D, Yang D Z, et al. A study on damage effects of <200 keV protons on ZnO/silicone white paint[J]. *Journal of Materials Research*,2006,**21**:3022-3028.

## Study on damage effects of low energy protons on ZnO/silicone white paint using infrared spectrum

XIAO Hai-ying, LI Chun-dong, YANG De-zhuang, HE Shi-yu

*(Space Materials and Environment Engineering Laboratory, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)*

**Abstract:** The change in optical properties and the damage mechanism of ZnO/silicone white paint caused by low energy protons were investigated in terms of ground-based simulation testing. The results show that the solar absorptance ratio increases with the increase of irradiation fluence of proton as well as the proton energy. Under proton exposure, the degradation in optical properties of ZnO/silicone white paint mainly occurs in the visible radiation region of the solar spectrum. The damage mechanism was studied by Fourier transform infrared spectrum. The amount of free oxygen increases under proton exposure. Free oxygen would oxidate the radicals in the silicone binder and form active hydroxide radical ( $\text{—OH}$ ), which could accelerate the break of Si—O—Si bond. Meanwhile, the no-bonding lone-pair electron of oxygen atom in Si—O—Si bond forms coordinate with 3d empty orbit of neighboring silicon atom. Therefore, the energy of  $\pi^*$  orbit decreases, the probability of optical absorption increases, the  $n \rightarrow \pi^*$  electronic transition enhances, and the absorption band broadens and shows red-shift. The above phenomenon will result in the degradation of optical properties of ZnO/silicone white paint under proton exposure.

**Key words:** Proton exposure; ZnO/silicone white paint; Optical degradation; Infrared spectrum; Damage effect