

专题——临近空间服役环境及其与飞行器材料的耦合研究

临近空间环境对飞艇蒙皮织物材料力学性能的影响研究

马瑞强, 王长国, 谭惠丰

(哈尔滨工业大学 特种环境复合材料技术国家级重点实验室, 哈尔滨 150080)

摘要: **目的** 研究飞艇蒙皮材料在临近空间环境下的力学特性。**方法** 根据临近空间环境的特征参数, 制定空间环境地面模拟实验方案, 包括高低温、紫外环境和臭氧环境下地面模拟实验方案。然后以聚氨酯涂覆 Nylon 织物为例, 研究临近空间环境对飞艇蒙皮材料力学特性的影响, 并通过红外光谱和原子力显微镜研究其影响机理。**结果** 与未经高低温循环相比, 弹性模量增加了 11%, 拉伸强度的最大变化不超过 5%; 经过 48~240 h 紫外线辐照后, 弹性模量提高了 22%~34%, 拉伸强度几乎没有变化; 通过臭氧老化后, 材料弹性模量的增加幅值约为 6%, 拉伸强度逐渐降低。**结论** 紫外辐射对于聚氨酯涂覆 Nylon 织物材料弹性模量的提升效应大于高低温和臭氧老化, 但对其强度的影响明显小于高低温和臭氧老化, 臭氧老化对材料强度影响大于高低温和紫外辐射。

关键词: 蒙皮织物材料; 临近空间环境; 弹性模量; 拉伸刚度

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.01.001

中图分类号: TJ04; O631.3 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2020)01-0001-05

Effect of Near Space Environment on Mechanical Properties of Airship Envelope Woven Materials

MA Rui-qiang, WANG Chang-guo, TAN Hui-feng

(National Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Composites in Special Environments, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

ABSTRACT: The paper aims to research on the mechanical properties of airship skin materials in the near space environment. According to the characteristic of the near space environment, the ground simulation experiment research scheme was developed, including the ground simulation test scheme in high-low temperature, ultraviolet and ozone environments. Then, the effect of the near space environment on the mechanical properties of the airship envelope materials was studied with polyurethane coated Nylon fabric as an example. The influence mechanism was studied by infrared spectroscopy and atomic force microscopy. Compared with that without the high and low temperature cycle, the elastic modulus increased by 11%, the biggest change

收稿日期: 2019-08-14; 修订日期: 2019-09-11

Received: 2019-08-14; Revised: 2019-09-11

基金项目: 国家自然科学基金创新群体科学基金(11421091); 中央高校基本科研业务专项资金(HIT.MKSTISP.201609)

Fund: The National Natural Science Foundation of Innovation Group Science Fund(11421091); The Central University Basic Scientific Research Business Special Funds(HIT.MKSTISP.2016 09)

作者简介: 马瑞强(1988—), 男, 陕西人, 博士研究生, 主要研究方向为柔性织物结构的力学特性。

Biography: MA Rui-qiang(1985—), Male, from Shaanxi, Doctoral candidate, Research focus: mechanical properties of flexible fabric structure.

通讯作者: 王长国(1979—), 男, 辽宁人, 博士, 教授, 主要研究方向为薄膜航天器结构技术。

Corresponding author: WANG Chang-guo(1979—), Male, from Liaoning, Ph. D., Professor, Research focus: membrane structure of spacecraft technology.

of the tensile strength was no more than 5%; after 48 - 240 h of uv irradiation, the elastic modulus increased by 22% - 34%, the tensile strength changed little; after ozone aging, the elastic modulus of materials increased about 6%, and the tensile strength decreased gradually. The effect of ultraviolet on the elastic modulus of polyurethane coated Nylon fabric is greater than that of high-low temperature and ozone; but its effect on strength is significantly lower than that of high-low temperature and ozone aging; ozone aging has the greatest impact on material strength.

KEY WORDS: airship envelope materials; near space environment; elastic modulus; tensile stiffness

临近空间飞艇结构的蒙皮材料多采用涂覆织物复合材料^[1-2], 其不仅具有织物材料强度高的特点, 也具有涂覆层耐候性好的特点。临近空间飞艇的工作高度一般为 18~24 km 左右, 该空域存在昼夜温差大、紫外辐射强度高、臭氧浓度较高等特点^[3-4]。这些环境会影响飞艇蒙皮材料的力学特性, 加速材料的老化^[5]。紫外光的能量高于一般高分子链中化学键断裂所需要的能量, 并能够切断许多高分子材料的化学键^[6-7], 也会引起空气中氧气发生化学反应, 产生氧原子和臭氧, 与紫外线切断的化学键发生反应, 加速材料的老化^[8-9]。对于臭氧老化的研究, 主要集中在橡胶材料上^[10-11]。臭氧作为强氧化性和强催化剂, 很容易和高分子织物材料中不饱和化学键发生反应, 从而影响力学性能。针对高低温循环对织物材料的影响, 学者们主要集中在其对蒙皮材料透氧率的研究方面^[12], 但是高低温循环环境也很大程度地影响复合蒙皮材料的力学特性。由于织物复合材料的热膨胀系数不同, 在交变的温度条件下, 材料层间产生热应力, 这些变化的应力往往使涂覆织物材料的层间界面以及层中引起部分分子链的断裂, 使材料中原有微小缺陷发展成微细的裂纹, 进而加速材料的破坏。

针对临近空间环境的高低温环境、紫外辐射和臭氧对涂覆织物材料力学性能的影响, 目前缺乏系统的研究。首先调研临近空间环境的特点, 并提出临近空间环境地面模拟实验方案, 包括高低温、紫外辐射和臭氧环境下材料模拟实验方案。基于提出的地面模拟实验方案, 以聚氨酯涂覆 Nylon 织物为例, 研究临近空间环境对飞艇蒙皮材料力学特性的影响规律, 并通过红外光谱和原子力显微镜研究其影响机理。

1 临近空间环境地面模拟实验方案

1.1 高低温环境

平流层下层的温度通常为 $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$, 其顶段温度约为 $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。平流层的温度还受到季节变化的影响, 从冬季到夏季的转变中, 平流层有爆发性的突然增温现象, 几天之内升温可达 $40\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。因此, 在地面实验模拟时, 考虑到温度的波动, 将模拟温度范围定为 $-65\sim 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。为了缩短实验周期, 采用热空气老化实验方法对聚氨酯涂覆 Nylon 织物的耐高低温性能进行测试。首先将材料加工成 $100\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 的矩形拉

伸试样, 然后将其置于 SDJ601(F)型高低温交变湿热试验箱内进行不同时间的高低温循环试验。在不同的时刻将试样取出, 进行材料的拉伸性能试验和化学性能测试, 试验参照 GB 7124—86 进行, 试验数据取 5 个试样的平均值。

为了研究临近空间环境对涂覆织物材料的影响机理, 对材料样品进行了红外光谱 (IR) 和原子力显微镜 (AFM) 测试, 比较材料经过地面模拟测试之后化学结构与表观形貌的变化。原子力显微镜 (AFM) 设置的扫描模式为 Tapping, 扫描速度为 1.5H z, 扫描范围为 $4\text{ nm}\times 4\text{ nm}$ (或 $2\text{ nm}\times 2\text{ nm}$)。随机取点, 每个样品扫描 3 点, 分别给出二维和三维图像, 求出算术平均粗糙度, 相当于表面高度的算术均差。

1.2 紫外环境

由于平流层中臭氧的吸收作用, 在高度 $15\sim 24\text{ km}$ 范围内, 紫外线主要是 UV-B, 其波长范围在 $290\sim 360\text{ nm}$ 。考虑到不同地区大气的不同 (例如臭氧浓度的不同), 地面模拟紫外线波长范围为 $250\sim 360\text{ nm}$, 辐照强度范围是 $100\sim 900\text{ kJ}/(\text{cm}^2\cdot\text{a})$ 。利用 GT-7035-UB 紫外环境箱实现临近空间环境紫外线特征的模拟, 实验中选择 $100\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 矩形试样, 参考 GB 9344—88 和 GB/T 9276—96 进行实验。设置波长峰值为 $280\sim 320\text{ nm}$, 强度为 $621\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 并于 48、144、240 h 取出试样, 每组试样数为 5 个。紫外实验完毕后, 进行拉伸实验, 测试其力学性能, 并通过红外光谱 (IR) 和原子力显微镜进行测试, 研究紫外辐射对材料力学特性的影响机理。

1.3 臭氧环境

一般情况下, 平流层的臭氧浓度为 300 DU。在 $25\sim 30\text{ km}$ 高度, 平流层臭氧浓度年变化主要受臭氧输运过程的制约。大气臭氧最高可到 460 DU, 最低可到 250 DU 左右, 低于 200 DU 可认为出现臭氧洞。因此, 地面模拟臭氧浓度为 $250\sim 460\text{ DU}$, 也就是 $200\sim 400\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。选择静态应变试验方法, 采用 QL 型臭氧老化试验箱, 设置臭氧浓度为 $12.86\text{ mg}/\text{m}^3$ 。选择 3 组 $100\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 矩形聚氨酯涂覆 Nylon 织物试样, 每组包括 5 个试样, 实验时长分别为 24、48、144 h。臭氧老化测试后, 参照 GB 7124—86, 采用 INSTRON-5569 电子万能拉力试验机进行力学性能测试。采用红外光谱 (IR) 和原子力显微镜进行测试,

研究臭氧对材料力学特性的影响机理。

2 测试结果

利用建立的临近空间环境地面模拟实验方案,研究了临近空间环境因素对聚氨酯涂覆 Nylon 织物力学特性的影响规律。在测试前,首先通过拉伸实验测试了聚氨酯涂覆 Nylon 织物材料的拉伸强度,为 83.8 MPa,弹性模量为 301.8 MPa。

1) 空间环境模拟实验前后材料的应力应变曲线测试。由于本实验采用的 Nylon 织物材料的两个方向

具有相同的纤维铺设,即织物材料在两个方向具有相同的力学特性,因此仅对织物单个方向进行了拉伸试验和力学性能分析。按照第 1 节中提出的高低温、紫外线、臭氧环境下材料模拟实验方案,得到三种环境地面模拟实验后聚氨酯涂覆 Nylon 织物材料的拉伸应力应变曲线,如图 1 所示。可以看出,紫外辐射和臭氧老化对聚氨酯涂覆 Nylon 织物材料应力应变曲线的影响大于高低温循环,尤其是 0~48 h,高低温影响可以忽略,而紫外线辐射和臭氧老化的影响不可忽略。

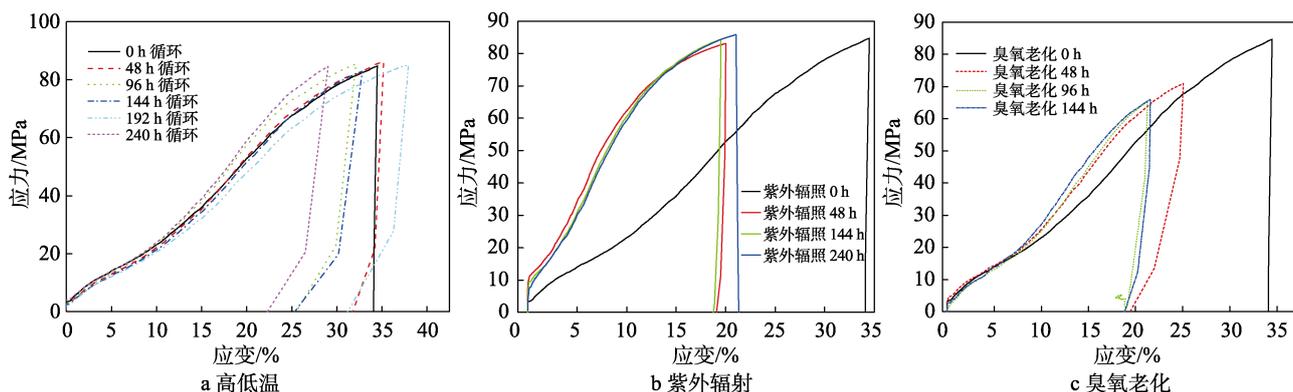


图 1 临近空间环境模拟实验后聚氨酯涂覆 Nylon 织物的应力-应变曲线

Fig.1 The stress-strain curve of polyurethane coated Nylon fabric after the near space environment simulation experiment: a) high and low temperature; b) ultraviolet radiation; c) ozone aging

2) 空间环境对材料弹性模量的影响。根据临近空间环境模拟实验后聚氨酯涂覆 Nylon 织物的应力-应变曲线,讨论热循环、紫外辐射和臭氧老化时间对其拉伸强度、弹性模量的影响关系。首先讨论这些因素对材料弹性模量的影响,根据空间环境作用时间下的应力-应变曲线斜率,可以得到随着高低温交变循环时间的增加,材料弹性模量在整个热循环试验量程内呈现上升的趋势,剩余弹性模量最大值出现热循环时间为 96 h,与未经循环相比,模量增加 11%。这可能是因为随着温度的升高,材料中高聚物分子链的活性增强,因此材料的性能得到增强。当温度继续升高时,可使高聚物分子发生链断裂,从而产生自由基,形成自由基链式反应,导致聚合物降解和交联,性能劣化。低温的作用可导致高分子链的自由运动受到阻碍,材料表现为变硬、变脆,相同拉伸载荷下的材料应变降低,弹性模量增加。对于紫外辐射,材料的弹性模量在经过 48~240 h 紫外线辐照后,弹性模量提高了 22%~34%。通过臭氧老化后,材料弹性模量也具有小幅的增加,增加幅值约为 6%。

3) 空间环境对拉伸强度的影响。根据临近空间环境作用不同时间后的聚氨酯涂覆 Nylon 织物材料应力应变曲线,通过观察不同空间环境作用时间下的拉伸断裂应变和应力,可以得到材料在高低温循环、紫外辐射、臭氧老化时间后的强度。随着高低温循环试验时间的增加,材料的拉伸强度在整个高低温循环

试验量程内的最大变化不超过 5%;经紫外辐照后,材料的拉伸强度也几乎没有变化;随着臭氧老化时间的增加,结构拉伸强度逐渐降低,且老化时间为 144 h 时,材料拉伸强度下降了 22.6%。

3 临近空间环境对材料性能的影响机理分析

通过上述实验结果分析可以得到,临近空间环境对材料的弹性模量、拉伸强度均具有一定程度的影响。本节将通过红外光谱(IR)和原子力显微镜(AFM)测试,研究临近空间环境对聚氨酯涂覆 Nylon 织物材料弹性模量和拉伸强度的影响机理。

3.1 红外谱分析

通过测试得到聚氨酯涂覆 Nylon 织物材料经过临近空间环境地面模拟实验前后的红外反射谱图如图 2 所示。从图 2a 中可以看出,主要的峰值有:3322 cm^{-1} N—H 吸收峰;2950、2850 cm^{-1} — CH_2 特征峰,1461、1400 cm^{-1} — CH_3 特征峰;1725 cm^{-1} C=O 特征峰。从谱图分析得到,高低温循环试验前后,材料表面官能团没有发生明显变化。同理,通过分析图 2b、c 可以得到,材料受紫外辐照处理后,N—H 吸收引起峰值衰减。经臭氧老化后,表面官能团没有发生明显变化。

3.2 电子显微镜

聚氨酯涂覆 Nylon 织物材料经临近空间环境地面试验前后的 AFM 照片如图 3 所示。比较图 3a 和 b 可以得到, 在高低温循环试验后, 材料的化学官能团没有发生大的变化, 只是其表面粗糙度变大。这说明高低温循环模拟环境里, 材料没有发生明显的化学反应。由于所制备的蒙皮材料都是由多层复合而成, 材料各层的热膨胀系数不同, 导致层间存在预应力, 往往使得层间界面破坏, 使材料中原有微小缺陷发展成微细的裂纹。这种破坏程度与材料有关, 即不同材料

拉伸强度的影响幅值也不同。在低温时, 高分子链的自由运动受到阻碍, 材料表现为变硬、变脆, 伸长率降低, 弹性模量增加。

比较图 2a 和 c 可以得到, 经过紫外处理后, 样品的表面粗糙度明显刻蚀减少。通过比较图 2c 和 d 可以看出, 在紫外辐照后, 材料发生光氧化, 即在紫外射线下, 表面与外界(空气)发生反应而“刻蚀”。层内也发生分子链的断裂, 同时断裂生成的活性基团相互集结, 聚合物局部发生断裂、交联, 从而使材料性能下降。这种变化比高低温循环时更明显, 表明在紫外线辐射下, 空气中的氧气受激发形成臭氧后, 又

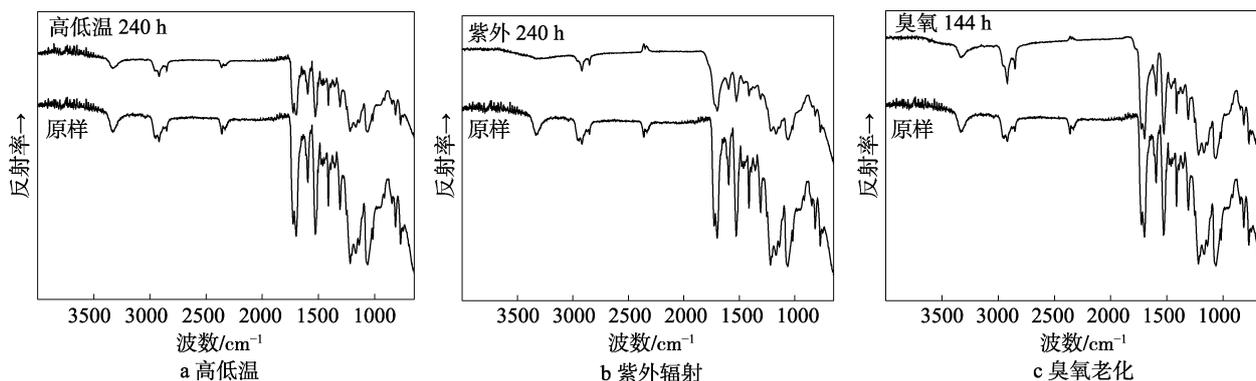


图 2 临近空间环境地面模拟实验前后聚氨酯涂覆 Nylon 织物材料的红外谱图

Fig.2 The infrared spectrogram of polyurethane coated Nylon fabric before and after the ground near space environment simulation experiment: a) high and low temperature; b) ultraviolet radiation; c) ozone aging

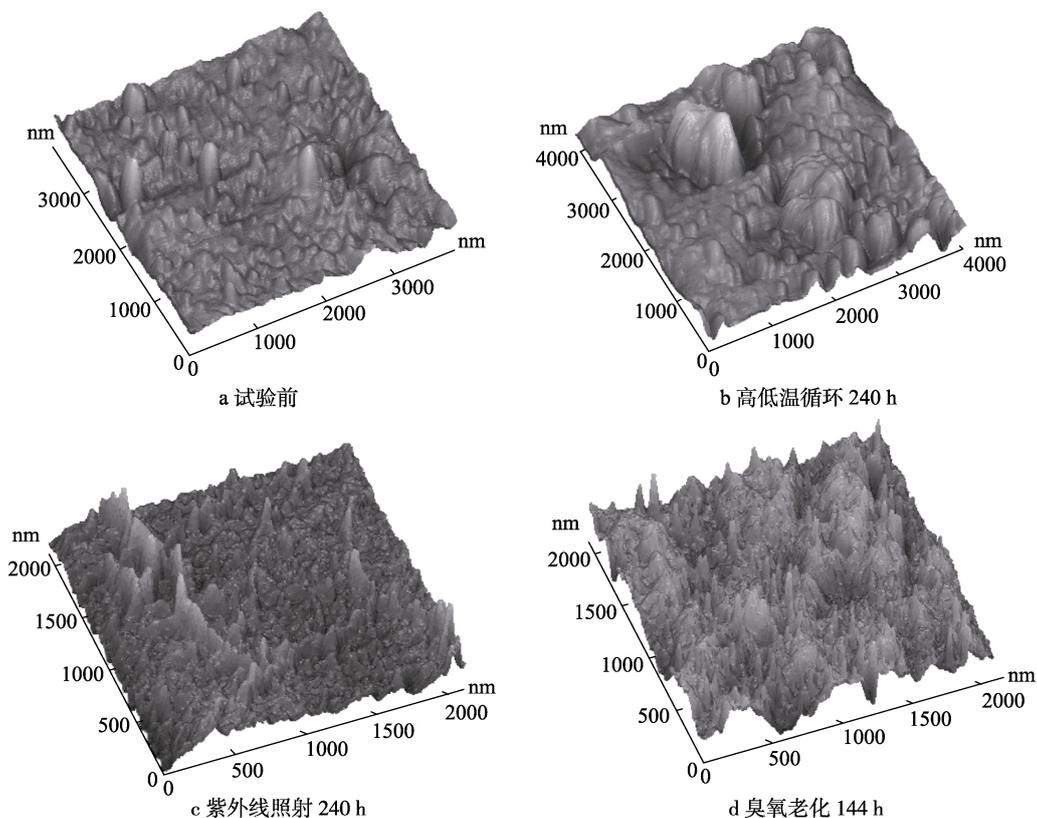


图 3 临近空间环境地面试验前后聚氨酯涂覆 Nylon 织物材料的 AFM 照片 ($Ra=4.500\ \mu\text{m}$)

Fig.3 AFM images of polyurethane coated Nylon fabric before and after the ground near space environment simulation experiment ($Ra=4.500\ \mu\text{m}$): a) before the test; b) high and low temperature cycle 240 h; c) ultraviolet irradiation 240 h; d) ozone aging 144 h

降解形成活性极大的原子氧,能够以多种方式与聚合物表面发生反应,因此臭氧的硬化作用在紫外辐照过程中起着很大的作用。

比较图 2a 和 d 可以得到,材料经臭氧处理 144 h 后,其表面粗糙度明显降低。这表明既是强氧化剂又是强催化剂的臭氧,与材料的不饱和官能团等进行直接的反应,打开分子链中的某些基键,并产生局部的交联等,从而使材料性能下降。与紫外辐照不同的是,这种老化反应集中于材料表面。

4 结论

通过对临近空间环境特征的研究,确定临近空间中平流层的空间环境特征参数,并制定了临近空间环境地面模拟实验方案。对聚氨酯涂覆 Nylon 织物进行了临近空间环境地面模拟测试,并研究了材料弹性模量和拉伸强度的变化,同时通过红外光谱实验和原子力显微镜实验研究了材料性能变化机理。得到如下结论:

1) 紫外辐射和臭氧老化对聚氨酯涂覆 Nylon 织物材料力学特性的影响大于高低温循环。

2) 紫外辐射对于聚氨酯涂覆 Nylon 织物材料弹性模量的提升效应大于高低温和臭氧老化,但对其强度的影响小于高低温和臭氧老化,其中臭氧老化对材料强度的降低作用最明显。

3) 高低温循环会增加材料表面粗糙度。臭氧可与材料的不饱和官能团进行直接反应,打开分子链中的某些基键,并产生局部的交联,从而使材料性能发生变化。紫外照射会激发空气中的氧气离散为原子氧和臭氧,实现对材料的氧化,且织物的分子链发生断裂、交联,从而使材料性能发生变化。

4) 通过对比不同空间环境因素对蒙皮织物性能的影响机理,可以得到紫外和臭氧会产生协同的光氧化作用,高低温变化会在这种基础上加快织物材料的力学性能下降。

在文中研究的基础上,仍需要进一步研究多个因素耦合环境下的织物力学特性变化。

参考文献:

- [1] 谭惠丰,刘羽熙,刘宇艳,等.临近空间飞艇蒙皮材料研究进展和需求分析[J].复合材料学报,2012,29(6): 1-8.
TAN Hui-feng, LIU Yu-xi, LIU Yu-yan, et al. Research Progress and Requirement Analysis of Envelope Materials for Near Space Airship[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(6): 1-8.
- [2] 刘军虎,刘振辉,纪雪梅,等.平流层飞艇蒙皮材料的研究现状[J].信息记录材料,2016,17(2): 1-5.
LIU Jun-hu, LIU Zhen-hui, JI Xue-mei, et al. Research Status of Stratospheric Airship Envelope Material[J]. Information Recording Materials, 2016, 17(2): 1-5.
- [3] 杨秉,杨健,李小将,等.临近空间飞艇运行环境及影响[J].航天器环境工程,2008,25(6): 555-557.
YANG Bing, YANG Jian, LI Xiao-jiang, et al. The Operating Environment of Near-space and Its Effects on the Airship[J]. Spacecraft Environment Engineering, 2008, 25(6): 555-557.
- [4] 杨留义.囊体结构设计及其气弹特性计算分析[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2012.
YANG Liu-yi. The Capsule Body Structure Design and Elastic Characteristics Calculation Analysis[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [5] 刘羽熙. Vectran 纤维的光老化行为及其防护研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2014.
LIU Yu-xi. The Light Aging Behavior and Its Protection of the Vectran Fiber[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.
- [6] 刘帅,朱仁胜,张金奎,等.浮空器蒙皮材料老化后透氦率实验研究[J].装备环境工程,2018,15(7): 25-28.
LIU Shuai, ZHU Ren-sheng, ZHANG Jin-kui, et al. Experiment on Helium Permeability of Aerostat Aging Envelope Material[J]. Equipment Environmental Engineering, 2018, 15(7): 25-28.
- [7] 王辉,宣卫芳,刘静,等.飞机蒙皮用含氟聚氨酯涂层老化原因分析[J].装备环境工程,2011,8(5): 43-46.
WANG Hui, XUAN Wei-fang, LIU Jing, et al. Weathering Analysis of Fluorine Containing Polyurethane Coating for Aircraft Skin[J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(5): 43-46.
- [8] LIU Y Y, LIU Y X, LIU S Z, et al. Effect of Accelerated Xenon Lamp Aging on the Mechanical Properties and Structure of Thermoplastic Polyurethane for Stratospheric Airship Envelope[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater (Sci Ed), 2014, 29(6): 1-6.
- [9] LIU Y Y, ZHANG C H, LIU Y T, et al. Accelerated Ultraviolet Aging Study of the Vectran Fiber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(4): 3286-3292.
- [10] 晏年平,房子祎,万华,等.高温硫化硅橡胶老化状况及表征技术研究进展[J].绝缘材料,2017,50(12): 1-9.
YAN Nian-ping, FANG Zi-yi, WAN Hua, et al. Research Progress in Ageing Condition and Characterization Technology of High Temperature Vulcanized Silicone Rubber[J]. Insulating Materials, 2017, 50(12): 1-9.
- [11] DENG H, BART J L, JOSE M C, et al. Development of a Service-simulating, Accelerated Aging Test Method for Exterior Tire rubber Compounds I. Cyclic Aging[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74(2): 353-362.
- [12] 吴清.浮空器蒙皮材料氦气泄漏机制的理论与实验研究[D].北京:清华大学,2010.
WU Qing. Theory and Experimental Research of Aerostat Envelope Material Helium Leak Mechanism[D]. Beijing: Tsinghua University, 2010.