

质子辐照聚酰亚胺薄膜的力学性能退化机理

沈自才¹ 张帆¹ 高鸿²

(1 北京卫星环境工程研究所,北京 100094)

(2 中国空间技术研究院,北京 100094)

文 摘 利用自制的 $\Phi 800$ mm 空间综合辐照试验设备和 X 射线光电子能谱等分析手段对质子辐照聚酰亚胺薄膜的力学性能退化及机理进行了研究。研究发现:薄膜的断裂伸长率和拉伸强度随质子辐照注量的增加而呈指数减小,弹性模量基本不变;质子辐照后聚酰亚胺薄膜仍具有较好的热稳定性,但其在紫外可见光波段透射率降低,透射光谱发生红移;分子键的断裂和交联是质子辐照聚酰亚胺薄膜力学性能降低的主要原因。

关键词 质子辐照,力学性能,聚酰亚胺,机理

中图分类号:V 25

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.02.015

Mechanical Property Degradation Mechanism of Polyimide Film by Proton Radiation

SHEN Zicai¹ ZHANG Fan¹ GAO Hong²

(1 Beijing Institute of Spacecraft Environment Engineering, Beijing 100094)

(2 China Academy of Space and Technology, Beijing 100094)

Abstract The mechanical property and mechanism of polyimide film in proton radiation was studied by $\Phi 800$ combined space radiation test facility of Beijing Institute of Space Environment Engineering (BISSE) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The following results can be obtained: the rupture elongation and tensile strength of polyimide exponential decreases with the increase of proton radiation fluence, and its elastic modular keep steady. The polyimide film has good thermal stability in proton radiation environment, but its transmittance in ultraviolet and visible range decrease and has red shift effect. The breakage and cross linkage of molecular bond is the major cause of decrease of polyimide's mechanical property in proton radiation environment.

Key words Proton radiation, Mechanical property, Polyimide, Mechanism

0 引言

薄膜材料是航天器外露热控涂层和大型展开结构的主要材料。由于长期暴露在航天器表面,受到各种空间环境效应的影响,其力学性能可能会发生退化。哈勃太空望远镜由于受到空间严酷环境的影响,绝缘层表面的 Teflon FEP 二次表面镜薄膜出现了破裂。Joyce A. Dever 等^[1]对其研究发现,随着辐照时间的增加,薄膜的机械性能发生了退化。W. K. Stuckey 等^[2]对充气展开结构的候选薄膜材料模拟空间环境进行辐照实验,评价力学性能的退化情况。其中均苯型聚酰亚胺 (PI) 薄膜是太阳帆等充气展开结

构的重要备选材料,其力学性能退化直接影响充气展开结构功能的实现。James E. Ferl 等^[3]薄膜的力学性能退化进行微观机理分析。

与国外相比,国内的研究刚刚开展^[4-5],尚缺乏对其性能退化及机理的系统研究。对中高轨道航天器和深空探测器,质子是引起薄膜材料力学性能退化的重要因素之一。因此,有必要加强质子对薄膜材料的力学性能退化及机理研究。

本文对质子辐照聚 PI 薄膜的力学性能退化规律进行了研究,并对其退化机理进行了探讨。

1 实验

收稿日期:2014-12-02

基金项目:国家自然科学基金(41174166,51273052)

作者简介:沈自才,1950 年出生,博士,高级工程师,主要从事航天器空间环境效应研究。E-mail:zicaishen@163.com

1.1 样品制备

根据国标 GB13022—91《塑料、薄膜拉伸性能试验方法》,使用专用裁刀将厚度 25 μm 的薄膜裁制成 150 mm×15 mm 的样品。用照明放大镜检查,舍去边缘有缺陷的试样。将样品整齐排放在样品台上,如图 1 所示。

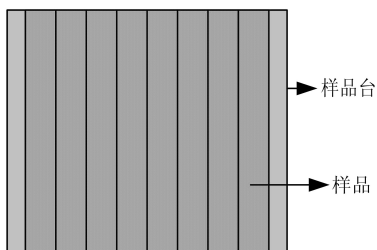


图 1 样品放置方式示意图

Fig. 1 Sketch of the placement of the sample

1.2 实验参数

辐照试验在自制的 Φ800 空间综合辐照试验设备上进行。质子能量选择 45 keV, 通量为 3.17×10^9 p/(cm²·s⁻¹), 总注量分别为 1×10^{14} 、 3×10^{14} 、 5×10^{14} 、 7×10^{14} 、 10×10^{14} p/cm²。选择室温 25℃。

1.3 拉伸参数

辐照试验完成后,立即取出样品,用电子拉力试验机进行拉伸试验。试验过程中,保持薄膜样品的平面与上下夹具的平面平行。拉伸试验参数见表 1。

表 1 拉伸试验参数

Tab. 1 Tensile test parameter

试验温度/℃	试验湿度/%	标距/mm	拉伸速度/mm·min ⁻¹
25	50	100	50

2 力学性能退化分析

对质子辐照前后的样品进行力学性能拉伸试验,PI 薄膜的拉伸强度、断裂伸长率的参数见表 2。

表 2 不同注量质子辐照下薄膜的力学性能参数

Tab. 2 Mechanical property of PI film in proton radiation

注量/ 10^{14} p·cm ⁻²	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
0	254.21	59.96
1.0	241.08	52.81
3.0	235.47	52.45
5.0	232.10	51.19
7.0	226.29	49.62
10	222.93	48.40

由表 2 分析可知,随着质子辐照注量的增加,薄膜的拉伸强度和断裂伸长率逐渐减小。这说明了经过质子辐照后,薄膜材料发生脆性断裂的可能性变大,韧性变小。

对质子辐照后薄膜的断裂伸长率、拉伸强度进一步拟合分析。

PI 薄膜的断裂伸长率随质子辐照注量的增加呈指数递减,其拟合关系式如下:

$$y = 48.035 + 11.861 \exp\left(-\frac{x}{3.352}\right)$$

式中, y 为断裂伸长率; x 为质子辐照注量。

PI 薄膜的拉伸强度随质子辐照注量的增加呈现指数递减,其拟合关系式如下:

$$z = 222.435 + 29.714 \exp\left(-\frac{x}{3.497}\right)$$

式中, z 为拉伸强度; x 为质子辐照注量。

3 退化机理分析

3.1 热重分析

对不同质子辐照注量下的 PI 薄膜进行热重分析,其剩余质量随温度的变化关系曲线见图 2。

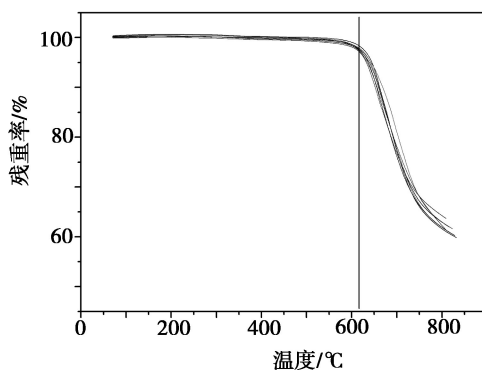


图 2 不同质子注量下 PI 薄膜的热重曲线

Fig. 2 Thermogravimetric analysis of PI by proton radiation

从薄膜的热重曲线分析可知,在 620℃ 附近,PI 开始失重,之后随着温度的增加,PI 的质量迅速减小。不同质子辐照注量下的热重曲线之间无明显变化,说明薄膜经过质子辐照后具有较好的热稳定性。

3.2 紫外可见光谱分析

对不同质子辐照注量下的 PI 薄膜进行紫外可见光谱分析,其光谱透射率随波长的变化关系曲线见图 3。其中,实线为未辐照的样品,沿箭头方向为质子辐照注量逐渐增加的样品透射率曲线。

由图 3 可知,随质子辐照注量的增加,薄膜材料的透射率降低,发生透射率红移。这说明薄膜材料的成分和结构发生了改变,分子链发生了断裂和交联。

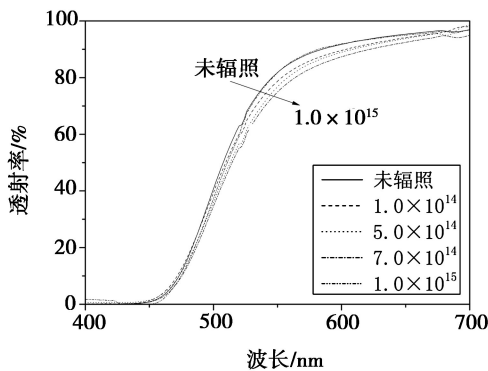


图3 不同质子剂量下PI薄膜紫外可见光透射率
Fig.3 Ultraviolet-visible transmittance of PI in different proton radiation fluencies

3.3 XPS 分析

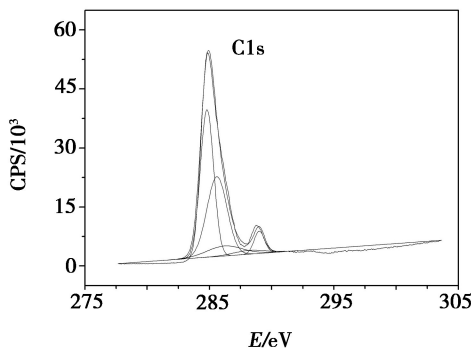
对质子辐照前后的 C、N、O 组分进行 XPS 分析, 其组分百分比见表 3。

表 3 质子辐照前后材料表面各组分原子含量
Tab.3 Percentage of material component before and after proton radiation

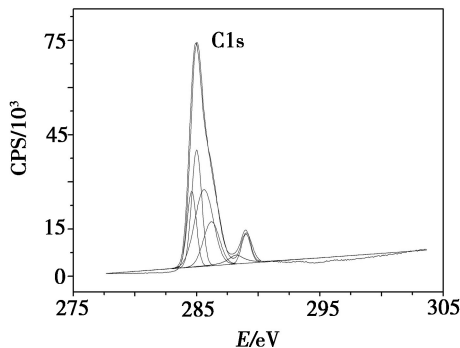
质子剂量/ $10^{15} \text{ p}\cdot\text{cm}^{-2}$	C 1s/%	N 1s/%	O 1s/%
0	75.3	4.7	20.0
1	78.9	3.4	17.7

由表 3 分析可知, 质子辐照后, C 含量增加, O 和 N 含量减少, 这说明质子辐照可引起 C 在材料表面的富集, 而 O 和 N 在质子辐照作用下发生化学反应变成小分子释放出去, C 的富集可能造成样品的硬度增加, 导致断裂伸长率的下降。

对 C、N、O 的元素能谱进行处理, 分别见图 4、图 5 和图 6。其官能团及其变化分别见图 7 和表 4。



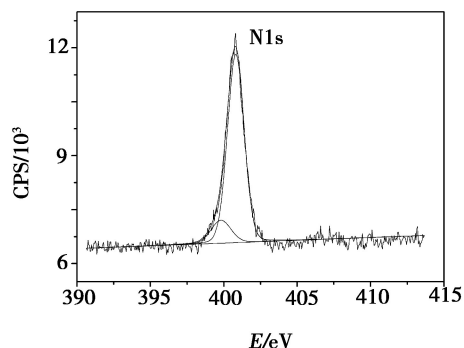
(a) 辐照前



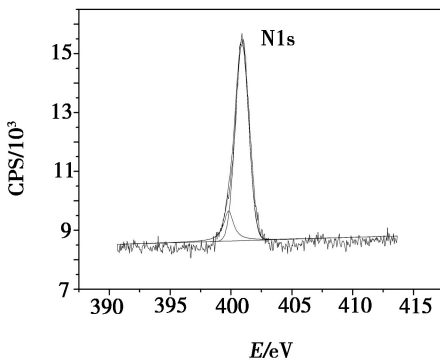
(b) 辐照后

图 4 质子辐照前后 PI 中 C1s XPS 能谱

Fig.4 XPS of C1s binding energy in PI before and after proton radiation



(a) 辐照前



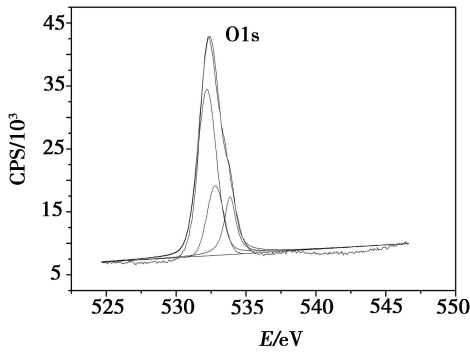
(b) 辐照后

图 5 质子辐照前后 PI 中 N1s XPS 能谱

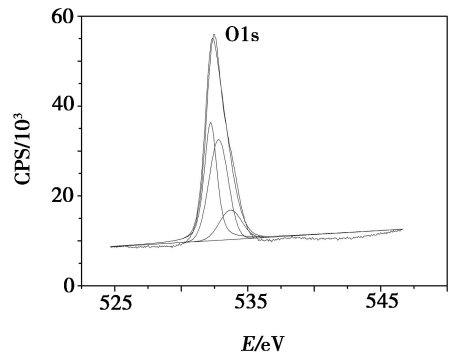
Fig.5 XPS of N1s binding energy in PI before and after proton radiation

从图 4-图 7 和表 4 分析可以知道, 质子辐照后 PI 薄膜表面的官能团种类和含量发生变化, 苯环取代的位置也发生了变化, 具体表现为 C=O 双键断裂, C-O 键增加, 发生 N 的氧化, 以及 C-OH 键和

OC(O)N 键的生成。质子与材料发生了复杂的化学反应, 表现为分子链裂解和交联的过程。在质子辐照过程中, 断裂和交联是同时发生的, 且以断裂为主。



(a) 辐照前



(b) 辐照后

图6 质子辐照前后PI中O1s XPS能谱

Fig. 6 XPS of O1s binding energy in PI before and after proton radiation

表4 PI薄膜质子辐照前后官能团

Tab. 4 Functional group of PI before and after proton radiation

元素	未辐照			辐照后		
	峰位/eV	强度(CPS)	官能团	峰位/eV	强度(CPS)	官能团的变化
C	284.7	50326.68	环2和环3的C(2,3,5,6)	284.7	22372.17	-
	-	-	-	285.0	37590.60	环2和环3的C(2,3,5,6)发生取代反应
	285.6	41058.55	环1的C(2,5), 环2的C(1), 环3的C(4), 环1的C(1,3,4,6)。	285.6	45709.01	-
	286.2	9020.808	环2的C(4), 环3的C(1)。	286.2	22720.52	C—O键增加(交联)
	288.2	6099.284	N—C=O	288.2	3050.22	酰亚胺环开环, C=O双键打开
N	289.0	5927.26	O—C=O	289.0	8123.20	生成OC(O)N键
	399.8	1132.854	-N(C(O))	399.8	1525.672	-
O	400.8	7735.03	-N(C(O))	400.9	9154.058	N被氧化
	532.2	50240.13	C=O, O—C=O	532.2	36948.87	C=O双键打开
	532.8	16492.77	C—O—C	532.8	38918.99	C—OH键生成
	533.8	13264.7	C—O—C=O	533.8	13723.39	C—O键增多

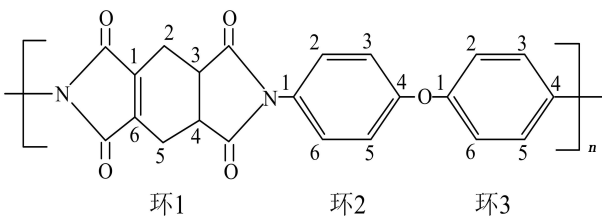
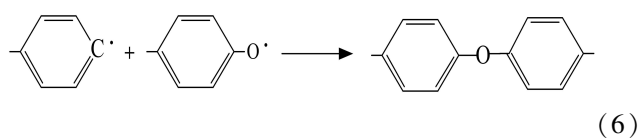
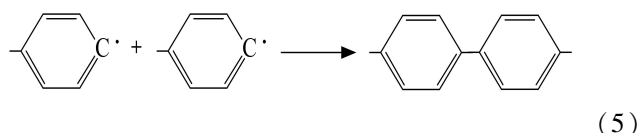
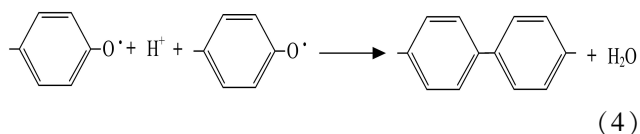
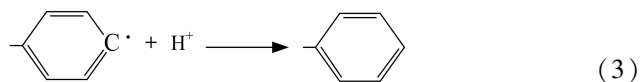
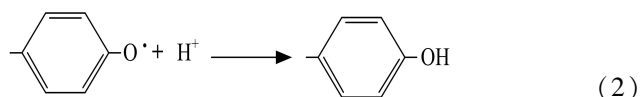
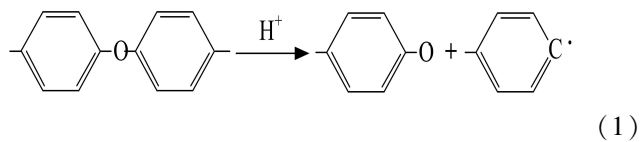


图7 PI分子结构式

Fig. 7 Molecular structural formula of polyimide

3.4 退化机制分析

PI经过质子辐照后会产生自由基,自由基与自由基之间结合,表现为分子链裂解和交联的过程。在质子辐照过程中分子内部发生的化学反应过程主要分为两类,一是原子吸收能量,核外电子被激发,产生自由基的过程;另一类是质子直接参与反应的过程。根据XPS分析的结果结合相关文献[6-7]推测质子辐照PI薄膜产生自由基的过程如下式所示。



当一段产生的自由基和质子结合过程中,可能发生链的断裂或交联。断裂时分子链由一段长链变成相对短的片段。当两个自由基结合时,发生链的交联反应。两个链变成一个更长的链片段。断裂会使拉伸强度下降,断裂伸长率也下降。而交联会使拉伸强度上升,断裂伸长率下降。当断裂伸长率和拉伸强度同时下降时,说明分子内断裂和交联同时发生,断裂起到主要的作用。

4 结论

(1)在质子辐照作用下,PI薄膜的断裂伸长率和拉伸强度随辐照注量的增加而呈指数减小。

(2)不同质子辐照注量下的PI薄膜热重曲线无明显变化,在质子辐照环境下PI薄膜具有较好的热稳定性。

(3)质子辐照作用下,在紫外-可见光波段,PI薄膜透射率降低,透射光谱发生红移。

(4)质子辐照引起PI薄膜C=O双键减少、C—O键增加、N的氧化以及C—OH键和OC(O)N键的生成。

(5)分子价键发生断裂和交联是质子辐照PI薄膜力学性能降低的主要原因。其中,断裂起到主要作用。

参考文献

- [1] Joyce A D, Kim K G, Jacqueline A T, et al. Mechanical properties degradation of Teflon FEP returned from the Hubble Space Telescope[R]. AIAA, 1998, 0895:1-12
- [2] Stuckey W K, Meshishnek M J, Hanna W D, et al. Space environment test of materials for inflatable structures, aerospace report TR-98(1055)-1[R]. The Aerospace Corporation, CA, 1998
- [3] James E F, Edward R. Low-energy electron effects on tensile modulus and infrared transmission properties of a polypyromellitimide film[R]. NASA-TM-81977, 1981, NASA, Washington.
- [4] 沈自才, 郑慧奇, 赵雪, 等. 远紫外辐射下 kapton/Al 薄膜材料的力学性能研究[J]. 航天器环境工程, 2010, 27(5): 600-603
- [5] 张帆, 沈自才, 冯伟泉, 等. 均苯型聚酰亚胺薄膜在质子辐照下的力学性能退化试验研究[J]. 航天器环境工程, 2012, 29(3): 315-319
- [6] Edward R L, Sheila T L. Spectroscopic analysis of radiation-generated changes in tensile properties of a polyetherimide film[R], NASA TP-2429, NASA, Washington, 1985
- [7] Daniel R C, Amitava G, Mark V S. The effects of energetic proton bombardment on polymeric materials; experimental studies and degradation models[R]. NASA-CR-177186, NASA, Washington, 1986

(编辑 任涛)