电子辐照聚酰亚胺薄膜力学性能退化研究

沈自才[1],邱小林[2],牟永强[1],周亦人[2]
(1. 北京卫星环境工程研究所,北京 100094;2. 南昌理工学院,南昌 330044)

摘要:利用北京卫星环境工程研究所的空间综合辐照实验设备对聚酰亚胺(PI)薄膜空间电子辐射环境下的力学性能变化进行了研究,探讨了不同电子通量、电子注量和实验温度对聚酰亚胺薄膜力学性能的影响。研究发现,在相同通量下,随着辐照注量的增加,PI薄膜的拉力、抗拉强度和断裂伸长率先增加而后呈指数规律降低;在相同注量下,随着辐照通量的增加,拉力、抗拉强度逐渐增加,而断裂伸长率先减小再增大;在相同辐照注量下,随着温度的升高,薄膜的拉力、抗拉强度和断裂伸长率均增加。最后对电子辐照聚酰亚胺薄膜的力学性能退化机理进行了初步分析。

关键词:电子;辐照;聚酰亚胺;力学性能
中图分类号:V25 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-7086(2017)02-0082-05
DOI:10.3969/j.issn.1006-7086.2017.02.004

MECHANICAL PROPERTY DEGRADATION OF POLYIMIDE FILM BY ELECTRON RADIATION

SHEN Zi-cai[1], QIU Xiao-lin[2], MU Yong-qiang[1], ZHOU Yi-ren[2]
(1. Beijing Institute of Spacecraft Environment Engineering, Beijing 100094, China;
2. Nanchang Institute of Technology, Nanchang 330044, China)

Abstract: The mechanical property of polypyromellitimide film in electron radiation was studied in Φ800 mm combined space radiation test facility in Beijing Institute of Space Environment Engineering (BISEE), and the influence of flux, fluence and temperature of electron radiation on the mechanical property of the film was studied. The following results can be obtained: the tensile force, tensile strength and rupture elongation of polyimide film decrease firstly and then exponential increase with the increase of electron radiation fluencies. At the same electron radiation fluence, the tensile force and tensile strength of polyimide film increase with the increase of electron radiation flux, but the rupture elongation decrease firstly and then increase with the electron flux. The mechanical properties of polyimide film increase with the increase of test temperature.

Key words: electron; radiation; mechanical property; polyimide

0 引言

薄膜材料在航天器上有着广泛的应用,如热控结构、充气展开结构等。尤其是随着我国空间基础设施的推进,未来大型航天器如空间太阳能电站、月球基地或空间站等,薄膜材料将成为结构或机构的主要材料。但受各种空间环境效应的作用,其在轨空间环境适应性及寿命受到严峻挑战。

以NASA为代表的国外航天机构对空间环境下薄膜材料的力学性能进行了大量的研究。Verker等[1]对原子氧和空间碎片环境协同作用下POSS型聚酰亚胺(PI)薄膜在的侵蚀速率和力学性能进行了研究;Shimamura等[2]对低地球轨道飞行实验环境下的PI薄膜力学性能退化进行了研究,进而认为原子氧是导致其性能降低的主要因素;Dever等[3]研究发现,Teflon FEP二次表面镜薄膜的机械性能在长期辐照环境下发生了明显退化。Stuckey等[4]对充气展开结构用薄膜材料在空间辐射环境下的力学性能退化及规律进行了研究。Ferl等[5-9]则研究了不同辐

收稿日期:2016-12-09
基金项目:国家自然科学基金项目(41174166)、江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ151165)
作者简介:沈自才(1980-),男,山东临沂人,博士,从事航天器空间环境工程和航天材料工程研究。E-mail:zicaishen@163.com。

射环境下薄膜的力学性能退化机理进行了研究。国内航天机构对空间辐射环境下薄膜材料的力学性能研究相对较少,以沈自才等[10]对空间辐射环境下薄膜及薄膜基的力学性能变化及机理进行了初步研究[11-16]。

对航天器用薄膜材料来说,低能电子是导致其力学性能变化的主要原因之一。与空间其他带电离子不同,电子带有负电荷。因此,通过开展单电子辐射环境下的薄膜材料力学性能退化实验,一方面研究空间电子辐射作用下薄膜材料力学性能退化规律;另一方面,分析空间负电荷离子与薄膜材料结构的微观损伤之间的关系。

空间电子辐射环境下,航天器用PI薄膜材料的力学性能退化实验研究,对电子辐照通量、注量和实验温度对实验结果的影响进行探讨,为后续进一步开展电子辐射下薄膜材料的力学性能退化机理研究奠定了基础。

1 实验

1.1 样品制备

根据国标GB13022-91《塑料、薄膜拉伸性能试验方法》,将厚度25 μm的美国杜邦公司产均苯型PI薄膜裁制成宽15 mm,长150 mm的长条型样品,舍去边缘有缺陷的试样。

1.2 实验参数

辐照实验在空间综合辐照实验设备上进行,真空度优于1×10^{-3} Pa,电子能量为40 keV。在研究相同通量不同注量电子辐照对薄膜材料力学性能影响时,样品温度为25 ℃,电子通量为1.157×10^{10} e/cm^2·s,注量分别为1×10^{15} e/cm^2、3×10^{15} e/cm^2、5×10^{15} e/cm^2、7×10^{15} e/cm^2、10×10^{15} e/cm^2。

在研究相同注量不同通量电子辐照对薄膜材料力学性能影响时,样品温度为25 ℃,电子通量分别为4.68×10^{9}e/cm^2·s、1.157×10^{10} e/cm^2·s、1.585×10^{10} e/cm^2·s,注量为5×10^{15} e/cm^2。

在研究温度对薄膜材料力学性能影响时,样品温度分别为-10 ℃、25 ℃、50 ℃,电子通量分别为4.68×10^{9} e/cm^2·s(-10 ℃)、1.157×10^{10} e/cm^2·s(25 ℃、50 ℃),注量为5×10^{15} e/cm^2。

1.3 拉伸参数

辐照实验完成后,将样品取出且密封保存,并在24 h内完成拉伸实验。拉伸实验过程中,保持薄膜样品的平面与上下夹具的平面平行,标距为100 mm,拉伸速度为50 mm/min。

2 实验结果

2.1 相同通量不同注量对PI薄膜力学性能的影响

在不同电子辐照注量下,PI薄膜的拉力、抗拉强度和断裂伸长率变化,如图1所示。

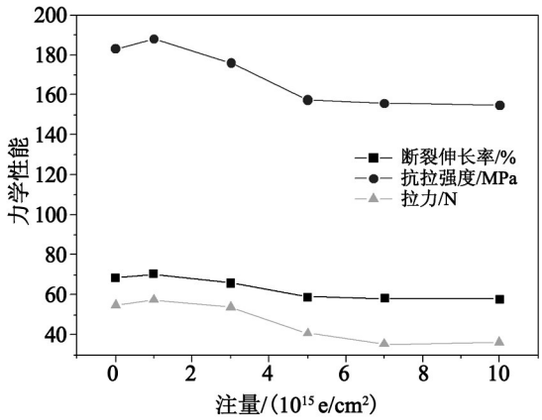

图1 PI薄膜力学性能随电子注量的变化关系图

Fig.1 Mechanical properties of PI film in different electron fluencies

利用origin模拟分析软件(下同),对不同电子注量下PI薄膜的拉力进行拟合分析,如图2所示。

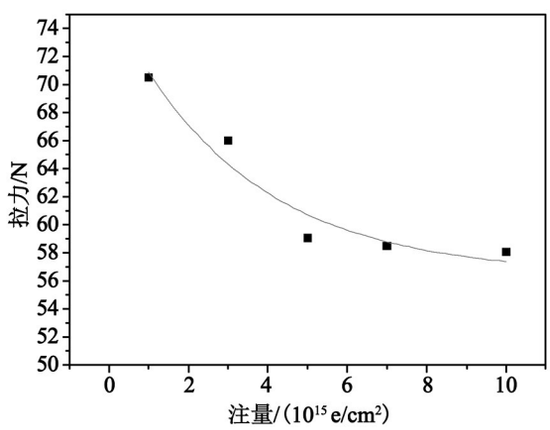

图2 不同电子注量下PI薄膜拉力拟合图

Fig.2 Fitting curve of tensile of PI film in different electron fluencies

由图2可知,在1×10^{15} e/cm^{2}电子辐照之后,PI薄膜的拉力随电子辐照注量的增加而呈指数降低:

$$y=56.46+19.57\exp(-\frac{x}{3.29})\quad (x>1) \qquad (1)$$

式中:y为拉力,N;x为电子注量,10^{15}e/cm^2。

由式(1)可知,在长期电子辐照下,PI薄膜拉力的理论值为56.46 N。

对不同电子注量下PI薄膜的抗拉强度进行拟合分析,如图3所示。

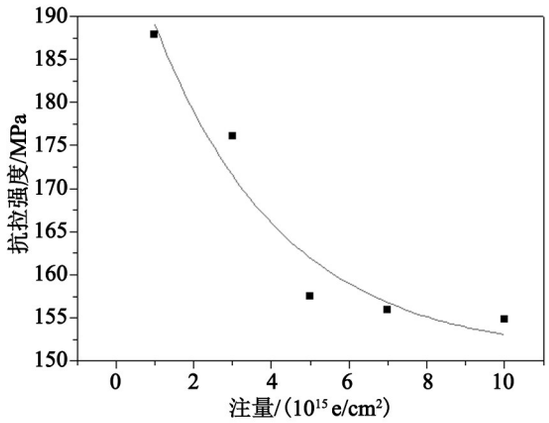

图3 不同电子注量下PI薄膜抗拉强度拟合图

Fig.3 Fitting curve of tensile strength of PI film in different electron fluencies

由图5可知，在1×10^{15} e/cm²电子辐照之后，薄膜的抗拉强度随电子辐照注量的增加而呈指数降低：

$$y = 150.54 + 52.18\exp(-\frac{x}{3.29}) \quad (x>1) \qquad (2)$$

式中：y为抗拉强度，MPa；x为电子注量，10^{15} e/cm²。

由式(2)可知，在长期电子辐照下，PI薄膜抗拉强度的理论值为150.54 MPa。

对不同电子曝辐量下的PI薄膜断裂伸长率进行拟合分析，如图4所示。

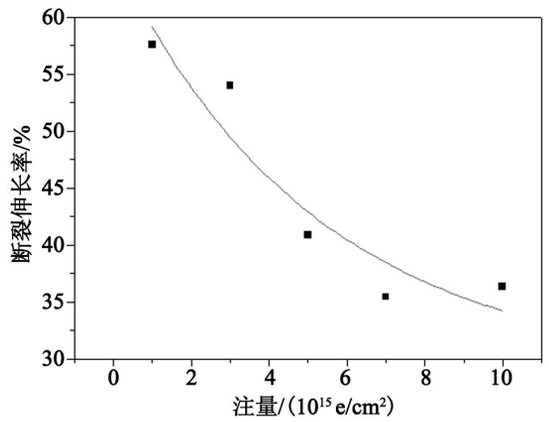

图4 不同电子注量下PI薄膜断裂伸长率拟合图

Fig.4 Fitting curve of rupture elongation of PI film in different electron fluencies

由图4可知，在1×10^{15} e/cm²电子辐照之后，PI薄膜的断裂伸长率随辐照注量的增加而呈指数降低：

$$y = 28.89 + 36.61\exp(-\frac{x}{5.20}) \quad (x>1) \qquad (3)$$

式中：y为断裂伸长率，%；x为电子注量，10^{15} e/cm²。

由式(3)可知，在电子辐照下，PI薄膜断裂伸长率的理论值为28.89%。

2.2 不同通量相同注量对PI薄膜力学性能的影响

在不同电子辐照通量下，PI薄膜的主要力学性能变化分别如图5所示。分析可知，随着电子辐照通量的增加，在相同辐照注量下，拉力、抗拉强度和断裂伸长率总体呈现先减小再增大的趋势。

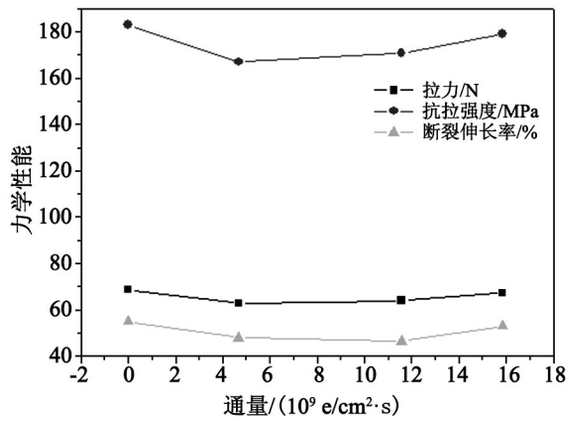

图5 电子辐照通量对PI薄膜力学性能的影响图

Fig.5 Influence of electron flux on mechanical properties of PI films

2.3 温度对PI薄膜力学性能的影响

在不同温度、相同电子辐照注量下，PI薄膜的拉力、抗拉强度和断裂伸长率变化，如图6所示。分析可知，在相同电子辐照注量下，随着电子辐照温度的增加，PI薄膜的拉力、抗拉强度和断裂伸长率总体呈现增大的趋势。

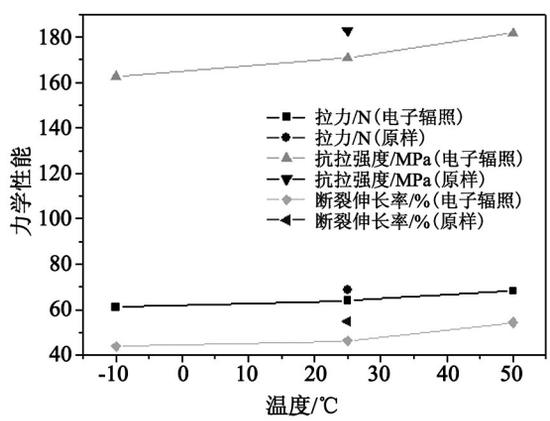

图6 温度对电子辐照PI薄膜力学性能的影响图

Fig.6 Influence of temperature on mechanical properties of PI films in electron radiation

3 讨论

PI主要由二元酐和二元胺合成，其分子式，如图7所示。

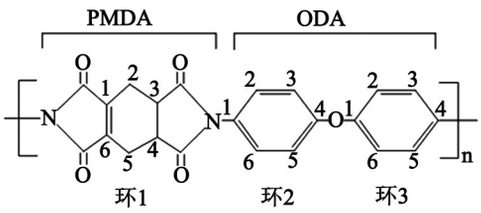

图7 PI的分子结构式图

Fig.7 Molecular structural formula of PI

由图7可知,PI薄膜的分子价键主要包括C-O、C-C、C=O、C-H、C-N、C=O、苯环[17]。PI薄膜中的分子键的键能如表1所列。

表1 PI薄膜化学键结合能

Table1 Binding energy of chemical bonds in PI film

化学键	常温下的键能/eV
C-C	3.47
C-H	4.32
C-N	3.17
C-O	3.73
C=O	7.64
苯环	21.55 ~ 29.78

由于电子的能量为40 keV,可以将PI薄膜中的任意价键打断,但相较于苯环的高能量,电子更容易将其他化学价键打断,尤其是环1、环2和环3之间的化学键和PMDA分子团中的C-C键和C-N键。同时,电子也将与分子团发生化学反应。因此,可以初步判断,PI薄膜在电子辐照作用下,化学价键的断裂和交联,是导致其力学性能发生变化的主要原因。进一步对电子辐照注量为0、1×10^{15} e/cm^{2}和10×10^{15} e/cm^{2}情况下的PI薄膜进行X射线光电子能谱(XPS)分析,PI薄膜中C元素官能团的变化如表2和图8。

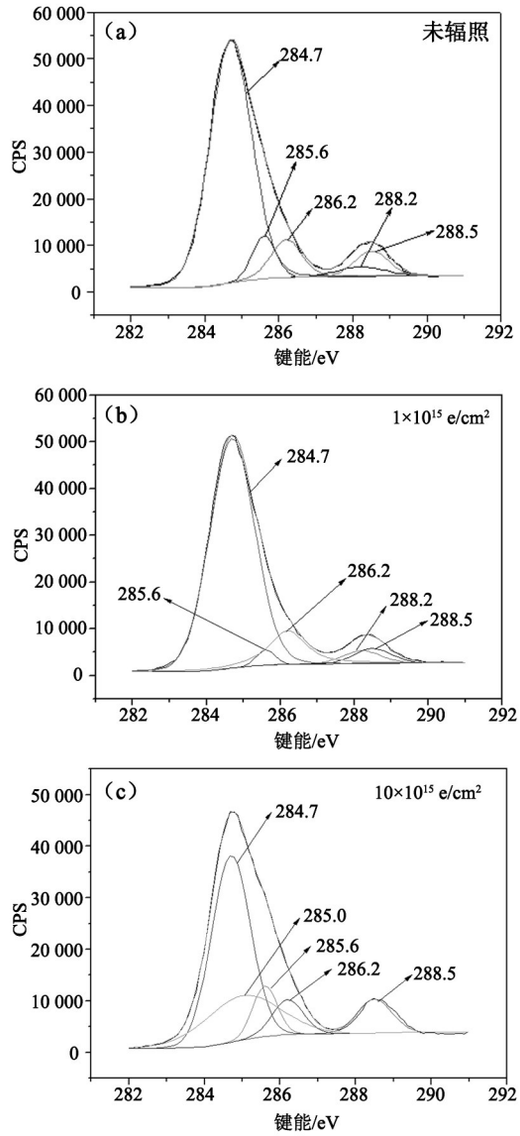

图8 电子辐照前后PI中C1s XPS能谱图

Fig.8 XPS of C1s binding energy in PI before and after electron radiation

表2 PI薄膜C元素电子辐照前后官能团

Table2 Functional group of C in PI before and after electron radiation

峰位/eV	未辐照		1×10^{15} e/cm^2		10×10^{15} e/cm^2		备注
	强度/CPS	面积比/%	强 度/CPS	面积比/%	强度/CPS	面积比/%	
284.7	76 423.59	74.64	76 728.78	77.6	46 831.4	51.75	环2和环3的C(2,3,5,6)
285.0	—	—	—	—	21 205.47	23.43	环2和环3的C(2,3,5,6)发生取代反应
285.6	7 315.69	7.150	2 058.22	2.08	8 031.59	8.880	环1的C(2,5),环2的C(1),环3的C(4),环1的C(1,3,4,6)
286.2	9 176.19	8.960	12 246.18	12.4	6 997.91	7.730	环2的C(4),环3的C(1)C-O键
288.2	3 312.52	3.240	3 740.22	3.79	—	—	C=O
288.5	6 159.39	6.010	4 075.29	4.12	7 429.29	8.210	C-N

4 结论

（1）在相同电子通量下，PI薄膜的拉力、抗拉强度和断裂伸长率随辐照注量的变化先增加后呈指数下降；

（2）在相同电子注量下，PI薄膜的拉力和抗拉强度随着电子辐照通量的增加而增加，而断裂伸长率则先减少后增加；

（3）随着实验温度的增加，PI薄膜的力学性能逐渐增加；

（4）PI薄膜的分子价键的断裂和交联是造成其在电子辐照下力学性能变化的主要原因。在辐照初期，其力学性能增加，是由于分子键的交联引起，而在电子辐照后期，断裂是造成其力学性能下降的主要原因。

参考文献：

[1] Verker R, Grossman E, Eliaz N. Erosion of POSS-polyimide films under hypervelocity impact and atomic oxygen: The role of mechanical properties at elevated temperatures[J]. Acta Materialia, 2009, 57(4): 1112-1119.

[2] Hiroyuki S, Ichiro Y. Degradation of Mechanical Properties of Polyimide Film Exposed to Space Environment[J]. Journal of spacecraft and rockets. 2009, 46(1): 15-21

[3] Dever J, de Groh K, Townsend J, et al. Mechanical properties degradation of Teflon FEP returned from the Hubble Space Telescope[C]//36th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 1998: 1-12.

[4] 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.

[5] 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.

[6] Albarado T L, Hollerman W A, Edwards D, et al. Electron exposure measurements of candidate solar sail maerials[J]. Journal Solar Energy Engineering, 2005, 127(1): 125-130

[7] Russell D A, Connell J W, Fogdall L B. Electron, proton, and ultraviolet radiation effects on thermophysical properties of polymeric films[J]. Journal of spacecraft and rockets, 2002, 39(6): 833-838.

[8] Edwards D L, Hubbs W, Stanaland T, et al. Characterization of space environmental effects on candidate solar sail material [C]//International Symposium on Optical Science and Technology. International Society for Optics and Photonics, 2002: 67-74.

[9] Edwards D L, Semmel C, Hovater M A, et al. Solar sail material performance property response to space environmental effects [C]//Optical Science and Technology, the SPIE 49th Annual Meeting. International Society for Optics and Photonics, 2004: 80-91.

[10] 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.

[11] 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实验研究[J]. 航天器环境工程，2012，29(3)：315-319.

[12] 沈自才，郭亮，马子良，等. 聚酰亚胺薄膜在γ射线辐照下的力学性能退化研究[J]. 航天器环境工程. 2016，33(1)：100-104.

[13] 沈自才，牟永强，白羽，等. 紫外辐射环境下均苯型聚酰亚胺薄膜力学性能研究[J]. 真空与低温. 2015，21(5)：260-263.

[14] 沈自才，张帆，高鸿. 质子辐照聚酰亚胺薄膜的力学性能退化机理[J]. 宇航材料工艺，2015，42(2)：64-68.

[15] 黄小琦，王立，刘宇飞，等. 太阳帆表面薄膜空间电子辐照性能研究[J]. 真空与低温，2014，20(3)：154-157.

[16] 沈自才，牟永强，吴宜勇. 电子辐照Kapton/Al薄膜力学性能退化规律与机理研究[J]. 装备环境工程，2015，12(3)：42-44.

[17] 丁孟贤. 聚酰亚胺-化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京：科学出版社，2015，221-239.