

空间远紫外辐照聚酰亚胺薄膜力学性能演化机理

沈自才, 马子良, 代巍, 牟永强, 白羽, 丁义刚

(北京卫星环境工程研究所, 北京 100094)

摘要: **目的** 掌握空间远紫外作用下聚酰亚胺薄膜力学性能的演化机理。**方法** 用氘灯作为辐照源进行远紫外辐照, 用电子拉力试验机进行力学性能拉伸试验, 利用热重分析、XPS 分析等对远紫外辐照下聚酰亚胺薄膜的成分、价键结构、热重等进行分析测试。**结果** 在远紫外辐照下, 聚酰亚胺薄膜的抗拉强度和断裂伸长率随着曝辐量的增加先减小, 而后呈指数增大, 最后趋于稳定。由热重分析可知, 远紫外辐照导致聚酰亚胺薄膜出现明显质量损失的温度由 575 °C 下降为 550 °C。由 XPS 分析可知, 远紫外辐照诱发聚酰亚胺薄膜化学价键的断裂和交联。在辐照初期, 以 C=O、C—O、C—N 和 C—C 等价键的断裂为主, 进而引起力学性能的降低。随着曝辐量的增加, C—O—N 价键含量升高、C—N 键和 C—O—C 价键含量减少、游离 N 生成, 是导致薄膜力学性能增加的主要原因, 此时以价键交联为主。**结论** 分子价键的断裂和交联是导致远紫外辐照作用下聚酰亚胺薄膜力学性能发生变化的主要原因, 随着远紫外曝辐量的增加, 分子价键先是以断裂为主, 而后以交联为主。

关键词: 聚酰亚胺; 薄膜; 远紫外; 抗拉强度; 断裂伸长率

中图分类号: O484.4; V45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)05-0022-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.05.004

Evolution Mechanism for Mechanical Property of Polyimide Film by Far Ultraviolet Irradiation

SHEN Zi-cai, MA Zi-liang, DAI Wei, MU Yong-qiang, BAI Yu, DING Yi-gang

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

ABSTRACT: The work aims to understand the evolution mechanism for mechanical property of polyimide film by far ultraviolet irradiation. Deuterium lamp was used as simulation source of far ultraviolet irradiation, electronic tension tester was adopted to detect mechanical tensile, thermo gravimetric and XPS were used to analyze and test composition, valence bond structure and thermogravimetry. Under far ultraviolet irradiation, tensile strength and rupture elongation of polyimide film decreased firstly, then exponentially increased and finally tended to be stable as the radiant exposure increased. From thermogravimetric analysis, the temperature of far ultraviolet irradiation causing obvious mass loss in polyimide film dropped to 550 °C from 575 °C. From XPS analysis, rupture and crosslink of chemical bond in polyimide film could be caused by far ultraviolet irradiation. In early stage of far ultraviolet radiation, the rupture of C—N, C=O, C—O, C—C bond was caused to decrease mechanical properties of polyimide film. As far ultraviolet exposure increased, the increase of C—O—N bond, the decrease of C—N bond and

收稿日期: 2017-11-27; 修订日期: 2018-02-02

Received: 2017-11-27; **Revised:** 2018-02-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(41174166); 国防科工局技术基础科研项目(JSHS2015203B002, JSHS2016203A001)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (41174166) and the Technical Basic Research Project of National Defense Science and Technology Industry Bureau(JSHS2015203B002, JSHS2016203A001)

作者简介: 沈自才(1980—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为空间环境工程和航天材料工程。

Biography: SHEN Zi-cai(1980—), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: space radiation engineering and aerospace materials engineering.

C—O—C bond and generation of free N mainly led to the increase of mechanical properties of polyimide film as bond crosslinking. Rupture and crosslinking of molecular bond are primary cause for the change in mechanical properties of polyimide film under far ultraviolet irradiation. As the far ultraviolet exposure increases, the molecular bond firstly ruptures and then crosslinks.

KEY WORDS: polyimide; film; far ultraviolet; tensile strength; rupture elongation

薄膜材料可作为结构材料或功能材料应用于航天器, 如热控结构、太阳帆、大型展开式太阳电池阵等。由于受到空间电子、质子、紫外、原子氧、空间碎片等环境的作用, 薄膜材料的力学性能将发生变化, 导致其功能下降或失效。

国内外航天机构均对薄膜材料的力学性能开展了大量研究。R. Verker 和 Shimamura^[1-4]对聚酰亚胺 (PI) 薄膜在低地球轨道 (LEO) 环境下的力学性能进行了研究, 研究发现, 原子氧是导致 LEO 轨道薄膜材料力学性能下降的主要原因, 虽然电子、质子、紫外等也会对其热光性能和力学性能带来较大影响, 但与原子氧相较则小得多。针对哈勃太空望远镜 (HST) 的在轨薄膜破裂, Joyce A. Dever 等^[5]对薄膜在空间太阳紫外、带电粒子辐射、温度循环、原子氧等环境下的力学性能进行了研究, 发现 Teflon FEP 薄膜在空间辐射环境下的力学性能将发生明显退化。W. K. Stuckey 和 James E. Ferl 等^[6-9]研究了空间辐射环境对薄膜材料性能的影响, 发现薄膜材料的力学性能受空间辐射环境的影响较大, 而太阳吸收率等热物性能则变化极小。我国也对空间辐射环境下薄膜材料力学性能的变化规律和机理进行了初步研究^[10-12], 研究发现, 电子、质子、近紫外等辐射环境下聚酰亚胺薄膜的退化规律和机理存在较大的差别, 远紫外辐射下薄膜材料力学性能的演化机理有待进一步研究。

文中首先研究了空间远紫外辐射作用下聚酰亚胺薄膜力学性能的变化规律, 进而利用热重、X 射线光电子能谱等微观分析方法, 对聚酰亚胺薄膜的力学性能退化机理进行了研究。

1 试验

利用薄膜专用切刀, 将聚酰亚胺薄膜 (杜邦公司产) 裁制成长条形样品, 厚度为 25 μm , 宽为 15 mm, 长为 150 mm。

选用氙灯作为远紫外辐照源, 波长范围为 115~200 nm, 加速因子为 10, 样品温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 真空度优于 1×10^{-3} Pa, 曝辐量为 0、300、500、800、1600 ESH (等效太阳小时)。

辐照试验完成后, 立即取出样品, 用深圳瑞格尔仪器有限公司产 RGD-1 型电子拉力试验机开展力学性能

拉伸试验。标距为 100 mm, 拉伸速度为 50 mm/min。

利用热重分析测试设备对 PI 薄膜的质量随温度的变化情况进行测试, 温度区间为室温至 1000 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 气氛为空气。利用 XPS 对薄膜的表面成分进行分析, 能量分辨率为 0.48 eV。

2 结果及分析

2.1 力学性能变化

不同远紫外曝辐量下聚酰亚胺薄膜材料的力学性能 (抗拉强度和断裂伸长率) 变化如图 1 所示。由图 1 可知, 随着远紫外曝辐量的增加, 聚酰亚胺薄膜的抗拉强度和断裂伸长率先减小再增大。

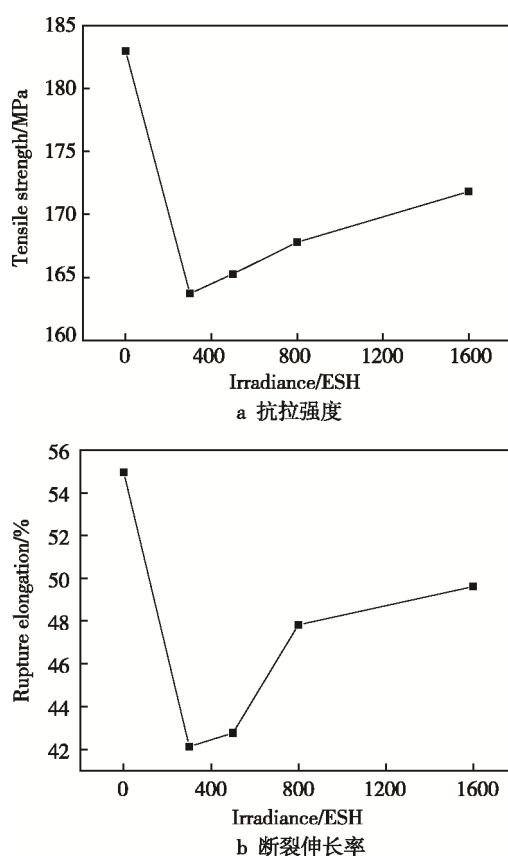


图 1 PI 薄膜力学性能随远紫外曝辐量的变化关系
Fig.1 Relationship between mechanical properties of PI film and different FUV exposures: a) tensile strength, b) rupture elongation

2.2 热重分析

远紫外辐照前后的 PI 薄膜热重分析曲线如图 2 所示。由图 2 可知,聚酰亚胺薄膜在远紫外辐照后,出现明显质量损失的温度由 575 ℃下降到 550 ℃。分析其原因,可能是由于远紫外辐照引起薄膜材料分子价键的断裂和小分子的生成,进而导致热重分析温度的降低。

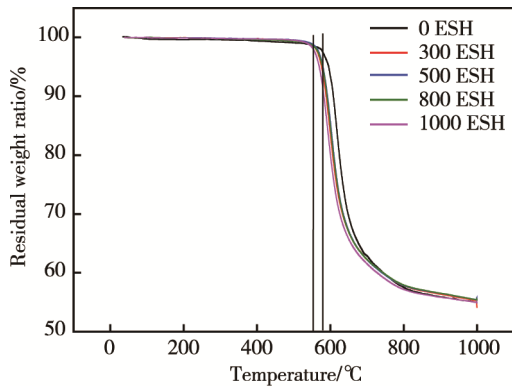


图 2 远紫外辐照前后 PI 薄膜热重分析曲线
Fig.2 Thermo-gravimetric analysis curve of PI film before and after FUV irradiation

2.3 XPS 分析

远紫外辐照前后 PI 薄膜的元素成分变化见表 1。由表 1 分析可知,随着远紫外曝辐量的增加,C 元素的含量先减少后增加,与之对应,O 元素和 N 元素含

量则是先增加、后减少。这是由于远紫外辐照可引起薄膜材料发生分子价键的断裂,引起 O 元素和 N 元素向表面富集,并变成小分子释放出去,进而造成 C 元素含量增加,进一步发生交联反应。从宏观上表现为 PI 薄膜的力学性能先降低、后增加。

均苯型 PI 的分子式如图 3 所示。远紫外辐照作用下 PI 薄膜中 C 元素的化学价键变化见表 2、图 4。

表 1 远紫外辐照前后 PI 薄膜的成分变化
Tab.1 Component percentage of PI film before and after FUV irradiation

Irradiance/ESH	w(C)/%	w(O)/%	w(N)/%
0	79.75	15.18	5.07
300	75.56	18.90	5.54
500	77.51	19.45	3.04
800	77.68	18.43	3.89
1000	78.66	17.62	3.72

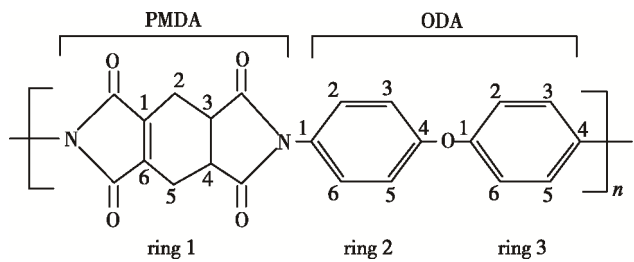


图 3 PI 分子结构
Fig.3 Molecular structural formula of PI

表 2 远紫外辐照下 PI 薄膜 C 元素的化学价键变化
Tab.2 Change in chemical bond of C in PI film by FUV irradiation

Peak/eV	0 ESH		300 ESH		1000 ESH	
	Intensity(CPS)	Percent/%	Intensity(CPS)	Percent/%	Intensity(CPS)	Percent/%
284.4	—	—	11 859.28	11.79	13 329.2	14.57
284.7	7 6423.59	74.64	42 950.69	42.71	23 071.94	25.22
285.6	7 315.697	7.15	34 240.91	34.05	44 327.03	48.46
286.2	9 176.194	8.96	—	—	—	—
288.2	3 312.523	3.24	—	—	—	—
284.4	—	—	11 859.28	11.79	13 329.2	14.57

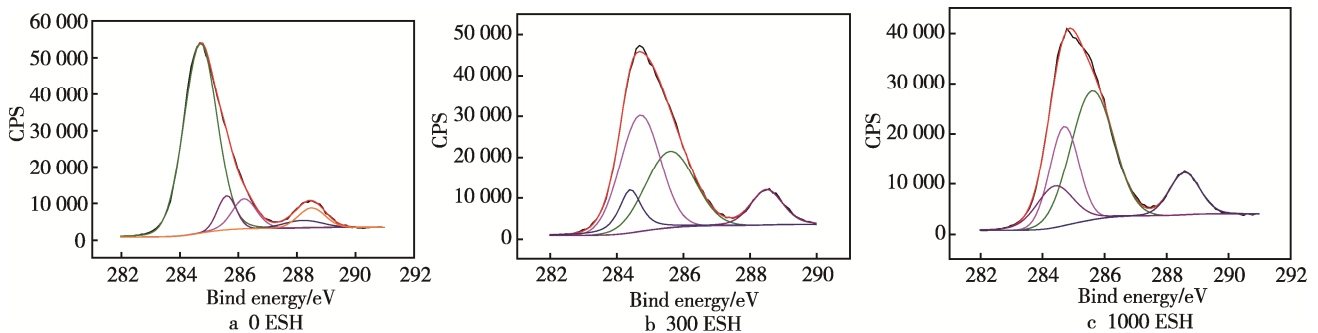


图 4 远紫外辐照 PI 的 C 元素 XPS 键能分析
Fig.4 Bond energy analysis of C in PI under FUV irradiation by XPS

由表 2 分析可知,峰位 284.4 eV 代表环 2 和环 3 发生取代反应,生成 C(1,2,3,4,5,6),峰位 284.7 eV 代表环 2 和环 3 的 C(2,3,5,6)和环 1 的 C(2,5),峰位 285.6 eV 代表环 2 的 C(1)和环 3 的 C(4),峰位 286.2 eV 是指环 2 的 C(4)和环 3 的 C(1),而峰位 288.2 eV 和 288.4 eV 分别为 C(1,3,4,6)中的 C=O 键和 C—N 键。由分析可知,薄膜材料在远紫外环境辐照下首先发生峰位 286.2 eV 和 288.2 eV 对应的 C—O—C 和 C=O 的断裂,微观表现为 C—N 含量的升高。而后随着远紫外曝辐量的增加,分子交联发生,引起 C—O—N 含量的升高和 C—O—C 含量的进一步降低,从而导致薄膜的力学性能先降低,而后升高。

远紫外辐照前后 O 元素的化学价键及其变化见表 3、图 5。由表 3 和图 5 分析可知,峰位 531.8、532.2、533.1 eV 分别代表 C=O 键、—N(C(O))键和

C—O—C 键。在远紫外辐照作用下,薄膜材料中 C—O—C 发生断裂,导致 C—O 键的含量降低,并引起 C=O 价键含量的升高。随着曝辐量的增加,进一步发生分子链的交联,微观表现为 C—O—N 价键含量的升高和 C—O—C 价键含量的进一步降低。在宏观上则表现为薄膜材料的抗拉强度先降低后升高。在远紫外曝辐量为 300 ESH 时,薄膜材料中的 C—O—C 价键完全断裂,宏观表现为此时的抗拉强度最小。

远紫外辐照下 N 元素的化学价键变化分析见表 4、图 6。由表 4 和图 6 分析可知,峰位 399.81、400.4、400.8 eV 分别代表—N(C(O))键、C—N 键和游离的 N。随着远紫外曝辐量的增加,游离 N 的含量逐渐增加,C—N 键的含量逐渐减小,这说明 C—N 键的断裂增加,同时有游离的 N 生成。

表 3 远紫外作用下 PI 薄膜 O 元素的化学价键变化
Tab.3 Change in chemical bond of O in PI film under FUV irradiation

Peak/eV	0 ESH		300 ESH		1000 ESH	
	Intensity/CPS	Percent/%	Intensity/CPS	Percent/%	Intensity/CPS	Percent/%
531.8	38 632.45	71.17	13 514.58	21.06	23 715.47	36.33
532.2	—	—	41 509.86	64.69	19 280.24	29.53
533.1	15 647.97	28.83	9 144.681	14.25	22 289.69	34.14

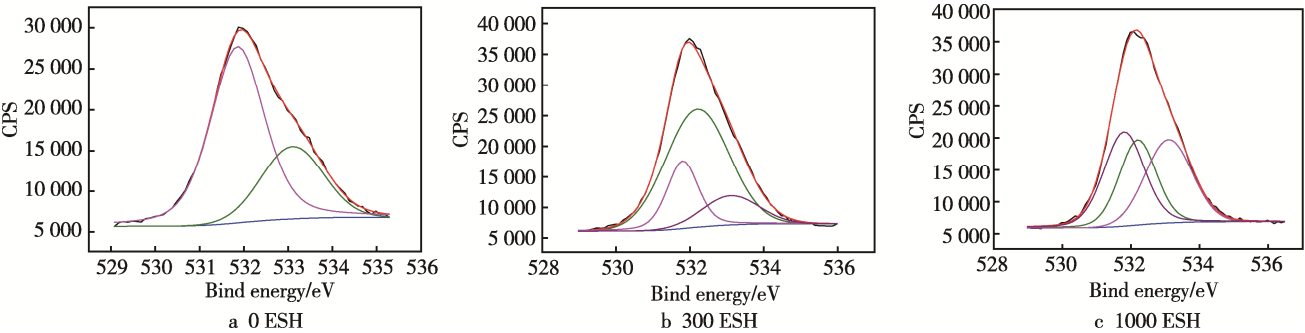


图 5 远紫外辐照 PI 的 O 元素 XPS 键能分析
Fig.5 Bond energy analysis of O in PI film under FUV irradiation by XPS

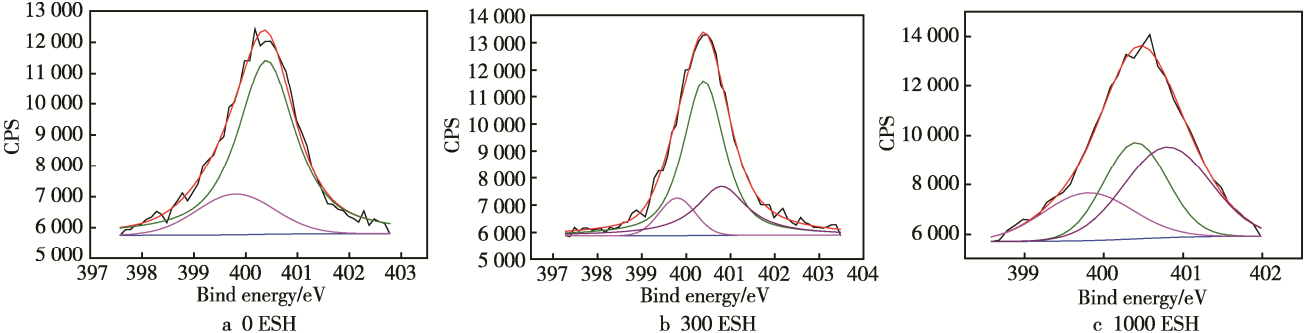


图 6 远紫外辐照 PI 的 N 元素 XPS 键能分析
Fig.6 Bond energy analysis of N in PI film under FUV irradiation by XPS

表 4 远紫外作用下 PI 薄膜 N 元素的化学价键变化
Tab.4 Change in chemical bond of N in PI film under FUV irradiation

Peak/eV	0 ESH		300 ESH		1000 ESH	
	Intensity(CPS)	Percent/%	Intensity(CPS)	Percent/%	Intensity(CPS)	Percent/%
399.81	2 449.84	18.32	1 392.982	10.09	2 698.966	23.34
400.4	10 924.78	81.68	8 581.198	62.18	3 913.804	33.84
400.8	—	—	3 826.958	27.73	4 952.307	42.82

3 结论

- 1) 在远紫外辐照作用下, 均苯型 PI 薄膜的力学性能先降低而后呈指数增加, 最后趋于稳定。
- 2) 在远紫外辐照初期, C=O、C—O、C—N 和 C—C 等化学价键的断裂是引起 PI 薄膜力学性能降低的主要原因。
- 3) 远紫外的进一步辐照将引起 PI 薄膜分子链的交联, 表现为 C—N 键的含量逐渐减小, C—O—N 价键含量的升高和 C—O—C 价键含量的进一步降低, 同时有游离的 N 生成。

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: 1112-1119.

[2] SHIMAMURA H, YAMAGATA I. Degradation of Mechanical Properties of Polyimide Film Exposed to Space Environment[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2009, 46(1): 15-21.

[3] HIROYUKI S, TAKASHI N. Investigation of Degradation Mechanisms in Mechanical Properties of Polyimide Films Exposed to a Low Earth Orbit Environment[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95: 21-33.

[4] DAVID E, CHARLES S, MARY H, et al. Solar Sail Material Performance Property Response to Space Environmental Effects[J]. Proc of SPIE, 2004, 5554: 80-91.

[5] JOYCE A D, KIM K G, JACQUELINE A T, et al. Mechanical Properties Degradation of Teflon FEP Returned from the Hubble Space Telescope[J]. Astronomical Data Analysis Software & Systems XI, 2013(1): 484.

[6] STUCKEY W K, MESHISHNEK M J, HANNA W D, et al. Space Environment Test of Materials for Inflatable Structures[R]. Aerospace Report TR-98(1055)-1, 1998.

[7] 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.

[8] DENNIS A R, JOHN W C, LAWRENCE B F, et al. Electron, Proton, and Ultraviolet Radiation Effects on Thermophysical Properties of Polymeric Films[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2002, 39(6): 833-838.

[9] DAVID E, WHITNEY H, TESIA S, et al. Characterization of Space Environmental Effects on Candidate Solar Sail Materials[J]. Proc of SPIE, 2002, 4823: 67-74.

[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.

SHEN Zi-cai, ZHENG Hui-qi, ZHAO Xue, et al. Effects of Far Ultraviolet Irradiation on Mechanical Properties of Kapton/Al Film[J]. Spacraft Environment Engineering, 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试验研究[J]. 航天器环境工程, 2012, 29(3): 315-319.

ZHANG Fan, SHEN Zi-cai, FENG Wei-quan, et al. The Effect of Space Proton Environment on Mechanical Properties of Polypyromellitimide Film[J]. Spacraft Environment Engineering, 2012, 29(3):315-319.

[12] 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.

HUANG Xiao-qi, WANG Li, LIU Yu-fei, et al. Investigation of Properties of Solar Sail Membrane under Electron Irradiation[J]. Vacuum and Cryogenics, 2014, 20(3): 154-157.