0254-6124/2012/32(6)-869–05 *Chin. J. Space Sci.* 空间科学学报

Wang Lei, Qing Fengling, Fan Hanlin. Properties of new polyimide film for spacecraft. *Chin. J. Space Sci.*, 2012, **32**(6): 869-873

航天器用新型聚酰亚胺薄膜性能研究 *

王 磊[1] 卿凤翎[2] 范含林[1]

1(北京空间飞行器总体设计部 北京 100094)

2(中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032)

摘 要 原子氧是低地球轨道环境中对航天器影响较为严重的因素之一. 为了提高聚酰亚胺薄膜抗原子氧侵蚀的性能, 依据结构与性能的关系, 设计合成了新型的聚酰亚胺薄膜. 采用这种新型聚酰亚胺薄膜制备了二次表面镜, 利用地面模拟设备对热控涂层进行原子氧暴露试验, 结果表明其具有优异的耐原子氧侵蚀性能. 此外, 真空–紫外、真空–质子、真空–电子辐照等空间环境模拟试验表明, 这种耐原子氧聚酰亚胺薄膜二次表面镜热控涂层具有良好的空间稳定性.

关键词 原子氧, 聚酰亚胺, 热控涂层, 航天器, 辐照试验

中图法分类号 TK 124

Properties of New Polyimide Film for Spacecraft

WANG Lei[1] QING Fengling[2] FAN Hanlin[1]

1(*Beijing Institute of Spacecraft System Engineering, Beijing* 100094)

2(*Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai* 200032)

Abstract Atomic oxygen is one of the hazard factors for spacecraft in Low Earth Orbit (LEO). Atomic oxygen interacts with thermal control coatings. The interaction is very aggressive toward coatings properties, especially their thermo-optical properties which are the most important for spacecraft thermal control. Depending on the relationship of conformation and performance, new polyimide film was synthesized to improve the atomic oxygen resistance. The results of atomic oxygen with ground simulation test indicate that the second surface mirrors thermal control coating made by the new polyimide film has better atomic oxygen resistance properties than the coating being in use. Environmental adaptability tests such as ultraviolet irradiation test, proton irradiation test, electron irradiation test were made also. The test results show that the second surface mirrors thermal control coating has very good performance.

Key words Atomic oxygen, Polyimide, Thermal control coatings, Spacecraft, Irradiation test

* “十一五” 预研项目资助 (51312040602)

2011-08-19 收到原稿, 2012-05-12 收到修定稿

E-mail: leiwhit@sina.com

0 引言

低地球轨道 (Low Earth Orbit, LEO) 环境中存在大量具有强氧化性的原子氧 (Atomic Oxygen, AO), 当航天器在低地球轨道环境中以 7~8 km·s^{-1} 的轨道速度运行时, 原子氧撞击航天器表面的能量可达 4~5 eV. 当强氧化性、高能量的原子氧作用在航天器表面时, 会造成航天器表面材料质量损失, 强度降低, 并改变表面材料的热光学性能, 从而影响航天器的正常运行和使用寿命. 因此, 原子氧被认为是对低轨道航天器影响最为严重的空间环境因素, 也是目前高可靠性、长寿命航天器在设计时必须考虑的环境因素之一 [1−2].

聚酰亚胺薄膜具有良好的力学性能、耐空间辐照性能和绝缘性能等特点, 因此在航天器上得到广泛应用. 一般制成聚酰亚胺薄膜镀铝二次表面镜, 使其具有一定的太阳吸收比和半球发射率, 应用在航天器多层隔热材料的外表面或其他部件外表面 [3].

大量的空间飞行试验和地面模拟试验证明 [4−6], 聚酰亚胺薄膜对原子氧侵蚀很敏感, 易受到原子氧的侵蚀. 聚酰亚胺薄膜镀铝二次表面镜为光亮的琥珀色, 在原子氧作用后变为浅黄色, 光泽降低或消失, 漫反射明显增加. 长时间使用时, 原子氧以及其他综合环境可破坏到二次表面镜背面的镀铝层, 造成其穿孔、开裂, 甚至部分脱落 [7−9], 从而影响航天器的热设计状态和温度水平.

为满足高可靠、长寿命航天器设计的需求, 迫切需要开展相应的研究工作来提高聚酰亚胺的耐原子氧侵蚀性能. 在新的可替代的耐原子氧材料研制出来以前, 在聚酰亚胺表面涂覆耐原子氧涂层是一种便捷有效的途径, 例如 SiO_2 涂层、Al_2O_3 涂层 [10−11] 等, 这些涂层都具有很好的耐原子氧性能, 但也存在涂层韧性差, 涂层与基体结合差, 涂层工艺复杂等缺点.

本文从分子结构与性能的关系出发, 引入有机基团来提高聚酰亚胺薄膜抗原子氧侵蚀的能力. 并对制备的聚酰亚胺薄膜进行了原子氧空间环境模拟试验, 以考察空间环境对其性能的影响.

1 耐原子氧聚酰亚胺薄膜二次表面镜制备

由于该材料研制的关键问题是必须解决聚酰亚胺薄膜耐原子氧剥蚀能力. 因此, 主要研究放在本征具有耐原子氧性能的二胺单体设计与合成上. 依据已有的研究基础, 设计出新的二胺单体. 由于氧化苯磷基团具有耐原子氧特性, 因此, 含有氧化苯磷基团的二胺制得的聚酰亚胺薄膜将具有优异的耐原子氧特性. 通过在苯环的间位上引入了氧化苯磷基团, 使得合成的聚酰亚胺高聚物侧链上含有大量的氧化苯磷基团, 这样可以增加该高聚物在有机溶剂中的溶解度. 再通过聚合化学反应, 制备新型聚酰亚胺薄膜.

磁控反应溅射方法是一种先进的薄膜制备手段, 该方法镀出的薄膜膜质均匀, 表面较光滑, 适合应用于航天器表面. 在新型聚酰亚胺薄膜制成的基础上, 采用 Plassys MP450 磁控溅射仪进行了聚酰亚胺薄膜二次表面镜的制备. 镀膜工艺参数, 本底真空度 6.8×10^{-4} Pa, Ar 流量 90 SCCM (Standard-state Cubic Centimeter per Minute), 溅射压力 5.3×10^{2} Pa, 溅射功率 700 W, 时间 5 min.

2 试验设备及方法

试验所用样本的尺寸为 20 mm×20 mm. 根据 GJB2502−2006 航天器热控涂层试验方法, 进行耐原子氧聚酰亚胺薄膜镀铝二次表面镜相关的空间环境辐照试验. 本次试验质子能量为 90 keV, 质子辐照注量为 1×10^{14} cm^{-2}; 电子能量为 90 keV, 电子注量为 1×10^{15} cm^{-2}.

根据 GJB2502.2−2006 航天器热控涂层试验方法, 即太阳吸收比测试方法, 进行太阳吸收比的测试, 测试设备为美国 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda 950 紫外–可见–近红外分光光度计. 太阳吸收比的测试精度为 ±0.01.

真空–质子和真空–电子辐照试验在空间辐照模拟设备上进行. 该设备是由真空室、电子枪、质子源、真空系统以及控制系统构成的, 同时配有原位测试

系统, 可进行单因素辐照试验以及多因素综合辐照试验. 试样台置于真空室内, 极限真空度为 1×10^{-5} Pa, 试样温度为 25°C±5°C. 试验所用原子氧装置产生的原子氧能量为 5~10 eV, 通量密度最大达到 $3\times10^{16}\,\mathrm{cm^{-2}\cdot s^{-1}}$.

真空–紫外试验在中国科学院上海硅酸盐研究所的长期真空–紫外辐照模拟设备上进行, 该设备具有良好的实时、原位测试功能, 满足太阳吸收比在 250~2500 nm 太阳光谱全波段测量, 能够反映热控材料全光谱特性.

3 试验结果及讨论

3.1 真空–紫外辐照试验

为考察耐原子氧聚酰亚胺薄膜镀铝二次表面镜热控涂层在真空–紫外辐照试验下的性能变化, 根据 GJB2502−2006 航天器热控涂层试验方法, 即真空–紫外辐照试验方法, 利用长期真空–紫外辐照模拟设备, 在 $(3.6\sim5.9)\times10^{-5}$ Pa 的真空度下, 采用 5000 W 高压汞氙灯紫外光源, 3 个太阳强度的辐照强度, 总辐照剂量 4662 ESH (当量太阳小时). 真空–紫外辐照试验太阳吸收比采用原位测量的方法, 对 5 个耐原子氧聚酰亚胺薄膜镀铝二次表面镜样品进行试验, 其测试结果列于表 1.

表 1 真空–紫外辐照试验结果

Table 1 Results of ultraviolet irradiation test

辐照剂量 /ESH	辐照后太阳吸收比 (α_s)	太阳吸收比变化 ($\Delta\alpha_s$)
0	0.32	0.00
216	0.36	0.04
708	0.39	0.07
1203	0.39	0.07
1701	0.41	0.09
2046	0.42	0.10
2469	0.43	0.11
3036	0.44	0.12
3528	0.44	0.12
4122	0.45	0.13
4662	0.45	0.13

注 本次样品数量为 5 个, 太阳比数据为 5 个测试值的平均值; 太阳吸收比为原位测量值.

从表 1 的测试数据可知, 耐原子氧聚酰亚胺薄膜镀铝二次表面镜样品经累积辐照剂量为 4662 ESH (当量太阳小时) 辐照后, 热控涂层的太阳吸收比变化为 0.13. 表明耐原子氧聚酰亚胺薄膜有良好的耐真空–紫外辐照性能.

3.2 真空–质子辐照试验

按照 GJB2502−2006 航天器热控涂层试验方法, 即真空–质子辐照试验方法, 在空间辐照模拟设备上进行了真空–质子辐照试验, 图 1 给出了耐原子氧聚酰亚胺薄膜镀铝二次表面镜在真空–质子辐照后太阳吸收比 α_s 及其变化率 $\Delta\alpha_s$ 的曲线. 真空–质子辐照试验条件为: 真空压力 1.0×10^{-4} Pa, 质子能量 90 keV, 质子注量 $1\times10^{14}\,\mathrm{cm^{-2}}$, 质子辐照太阳吸收比采用原位测量的方法.

从以上测试结果可以看出, 在真空度 1.0×10^{-4} Pa, 质子辐照能量 90 keV, 质子累积辐照注量达 $1.0\times10^{14}\,\mathrm{cm^{-2}}$ 的条件下, 热控涂层的太阳吸收比由 $\alpha_{s0}=0.338$ 退化至 $\alpha_{si}=0.359$, 即 $\Delta\alpha_s$ 为 0.021. 试验表明研制的耐原子氧聚酰亚胺薄膜具有良好的耐真空–质子辐照性能.

3.3 真空–电子辐照试验

按照 GJB2502−2006 航天器热控涂层试验方法, 即真空–电子辐照试验方法, 在空间辐照模拟设备上进行了真空–电子辐照试验, 图 2 给出了耐原子氧聚酰亚胺薄膜镀铝二次表面镜在真空–电子辐照后太阳吸收比 α_s 及其变化率 $\Delta\alpha_s$ 的曲线. 真空–电子辐照试验要求为: 真空压力 1.0×10^{-4} Pa, 电子能量

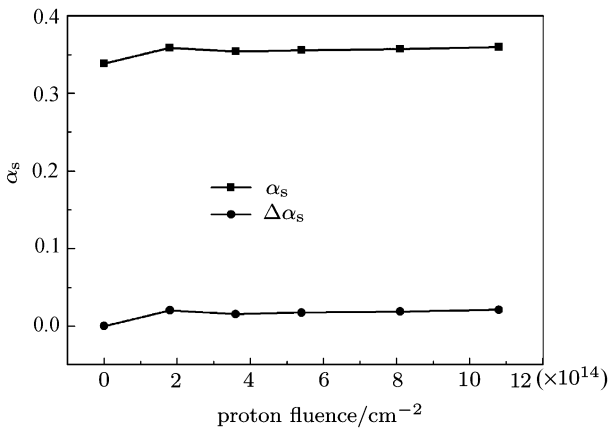

图 1 质子辐照试验太阳吸收比的变化

Fig. 1 Solar absorptance variation of proton irradiation test

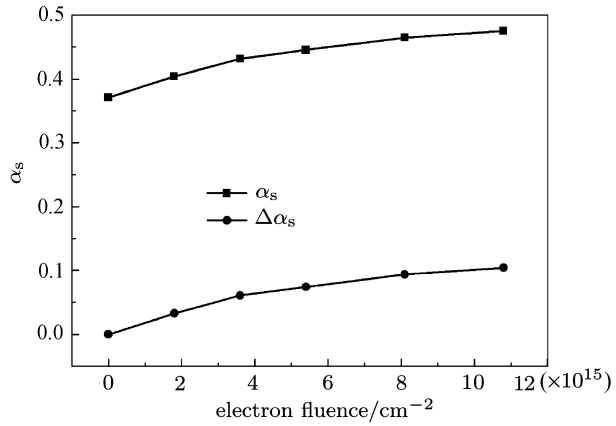

图 2 电子辐照后太阳吸收比的变化

Fig. 2 Solar absorbance variation of electron irradiation test

90 keV, 电子注量 $1.0\times10^{15}\,\mathrm{cm}^{-2}$, 电子辐照太阳吸收比采用原位测量的方法.

从以上测试结果可以明显看出, 在真空度为 1×10^{-4} Pa, 电子辐照能量 90 keV, 电子累积辐照注量达 $1.0\times10^{15}\,\mathrm{cm}^{-2}$ 的条件下, 热控涂层太阳吸收比由 $\alpha_{s0}=0.331$ 退化至 $\alpha_{si}=0.436$, 即 $\Delta\alpha_s$ 为 0.105. 表明研制的耐原子氧聚酰亚胺薄膜热控涂层有较好的耐真空–电子辐照性能.

3.4 原子氧试验

按照 GJB2502—2006 航天器热控涂层试验方法, 即原子氧试验方法, 在原子氧地面模拟设备上进行了原子氧试验. 原子氧能量为 5~10 eV, 原子氧通量密度为 $2.01\times10^{15}\,\mathrm{cm}^{-2}\cdot\,\mathrm{s}^{-1}$. 试验分三次进行, 第一批和第二批试验时间为 1667 min, 累计通量为 $2\times10^{20}\,\mathrm{cm}^{-2}$; 第三批试验时间为 1873 min, 累计通量为 $2.25\times10^{20}\,\mathrm{cm}^{-2}$. 试验前后原位测量了试样反射率及质量损失. 表 2 为原子氧试验结果.

从表 2 中可以看出, 这种新型的耐原子氧聚酰亚胺薄膜热控涂层具有很好的抗原子氧侵蚀性能. 经累计通量为 $2\times10^{20}\,\mathrm{cm}^{-2}$ 的原子氧作用后, 质量平均损失小于 1.5%, 而涂层反射率的变化最大为 0.032, 平均小于 0.02.

作为对比, 常规的聚酰亚胺薄膜镀铝二次表面镜经 $3\times10^{20}\,\mathrm{cm}^{-2}$ 积分通量原子氧作用的样品颜色由金亮变为淡黄, 质量损失量超过原质量的 60%. 因此, 研制的新型聚酰亚胺薄膜镀铝二次表面镜能有效阻挡原子氧的侵蚀作用.

4 结论

依据结构与性能的关系, 设计合成了耐原子氧的新型聚酰亚胺薄膜. 采用这种新型聚酰亚胺薄膜制备了二次表面镜热控涂层, 用地面模拟设备对二次表面镜热控涂层进行了原子氧暴露试验, 得到以下结果.

表 2 原子氧辐照试验结果

Table 2 Results of atomic oxygen irradiation test

试样		试样质量/g		质量损失/(%)	平均质损/(%)	反射率 (R)		ΔR
		试验前	试验后			试验前	试验后	
Z33A	1# (1)	0.02440	0.02397	1.76	1.37	0.791	0.777	0.014
	2# (1)	0.02471	0.02442	1.17		0.791	0.777	0.014
	3# (1)	0.01783	0.01762	1.18		0.791	0.779	0.012
Z33A P30	1# (1)	0.01969	0.01945	1.22	1.33	0.796	0.778	0.018
	2# (2)	0.01885	0.01856	1.54		0.793	0.773	0.02
	3# (2)	0.02008	0.01983	1.25		0.792	0.775	0.017
Z332A P39	1# (2)	0.02471	0.02459	0.49	0.61	0.792	0.767	0.025
	2# (2)	0.02061	0.02044	0.82		0.793	0.761	0.032
	3# (3)	0.01858	0.01848	0.54		0.794	0.767	0.027
Z328A P35	1# (3)	0.02211	0.02176	1.58	1.23	0.774	0.755	0.019
	2# (3)	0.02095	0.02067	1.34		0.774	0.755	0.019
	3# (3)	0.02407	0.02388	0.79		0.773	0.761	0.012

注 试样后括号内的数为试验批次.

(1) 对聚酰亚胺薄膜二次表面镜热控涂层进行了 4662 当量太阳小时的真空–紫外辐照试验, 试验结果表明, 经真空–紫外辐照试验后, 涂层的太阳吸收比变化为 0.13.

(2) 对聚酰亚胺薄膜二次表面镜热控涂层进行了真空–质子辐照试验, 试验结果表明, 经真空–质子辐照后, 涂层的太阳吸收比变化为 0.021.

(3) 对聚酰亚胺薄膜二次表面镜热控涂层进行了真空–电子辐照试验, 试验结果表明, 经真空–电子辐照后, 涂层的太阳吸收比变化为 0.105.

(4) 对聚酰亚胺薄膜二次表面镜热控涂层进行了原子氧试验, 试验结果表明, 研制的聚酰亚胺薄膜能有效地阻挡原子氧的侵蚀作用.

由以上试验结果可以看出, 研制的耐原子氧聚酰亚胺薄膜具有良好的空间环境适应性. 为这种热控涂层在低轨道航天器上的应用打下了坚实的基础.

参考文献

[1] Shuvalov V, Kochubei G, Priimak A, *et al*. Changes of properties of the material of spacecraft solar arrays under the action of atomic oxygen [J]. *Cosm. Res.*, 2007, **45**(4):294-304

[2] Ghosh L, Kinoshita H, Ohmae N. Degradation on a mechanical property of high-modulus aramid fiber due to hyperthermal atomic oxygen beam exposures [J]. *Comp. Sci. Tech.*, 2007(67):1611-1616

[3] Min Guirong, Guo Shun. Spacecraft Thermal Control [M]. Beijing: Science Press,1998. In Chinese (闵桂荣, 郭舜. 航天器热控制 [M]. 北京: 科学出版社, 1998)

[4] Groh K, Banks B, Mccarthy C, *et al*. MISSE 2 peace polymers atomic oxygen erosion experiment on the international space station [J]. *High Perform. Polym.*, 2008(20):388-409

[5] Dever J, Miller S, Russell S, *et al*. Exposure of Polymer Film Thermal Control Materials on the Material International Space Station Experiment (MISSE) [R]. Cleveland: NASA, 2001

[6] Banks B, Miller S, Groh K. Low Earth Orbit Atomic Oxygen Interactions With Material [R]. Cleveland: NASA, 2004

[7] Pippin H, Woll S, Blohowiak K, *et al*. On orbit and ground testing of space environment interaction with materials [J]. *Prog. Organ. Coat.*, 2003, **47**(4):458-468

[8] Reddy M. Review effect of low earth orbit atomic oxygen on spacecraft material [J]. *J. Mater. Sci.*, 1995, **30**(2):281-307

[9] Shimamura H, Miyazaki E. Investigation into synergistic effects of atomic oxygen and vacuum ultraviolet [J]. *J. Spacecr. Rocket*, 2009, **46**(2):241-247

[10] Jong H. Oxygen-passivated enhancement of photoluminescence from SO_2 films containing Si nanocrystals [J]. *Curr. Appl. Phys.*, 2010(11):827-829

[11] Cooper R, Upadhyaya H, Minton T, *et al*. Protection of polymer from atomic oxygen erosion using Al_2O_3 atomic layer deposition coating [J]. *Thin Solid Films*, 2008(516):4036-4039