

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА НА ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

К.Б. Вернигоров<sup>1</sup>, М.С. Самохина<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ, аспирант;

<sup>2</sup> Физический факультет МГУ, студ. 6 курса

E-mail: meccy@rambler.ru ; konstantin\_veni@mail.ru

## Введение

Набегающий поток атомарного кислорода (АК) является одним из наиболее опасных факторов космического пространства с точки зрения повреждающего воздействия на материалы космических аппаратов. В аэрокосмической промышленности в качестве защитных покрытий широко используются полимерные материалы со структурой полиимидов (пленки «Каптона»). Полиимиды и их прекурсоры-полиамидокислоты используются также в качестве модификаторов полимерных матриц для улучшения механических и термических характеристик полимерных композиционных материалов (ПКМ) [1]. В данной работе исследуется лабораторное воздействие АК на образцы пленок полиимиды марки «Каптон» и эпоксидного связующего ЭНФБ, модифицированного полиамидокислотой (ПАК) – прекурсором термопластичного полиимиды.

## 1. Атомарный кислород в области низких околоземных орбит

Атомарный кислород является основной составляющей атмосферы Земли на высотах ~ 200-700 км. Концентрация АК меняется в зависимости от уровня солнечной активности (рис.1), также изменяется значение годового флюенса АК в течение 11-летнего солнечного цикла (рис.2).

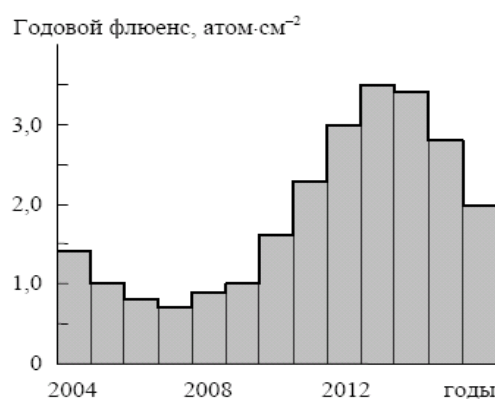
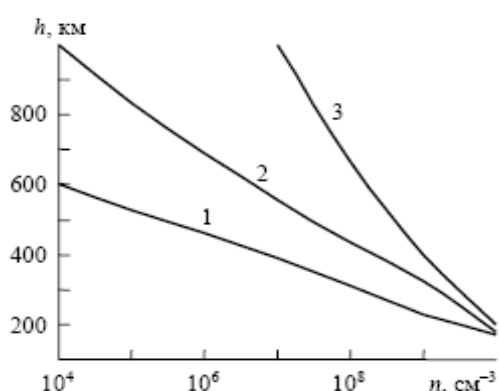


Рис.1. Зависимость концентрации АК от высоты при различных уровнях солнечной активности: 1 - минимальная, 2 – стандартная, 3 – максимальная

Рис.2. Изменение годового флюенса АК в течение 11-летнего солнечного цикла

## 2. Повреждение материалов набегающим потоком АК

Под действием потока АК происходит распыление широко используемых в конструкции космических аппаратов полимерных материалов, что приводит к уменьшению толщины приповерхностных слоев обшивочных элементов и потере ими массы [2,3]. Продукты распыления присутствуют в собственной внешней атмосфере космического аппарата и загрязняют его поверхность, за счет чего могут существенно измениться механические, оптические и электрофизические свойства поверхностных материалов и элементов оборудования. Разделяют физическое и химическое распыления. Физическое распыление связано с механическим разрушением структуры полимера, в основном, под действием бомбардирующих ионов с энергиями выше 30-50 эВ. В области низких околоземных орбит поток АК имеет скорость 7,9 км/с относительно аппарата, которой соответствует кинетическая энергия атомов  $\sim 5$  эВ. Поэтому за счет такого воздействия происходит преимущественно химическое распыление материалов: атомы кислорода химически взаимодействуют с молекулами вещества поверхности и образуют летучие окислы, уносящие массу вещества.

Для количественной характеристики уноса материала под действием набегающего потока АК используется коэффициент эрозии  $R$  – массовый, равный соотношению удельной потери массы к флюенсу АК (г/атом O) и объёмный, равный отношению удельной потери объема к флюенсу ( $\text{см}^3/\text{атом O}$ ).

### 2. Методика эксперимента

Для моделирования воздействия потока АК в НИИЯФ МГУ используется магнитоплазодинамический ускоритель кислородной плазмы (рис.2).

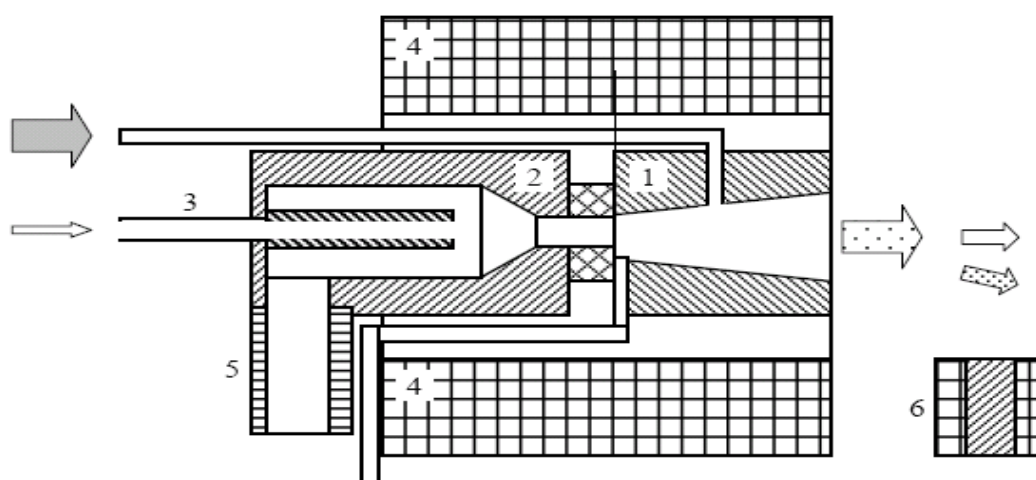


Рис.2. Схема магнитоплазодинамического ускорителя кислородной плазмы:

1 - анод, 2 - ферромагнитный промежуточный электрод, 3 – полый термокатод, 4 – соленоид, 5 – патрубок дополнительной вакуумной откачки, 6 – отклоняющий электромагнит

Кислородная плазма образуется в разрядном промежутке и ускоряется электрическим полем, созданным расходящимся магнитным полем соленоида. Средняя энергия ионов в потоке регулируется в диапазоне 20 - 80 эВ. Плотность потока ионов и нейтральных частиц кислорода, приведенная к энергии 5 эВ по полиимидному эквиваленту, составляет  $(0,6-8)10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Для формирования нейтрального пучка атомов заряженные частицы выводятся из потока плазмы отклоняющим электромагнитом.

Облученные на ускорителе образцы пленок каптона и эпоксидных связующих исследовались с помощью оптического, атомно-силового и сканирующего электронного микроскопов.

### 3. Результаты экспериментов и обсуждение

На рис.4 представлено изображение неповрежденной поверхности образца каптона, полученное методом атомно-силовой микроскопии. Наблюдается упорядоченная структура поверхности.

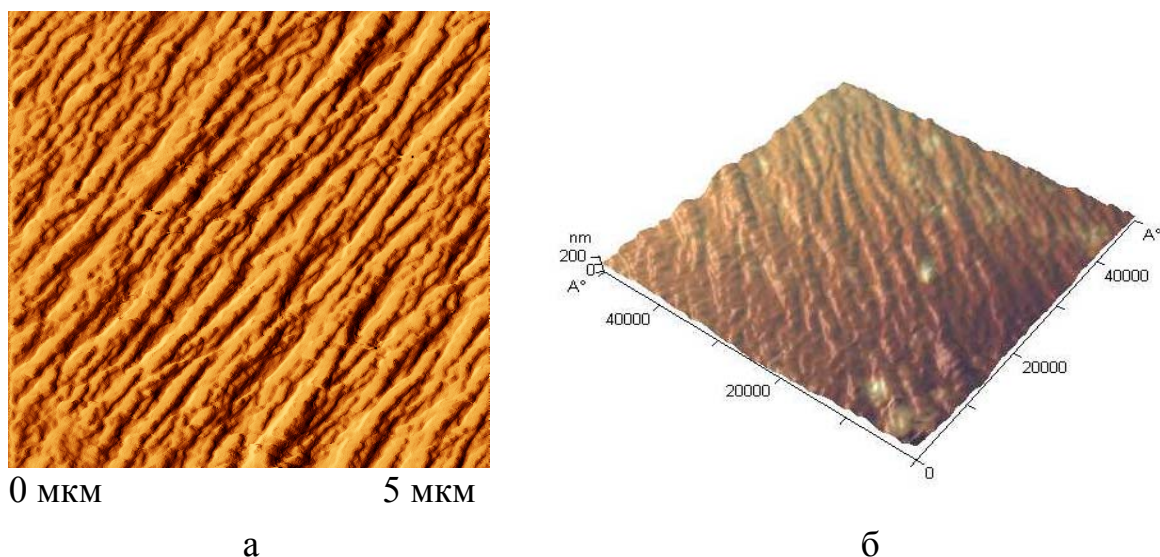


Рис.4. Изображение неповрежденной поверхности образца каптона:

а - интерпретация изображения с боковой подсветкой; б - трехмерная интерпретация изображения

После облучения образцов пленки каптона на магнитоплазодинамическом ускорителе потоком АК (при флюенсе  $10^{20} \text{ см}^{-1}$ ) происходят видимые изменения структуры поверхности: образуется ворсообразная морфология. На рис.5а,б представлены изображения границы области облучения. Степень насыщенности цвета отображает высоту рельефа (см. шкалу в правой части рисунка). На рис.5в представлено горизонтальное сечение поверхности вдоль одной из «строк» сканирования для изображения а), а на рис.5г показана трехмерная интерпретация изображения б).

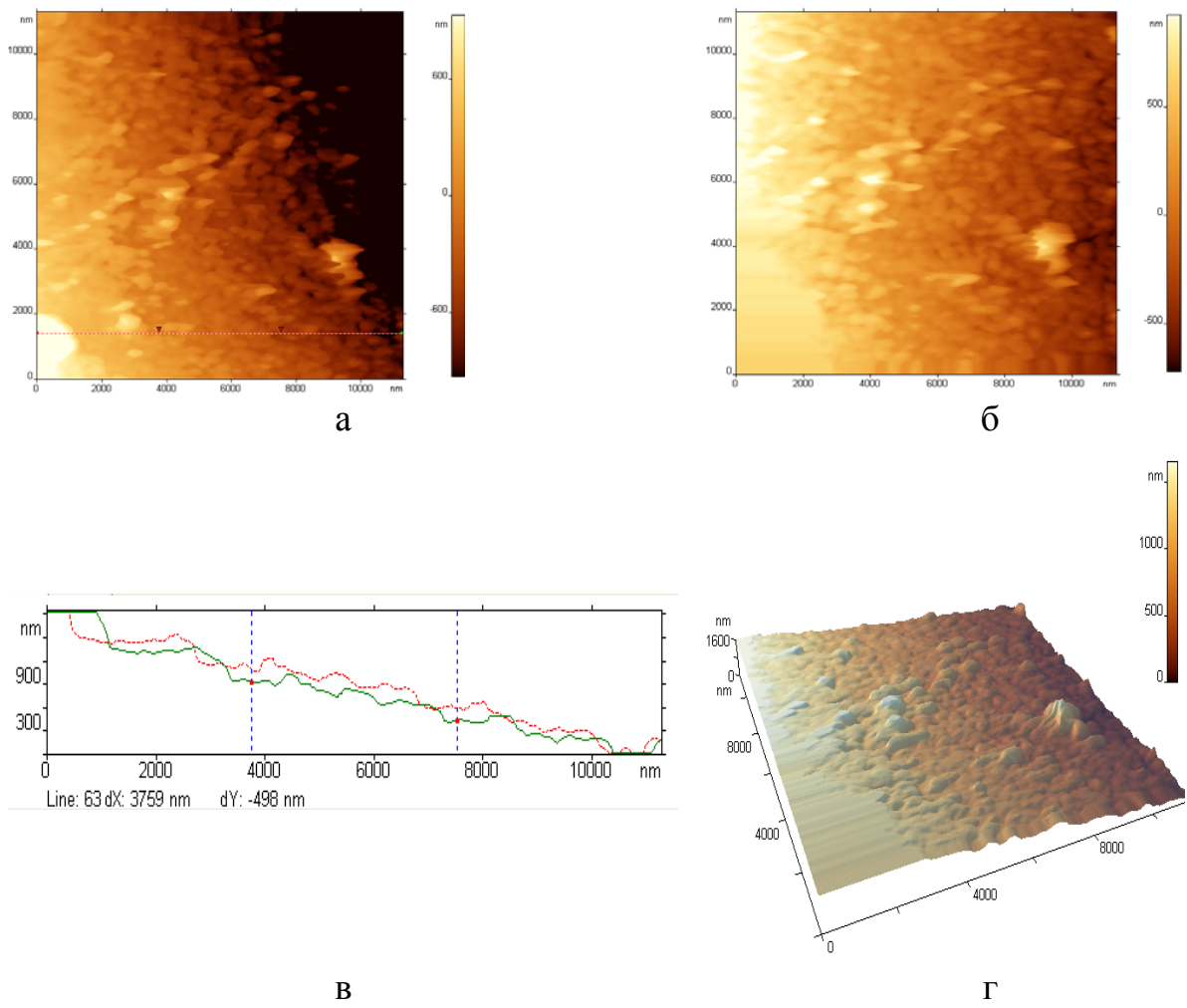


Рис.5. Различные интерпретации изображения поверхности образца пленки каптона после облучения потоком АК

Максимальная высота рельефа на границе облучения достигает 1200 нм, а высота “ворса” превышает 2 мкм. Изображение локальной области повреждения поверхности представлено на рис.6а. Ворсообразный рельеф облученной поверхности, полученная методом оптической микроскопии, показан на рис.6б.

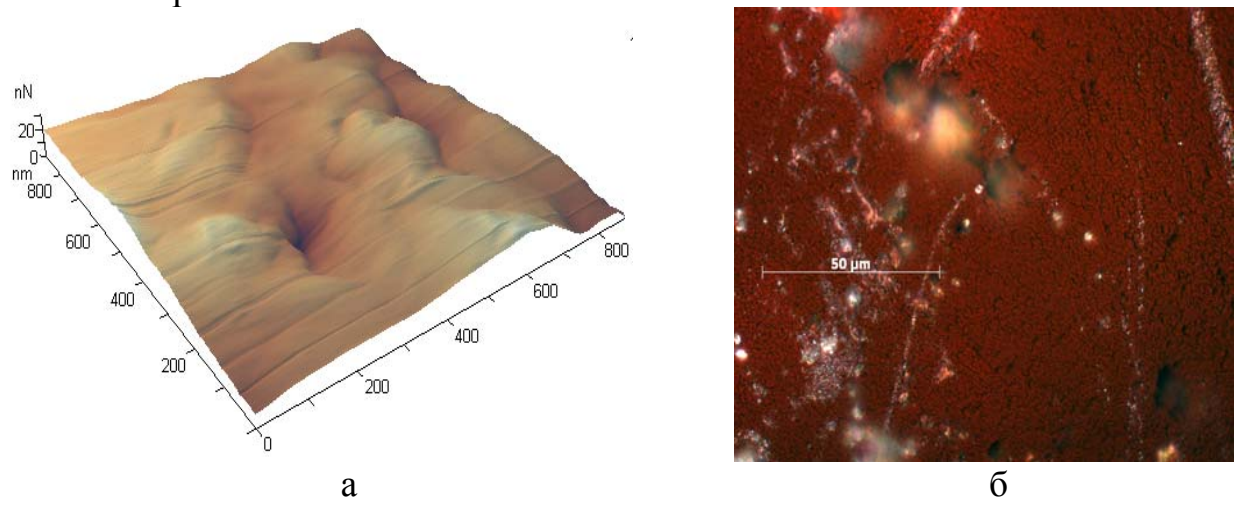


Рис.6. а. Локальная область повреждения поверхности; б. “Ворс” на поверхности облученного потоком АК образца пленки каптона

Вторая часть работы была посвящена изучению воздействия АК на образцы эпоксидного связующего ЭНФБ, широко применяемого при создании конструкционных материалов для космических аппаратов, его модификации полиамидокислотой ЭНФБ-ПАК, а также образцов полиимида – продукта дегидроциклизации используемого модификатора - полиамидокислоты.

Ранее было установлено, что введение в матрицу ЭНФБ полиамидокислоты приводит к одновременному увеличению модуля упругости и прочности на разрыв у ПКМ на 15-30% [4]. Для определения потенциальной возможности использования ЭНФБ-ПАК в аэрокосмической промышленности было решено провести исследование устойчивости связующего к воздействию АК.

Как и в случае образцов полиимида «Каптон», мы моделировали воздействие атомарного кислорода облучением пленок связующих кислородной плазмой на магнитоплазгодинамическом ускорителе НИИЯФ.

После облучения образцов по изменению их масс были рассчитаны массовые коэффициенты эрозии, относительные значения которых приведены в табл.1.

Таблица 1

**Оценка коэффициентов эрозии исследуемых связующих при воздействии атомарного кислорода**

Полимер	$\Delta m$ , мкг	R/R(ЭНФБ)
<b>Режим облучения №1 (100 мин.)</b>		
ЭНФБ	182 ± 17	1,00
ЭНФБ-ПАК	134 ± 2	0,77
<b>Режим облучения №2 (30 мин.)</b>		
ЭНФБ	60 ± 8	1,00
ЭНФБ-ПАК	32 ± 4	0,66
ПИ	20 ± 1	0,33

Как видно из таблицы 1, ЭНФБ-ПАК демонстрирует меньшие потери массы, а, следовательно, меньший коэффициент эрозии. Введение в полимерную матрицу 5% ПАК позволяет понизить коэффициент эрозии в среднем на 30 %. Наименьший коэффициент эрозии имеет полиимид ПИ.

На фотографиях (рис.7), полученных электронной сканирующей микроскопией, видно, что для исследованных полимеров, как и в случае полиимидных пленок «Каптон», поверхность приобретает структуру типа «ковровый ворс», что согласуется с литературными данными по травлению полимеров атомарным кислородом [5].

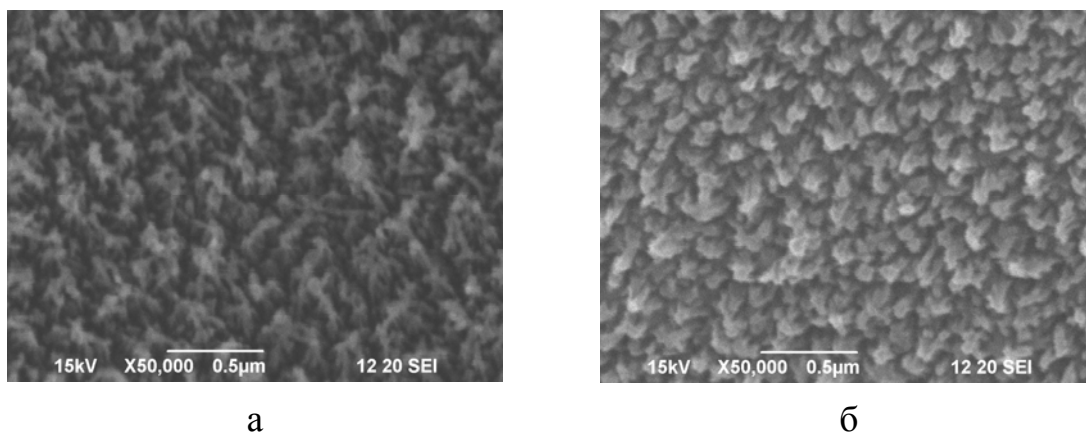


Рис. 7. Электронные фотографии поверхности полимеров после облучения кислородной плазмой: а - ЭНФБ; б - ЭНФБ-ПАК

В случае модифицированного эпоксидного связующего деструкция поверхности заметна в меньшей степени. Наиболее устойчивой структурой к воздействию АК оказался полиимид (ПИ).

### Выводы

В результате воздействия потока атомарного кислорода на полиимидную пленку каптона на ее поверхности возникает характерный ворсообразный рельеф, глубиной более 2 мкм. Такая же ворсообразная морфология наблюдается при изучении воздействия АК на эпоксидное связующее ЭНФБ, его модификацию ЭНФБ-ПАК, и термопластичного полиимида. Установлено, что модифицирование полимерной матрицы ЭНФБ полиамидокислотой позволяет понизить коэффициент эрозии связующего в среднем на 30%.

1. J.N.Hay, V.Woodfine, M.Davies. // High Perf. Polym. №8. 1996. P.335.
2. Л.С.Новиков, В.Н.Черник, П.Г.Бабаевский и др. Перспективные материалы, 2001, №5, с. 20-26.
3. L.S.Novikov, V.N.Chernik, S.F.Naumov. et al. Journal of Spacecraft and Rockets, 2006, Vol. 43, No. 3, p. 534-537.
4. М.Ю.Яблокова, Д.С.Дашкова, К.Б. Вернигоров, А.В.Шапагин, А.Ю.Алентьев.// Сб. тез. XV Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем». 2008. Йошкар-Ола. МарГТУ. с. 15.
5. В.В.Матвеев, А.П.Никифоров, В.Е.Скурат, А.Е.Чалых. О механизме возникновения шероховатости поверхности полимерных материалов при анизотропном травлении пучком быстрого атомарного кислорода // Химическая физика. 1998. т. 17 №4 . с. 120-128