

真空紫外辐照引起的聚合物材料质量损失 模型及实验验证

王 毅^{1,2}, 郭 兴¹, 王先荣¹, 杨生胜¹, 王小军^{1,2}

(1. 兰州空间技术物理研究所真空技术与物理重点实验室, 兰州 730000;

2. 无锡泓瑞航天科技有限公司, 无锡 214000)

摘 要: 基于扩散理论及辐射化学反应理论, 建立真空紫外(VUV)辐照引起的聚合物材料质量损失数学模型。采用分离变量法与特征函数展开法, 获得材料中挥发物质量随辐照剂量变化的函数关系式。通过实验得到聚酰亚胺(PI)薄膜和聚酯(PET)薄膜的质量损失数据, 拟合求解模型中的参数, 验证模型的适用性。实验结果表明, 该质量损失模型适用于PI薄膜及PET薄膜, 借助该模型可预估VUV辐照引起的材料的质量损失。

关键词: 真空紫外辐照; 聚合物材料; 质量损失; 扩散理论

中图分类号: V524.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-1328(2016)02-0229-06

DOI: 10.3873/j.issn.1000-1328.2016.02.014

Simulation and Experimental Validation of Model of Mass Loss of Polymer Material Induced by Vacuum Ultraviolet Radiation

WANG Yi^{1,2}, GUO Xing¹, WANG Xian-rong¹, YANG Sheng-sheng¹, WANG Xiao-jun^{1,2}

(1. Science and Technology on Vacuum Technology and Physics Laboratory, Lanzhou Institute of Space Technology Physics,

Lanzhou 730000, China; 2. Wuxi Hongrui Science and Technology Co., Ltd., Wuxi 214000, China)

Abstract: Based on diffusion theory and radiation chemical reaction theory, simulation of mass loss of polymer material induced by vacuum ultraviolet (VUV) radiation is established. The mathematical formula between mass of the volatile in the material and radiation time is obtained by using the separated variable approach and the eigenfunction expansion method. Mass losses of the polyimide (PI) film and polyethylene terephthalate (PET) film are obtained through experiments and model's parameters are solved by using curve fitting, thus validating the applicability of the model. Results show that the model of mass loss is applicable to PI or PET films and can be used for predicting mass losses of polymer materials induced by VUV radiation.

Key words: Vacuum ultraviolet radiation; Polymer materials; Mass loss; Diffusion theory

0 引 言

聚合物材料在空间环境下因发生出气逸出行为可造成分子污染^[1-2]。航天器敏感表面污染是一个复杂的物理与化学过程。它包括挥发物分子从材料体内逸出、空间传输和在敏感表面沉积三个基本过程。分子污染效应不仅取决于航天器所使用聚合物材料的种类和数量, 而且与航天器的尺寸及敏感表

面的相对位置密切相关, 同时受温度和辐照等环境的影响^[3-6]。污染效应的计算机仿真软件建立在一系列的物理模型基础上, 包括材料的质量损失模型、分子传输模型和分子沉积模型等。现有的一些模型能够在一定精度上对污染效应进行预测, 但仍不完善, 如未考虑温度和辐照环境的影响, 这导致了与在轨实际情况的差异。文献[7]基于扩散理论, 建立了真空出气数学模型, 在对材料历史分析的基础上,

获得了质损双指数理论公式;利用该理论,进行了碳纤维板等材料 120 h 和 5000 h 验证实验,实验结果与理论模型吻合较好。文献[8]对材料出气速率的加速规律进行了研究,指出了加速系数与温度成指数关系。文献[9]依据某一出气温度下材料质量损失总量与出气温度的函数关系及沉积量与沉积温度的函数关系,分析了凝结函数的形式,并通过实验数据拟合的方式得到了凝结函数的一般形式。文献[10]采用蒙特卡罗方法,分析了材料在热真空作用下的出气特性,按照扩散理论建立了材料各出气成份浓度与出气物位置及出气时间的偏微分方程,求解获得了出气物浓度及沉积量的函数式,模拟了不同参数下出气物浓度的分布情况。但因出气物浓度函数过于复杂而未对模型进行实验验证。

真空紫外光(VUV)在聚合物材料中具有强烈的吸收,能造成空间薄膜材料降解,从而使空间聚合物薄膜质量损失增加,并可能引起污染效应及增强效应,进而影响航天器上敏感表面的光学、物理及化学性能。目前,关于真空紫外辐照引起的聚合物材料的性能变化的研究主要集中在紫外辐照聚酰亚胺、硅橡胶等常用材料产生的污染效应及作用机理方面^[11-12],对辐照引起质量损失的模拟与预估研究鲜有报道。本文依据紫外光与聚合物材料的作用机理,建立真空紫外辐照引起的质量损失模型,并进行聚酰亚胺(PI)薄膜及聚对苯酯(PET)薄膜的真空紫外辐照实验,利用实验结果验证该模型的适用性。

1 质量损失模型

真空紫外辐照聚合物薄膜材料会引起以下过程:材料内部和表面挥发物组分的解吸附、挥发物分子在扩散过程中发生的化学反应、聚合物材料因受到紫外光子能量传递而产生的分子链降解以及上述过程中小分子物质的扩散等。根据这些过程,基于扩散理论,建立了真空紫外辐照引起的聚合物材料质量损失数学模型。

建立模型前先做了如下假设:

(1) 相比薄膜材料长度与宽度来说,材料厚度非常小,以至于可以忽略长度和宽度的影响,因而可将问题简化为一维无限大平板问题;

(2) 材料温度恒定;

(3) 扩散系数及化学反应系数均服从阿伦尼乌斯方程,即其与时间无关,而与材料的温度有关;

(4) 不考虑表面解吸附的影响,即扩散至材料表面的分子全部挥发至真空中;

(5) 材料出气成份仅为材料吸附的气态分子及本身所有的未反应单体、添加剂等分子,或者真空紫外辐照材料降解产生的分子,不考虑其他分子及其之间的化学反应;

(6) 材料中挥发物分子在扩散过程中发生的化学反应为一级反应;

(7) 出气仅发生在材料与真空界面;

(8) 模型中各系数均为宏观等效值。

假设材料体内挥发物浓度分布为 $C(x, t)$, 聚合物材料厚度为 l , 真空紫外辐照引起材料中挥发物分子在扩散过程中的化学反应速率常数为 k , 紫外光在材料内的源函数,即格林函数为 $S(x, t)$ 。由比尔定律^[13]可知,源函数 $S(x, t) = A \exp(-\alpha(l-x))$, 式中: A 为与具体材料及入射光强度有关的系数, α 为紫外光在材料内的线性吸收系数, $(l-x)$ 为紫外光入射深度。挥发物初始浓度为 C_0 。出气模型示意图如图 1 所示。

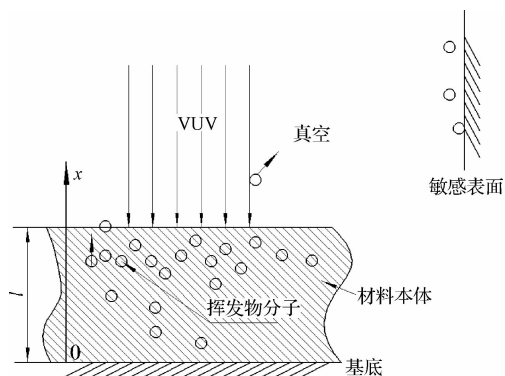


图 1 真空紫外辐照引起的材料出气模型示意图

Fig. 1 Simulation of outgassing of film materials induced by VUV radiation

基于这些假设,材料体内挥发物浓度分布 $C(x, t)$ 可由方程(1)得到:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} - kC(x, t) + A \exp(-\alpha(l-x)) \quad (1)$$

式中: $0 < x < l, t > 0$ 。

式(1)的边界条件和初始条件分别如式(2)、(3)所示:

$$C(0,t) = C(l,t) = 0 \quad (2)$$

式中: $t > 0$ 。

$$C(x,0) = C_0 \quad (3)$$

式中: $0 \leq x \leq l$ 。

由偏微分方程理论^[14],采用分离变量法及特征函数展开法得:

$$C(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{4C_0}{n\pi} \exp\left(-\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 Dt\right) + \frac{2Al^2}{[(\alpha l)^2 + (n\pi)^2] Dn\pi} \left[1 - \exp\left(-\frac{n^2\pi^2}{l^2} Dt\right)\right] + \frac{4C_0}{n\pi} \exp\left(-k - \frac{Dn^2\pi^2}{l^2} t\right) \sin \frac{n\pi x}{l}, n = 1, 3, 5, \dots \right\} \quad (4)$$

出气速率 $F(x,t)$ 为:

$$F(x,t) = -\frac{D}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ 4C_0 \exp\left(-\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 Dt\right) + \frac{2Al^2}{(\alpha l)^2 + (n\pi)^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{n^2\pi^2}{l^2} Dt\right)\right] + 4C_0 \exp\left(-k - \frac{Dn^2\pi^2}{l^2} t\right) \cos \frac{n\pi x}{l}, n = 1, 3, 5, \dots \right\} \quad (5)$$

对所研究无限大平板材料的一侧($x=l$)有:

$$F(l,t) = \frac{4C_0 D}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\exp\left(-\frac{n^2\pi^2}{l^2} Dt\right) + \exp\left(-k - \frac{Dn^2\pi^2}{l^2} t\right) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2Al}{(\alpha l)^2 + (n\pi)^2} \exp\left(-\frac{n^2\pi^2}{l^2} Dt\right) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2Al}{(\alpha l)^2 + (n\pi)^2}, n = 1, 3, 5, \dots \right] \quad (6)$$

因级数

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left[\exp\left(-\frac{n^2\pi^2}{l^2} Dt\right) + \exp\left(-k - \frac{Dn^2\pi^2}{l^2} t\right) \right]$$

随 n 增加迅速收敛,所以对该级数取 $n=1$ 做近似计算。则:

$$F(l,t) = \frac{4DC_0}{l} \left[\exp\left(-\frac{\pi^2}{l^2} Dt\right) + \exp\left(-k - \frac{\pi^2}{l^2} Dt\right) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2Al}{(\alpha l)^2 + (n\pi)^2} \exp\left(-\frac{\pi^2}{l^2} Dt\right) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2Al}{(\alpha l)^2 + (n\pi)^2}, n = 1, 3, 5, \dots \right] \quad (7)$$

令 $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2Al}{(\alpha l)^2 + (n\pi)^2} = b$, 则材料在一定温度

T 下 t 时刻的质量损失 $W(T,t)$:

$$W(T,t) = \frac{l^2}{\pi^2 D} \left(\frac{4DC_0}{l} - b \right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi^2}{l^2} Dt\right) \right] + \frac{4DC_0 l}{kl^2 + \pi^2 D} \left[1 - \exp\left(-k - \frac{\pi^2}{l^2} Dt\right) \right] + bt \quad (8)$$

2 质量损失模型的数学拟合与实验验证

为了获取真空紫外引起的具体材料的质量损失模型,在真空紫外环境模拟实验设备中进行了 PI 薄膜与 PET 薄膜的真空紫外辐照实验。真空紫外辐照设备参数为:辐照面积为 225 cm^2 ,辐照不均匀度小于 5%,波长范围为 $115 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$,真空紫外灯采用日本滨松公司(Hamamatsu)生产的 L2D2 系列的氙灯,型号为 L1835,加速倍数为 100 倍。真空紫外辐照时间为 5 h、10 h、22 h、30 h、44 h 及 50 h,分别相当于 500、1000、2200、3000、4400 及 5000 等效太阳小时(ESH)。对辐照后的 PI 薄膜按照 QJ1558A-2012 的实验条件,利用污染低温凝结效应设备^[15]进行了出气测试。所得的数据如表 1 所示。

表1 真空紫外辐照出气数据

Table 1 Outgassing data caused by VUV radiation

辐照剂量/ESH	PI TML/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$)	PET TML/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$)
500	4.24×10^{-6}	8.74×10^{-7}
1000	7.81×10^{-6}	1.03×10^{-6}
2200	1.66×10^{-5}	1.19×10^{-6}
3000	1.92×10^{-5}	1.26×10^{-6}
4400	2.23×10^{-5}	1.28×10^{-6}
5000	2.31×10^{-5}	1.29×10^{-6}

注:TML 为总质量损失。

所得到的 PI 薄膜及 PET 薄膜的质量损失如图(2)所示。从图中可以看出,紫外辐照 PI 薄膜与 PET 薄膜引起的质量损失随辐照剂量增加呈现逐步增大的趋势,且前期质量损失增幅较大,后期逐渐减小。

根据该实验结果,对式(8)中各系数进行拟合(PI 样品厚度为 $2 \times 10^{-3} \text{ cm}$,PET 样品厚度为 $1.2 \times 10^{-3} \text{ cm}$)。拟合得到的各参数如表 2 所示。

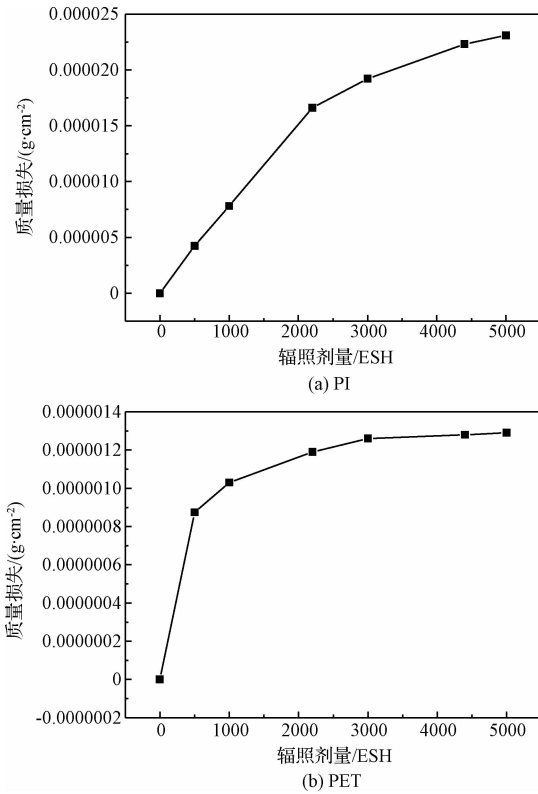


图 2 真空紫外辐照 PI/PET 引起的质量损失

Fig. 2 Mass loss of PI/PET induced by VUV radiation

表 2 拟合得到的真空紫外辐照 PI/PET 质量损失方程参数

Table 2 Fitting coefficients in the mass loss equations of PI/PET

参数	$C_0/$ ($g \cdot cm^{-3}$)	$k/(h^{-1})$	$D/$ ($cm^2 \cdot h^{-1}$)	$b/(g \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1})$	R^2
PI 拟合值	1.63×10^{-2}	2.22×10^{-6}	1.72×10^{-10}	1.00×10^{-15}	0.987
PET 拟合值	1.26×10^{-3}	7.03×10^{-11}	3.25×10^{-10}	7.90×10^{-12}	0.984

将表 2 中各参数代入式(8)得到真空紫外辐照 PI 引起的质量损失方程:

$$W(T, t) = 2.66 \times 10^{-5} \times [1 - \exp(-4.3 \times 10^{-4}t)] + 2.5 \times 10^{-15} \times [1 - \exp(-4.6 \times 10^6t)] + 1 \times 10^{-10}t \quad (9)$$

得到真空紫外辐照 PET 引起的质量损失方程:

$$W(T, t) = -2.74 \times 10^{-9} \times [1 - \exp(-2.26 \times 10^{-2}t)] + 6.03 \times 10^{-7} \times [1 - \exp(-2.26 \times 10^{-2}t)] + 7.9 \times 10^{-12}t \quad (10)$$

图 3 为 PI 与 PET 质量损失拟合曲线与实验值比较,从图中可以看出,拟合曲线与实验值吻合较好。

为了验证质量损失模型对真空紫外辐照 PI 及 PET 薄膜质量损失的适用性,进行了 100 h、200 h

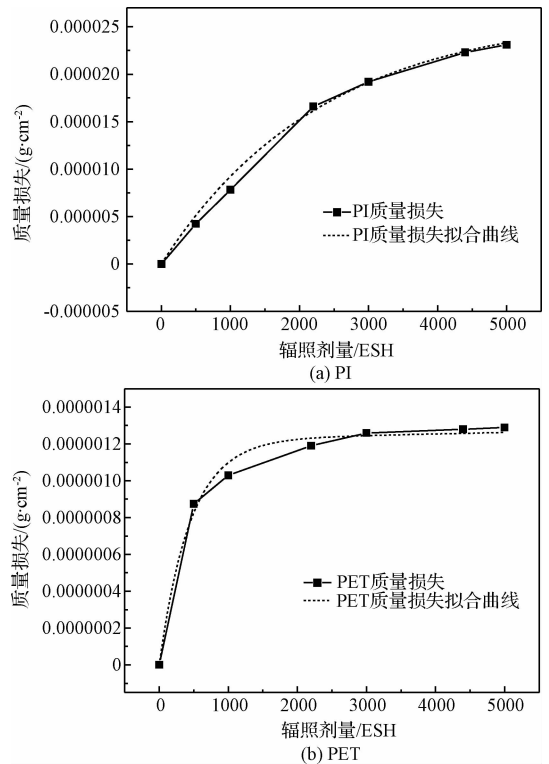


图 3 PI/PET 质量损失拟合曲线与实验值比较

Fig. 3 Comparison between PI/PET mass loss fitting line and experiment

(即分别等效于 10000 ESH、20000 ESH)的真空紫外辐照实验。实验后按照 QJ1558A-2012 标准对 PI 与 PET 薄膜的质量损失进行了测试。图 4 为 PI 与 PET 质量损失模拟曲线与实验值比较。

表 3 为 PI 与 PET 质量损失计算值与实验值比较。将表 3 中的辐照剂量代入式(9)、(10)中,分别得到 PI 与 PET 薄膜质量损失的计算值。由表 3 可见,模型外推计算值与实验值的误差均在 3% 以内,表明建立的质量损失数学模型对 PI 与 PET 薄膜是适用的。

表 3 真空紫外辐照 PI/PET 质量损失计算值及与实验值比较

Table 3 Comparison between mass loss simulations and experiments of PI/PET

辐照剂量/ESH	10000	20000
PI 质量损失实验值/($g \cdot cm^{-2}$)	2.55×10^{-5}	2.67×10^{-5}
PI 质量损失计算值/($g \cdot cm^{-2}$)	2.61×10^{-5}	2.64×10^{-5}
PI 误差/%	2.35	-1.12
PET 质量损失实验值/($g \cdot cm^{-2}$)	1.33×10^{-6}	1.36×10^{-6}
PET 质量损失计算值/($g \cdot cm^{-2}$)	1.30×10^{-6}	1.38×10^{-6}
PET 误差/%	-2.26	1.47

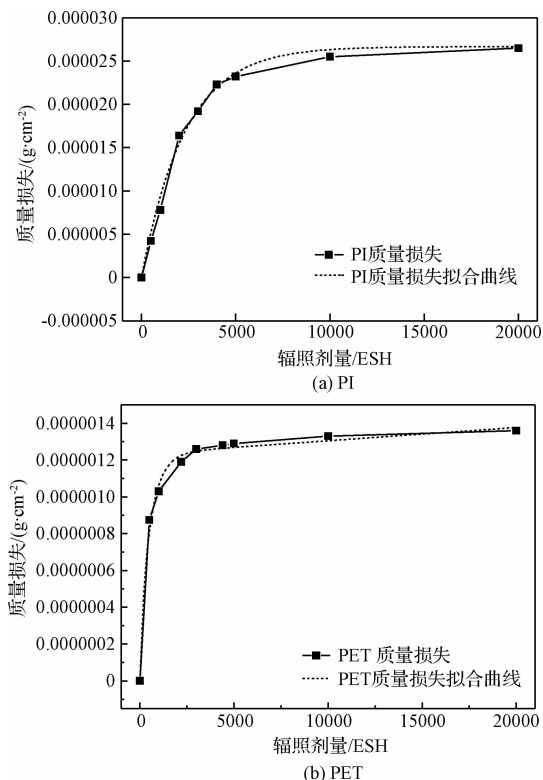


图4 PI/PET质量损失拟合曲线外推与实验值

Fig. 4 Comparison between PI/PET mass loss extrapolative line and experiment

3 结论

(1) 依据假定的真空紫外辐照聚合物薄膜材料的物理与化学过程,建立了真空紫外辐照聚合物材料质量损失模型。对数学模型进行了求解,获得了真空紫外辐照聚合物薄膜材料质量损失随辐照剂量变化的函数关系式。

(2) 利用真空紫外辐照设备及污染低温凝结效应设备测试了辐照过程中聚酰亚胺薄膜的质量。将实验数据代入模型中,获取了质量损失模型函数关系式中的参数。

(3) 通过长时间的辐照实验对获得的聚酰亚胺薄膜于聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜的质量损失模型进行了验证。结果表明,该质量损失模型对PI薄膜与PET薄膜是适用的。研究获得的非金属材料质量损失方程可为选择空间材料提供理论依据。

参 考 文 献

[1] Laikhtman A, Gouzman I, Verker R, et al. Contamination produced by vacuum outgassing of kapton acrylic adhesive tape [J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2009, 46(2): 236 -

240.

- [2] Prosvirnikov V M, Grigorevskiy A V, Kiseleva L V, et al. Influence of space environment on spectral optical properties of thermal control coatings [C]. The 7th International Conference on Protection of Materials and Structures from Space Environment, Toronto, Canada, May 10 - 13, 2004.
- [3] 院小雪, 庞贺伟, 周传良. 分子污染对卫星太阳能电池翼输出功率的衰减研究 [J]. 宇航学报, 2007, 28(1): 118 - 122. [Yuan Xiao-xue, Pang He-wei, Zhou Chuan-liang. Study on the attenuation of the solar cell power output caused by molecular contamination [J]. Journal of Astronautics, 2007, 28(1): 118 - 122.]
- [4] Khassanchine R H, Timofeev A N, Grigorevskiy A V, et al. Influence of UV radiation on outgassing of polymeric composites [J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2006, 43(2): 410 - 413.
- [5] Keith C, Albyn. Outgassing measurements combined with vacuum ultraviolet illumination of the deposited materials [J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2007, 44(2): 102 - 108.
- [6] Dever, Joyce A, Yan L. Vacuum ultraviolet radiation effects on DC93 - 500 silicone film studied [R]. Cleveland, United States; National Aeronautics and Space Administration, October 2005.
- [7] 王先荣. 空间材料质损过程的数学分析与理论的实验验证 [J]. 中国空间科学技术, 1989, 9(3): 8 - 20. [Wang Xian-rong. Mathematical analysis and experimental verification on spacecraft materials mass loss process [J]. Chinese Space Science and Technology, 1989, 9(3): 8 - 20.]
- [8] 王先荣, 范垂祯. 星用材料出气加速规律扩散模型 [J]. 宇航学报, 1994, 15(1): 55 - 59. [Wang Xian-rong, Fan Chui-zhen. A diffusion model upon spacecraft materials acceleration outgassing process [J]. Journal of Astronautics, 1994, 15(1): 55 - 59.]
- [9] 王先荣, 颜则东. 分子凝结与凝结表面温度的关系机理研究 [J]. 宇航学报, 2004, 25(3): 327 - 329. [Wang Xian-rong, Yan Ze-dong. The mechanism research upon the relationship between molecular condensation and sensitive surface temperature [J]. Journal of Astronautics, 2004, 25(3): 327 - 329.]
- [10] Khassanchine R H, Grigorevskiy A V, Galygin A N. Simulation of outgassing processes in spacecraft coatings induced by thermal vacuum influence [J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2004, 41(3): 384 - 388.
- [11] Fong M C, Lee A L. A time-dependent sticking coefficient model for multi-species spacecraft material [R]. AIAA 2005 - 5072, 2005.
- [12] Tribble A C, Boyadjian B, Davis J, et al. Contamination control engineering design guidelines for the aerospace community [R]. NASA, 4740, 1996.
- [13] 李丹明. ZnO 热控涂层光学特性的辐照退化研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2009. [Li Dan-ming. Optical characteristics' degradation of ZnO thermal control coating under irradiation

[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2009.]

- [14] Harold L. 偏微分方程 [M]. 葛显良译. 北京:高等教育出版社, 2005.
- [15] 王先荣, 马文杰. 污染低温凝结效应设备的研制 [J]. 宇航学报, 2002, 23(3):68-71. [Wang Xian-rong, Ma Wen-jie. A simulation equipment used for determining the outgassing contamination condensation effect on cryogenic sensitive surface in space [J]. Journal of Astronautics, 2002, 23(3):68-71.]

作者简介:

王毅(1980-),男,工程师,主要从事空间环境效应与控制研究。

通信地址:兰州市城关区南昌路209号(730000)

电话:(0931)4585285

E-mail:abedfgwangyi@163.com

(编辑:曹亚君)