聚酰亚胺/无机氧化物复合薄膜的制备与耐原子氧性能

王 凯 肖 飞 詹茂盛

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘 要: 分别以锆酸四丁酯、钛酸四丁酯和正硅酸乙酯为氧化物前驱体,利用溶胶凝胶法制备了一系列聚酰亚胺/无机氧化物复合薄膜,在原子氧地面模拟设备中进行了原子氧暴露实验,原子氧累计通量约为 3.1×10^{20} atom/cm^2. 分别考察了无机氧化物种类和含量对复合薄膜力学性能和耐原子氧性能的影响. 结果表明,无机氧化物在聚酰亚胺基体中的分散形态对其力学性能影响很大;原子氧暴露后,聚酰亚胺薄膜表面分别形成了富锆、富钛和富硅的保护层,质量损失率减小,耐原子氧性能明显提高.

关 键 词: 原子氧; 低地球轨道; 聚酰亚胺; 锆酸四丁酯; 钛酸四丁酯; 正硅酸乙酯

中图分类号: V 255

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2012)05-0601-04

Preparation and atomic oxygen resistance of polyimide/inorganic oxide composite films

Wang Kai Xiao Fei Zhan Maosheng

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: Three series of polyimide/inorganic oxide composite films were synthesized through sol-gel method using zirconium n-butoxide, tetrabutyl titanate and tetraethyl orthosilicate as the oxide precursor, respectively. The atomic oxygen (AO) resistance testes of the films were carried out using a ground-based atomic oxygen effects simulation facility. The atomic oxygen fluence is about 3.1×10^{20} atom/cm^2. The results indicate that the dispersing status of inorganic oxides will affect on the mechanical properties of polyimide films dramatically, and the inorganic oxides-rich layer is formed on the polyimide film after AO exposure, which decreases the mass loss rate and improves the AO resistance of polyimide films obviously.

Key words: atomic oxygen; LEO(low earth orbit); polyimide; zirconium n-butoxide; tetrabutyl titanate; tetraethyl orthosilicate

航天器在距地面 100 ~ 1 000 km 的低地球轨道(LEO, Low Earth Orbit)中运行时,要承受原子氧(AO, Atomic Oxygen,)、真空紫外辐射(VUV, Vacuum Ultraviolet)、微小碎片撞击以及 VUV 与 AO 协同作用等极端环境的考验. 其中,原子氧可与几乎所有有机材料和部分无机材料作用,造成材料表面的氧化剥蚀和性能退化. 国内外众多的地面模拟试验和美国宇航局(NASA)等的飞行试验(STS-8, STS-17, STS-41, STS-44)、长期暴露试验(LDEF)以及有限期选择性暴露试验(LDCE),都证实原子氧是导致材料发生性能变化的主要原因[1-4].

随着航空、航天技术的发展,以芳杂环为主要结构单元的聚合物,特别是芳香族聚酰亚胺(PI)

收稿日期: 2011-01-04; **网络出版时间**: 2012-04-20 09:16

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.2625.V.20120420.0916.010.html

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50803003)

作者简介: 王 凯(1979 -),男,辽宁沈阳人,讲师,wangkai@buaa.edu.cn.

因其突出的耐高低温性能和优异的电绝缘性能而广泛应用. 然而,在低轨道运行的航天器外层,PI 材料会和原子氧作用引起化学键的断裂,导致 PI 物理、机械、光学性能的改变[5-7].

市售的 PI 薄膜都不能经受原子氧的侵蚀,因而亟需一种保护 PI 不被侵蚀的方法. 目前,提高 PI 耐原子氧性能主要有 2 个策略:①在 PI 基体表面涂层,国内在这方面进行了较多研究并取得了很好的效果[8-10],然而在较大面积上制备均匀无缺陷的防护涂层非常困难,一旦出现缺陷,原子氧将从这些针孔状或者刮痕等类的缺陷处开始侵蚀 PI,导致其氧化降解;②通过共聚、共混、杂化等技术将耐原子氧组分引入到 PI 基体中,这种方法有可能在缺陷处自发地形成保护层,从而提高 PI 的耐原子氧性能. 将一些无机氧化物引入 PI 基体已有较多报道,如 PI/SiO_2,PI/Al_2O_3,PI/TiO_2,PI/V_2O_5等,但是对无机-有机复合 PI 材料的耐原子氧性能的研究却少见报道[11-15].

本文分别利用钛酸四丁酯、锆酸四丁酯和正硅酸乙酯为氧化物前驱体,制备了一系列 PI/无机氧化物复合薄膜,考察了氧化物种类和含量对 PI 薄膜力学性能和耐原子氧性能的影响,并利用 FE-SEM 分析了原子氧环境下 PI 表面的聚集态.

1 实验部分

1.1 主要原料

钛酸四丁酯、锆酸四丁酯,上海盛众精细化工有限公司;

正硅酸乙酯,天津市福晨化学试剂厂;

3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐(BTDA),上海合成树脂研究所;

均苯四甲酸酐(PMDA),溧阳龙沙化工有限公司;

4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA),中国医药上海化学试剂公司;

N-甲基吡咯烷酮(NMP),北京化工厂.

各试剂均直接使用.

1.2 聚酰亚胺薄膜的制备

在装有机械搅拌的 250 mL 三口瓶中加入 4,4'-ODA 和 NMP,搅拌溶解后加入与 ODA 等摩尔的 BTDA 或 PMDA,室温反应 4 h 后滴加氧化物前驱体,再反应 6 ~ 8 h 得聚酰胺酸(PAA)溶液. 将 PAA 溶液涂敷在洁净的玻璃板上,程序升温至 300℃热酰亚胺化得一系列 PI/氧化物复合薄膜. 各试样编号与配方参见表 1 ~ 表 3.

表 1 BTDA/ODA/TiO_2复合薄膜的性能

编号	TiO_2质量分数/%	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%	10 h 质量损失率/(g·m^{-2})
T0	0	127.0	3.4	6.5	9.0
T1	1	147.8	4.1	6.0	4.5
T3	3	81.9	3.7	2.4	2.5
T5	5	40.5	3.7	1.1	1.5

表 2 PMDA/ODA/ZrO_2复合薄膜的性能

编号	TiO_2质量分数/%	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%	10 h 质量损失率/(g·m^{-2})
Z0	0	89.7	2.34	29.7	10.2
Z1	1	91.8	2.28	21.9	6.7
Z3	3	78.2	2.14	16.8	6.9
Z5	5	63.9	2.04	14.2	6.9
Z10	10	26.8	1.94	2.96	2.8

表 3 PMDA/ODA/SiO_2复合薄膜的性能

编号	TiO_2质量分数/%	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%	10 h 质量损失率/(g·m^{-2})
S0	0	109.6	1.42	47.3	10.0
S5	5	112.8	1.60	48.3	3.5
S10	10	118.6	1.74	53.9	4.0
S15	15	124.5	1.88	59.2	3.5
S20	20	132.9	2.06	64.4	3.5

1.3 性能表征

利用 Instron 5565 型微机控制万能实验机测定了薄膜的静态拉伸性能,实验标准为 GB/T 13022-1991,拉伸速度为 5 mm/min.

利用北京航空航天大学的 IFM 原子氧效应地面模拟设备进行原子氧暴露实验. 原子氧试验前将试样于 100℃真空干燥 8 h. 原子氧通量与累积通量按商品化的标准 Kapton 试样的质量损失计算,计算公式如下:

$$F = \Delta M/(\rho \cdot A \cdot r) \quad (1)$$

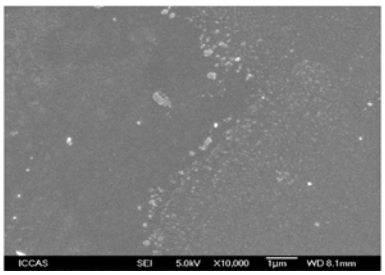
其中,F 是原子氧累积通量,atom/cm^2;ΔM 是质量损失,g;ρ 是材料密度,g/cm^3;A 是试样面积,cm^2;r 是材料剥蚀率,cm^3/atom,计算得 10 h 暴露试验的原子氧累计通量约为 3.10×10^{20} atom/cm^2.

利用美国 FEI 公司的 XL30S-FEG 型场发射扫描电子显微镜观察试样在原子氧暴露前后的表面微观形貌和聚集态结构.

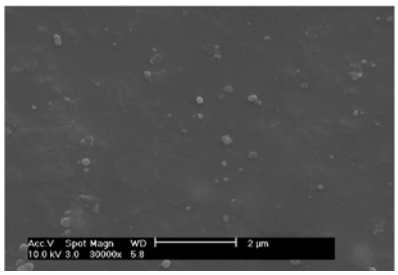
2 结果与讨论

3 种聚酰亚胺薄膜的力学性能和原子氧暴露 10 h 后的质量损失率分别列于表 1 ~ 表 3 中. 典型试样原子氧暴露试验前后的表观形貌分别如图 1 和图 2 所示.

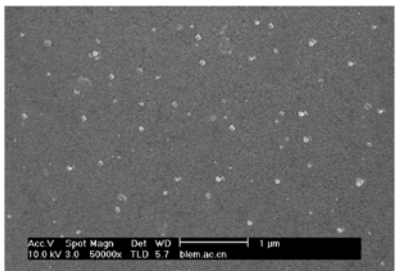
由表 1 ~ 表 3 可见,随无机成分的增加,含 TiO_2和 ZrO_2的 PI 薄膜的力学性能先升高后迅速



a　T5



b　Z5

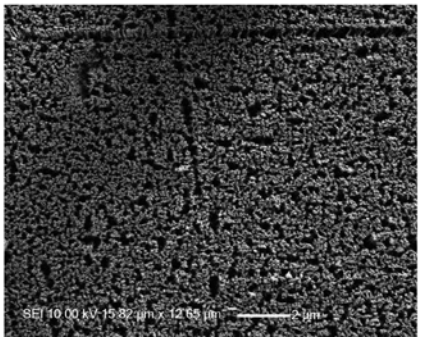


c　S15

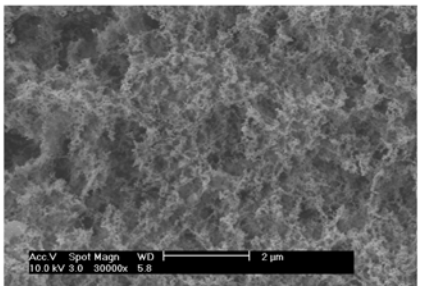
图 1　典型聚酰亚胺复合薄膜原子氧暴露试验前的表面形貌

降低,而含 SiO_2 的 PI 薄膜的力学性能直至 SiO_2 质量分数达 20% 时仍逐渐上升. 当无机成分均为 5% 质量分数时,3 种体系 PI 薄膜的力学性能,特别是拉伸强度和断裂伸长率为 S5 > > Z5 > T5. 这可能是由于 3 种无机氧化物粒子在 PI 薄膜基体中的分散状态不同所致. SiO_2 的前驱体正硅酸乙酯的水解速率最低,与有机体系的相容性最好,因而其形成的 SiO_2 无机氧化物颗粒尺寸最小,可达到纳米级,且分散最好,从而使该体系的力学性能最佳. 而 TiO_2 和 ZrO_2 的前驱体水解速度过快,与有机体系相容性较差,只有在含量很低时(1% 质量分数)有可能形成纳米级的无机氧化物颗粒且分散均匀,随这 2 种无机成分含量的增加,氧化物颗粒发生团聚并可能与有机相发生相分离,从而导致力学性能迅速降低.

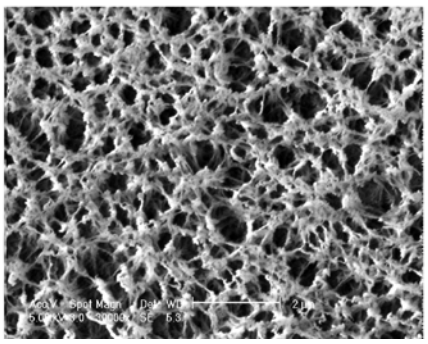
由图 1 可见,T5 和 Z5 薄膜中 TiO_2 和 ZrO_2 的颗粒尺寸在 100 ~ 500 nm 的范围内,且尺寸分布较宽,而 S15 薄膜中 SiO_2 的颗粒尺寸在 100 nm 左右,且尺寸分布均匀. 这样的表面形态证实了上述推测.



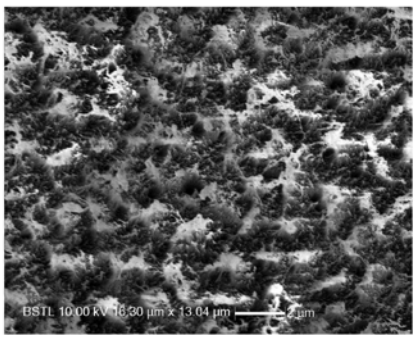
a　T5



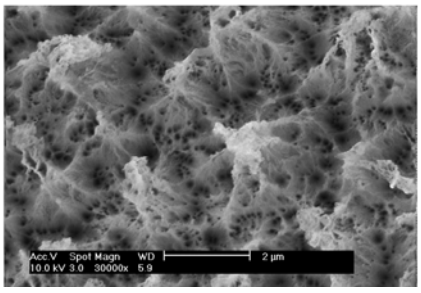
b　Z5



c　S15



d　T0



e　S0

图 2　典型聚酰亚胺复合薄膜经原子氧暴露试验后的表面形貌

由表 1 ~ 表 3 可见,随无机氧化物含量的增加,PI 薄膜的耐原子氧性能显著提高. 其中,TiO_2 质量分数为 5% 的 T5 在 10 h 原子氧暴露试验后的质量损失率为 1.5 g/m^2,仅为不含无机氧化物薄膜 T0 质量损失率的 16.7%. 此外,T5 的质量损失率也低于含 10% 质量分数 ZrO_2(Z10,2.8 g/m^2)和 20% 质量分数 SiO_2(S20,3.5 g/m^2)薄膜的质量损失率. 当无机成分均为 5% 质量分数时,耐原子氧性能由高到低的顺序为 T5 > S5 > Z5. 这表明 BTDA/ODA/TiO_2 体系的耐原子氧性能优于 PMDA/ODA/ZrO_2 和 PMDA/ODA/SiO_2 体系.

由图 2a ~ 图 2c 可见,T5 经原子氧腐蚀后,表面呈较致密的颗粒聚集形貌,S5 呈显著的网状结构,而 Z5 介于二者之间,这种形貌特征也能够解释其耐原子氧性能和力学性能的差异. S15 中的 SiO_2 成分呈交联网状结构,分散均匀,与 PI 基体结合良好,因而使 PI 薄膜具有很高的力学性能,但其网络中较大的孔洞限制了其提高 PI 耐原子氧性能的程度. T5 中 TiO_2 以粒子形态存在,无显著的交联网络形成,因而容易在 PI 基体中形成团聚和应力集中,从而导致其力学性能显著降低,但其遮盖能力明显优于 S5,从而表现出最高的耐原子氧性能和低的力学性能.

图 2d 和图 2e 分别为不含无机粒子的 BTDA/ODA 薄膜(T0)和 PMDA/ODA 薄膜(S0)经原子氧腐蚀后的表面形貌. 由图可见,二者形貌类似,均呈显著的“山丘”状形态,“山丘”底部还有大量的孔洞,这表明原子氧对 PI 薄膜具有显著的“潜蚀”作用. 此外,BTDA/ODA 体系的山丘相对较低矮密集,10 h 后的质量损失率(9.0 g/m^2)也略低于 PMDA/ODA 体系(10.0 ~ 10.2 g/m^2),说明其本身的耐原子氧相对较好.

3 结 论

本文比较了 2 种聚酰亚胺基体和 3 种原位生成的氧化物对 PI/氧化物纳米复合薄膜的力学性能和耐原子氧性能的影响,结果表明:①BTDA/ODA 体系的耐原子氧性能略高于 PMDA/ODA 体系;②氧化物含量相近时,TiO_2 提高 PI 耐原子氧性能的程度更高;③原位形成的 SiO_2 能够在 PI 基体中形成交联网络,从而显著提高其力学性能.

参考文献(References)

[1] Doolingk D. Material selection guidelines to limit atomic oxygen effects on spacecraft surfaces[R]. NASA/TP-1999-209260, 1999

[2] Snyder A, Groh K K. The dependence of atomic oxygen undercutting of protected polyimide Kapton H upon defect size[R]. NASA/TM-2001-210596, 2001

[3] Bruce A B, Kim K de G, Sharon K M. Low Earth orbit atomic oxygen interactions with spacecraft materials[R]. NASA/TM-2004-213400, 2004

[4] Kent A W, John W C. Space environmentally stable polyimides and copolyimides[R]. NASA-2000-45sample-kaw, 2000

[5] 丁孟贤. 胺-化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京:科学出版社, 2006:1 - 7
Ding Mengxian. Polyimides: chemistry, structure, and properties among them relationship and materials[M]. Beijing: Science Press, 2006:1 - 7(in Chinese)

[6] Kiefer R L, Gabler W J, Hovey M T, et al. The effects of exposure in space on two high-performance polymers[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2011, 80(2):126 - 129

[7] Suleyman Koytepe. Synthesis, characterization of phosphine oxide-containing polyimides and their use as selective membrane for dopamine[J]. Journal of Polymer Research, 2008, 15:249 - 257

[8] 刘向鹏, 童靖宇, 李金洪. 航天器薄膜材料在原子氧环境中退化研究[J]. 航天器环境工程, 2006, 23(1):39 - 41, 59
Liu Xiangpeng, Tong Jingyu, Li Jinghong. Study on the degradation of spacecraft film material due to AO interation[J]. Spacecraft Environment Engineering, 2006, 23(1): 39 - 41, 59(in Chinese)

[9] 多树旺, 李美栓, 张亚明, 等. 轨道环境中的原子氧对空间材料的侵蚀与防护涂层[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(3):152 - 156
Duo Shuwang, Li Meishuan, Zhang Yaming, et al. Atomic oxygen attack on space materials in LEO environment and protective coating[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2002, 14(3):152 - 156(in Chinese)

[10] Duo Shuwang, Li Meishuan, Zhou Yanchun. Effect of ion implantation upon erosion resistance of polyimide films in space environment[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006(16):S661-S664

[11] Illingsworth M L, Banks B A. Zr-containg 4-4'-ODA/PMDA polyimide composites[R]. NASA/TM-2001-211099, 2001

[12] Sun J L, Zhang Q Y, Gu J W, et al. Prepartation and characterization of polyimide-silica hybrid thin films[J]. Polymer-Plastic Technology and Engineering, 2010, 49:250 - 253

[13] Chiang P C, Whang W T, Tsai M H, et al. Physical and mechanical properties of polyimide/titania hybrid films[J]. Thin Solid Films, 2004, 447/448:359 - 364

[14] Lin C H, Feng C C, Hwang T Y. Preparation, thermal properties, morphology, and microstructure of phosphorus-containing epoxy/SiO_2 and polyimide/SiO_2 nanocomposites[J]. Macromolecular Nanotechnology, 2007, 43:725 - 742

[15] Xiao F, Wang K, Zhan M S. Atomic oxygen erosion resistance of polyimide/ZrO_2 hybrid films[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(24):7384 - 7388

(编 辑:文丽芳)