

УДК 541.64:539 (2+3)

**ВЛИЯНИЕ НАТУРНОЙ ЭКСПОЗИЦИИ В КОСМОСЕ
НА НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ОРГАНИЧЕСКОГО СТЕКЛА**

**Старцев О. В., Руднев В. П., Ивонин Ю. Н., Никишин Е. Ф.,
Барбашев Е. А., Богатов В. А., Перов Б. В.**

Исследованы свойства органического стекла СО-120 после экспонирования в условиях открытого космоса в течение 102 и 456 сут: потеря в массе, линейные размеры, плотность, светопропускание, ударная вязкость, динамические механические характеристики, температурные переходы, коэффициент линейного термического расширения. Рассмотрен механизм процессов, заключающийся в разрыве углерод-углеродной связи основной цепи, фотолизе боковых эфирных групп и разрыхлении межкластерных областей полимера в поверхностном слое до 110 мкм. При экранировании образцов СО-120 защитной пленкой ПТФЭ исключается повреждение поверхности органического стекла.

Для получения сведений о возможности применения органического стекла в космической технике в настоящей работе исследовано влияние длительного экспонирования стекла СО-120 (ПММА с добавкой фенилсалцилата [1]) в условиях открытого космоса. Наряду с оценкой сохраняемости некоторых важнейших эксплуатационных характеристик органического стекла была также поставлена задача изучения механизма физико-химических процессов, протекающих в материале под воздействием факторов космического пространства (ФКП).

Образцы стекла СО-120 в виде прямоугольных полосок длиной $(6,6 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$, шириной $(4,97 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$ и толщиной $(2,45 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$ м помещали в металлические кассеты-рамки и экспонировали в условиях открытого космоса аналогично [2, 3] в течение 102 и 456 сут. Одна из сторон кассеты с образцами была открыта и не затенялась, другая — была обращена к поверхности отсека. Для оценки вклада отдельных ФКП в общее изменение свойств материала часть образцов экранировали пленкой ПТФЭ толщиной $2 \cdot 10^{-5}$ м, сложенной в четыре слоя.

Потери массы в образцах СО-120 определяли с погрешностью $5 \cdot 10^{-7}$ кг. Точность измерения линейных размеров составляла $5 \cdot 10^{-6}$ м. Плотность ρ образцов измеряли методом гидростатического взвешивания с точностью до $0,5$ кг/м³. Оптические свойства контролировали по УФ-спектрам, записанным на спектрофотометре «Specord UV-VIS» в диапазоне 220–780 нм.

Для получения информации об изменении механических свойств СО-120 определяли ударную вязкость по Шарпи a (ГОСТ 4647-80) при 293 К, а также динамический модуль сдвига G' и тангенс угла механических потерь $\tan \delta$ в интервале температур 77–500 К. Параметры G' и $\tan \delta$ измеряли на обратном крутильном маятнике, аналогичном описанному в работе [4], на частоте ~ 1 Гц. Характеристики теплового расширения $\Delta l/l$ и коэффициента линейного расширения μ определяли кварцевым линейным дилатометром с оптической системой отсчета в интервале 77–380 К. Ошибка в измерении Δl образцов составляла $1 \cdot 10^{-6}$ м, что позволяло расчитывать μ с погрешностью, не превышающей 3 %. Сведения о молекулярной подвижности и релаксационных процессах получали из анализа температурных зависимостей $\tan \delta$ и температурных переходов, определенных по изломам графиков $\mu(T)$ и $c_t(T)$, где низкочастотную скорость сдвиговых волн c_t рассчитывали по формуле $c_t = \sqrt{G' / \rho}$ [4].

Плотность, потери массы и изменение линейных размеров. Свойства СО-120 во многом совпадают со свойствами ПММА, устойчивого к воздействию агрессивных факторов [1]. Измерения плотности (табл. 1) показали сохранение этой характеристики на исходном уровне после длительного воздействия ФКП. Отмечается лишь незначительное уменьшение плот-

Таблица 1

Влияние продолжительности и условий натурной экспозиции на некоторые физические характеристики СО-120

Условия и продолжительность испытаний	ρ_0 , кг/м ³	$\frac{\Delta m_t}{S}$, кг/м ²	Δh_t , м	a , кДж/ м ²	$\mu \cdot 10^5, \text{К}^{-1}$					
					T_{γ} °V	T_{γ} °V	T_{β} °V	T_{β} °V	T_{α} °V	T_{α} °V
Исходные образцы	1190	0	0	13,6	3,6	4,8	5,5	7,0	8,6	
102 сут с экраном	1191	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—	—	—	
102 сут без экрана	1191	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	13,6	—	—	—	7,3	9,6	
456 сут с экраном	1192	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—	—	—	
456 сут без экрана	1188	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	12,1	3,6	4,8	6,1	6,1	9,6	
	(1191)						(5,9)	(5,9)	(9,1)	

Примечание. В скобках указана характеристика образца, измеренная после удаления с лицевой поверхности слоя толщиной $7,4 \cdot 10^{-4}$ м.

ности, соизмеримое с ошибкой эксперимента, для неэкранированных образцов после 456 сут испытаний. После удаления в указанных образцах с лицевой стороны слоя толщиной $7,4 \cdot 10^{-4}$ м плотность оставшейся части восстанавливается до исходного уровня, что можно рассматривать как следствие разрыхления поверхностного неэкранированного слоя полимера. Для неэкранированных образцов наблюдается уменьшение толщины из-за удаления поверхностного слоя (табл. 1). Это подтверждается анализом данных по потерям массы, отнесенной к площади открытой лицевой поверхности $\Delta m/S$ образцов (табл. 1). Следствием того, что возрастание величины $\Delta m/S$ определяется уносом массы с лицевой поверхности, является выполнение с удовлетворительной точностью соотношения

$$\Delta m/S = \rho_0 h_t - \rho_0 h_0, \quad (1)$$

где h — толщина образцов, а индексы 0 и t соответствуют времени экспонирования в натурных условиях. Оказалось, что скорости изменения параметров Δh_t и $\Delta m_t/S$ постоянны и составляют $8,6 \cdot 10^{-5}$ м/год и $8,6 \cdot 10^{-2}$ кг/м² год. Эти оценки позволяют прогнозировать изменение толщины образцов органического стекла под воздействием ФКП для данных условий испытаний. Например, для уменьшения толщины стекла СО-120 на 1 мм необходимо около 11,5 лет.

Оптические свойства. Кривые спектрального коэффициента светопропускания τ СО-120 в зависимости от продолжительности и условий экспонирования показаны на рис. 1 (кривые 1–5). Наличие светостабилизирующей добавки (фенилсалцилата) в органическом стекле СО-120 вызывает (в отличие от чистого ПММА) практическое полное поглощение света в УФ-области [1, 5, 6]. Под воздействием ФКП граница светопропускания заметно смещается в длинноволновую область и на 10–20% уменьшается величина τ в области видимого спектра. Экранирование образцов органического стекла пленкой ПТФЭ, непрозрачной для видимых и УФ-лучей (рис. 1, кривая 6), существенно не влияет на величину τ как после 102, так и после 456 сут испытаний. Таким образом, солнечное излучение не является существенным фактором, влияющим на изменение светопропускания стекла СО-120 при $\lambda > 330$ нм.

Чтобы доказать, что изменение τ при воздействии ФКП определяется изменением оптических свойств стекла в сравнительно тонком поверхностном слое, хорошо наблюдаемым визуально, были записаны спектры пропускания в образце, экспонированном 456 сут без экранирования, после последовательного удаления поверхностного слоя толщиной до 0,74 мм с лицевой стороны (рис. 1, кривые 1, 7–13). Для количественной оценки изменения оптической плотности СО-120 рассчитывали показатель желтизны K_{jk} [1]

$$K_{jk} = \frac{(\tau_{420} - \tau'_{420}) - (\tau_{680} - \tau'_{680})}{\tau_{560}}, \quad (2)$$

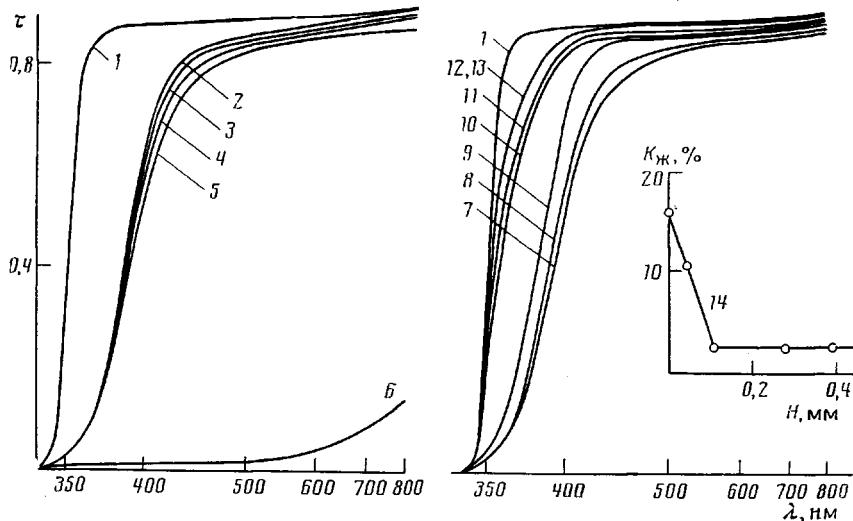


Рис. 1. Изменение спектрального коэффициента светопропускания τ (1–13) и коэффициента желтизны $K_{ж}$ (14) СО-120 после воздействия ФКП: 1–5 – влияние продолжительности и условий экспонирования (1 – исходный образец; 2–5 – образец после экспонирования в течение 102 (2, 3) и 456 сут (4, 5); 2, 4 – с экранированием пленкой ПТФЭ; 3, 5 – без экранирования); 6 – спектральный коэффициент пропускания пленки ПТФЭ; 7–13 – влияние толщины слоя H , снятого с лицевой поверхности образца, выдержанного 456 сут без экрана, $H=0$ (7); 0,04 (8); 0,11 (9); 0,27 (10); 0,39 (11); 0,66 (12) и 0,74 мм (13)

где параметры τ_{420} , τ_{560} , τ_{680} относятся к исходному, а τ'_{420} , τ'_{560} – к экспонированному образцу при соответствующей длине волны. Оказалось (рис. 1, кривая 14), что показатель желтизны с увеличением толщины снятого поверхностного слоя H линейно уменьшается от 16 до 2,5%, причем при $H>H'=0,11$ мм величина $K_{ж}$ остается практически постоянной.

Аналогично изменяется и показатель $\xi=\tau_0/\tau_H$, где τ_0 – коэффициент светопропускания исходного образца в диапазоне длии волн 350–780 нм, τ_H – соответствующий ему коэффициент светопропускания экспонированного образца после удаления поверхностного слоя толщиной H . В качестве примера на рис. 2 представлены зависимости $\xi(H)$ для нескольких длин волн. Видно, что по мере возрастания H показатель ξ линейно снижается до $H=H'$, после чего наклон кривых $\xi(H)$ резко уменьшается и $\xi\rightarrow 1$.

Таким образом, как по показателю желтизны, так и по величине ξ можно определить некоторую толщину поверхностного слоя H' , в пределах которого существенно изменяются оптические характеристики органического стекла. Анализ кривых, изображенных на рис. 1, показал, что толщина слоя H' постоянна для длин волн, превышающих 420 ± 14 нм, и совпадает со значением H' , определенным по показателю желтизны ($0,11\pm0,05$ мм). По мере приближения к границе светопропускания H' линейно увеличивается и при $\lambda=350$ нм достигает $0,23\pm0,1$ мм (рис. 3). Однако необходимо отметить, что в результате воздействия ФКП оптические свойства стекла СО-120 частично изменяются и при $H>H'$. Это хорошо видно из рис. 1: кривые 7–13 по мере увеличения H приближаются к своему первоначальному виду, но не достигают его.

Механические свойства, релаксационные процессы и температурные переходы. Длительное воздействие ФКП не вызвало существенного изменения механических характеристик стекла СО-120. Так, его ударная вязкость a в пределах погрешности измерений сохранилась на исходном уровне (табл. 1). Примером, иллюстрирующим влияние ФКП на динамические механические характеристики СО-120, является рис. 4. Температурные зависимости G' и $\operatorname{tg} \delta$ исходных образцов СО-120 хорошо согласуются с известными литературными данными для чистого ПММА [4]. Уменьшение G' от 2520 МПа при 77 К до 1,6 МПа при 420 К определяется тремя основными релаксационными процессами, которым соответствуют максимумы механических потерь на кривой $\operatorname{tg} \delta(T)$ (рис. 4). Основной релаксацион-

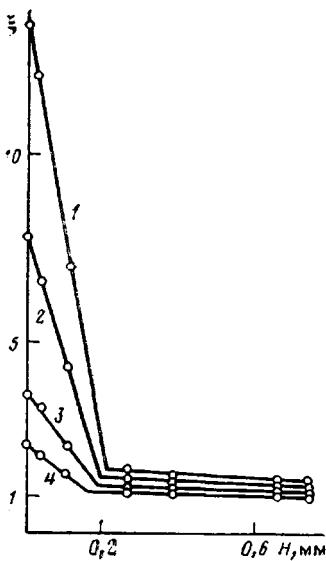


Рис. 2

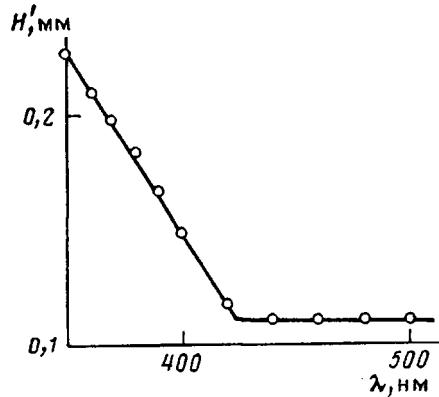


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости параметра $\zeta = \tau_0/\tau_H$ от толщины удаленного с лицевой поверхности слоя для $\lambda = 370$ (1), 380 (2), 390 (3) и 400 нм (4)

Рис. 3. Зависимость глубины слоя H' от длины волны

ный процесс с α -пиком при 410 К обусловлен переходом полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое; β -пик $\lg \delta$ при 328 К, согласно известным представлениям [4, 7, 8], вызван проявлением подвижности боковых эфирных групп, а наиболее низкотемпературный γ -максимум при 170 К отвечает подвижности метильных групп, непосредственно присоединенных к основной цепи ПММА [4, 8].

Температурные зависимости G' и $\lg \delta$ экспонированных образцов, как показывают рис. 4, не претерпели существенных изменений, что подтверждает известные представления о высокой устойчивости органического стекла к действию агрессивных факторов [1]. Лишь в образцах, выдержанных 456 сут без экранирования, в низкотемпературной области отмечается уменьшение величины G' , достигающее 7% при 77 К.

Однако релаксационные кривые 1'-3' на рис. 4 несут информацию о некоторых закономерностях влияния ФКП на вязкоупругое поведение и релаксационные процессы материала. Обращает на себя внимание увеличение полуширины α -максимума $\lg \delta$ от 20 К в исходных образцах до 30 и 35 К в образцах, выдержанных 456 сут с экранированием и без экранирования соответственно. Влияние экранирования сказывается также и на величине $\lg \delta$ при температурах, предшествующих области γ -релаксации.

На рис. 5 изображены участки кривых $\lg \delta(T)$ в области β -релаксации СО-120. По мере увеличения продолжительности экспонирования высота β -максимума $\lg \delta$ уменьшается (кривые 1-3), но остается на исходном уровне после 456 сут выдержки в экранированных пленкой ПТФЭ образцах (кривая 4).

Дополнительные сведения о влиянии ФКП на релаксационные процессы в СО-120 можно получить из сопоставления температурных переходов, определенных по изломам на графиках $c_t(T)$. На рис. 6 в качестве примера приведены зависимости низкочастотной скорости звука от температуры органического стекла в исходном состоянии и после 456 сут натурной экспозиции. С повышением температуры в исходных образцах фиксируется семь переходов, положение которых на температурной шкале определяет границы α -, β - и γ -релаксационных процессов. Аналогичные переходы были обнаружены ранее в ряде работ [4, 8, 9] для ПММА. Согласно современным представлениям, β - и β' -переходы определяют температуры размораживания подвижности боковых эфирных групп и вращательного

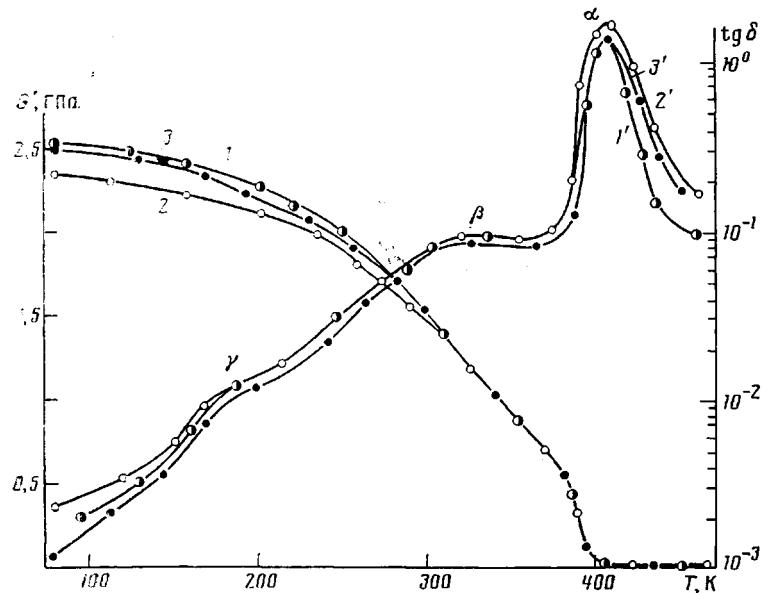


Рис. 4. Температурные зависимости G' (1–3) и $\operatorname{tg} \delta$ (1'–3') СО-120 в исходном состоянии (1, 1') и после 456 сут натурной экспозиции без экранирования (2, 2') и с экранированием пленкой ПТФЭ (3, 3')

движения основных цепей относительно их продольных осей [4, 8, 9]. Переходы α' и α могут быть отнесены к началу размораживания сегментальной подвижности в межклластерных областях и в кластерах линейного аморфного полимера, а переходы α'_1 и α_1 соответственно к окончанию этого процесса.

В табл. 2 представлены значения температуры переходов органического стекла в исходном состоянии и после действия ФКП. С точностью до ± 3 К α -, α'_1 , α'_2 , β - и γ -переходы для всех изученных образцов остаются неизменными. С увеличением продолжительности испытаний до 456 сут отмечается понижение температур переходов α' на 18 К и β' на 7–10 К.

Тепловое расширение. Дилатометрические кривые органического стекла (рис. 6, кривые 1', 2') позволяют зафиксировать пять переходов, температуры которых с хорошей точностью совпадают с температурами, найденными из динамических механических измерений (табл. 2). Для исходных образцов значения коэффициента линейного термического расширения μ остаются неизменными в температурных интервалах, ограниченных температурами переходов (табл. 2) и по абсолютным значениям удовлетворительно согласуются с литературными данными для СО-120 и чистого ПММА [1, 8, 10]. Экспонирование в натурных условиях не влияет на тепловое расширение СО-120 при низких температурах, однако это влияние четко прослеживается в областях α - и β -релаксации. Так, если

Таблица 2

Влияние продолжительности и условий натурной экспозиции на температурные переходы органического стекла СО-120

Условия и продолжительность испытаний	Temperatura переходов, К						
	γ	β	β'	α'	α	α'_1	α_1
Исходные образцы	167 (167)	245 (244)	283 (283)	333 (323)	381 (377)	407	413
102 сут с экраном	164	243	280	326	382	407	417
102 сут без экрана	163	249	285	329	381 (376)	403	413
456 сут с экраном	168	247	276	315	381	407	421
456 сут без экрана	165 (167)	243 (247)	—	315 (313)	382 (379)	407	417

Примечание. В скобках указаны температуры переходов, определенные из дилатометрических измерений.

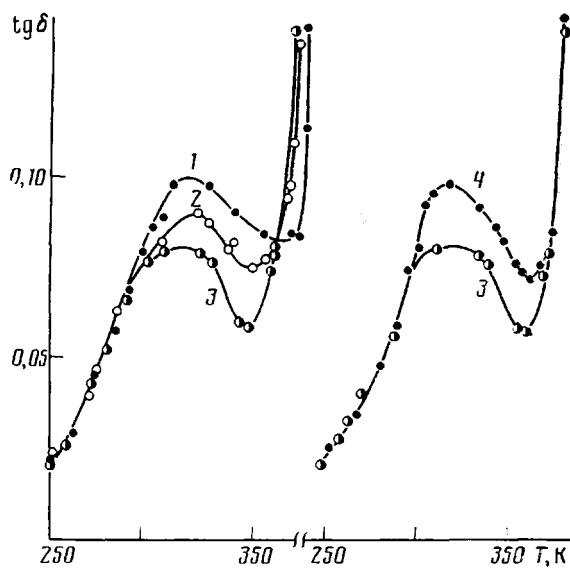


Рис. 5. Влияние продолжительности и условий натурной экспозиции на β -максимум механических потерь СО-120 для исходного образца (1), а также для образцов после испытаний в течение 102 (2) и 456 сут без экранирования (3) и с экранированием пленкой ПТФЭ (4)

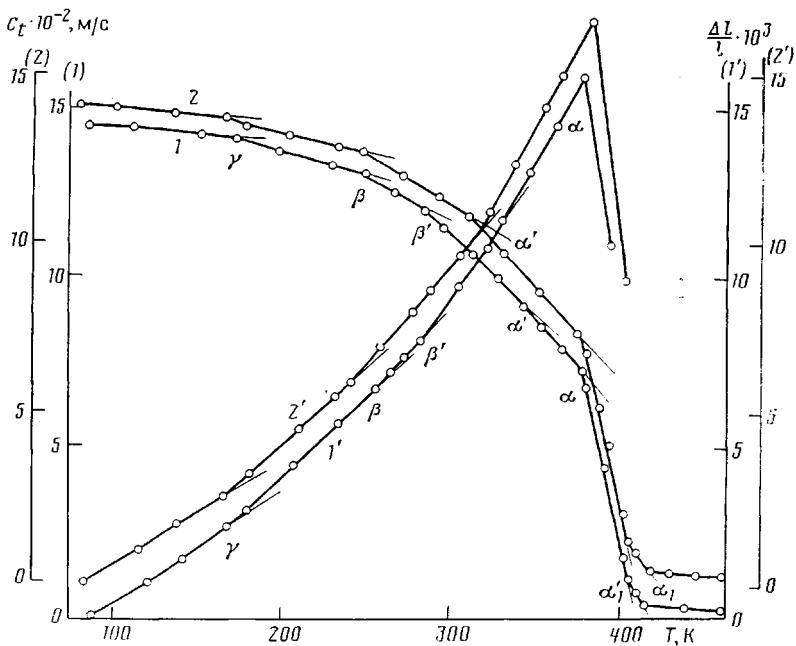


Рис. 6. Температурные зависимости c_L (1, 2) и $\Delta L/L$ (1', 2') СО-120 в исходном состоянии (1, 1') и после 456 сут натурной экспозиции (2, 2'). Номера шкал соответствуют номерам кривых

в исходных образцах размораживание подвижности, соответствующее β' -переходу, вызывает увеличение μ от $5,5 \cdot 10^{-5}$ до $7,0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, то после 456 сут экспонирования β' -переход не проявляется (как и на температурной зависимости скорости звука), а величина μ от T_b до $T_{\alpha'}$ принимает значение $6,1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. При $T > T_{\alpha'}$ в экспонированных образцах также отмечается возрастание μ .

Следует отметить, что после удаления с лицевой поверхности слоя толщиной $7,4 \cdot 10^{-4}$ м значение μ в области β -релаксации осталось практически неизменным, а при $T > T_{\alpha'}$ понизилось (табл. 2).

Механизм физико-химических процессов старения. Рассмотренные результаты позволяют сделать вывод о достаточно высокой устойчивости ор-

ганического стекла к длительному воздействию ФКП. Причиной обнаруженных изменений физических свойств СО-120 являются физико-химические процессы, происходящие в поверхностном слое толщиной порядка 110 мкм. Эффекты старения материала существенно зависят от времени и условий испытаний: экранирование образцов пленкой ПТФЭ, препятствующей действию УФ-компоненты солнечного излучения и корпускулярных потоков на поверхность органического стекла, позволяет достичь практической неизменности физических свойств органического стекла.

Наиболее вероятное следствие влияния ФКП на неэкранированные образцы стекла — протекание реакций гомолитического разрыва углерод-углеродной связи основной цепи в межклластерных областях по закону слущая и фотолиза боковых эфирных групп [6]. Реакция первого типа способствует разрыхлению поверхностного слоя и ослаблению межмолекулярного взаимодействия в межклластерных областях линейного аморфного полимера [4, 6, 9] и вызывает понижение температуры перехода α' и G' при $T < T_{\alpha'}$, увеличение μ при $T > T_{\alpha'}$ и рост полуширины α -максимума $\text{tg } \delta$. При этом отсутствуют признаки сплавления, что доказывается неизменностью G' в области плато высокой эластичности ($G' = 1,5 \pm 0,1$ МПа).

Убедительным доказательством протекания реакции второго типа является снижение высоты β -максимума $\text{tg } \delta$ при увеличении времени экспонирования (рис. 5) вследствие уменьшения количества релаксирующих элементов [4, 8]. По-видимому, при фотолизе боковых групп увеличивается свободный объем (возрастание μ при $T > T_b$), но образующиеся свободные радикалы затормаживают вращательное движение основных цепей относительно их продольных осей [4, 8]. В результате температурный переход T_b' в экспонированных образцах не разрешается, а μ при $T_b' < T < T_{\alpha'}$ уменьшается (рис. 6, табл. 1, 2). Необходимым условием указанной реакции является наличие УФ-компоненты солнечного спектра, так как в экранированных пленкой ПТФЭ образцах СО-120 высота β -пика $\text{tg } \delta$ не снижается (рис. 5, кривая 4).

По данным работ [2, 3] одним из существенных ФКП, влияющих на физические свойства полимерных материалов, является термоциклирование. В органическом стекле этот фактор не приводит к существенным изменениям свойств. Можно лишь отметить, что в образцах, экранированных пленкой ПТФЭ, при $T < T_g$ снижается уровень механических потерь (рис. 4, кривые 1', 3'). Поскольку при данных температурах величина $\text{tg } \delta$ определяется интенсивностью движения сложноэфирных метильных групп [8], можно сделать вывод о том, что длительное термоциклирование затормаживает этот вид молекулярной подвижности из-за релаксации внутренних напряжений и увеличения эффективности межмолекулярного взаимодействия. Для неэкранированных образцов (рис. 4, кривая 2') указанный эффект компенсируется, по-видимому, разрыхлением поверхностного слоя вследствие протекания реакций деструкции, а возможно, и действия корпускулярных потоков [2, 3], создающих условия для более интенсивного движения групп CH_3 .

Полученные в настоящей работе данные могут служить реперными точками для корректировки наземных лабораторных испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

- Гудимов М. М., Перов Б. В. Органическое стекло. М. 1981. С. 203.
- Космическая технология и материаловедение. М. 1982. С. 188.
- Гуняев Г. М., Душин М. И., Ивонин Ю. Н., Квачева Л. А., Михайлов В. В., Никишин Е. Ф., Старцев О. В. // Механика композит. материалов. 1983. № 2. С. 211.
- Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М. 1973. С. 52.
- Фролов М. И., Лебедева В. И., Сафонова Н. Н. // Пласт. массы. 1973. № 12. С. 43.
- Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М., 1978. С. 185.
- Gall W. G., McCrum N. G. // J. Polymer Sci. 1961. V. 50. № 154. P. 489.
- Перепечко И. И. Свойства полимеров при низких температурах. М., 1977. С. 189.
- Белоусов В. Н., Коцев Б. Х., Микитаев А. К. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 5. С. 1140.
- Haldon R. A., Simha R. // Macromolecules. 1968. V. 1. № 4. P. 340.

Поступила в редакцию
23.VI.1986

**INFLUENCE OF NATURAL EXPOSITION IN OUTER SPACE ON SOME
PHYSICAL PROPERTIES OF ORGANIC GLASS**

**Startsev O.V., Rudnev V.P., Ivonin Yu.N., Nikishin Ye.F.,
Barbashov Ye.A., Bogatov V.A., Perov B.V.**

S u m m a r y

Properties of organic glass SO-120: weight loss, linear size, density, light transmission, impact strength, dynamic mechanical characteristics, temperature transitions, coefficient of linear thermal expansion have been studied after exposition in outer space during 102 and 456 days. The mechanism of processes including the rupture of the carbon-carbon bond of the backbone, photolysis of side ester groups and increase of porosity of intercluster regions of a polymer in the surface layer up to 110 μm is discussed. Shielding of SO-120 samples with protecting PTFE films permits to avoid the damage of the organic glass surface.