

УДК 541.64:539.2

## ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК ПРИ ЭКСПОНИРОВАНИИ НА НИЗКИХ ЗЕМНЫХ ОРБИТАХ

© 2003 г. В. К. Милинчук\*, О. Ф. Пасевич\*, Э. Р. Клиншпонт\*,  
И. П. Шелухов\*, Д. Л. Загорский\*\*, Т. Н. Смирнова\*\*\*

\*Обнинский государственный технический университет атомной энергетики  
249020 Обнинск Калужской обл., Студгородок, 1

\*\* Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук  
119333 Москва, Ленинский пр., 59

\*\*\* Государственный космический научно-производственный центр им. М.В. Хруничева  
Российского авиационно-космического агентства  
121087 Москва, Новозаводская ул., 18

Поступила в редакцию 09.01.2003 г.  
Принята в печать 13.08.2003 г.

Исследованы свойства и структура поверхности полииimidных пленок марок ПМ-1Э и Kapton 100 HN, экспонированных на орбитальной космической станции “Мир” в течение 28 и 42 месяцев. Наибольшие изменения, нелинейно зависящие от времени экспонирования, претерпевают наружные поверхности внешних пленок, поверхностное напряжение которых приобретает анизотропный характер. При этом происходит гидрофилизация поверхности как у наружных, так и у закрытых пленок. Методом электронной сканирующей микроскопии на наружных поверхностях пленок обнаружены пространственно-организованные структуры, продольные размеры которых составляют от десятков нанометров до нескольких микрон. Направление ориентации этих структур совпадает с направлением движения космического корабля. Высказано предположение, что в космическом пространстве в полимерных пленках протекают процессы самоорганизации и образования диссипативных структур, обусловленные соударениями с поверхностью пленок нейтральных и заряженных частиц остаточной атмосферы.

Полимерные материалы входят в состав различных частей космических аппаратов, например терморегулирующих покрытий, экранно-вакуумной теплоизоляции, механических конструкций и узлов солнечных батарей. В космическом пространстве материалы подвергаются воздействию глубокого вакуума, электромагнитного излучения Солнца, электронов, протонов, холодной плазмы, атомарного кислорода и других нейтральных и заряженных частиц. Кроме того, на них действуют перепады температуры, загрязнение продуктами собственной атмосферы и другие факторы космического пространства. Это приводит к изменению физико-химических, механических, оптических, теплофизических и других свойств материала, ухудшению его важных функциональных параметров и, в конечном итоге, к полному разрушению [1].

E-mail: milinchuk@iate.obninsk.ru (Милинчук Виктор Константинович).

В связи с этим представляют интерес систематические исследования свойств полимерных материалов в наземных (моделирующих) и полетных условиях, а также анализ материалов после их экспонирования на космическом аппарате. Такие исследования необходимы для правильного решения проблемы выбора полимерных материалов для конкретных космических орбит и прогнозирования их рабочего ресурса в составе различных аппаратов. Они также могут иметь фундаментальное значение для физической химии полимерных материалов.

В последние годы мы проводим систематическое изучение полимерных пленочных материалов, которые применяются на космических аппаратах в качестве терморегулирующих покрытий. С этой целью на орбитальной космической станции “Мир” были экспонированы две серии образцов полимерных пленок. Предварительные ре-

зультаты исследований этих образцов были опубликованы нами в работах [2–4].

В настоящей статье представлены результаты дальнейших исследований некоторых свойств и структуры поверхности полиимидных пленок после их экспонирования на низких земных орбитах орбитальной космической станции "Мир" в течение 28 и 42 месяцев.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На станции "Мир" (высота орбиты изменялась от 300 до 400 км) проводили испытания двух серий полиимидных пленочных материалов. Первая серия находилась в космосе в течение 28 месяцев (с 17 июля 1995 г. по 12 ноября 1997 г.), вторая – в течение 42 месяцев (с 17 июля 1995 г. по 8 января 1999 г.). На поверхности станции испытательные панели двух разных серий образцов были ориентированы перпендикулярно друг другу. Панели представляли собой металлические пластины-подложки, к которым с помощью крученных ароматических нитей толщиной 29.4 текс × 3 крепились образцы пленок.

Для испытаний брали отечественные полиимидные пленки марки ПМ-1Э и пленки Kapton 100 HN фирмы "Dupont". Пленки экспонировались в виде стопок из двух (ПМ-1Э) и трех (Kapton 100 HN) пленок. Для прямого воздействия всей совокупности факторов космического пространства были открыты только наружные поверхности внешних пленок.

Поверхностные свойства полимерных пленок исследовали методом лежачей капли [5]. Краевые углы смачивания  $\theta$  определяли гониометрическим методом с помощью катетометра КМ-6 с точностью  $\pm 1.5^\circ$  [6]. Измерения проводили для двух рабочих жидкостей – воды (бидистиллят) и глицерина – в двух взаимно перпендикулярных направлениях. По методике [7] рассчитывали работу адгезии  $W_a$ , полную поверхностную энергию  $\gamma$  и ее полярный компонент  $\gamma_p$ .

Структуру поверхности пленок исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа TESLA BS-340 (ускоряющее напряжение 30 кВ, усиление 2000–10000). Поверхность образцов покрывали тонким слоем меди.

Для изучения поверхности образцов использовали также атомно-силовой микроскоп "Сольвер П-47" (НТ-МДТ) в резонансном режиме (частота 150–350 кГц). Измерения проводили на воздухе при комнатной температуре.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Визуальный осмотр полиимидных пленок после экспонирования на космической станции "Мир" показал, что открытые наружные поверхности внешних пленок стали матовыми, мутными; боковые участки внешних пленок, прикрытые крепежными деталями, и участки пленок, закрытые ароматическими нитями, были прозрачными и гладкими, так же как и внутренние поверхности внешних пленок и пленок в стопках. Наибольшим изменениям подверглись открытые поверхности внешних пленок.

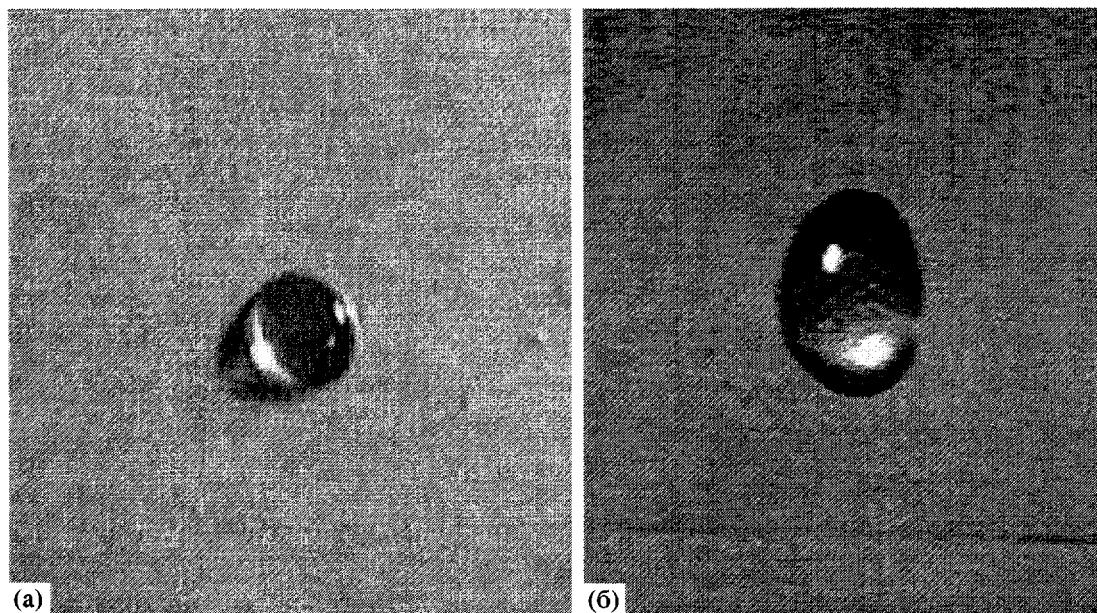
На рис. 1 приведены снимки капель воды на наружной и внутренней поверхностях внешней пленки ПМ-1Э. Капля на внутренней поверхности имеет сферическую форму. Такая же форма характерна для капли на поверхностях исходной и закрытых пленок. Видно, что на наружной поверхности капля имеет отчетливо выраженную вытянутую форму с коэффициентом анизотропии ~1.8.

Таким образом, из визуального осмотра пленок и фотографий капель следует, что открытые и закрытые поверхности пленок при экспонировании в космосе подвергаются разным изменениям.

Сферическая форма капель свидетельствует об изотропном характере поверхностного натяжения исходных и закрытых поверхностей пленок. Вытянутая форма капель на открытой поверхности может быть обусловлена тем, что в результате изменений исходной структуры и химического строения поверхностное натяжение пленок приобретает анизотропный характер.

Исходные полиимидные пленки обладают гидрофильными свойствами: для ПМ-1Э величина  $\theta = 62^\circ$  (вода) и  $57^\circ$  (глицерин), для Kapton 100 HN  $\theta = 60^\circ$  (вода) и  $55^\circ$  (глицерин).

В табл. 1 приведены результаты измерений краевых углов смачивания для экспонированных полиимидных пленок ПМ-1Э и Kapton 100 HN. Видно, что краевые углы смачивания уменьша-



**Рис. 1.** Фотографии капли воды на закрытой (а) и открытой (б) поверхности полиимидной пленки ПМ-1Э, экспонированной на орбитальной космической станции “Мир” в течение 28 месяцев.

ются при экспонировании. Кроме этого, величины углов  $\theta$  для открытой наружной поверхности внешней пленки значительно отличаются при измерении в параллельном  $\theta_{\parallel}$  и перпендикулярном  $\theta_{\perp}$  направлениях по отношению к длинной оси капли, т.е. взаимодействие капли с полимером имеет отчетливо выраженный анизотропный характер. Это указывает на анизотропный характер поверхностного натяжения пленки, причем ось анизотропии совпадает с направлением движения космической станции.

Краевой угол смачивания открытой поверхности нелинейно зависит от времени экспонирования. Его изменения после первых 28 месяцев экспозиции и при последующем экспонировании в

течение 14 месяцев примерно равны (табл. 1). Краевые углы смачивания для пленок ПМ-1Э и Kapton 100 HN начинают заметно различаться после экспонирования в течение 42 месяцев. В большей степени значения  $\theta$  снижаются у пленок Kapton 100 HN. Надо отметить, что за это время потеря массы у пленки Kapton 100 HN составила ~60%, а у пленки ПМ-1Э только ~20% [2, 3].

Значительное снижение краевых углов смачивания обнаружено на внутренней поверхности внешней пленки и обеих поверхностей закрытых пленок в стопках (табл. 1). На закрытых поверхностях краевые углы смачивания одинаковы в параллельном и перпендикулярном направлениях, т.е. поверхностное натяжение этих пленок, как и

**Таблица 1.** Краевые углы смачивания полиимидных пленок ПМ-1Э и Kapton-100 HN

Образец	$\theta_{\perp}$ , град	$\theta_{\parallel}$ , град	$\theta_{\perp}$ , град	$\theta_{\parallel}$ , град	$\theta_{\perp}$ , град	$\theta_{\parallel}$ , град	$\theta_{\perp}$ , град	$\theta_{\parallel}$ , град			
	вода		глицерин		вода		глицерин				
	длительность экспонирования 28 месяцев				длительность экспонирования 42 месяца						
Наружные поверхности внешних пленок											
ПМ-1Э	62.4	48.4	57.9	48.7	44.6	34.8	50.2	37.8			
Kapton 100 HN	58.8	47.0	56.4	47.3	37.0	26.8	45.6	33.9			
Внутренние поверхности внешних пленок и поверхности закрытых пленок											
ПМ-1Э	49.9	49.3	46.5	46.0	47.1	47.9	44.8	45.6			
Kapton 100 HN	49.3	48.7	45.5	46.2	46.1	46.8	43.5	44.1			

**Таблица 2.** Работа адгезии ( $\text{мДж}/\text{м}^2$ ) и поверхностное натяжение ( $\text{мДж}/\text{м}^2$ ) экспонированных полиимидных пленок ПМ-1Э и Kapton 100 HN

Образец	$W_{a\parallel}$	$W_{a\perp}$	$W_{a\parallel}$	$W_{a\perp}$	$\gamma_{p\parallel}$	$\gamma_{\parallel}$	$\gamma_{p\perp}$	$\gamma_{\perp}$	$W_{a\parallel}$	$W_{a\perp}$	$W_{a\parallel}$	$W_{a\perp}$	$\gamma_{p\parallel}$	$\gamma_{\parallel}$	$\gamma_{p\perp}$	$\gamma_{\perp}$							
	вода	глицерин	вода	глицерин					вода	глицерин	вода	глицерин											
	длительность экспонирования 28 месяцев												длительность экспонирования 42 месяца										
Наружные поверхности внешних пленок																							
ПМ-1Э	106.5	124.8	97.1	105.2	25.0	39.1	47.4	55.4	124.6	132.6	104.0	112.1	49.1	56.0	53.0	62.4							
Kapton 100 HN	110.5	122.4	98.5	106.4	29.8	41.9	40.7	52.0	130.9	137.8	107.8	116.0	56.9	63.1	58.1	67.7							
Внутренние поверхности внешних пленок и поверхности закрытых пленок																							
ПМ-1Э	119.7	120.3	107.0	107.4	34.4	49.2	35.0	49.7	122.4	121.6	108.4	107.8	37.5	51.5	37.0	50.8							
Kapton 100 HN	120.3	120.8	107.8	107.3	34.4	49.7	36.3	50.2	123.3	122.6	109.4	108.9	37.8	52.2	37.3	51.7							

исходных, имеет изотропный характер. В отличие от открытых поверхностей внешних пленок, поверхности закрытых пленок изменяют свои свойства только в течение первых 28 месяцев.

В табл. 2 приведены рассчитанные значения работы адгезии  $W_a$ , поверхностной энергии  $\gamma$  и ее полярного компонента  $\gamma_p$ . Для исходных пленок ПМ-1Э и Kapton 100 HN  $W_a = 108$  (по воде) и  $99 \text{ мДж}/\text{м}^2$  (по глицерину),  $\gamma = 40 \text{ мДж}/\text{м}^2$  и  $\gamma_p = 25 \text{ мДж}/\text{м}^2$ .

Из табл. 2 видно, что для поверхностей закрытых пленок ПМ-1Э и Kapton 100 HN значения работы адгезии и поверхностной энергии после экспонирования в течение 28 и 42 месяцев были примерно одинаковыми:  $W_a = 120\text{--}123 \text{ мДж}/\text{м}^2$  (по воде) и  $107\text{--}109 \text{ мДж}/\text{м}^2$  (по глицерину),  $\gamma = 49\text{--}52 \text{ мДж}/\text{м}^2$  и  $\gamma_p = 35\text{--}38 \text{ мДж}/\text{м}^2$ .

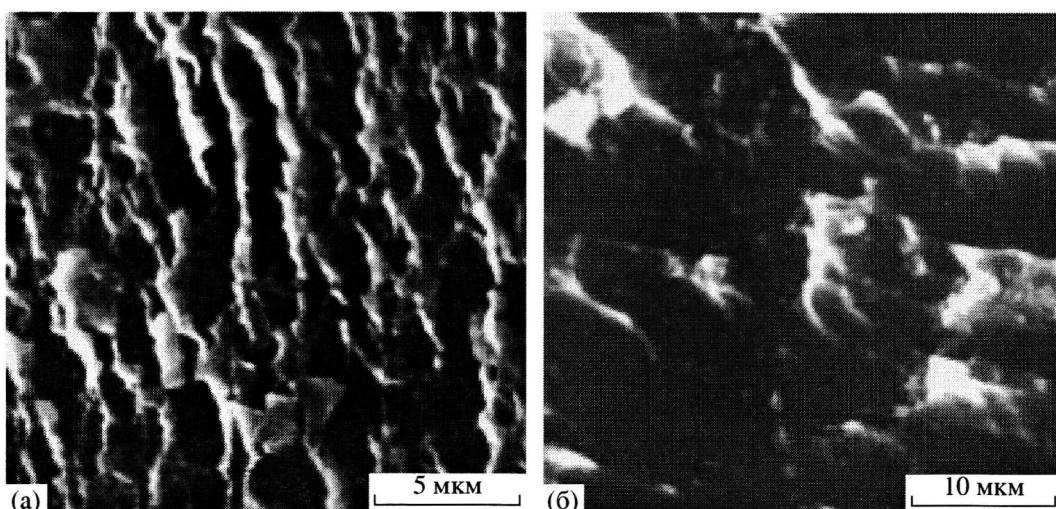
Для открытой поверхности внешних пленок значения работы адгезии и поверхностной энергии существенно различаются в параллельном и перпендикулярном направлениях (табл. 2), что указывает на ярко выраженную анизотропию поверхностного натяжения. Надо также отметить, что поверхности пленок Kapton 100 HN имеют несколько более высокие значения работы адгезии и поверхностной энергии, чем пленки ПМ-1Э, особенно после экспонирования в течение 42 месяцев.

Итак, полученные результаты свидетельствуют о том, что при экспонировании на низких зем-

ных орбитах изменяются поверхностные свойства как открытых, так и закрытых пленок.

Существенные различия в изменении поверхностных свойств открытых и закрытых пленок указывают на принципиальные различия в механизмах процессов, протекающих при воздействии факторов космического пространства на открытые и закрытые поверхности пленок. Открытая поверхность внешней пленки подвергается воздействию всей совокупности этих факторов, тогда как внешняя пленка защищает все внутренние пленки от воздействия некоторых факторов. При экспонировании внешние пленки теряют массу, в то время как масса внутренних пленок остается без изменения [2, 3], т. е. внешние пленки являются весьма эффективными защитниками внутренних пленок от деструкции.

Увеличение работы адгезии, поверхностной энергии и ее полярного компонента (для закрытых поверхностей на  $\sim 20\%$ ) свидетельствует о гидрофилизации поверхности в результате протекания окислительных реакций и образования дополнительного количества кислородсодержащих групп. Очевидно, внешние пленки не являются серьезным барьером для проникновения молекуллярного и атомарного кислорода к поверхностям внутренних пленок; и как внешние, так и внутренние пленки постоянно находятся в кислородсодержащей среде собственной атмосферы космического аппарата. Обусловленный действием факторов космического пространства процесс образования на поверхности закрытых пленок



**Рис. 2.** Микрофотографии полиимидной пленки ПМ-1Э, полученные методом электронной сканирующей микроскопии, после экспонирования пленки на орбитальной космической станции “Мир” в течение 28 (а) и 42 месяцев (б).

полярных групп завершается за первые 28 месяцев. Из этого следует, что окислительные реакции протекают в тонком поверхностном слое, толщина которого определяется диффузионными ограничениями на глубину проникновения таких окислительных реагентов, как атомарный и молекулярный кислород.

На рис. 2а представлена электронная микрофотография открытой поверхности полиимидной пленки после экспонирования в течение 28 месяцев. Отчетливо видны образовавшиеся при экспонировании ориентированные пространственно-организованные структуры, продольные размеры которых лежат в широком диапазоне – от десятков нанометров до нескольких микрон. Размеры и форма этих структур зависят от времени экспонирования. Как видно из рис. 2б, после 42 месяцев экспонирования образуются более крупные структуры с продольными размерами до ~30 мкм и поперечными до ~3 мкм. Направление ориентации этих упорядоченных структур совпадает с направлением движения космического аппарата. Такие структуры ответственны за анизотропию поверхностного натяжения полимера.

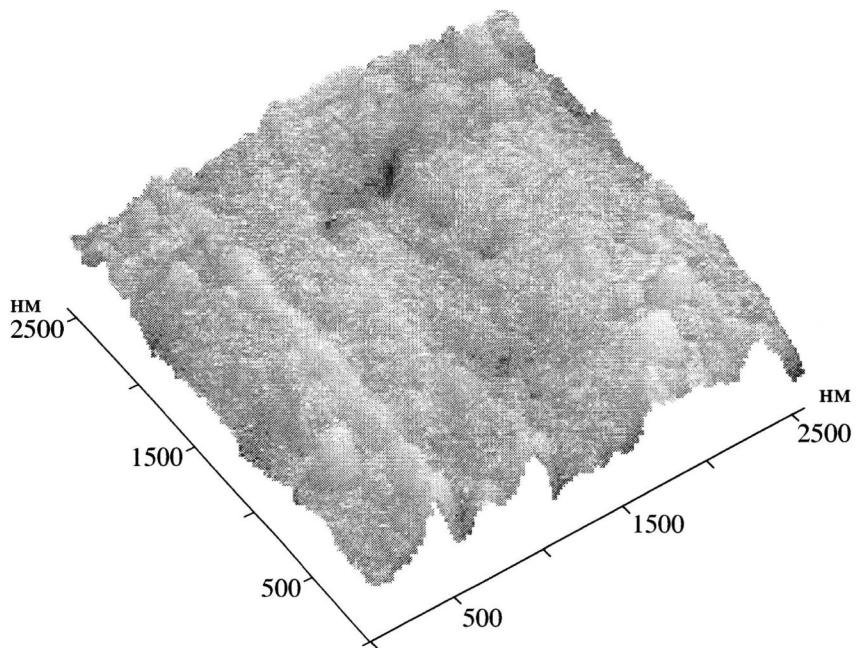
На закрытых поверхностях какие-либо структуры не образуются.

Как видно на микрофотографии, полученной с помощью атомного силового микроскопа, поверхность пленки, экспонированной в течение 28 месяцев, представляет собой неоднородный

слой, толщина которого изменяется в широких пределах – от десятков нанометров до микрон (рис. 3). Такая морфология свидетельствует о весьма сложном строении образовавшихся на поверхности пленки структур.

С чем же могут быть связаны столь существенные различия в изменении в космическом пространстве открытых и закрытых поверхностей полиимидных пленок? На низких земных орbitах полимеры подвергаются сложному энергетическому воздействию факторов космического пространства, поэтому они могут находиться в термодинамически неравновесном состоянии. Кроме того, образцы могут постоянно обмениваться веществом с собственной атмосферой космического аппарата. Другими словами, при экспонировании в космосе полимерные пленки находятся в открытой неравновесной термодинамической системе, в которой возможно протекание процессов самоорганизации и образования диссипативных структур [8–11]. Наблюдаемые в экспонированных пленках хорошо упорядоченные структуры, которые отсутствуют в исходных пленках, могут быть результатом процессов самоорганизации, протекающих в аморфной матрице на низких земных орбитах.

Следует особо подчеркнуть, что направление ориентации структур совпадает с направлением движения космического корабля. Наличие такой взаимосвязи может быть обусловлено специфи-



**Рис. 3.** Микрофотография полиимидной пленки ПМ-1Э, полученная методом атомной силовой микроскопии, после экспонирования пленки на орбитальной космической станции “Мир” в течение 42 месяцев.

кой воздействия факторов космического пространства на поверхность открытых пленок. Образование структур происходит одновременно с протеканием процесса эрозии поверхности, сопровождающегося потерей массы. Поэтому мы предполагаем, что основным фактором, инициирующим и поддерживающим процесс формирования ориентированных диссипативных структур, являются непрерывные соударения тяжелых частиц молекулярного потока остаточной атмосферы с открытой поверхностью полимерной пленки. При скорости движения космического корабля 7.9 км/с энергия нейтральных и заряженных частиц атмосферы лежит в диапазоне 0.3–25 эВ [12]. После прекращения экспонирования в космосе образовавшиеся на поверхности структуры сохраняются в течение длительного времени, вероятно, вследствие кинетической заторможенности процессов релаксации в твердых полимерах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Милинчук В.К., Клинишпонт Э.Р., Тупиков В.И.* Основы радиационной стойкости органических материалов. М.: Энергоатомиздат, 1994.
2. *Milinchuk V.K., Schelukhov I.P., Smirnova T.N.* // Gior-nate di Studio su “Danneggiamento e frattura dei materiali in ambiente aerospaziale”. Roma, 2001. P. 1.
3. *Милинчук В.К., Клинишпонт Э.Р., Шелухов И.П., Смирнова Т.Н.* // Изв. вузов. Ядерная энергетика. 2002. № 2. С. 108.
4. *Milinchuk V.K., Marchetti M., Klinshpont E.R., Schelukhov I.P., Smirnova T.N., Allegri J.* // Atti del XVI Convegno nazionale del gruppo italiano frattura. Cata-nia, 2002. Р. 367.
5. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник / Под. ред. Абрамзон А.А. Л.: Химия, 1984.
6. Гильман А.Б., Венгерская Л.Э., Григорьева Г.А., Потапов В.К. // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 6. С. 467.
7. Wu S. Polymer Interfaces and Adhesion. New York: Marcel Dekker, 1982.
8. Пригожин И., Конденруди Д. Современная термо-динамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002.
9. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в не-равновесных системах. М.: Мир, 1979.
10. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1985.
11. Осипов А.И. Соросовский образовательный жур-нал. 1999. № 5. С. 91.
12. Акишин А.И., Новиков Л.С. Методы имитации воздействия космического пространства на мате-риалы космических аппаратов. М.: МГУ, 1986.

## Change in the Surface Properties and Structure of Polyimide Films upon Exposure in Low Earth Orbits

V. K. Milinchuk\*, O. F. Pasevich\*, E. R. Klinshpont\*, I. P. Shelukhov\*,  
D. L. Zagorskii\*\*, and T. N. Smirnova\*\*\*

\*Obninsk State University of Atomic Power Engineering,  
Studgorodok 1, Obninsk, Kaluga oblast, 249020 Russia

\*\*Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 59, Moscow, 119333 Russia

\*\*\*Khrunichev State Space Research-and-Production Center, Russian Space Agency,  
Novozavodskaya ul. 18, Moscow, 121087 Russia

**Abstract**—The surface properties and structure of PM-1E and Kapton 100 HN polyimide films exposed to the outer space environment for 28 and 42 months at the Mir space station were studied. The external surface of outer films suffered the greatest nonlinear changes depending on the exposure time, and their surface tension became anisotropic in character. The surface hydrophilization of both open-surface and covered films took place under these conditions. Spatially ordered structures whose longitudinal dimensions ranged from tens of nanometers to a few micrometers were observed on the external surface of the films with a scanning electron microscope. The orientation direction of these structural entities coincided with the direction of motion of the spacecraft. It was assumed that the processes of self-organization and formation of dissipative structures due to impact of neutral and charged particles of the residual atmosphere onto the film surface takes place in polymer films in the space environment.