

# ДЕГРАДАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОРБИТАЛЬНОЙ КОСМИЧЕСКОЙ СТАНЦИИ “МИР”

**В.К. Милинчук\*, Э.Р. Клишпонт\*, И.П. Шелухов\*, Т.Н. Смирнова\*\***

*\* Обнинский институт атомной энергетики, г. Обнинск*

*\*\* Государственный космический научно-производственный центр*

*им. М.В. Хруничева Российского авиационно-космического агентства, г. Москва*



В статье изложены результаты исследований двух партий полимерных пленочных материалов, прошедших натурную экспозицию в течение 28 и 42 месяцев на орбитальной космической станции “Мир”. Исследованы полиимидные пленки (марки ПМ-13, Kapton 100 HN, фторированный полиимид, односторонне алюминированная полиимидная пленка ПМ-1УЭ-0А), пленки сополимеров тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (марки Ф4-МБ, FEP-100А), аримидные нити. При экспонировании часть полимерных пленок была открыта прямому воздействию факторов космического пространства (ФКП), часть была защищена полимерными пленками или кварцевыми пластинами. Исследовались потеря массы, изменения по толщине пленок, интегральные коэффициенты пропускания  $\tau$  и яркости  $\beta$ , интенсивность блеска, краевой угол смачивания полиимидных и фторполимерных пленок, разрывная прочность и разрывное удлинение аримидных нитей. У всех открытых полимерных материалов произошли значительные изменения физико-химических, оптических и прочностных свойств. Свойства полимерных материалов, защищенных от прямого воздействия ФКП, изменились незначительно. Стойкость полимерных пленок зависит от химической структуры полимера - полиимидные пленки, особенно фторированные полиимидные, подвергаются значительно большим изменениям, чем фторполимерные. Так потеря массы пленки FEP-100А почти в 10 раз меньше, чем у полиимидных пленок. Наименее стойкими являются односторонне алюминированные полиимидные пленки. Сравнение изменений свойств полимерных материалов после 28 и 42 месяцев натурной экспозиции показало, что скорость деградации материалов имеет нелинейную зависимость от времени пребывания в космосе.

## ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы, которые входят в состав различных изделий космических аппаратов, например, терморегулирующих покрытий, экранно-вакуумной изоляции, механических конструкций и узлов, солнечных батарей, на низких земных орбитах (НЗО) подвергаются воздействию глубокого вакуума, электромагнитного излучения Солнца, электронов, протонов, холодной плазмы, атомарного кислорода и других нейтральных и заряженных частиц, термоциклированию, которое приводит к ухудшению начальных физико-химических, механических, оптических, теплофизических и др. свойств, к потере важных функциональных параметров и, в конечном итоге, к полному разрушению

© В.К. Милинчук, Э.Р. Клишпонт, И.П. Шелухов, Т.Н. Смирнова, 2002

материала [1]. Большое число воздействующих факторов космического пространства (ФКП), одновременный и сложный характер их взаимодействия с полимерными материалами различной химической структуры и конструкционного строения не позволяют достаточно надежно проводить их наземные испытания и обоснованно прогнозировать их рабочий ресурс при использовании на КА, предназначенных для полетов на НЗО. Информация о поведении материалов в таких полетах была получена в условиях одновременного многофакторного воздействия окружающей среды КА [2,3], что затрудняет сопоставление результатов натурных и наземных испытаний. Поэтому одной из важных задач космического материаловедения является получение данных о поведении материалов в натурных условиях путем контролируемого уменьшения количества воздействующих факторов, изменения их интенсивности и расположения образцов материалов на поверхности КА. Кроме того, представляется весьма важным получить информацию о характере изменения свойств материалов в зависимости от времени пребывания на орбите.

В настоящей статье представлены предварительные результаты исследований двух партий полимерных материалов, которые прошли натурную экспозицию в течение 28 и 42 мес на орбитальной космической станции "Мир". В качестве исследуемых материалов были выбраны фторполимерные и полиимидные пленки, которые на НЗО деградируют с резко различной скоростью в результате, как принято считать, взаимодействия с атомарным кислородом [4-7]. С целью выяснения влияния солнечного излучения и атомарного кислорода на испытательной панели орбитальной станции "Мир" часть полимерных пленок была помещена за защитой, в качестве которой использовали полимерные пленки и кварцевые пластины, а часть была без защиты, открыта для прямого воздействия факторов окружающей среды КА.

## МЕТОДИКА ПОВЕДЕНИЯ НАТУРНОЙ ЭКСПОЗИЦИИ

На орбитальной космической станции "Мир" были проведены натурные испытания двух партий полимерных пленочных материалов. Первая партия находилась в космосе в течение 26 мес (с 17 июля 1995 г. по 12 ноября 1997 г.), вторая – в течение 42 мес (с 17 июля 1995 г. по 8 января 1999 г.).

Для испытаний были взяты отечественные и зарубежные фторполимерные и полиимидные пленки, которые (по литературным данным) с различной скоростью деградируют на НЗО. Принято считать, что это связано с их различной стойкостью по отношению к воздействию атомарного кислорода. Были испытаны следующие полимерные пленки:

- фторопластовые пленки марки Ф4-МБ и FEP-100A (сополимеры тетрафторэтилена с гексафторпропиленом);
- полиимидные пленки марки ПМ-1Э и марки Kapton 100 HN;
- пленки фторированного полиимида;
- пленки односторонне алюминированного полиимида марки ПИ-1УЭ-0А.

Пленки размещались на панелях кассеты "Компласт", которые экспонировались на станции в течение 28 и 42 мес. Панели были ориентированы перпендикулярно друг другу. Панели представляли собой металлические пластины - подложки, к которым с помощью крученых ариимидных нитей толщиной 29.4 текс х 3 крепились образцы пленок.

На панели, которая экспонировалась в течение 42 месяцев, находились следующие сборки образцов:

- на панели № 1 - фторопластовая пленка Ф4-МБ размером 55 x 25 мм;
- на панели № 2 - стопка из трех пленок FEP-100A размером 55 x 30 мм;

- на панели № 3 - стопка из двух пленок марки ПМ-1Э размером 55 x 55 мм;
- на панели № 6 - стопка из трех пленок марки Kapton 100 HN размером 55x 55 мм;
- для определения величины деградации полиимидных пленок при воздействии электромагнитного излучения Солнца с  $\lambda > 200$  нм были изготовлены две панели: на панели № 4 размещалась фторированная полиимидная пленка размером 55 x 30 мм; на панели № 5 фторированная полиимидная пленка размером 55 x 30 мм помещалась под стеклянную рамку из 4-х кварцевых пластин толщиной 1.2 мм, изготовленных из кварцевого стекла марки КУ;
- для исследования поведения металлизированных полимерных пленок была изготовлена панель № 7, на которой размещалась стопка из двух односторонне алюминированных полиимидных пленок марки ПМ-1УЭ-ОА размером 110 x 50 мм с металлизированной поверхностью, находящейся на внутренней поверхности пленки.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

### Измерение оптических свойств полимерных пленок

*Оптические спектры пропускания* ( $\tau$ , %) в спектральном диапазоне 300 - 900 нм измеряли с помощью автоматического спектрофотометра марки «SPECORD» М-60 (производство Carl-Zeiss-Jena). Для измерения направленного светопропускания в видимой области (интегрального коэффициента пропускания) использовался фотометр универсальный объективный ФОУ (производство ЛОМО). Измерение интегральных коэффициентов пропускания проводили с избирательным поглотителем, корректирующим спектральную чувствительность мультищелочного фотоэлемента Ф-15 к кривой видности.

Диапазон измерения интегральных коэффициентов пропускания  $5 \div 100\%$ , основная погрешность фотометра при измерении коэффициентов пропускания составляла не более  $\pm 1\%$ .

*Измерение коэффициента яркости  $\beta$*  в спектральном диапазоне 400 - 750 нм спектрально неизбирательных светорассеивающих образцов проводили на ФОУ с избирательным поглотителем, корректирующим спектральную чувствительность мультищелочного фотоэлемента Ф-15 к кривой видности. Коэффициент яркости определялся как отношение яркости светорассеивающей поверхности в некотором направлении к яркости «идеального рассеивателя», находящегося в тех же условиях освещения. За «идеальный рассеиватель» принимают поверхность, которая отражает 100% падающего на нее потока и рассеивает его так, что его яркость во всех направлениях оказывается одинаковой.

*Круговую диаграмму коэффициента яркости  $\beta$*  поверхностей пленок измеряли в направлении нормали к образцу при освещении под углом  $45^\circ$  к его поверхности. Основная погрешность фотометра при измерении коэффициента яркости при угле падения света  $45^\circ$  и угле наблюдения  $0^\circ$  не более  $\pm 1\%$ . Круговая диаграмма  $\beta$  измерялась для наружной и внутренней поверхностей каждого пленочного образца отдельно в привязке к его ориентации на сборке.

**Измерение массы образцов.** Массу пленок и нитей взвешивали с точностью  $\pm 0.05$  мг на лабораторных весах типа ВЛР-200.

#### *Исследование морфологии поверхности*

Для исследования изменения поверхностных и объемных свойств пленок использовались оптический микроскоп ПОЛАМ Л-213 (производство ЛОМО) и прецизионный измеритель линейных размеров типа ОВЭ-1. Точность измерения толщины пленочных образцов  $\pm 1$  мкм.

Для исследования изменений физико-химических свойств поверхностей пленочных

образцов использовалась методика определения краевого угла смачивания для капли бидистиллированной воды, помещаемой на поверхность пленки. Измерения проводили на воздухе при комнатной температуре с помощью катетометра КМ-8, точность измерения вертикальных отрезков  $\pm 15$  мкм.

**Механические свойства нитей.** Испытания нити, арамидной крученой на разрывную нагрузку и относительное разрывное удлинение, проводили на разрывной машине фирмы «Wickers & Co» при комнатной температуре по стандартной методике.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОСЛЕ НАТУРНОЙ ЭКСПОЗИЦИИ

В данном разделе приводятся результаты испытаний образцов материалов, прошедших натурную экспозицию в течение 28 и 42 мес. Эти результаты сравниваются с результатами испытаний образцов исходных материалов, которые хранились в течение такого же времени в нормальных условиях (на воздухе, при комнатной температуре и атмосферном давлении)

**Пленка фторопласта Ф 4 - МБ.** Экспонировалась одна пленка, закрепленная на белой металлической подложке с помощью крепежных нитей. Поверхности подложек в свободных от пленки местах потемнели. После натурной экспозиции пленка незначительно помутнела, заметных различий между внутренней и наружной поверхностями пленки не обнаружено. Однако рельеф внешней поверхности пленки приобрел неравномерный характер по толщине, обнаружены утолщения в виде наплывов и гребней. Под крепежными нитями пленки сохранили свою исходную прозрачность. Поверхность пленки обладает гидрофобными свойствами, угол смачивания близок к  $90^\circ$ . Различия между наружными и внутренними поверхностями пленки по углу смачивания не обнаружено.

В табл. 1 приведены данные по толщине, потере массы, направленному оптическому светопропусканию в видимой области спектра и яркости наружных поверхностей экспонированной пленки в сравнении с исходным образцом. Как видно, в процессе натурной экспозиции толщина экспонированной пленки увеличилась на  $\sim 15\%$ . Масса пленки за последние 14 месяцев экспозиции увеличилась на  $\sim 19\%$ . После экспонирования в целом пленка сохраняет достаточную прозрачность. Круговые диаграммы яркости наружной и внутренней поверхностей пленки остаются практически изотропными ( $\beta \approx 2\%$ ).

**Пленки фторопласта FEP-100A.** После экспозиции образцы пленок были склеены между собой по периметру и в нескольких местах в центральных частях пленок. Наружные поверхности пленок имеют неоднородный характер, с разводами и пятнами. Поверхности пленок обладают гидрофобными свойствами, угол смачивания близок к  $90^\circ$ . Различий между наружными и внутренними поверхностями пленок по углу смачивания не обнаружено. На рис.1 приведены спектры оптического пропускания для исходной и экспонированных пленок.

Таблица 1

### Параметры исходной и экспонированной без защиты пленки Ф4-МБ

Пленка Ф 4 – МБ	Исходная	Длительность экспонирования 28 мес	Длительность экспонирования 42 мес
Толщина, мкм	86	85 – 95	105 – 115
Масса, мг	203.43	258.65	307.55
Светопропускание, %	95	$85 \pm 1$	$80 \pm 1$
Яркость, %	1	2	2

Таблица 2

Параметры исходной и экспонированной без защиты - 1, закрытой одной - 2 и двумя пленками - 3 пленки FER-100A

FER - 100A	Исходная	Длительность экспонирования 28 мес			Длительность экспонирования 42 мес		
		1	2	3	1	2	3
Толщина, мкм	25	23	24	25	20	23	24
Масса, мг	82	80.65	81.65	84.30	77.15	79.40	82.90
Светопропускание, %	96	88	89	93	75	82	88
Яркость, %	1	1	1	1	3÷4	2	2

В табл. 2 приведены данные по толщине, потере массы, направленному оптическому светопротеканию в видимой области спектра и яркости наружной поверхности экспонированных пленок в сравнении с исходным образцом Толщина внешней пленки уменьшилась на 8% и 20% за 28 и 42 мес соответственно. Уменьшение массы составляет ~ 9%. Толщина и масса внутренних пленок уменьшаются на 4 ÷ 8% и 3 ÷ 6% соответственно. Круговые диаграммы яркости поверхностей внутренних пленок имеют изотропный характер. Круговые диаграмма яркости наружных поверхностей внешних пленок приобретают анизотропный характер.

**Полиимидные пленки ПМ - 13.** После экспозиции внешняя поверхность наружной пленки претерпела значительные изменения - стала мутной, матовой, рассеивающей. Те части наружной пленки, которые были прикрыты крепежными деталями и нитями, сохранили свою прозрачность и гладкость. В табл. 3 приведены данные по толщине, потере массы, направленному оптическому светопротеканию в видимой области спектра и яркости внешних поверхностей наружных пленок в сравнении с исходным образцом. Толщина наружной пленки по сравнению с внутренними пленками уменьшилась на 15% и 30%, потеря массы внешней пленки составила 17% и 40 % за 28 и 42 мес. соответственно. Толщина внутренних пленок практически не изменилась. На рис.2 приведены спектры оптического протекания для исходной и экспонированных пленок.

Светопротекание внешних пленок падает до 4% за счет резкого увеличения рассеивания света. Диаграммы яркости внешних поверхностей наружных пленок, экспониро-

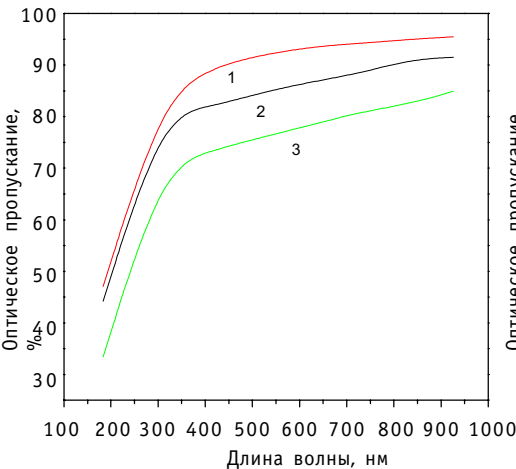


Рис.1. Оптические спектры протекания пленок FER-100A: 1 - исходная пленка, после натурной экспозиции в течение 2 - 28 и 3 - 42 месяцев

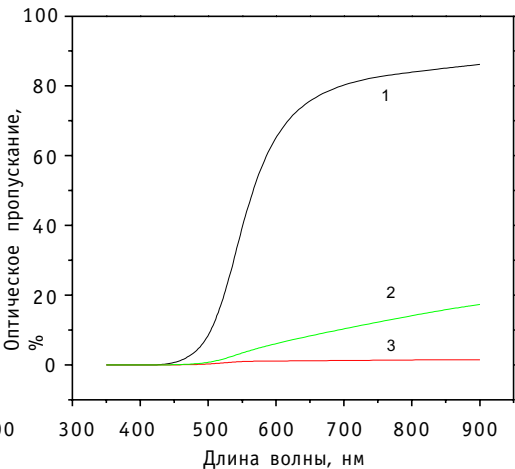


Рис.2. Оптические спектры протекания полиимидных пленок ПМ-13: 1 - исходная пленка, после натурной экспозиции в течение 2 - 28 и 3 - 42 месяцев

Таблица 3

**Параметры исходной и экспонированной без защиты - 1 и закрытой одной пленкой - 2 пленки ПМ-1Э**

ПМ – 1Э	Исходная	Длительность экспонирования 28 мес		Длительность экспонирования 42 мес	
		1	2	1	2
Толщина, мкм	40	34	40	28	41
Масса, мг	180	142,3	170.5	111.25	184.55
Светопропускание, %	74	3.0	71	1.5	71
Яркость, %	1	10÷30	1	10÷20	1

Таблица 4

**Параметры исходной и экспонированной без защиты - 1, закрытой одной - 2 и двумя пленками - 3 пленки Kapton 100 HN**

Kapton 100 HN	Исходная	Длительность экспонирования 28 мес			Длительность экспонирования 42 мес		
		1	2	3	1	2	3
Толщина, мкм	26	19	25	25	10	25	25
Масса, мг	110.9	79,30	110,15	109,55	40,25	110,15	108,1
Светопропускание, %	77	3	63	65	2,0	63	65
Яркость, %	1	20	1	1	20	1	1

ванных 28 и 42 месяца, имеют анизотропный характер и ориентированы во взаимно перпендикулярных направлениях согласно расположению пленок на панелях (рис.3).

Поверхности пленок обладают гидрофильными свойствами. Смачиваемость поверхностей больше у пленок, подвергшихся более длительной экспозиции в космосе.

**Полиимидные пленки Kapton 100 HN.** После экспозиции наружная поверхность внешней пленки претерпела значительные изменения - поверхность стала мутной, рассеивающей. Участки наружной поверхности внешних пленок, прикры-

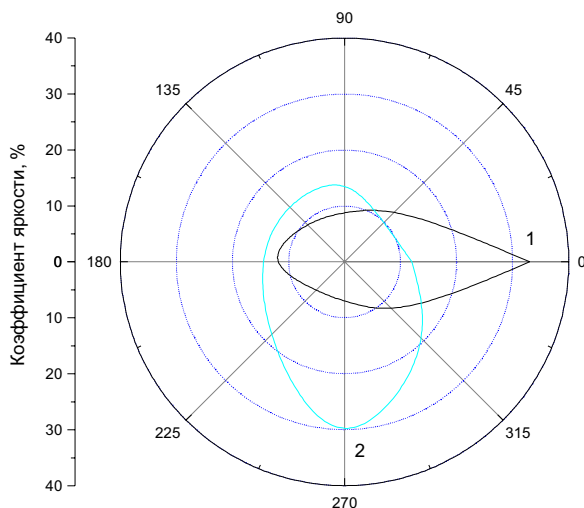


Рис.3. Круговые диаграммы яркости внешней поверхности наружных полиимидных пленок ПМ-1Э после натурной экспозиции в течение 1 - 28 и 2 - 42 месяцев

Таблица 5

**Параметры исходной и экспонированной под защитой кварцевой пластины - 1 и без защиты - 2 пленки фторированного полиимида**

Полиимид фторированный	Исходный	Длительность экспонирования 28 мес		Длительность экспонирования 42 мес	
		1	2	1	2 *
Толщина, мкм	43	43	32	42	--
Масса, мг	90.1	89.5	74.9	87.4	--
Светопропускание, %	70	70	3.0	70	--
Яркость, %	1	1,5	20	1,5	

\* После натурной экспозиции пленка на панели не обнаружена

тые крепежными деталями и нитями, сохранили свою прозрачность и гладкость.

В табл. 4 приведены данные по толщине, массе, направленному оптическому светопропусканию в видимой области спектра и яркости для наружных поверхностей экспонированных пленок в сравнении с исходным образцом. Толщина и потеря массы внешних пленок за 28 и 42 месяца уменьшилась на ~27% и ~ 61%, ~28% и 63% соответственно. Для внутренних пленок заметной потери массы и изменений пленок по толщине не наблюдается.

Диаграмма яркости внешней поверхностей наружной пленки после экспонирования в течение 42 мес имеет анизотропный характер, диаграммы яркости внутренней поверхности наружной пленки и поверхностей внутренних пленок имеют изотропный характер ( $\beta \approx 1\%$ ).

Краевые углы смачивания у внутренних пленок в стопках остаются примерно одинаковыми и равными  $\sim 45^\circ$ . Для внешних поверхностей пленок угол смачивания меняется от  $40 \div 60^\circ$  до  $5 \div 30^\circ$  с увеличением времени натурной экспозиции.

**Пленки фторированного полиимида.** На сборках экспонировались открытая пленка и пленка, закрытая кварцевым стеклом. В табл. 5 приведены данные по толщине, потере массы, направленному оптическому светопропусканию и яркости для наружных поверхностей пленок. Внешняя поверхность наружной пленки, экспонированной без защиты в течение 28 мес, стала мутной, шероховатой, сильно рассеивающей. Пленка, экспонировавшаяся в течение 42 мес, на панели не была обнаружена. Вероятно, она претерпела полное разрушение в процессе натурных испытаний. Пленки, экспонированные под защитным кварцевым стеклом, практически не изменили толщину и массу, оптические характеристики, поверхности пленок сохранили свои начальные свойства. Круговая диаграмма яркости наружной поверхности пленки, экспонированной без защитного стекла, приобрела анизотропный характер. Краевой угол смачивания внешней поверхности наружной пленки уменьшился от  $50$  до  $\sim 40^\circ$ .

**Полиимидные алюминизированные пленки ПМ - 1УЭ - 0А.** После экспозиции внешние поверхности наружных пленок претерпели значительные изменения - стали мутными, сильно рассеивающими. После экспозиции в течение 42 мес толщина наружных пленок уменьшилась на ~ 80%, потеря массы составляла ~78%, на ее поверхности образовались сквозные отверстия, часть полимерного слоя полностью исчезла; слой металла без полимерной пленки состоял из отдельных фрагментов. В табл. 6 приведены данные по толщине, массе, яркости поверхностей наружных пленок. Круговые диаграммы яркости внешних поверхностей наружных пленок имеют анизотропный характер. Поверхности пленок обладают гидрофильными свойствами. В процессе натурной экспозиции краевой угол смачивания внешней поверхности наружной пленки уменьшает-

Таблица 6

**Параметры исходной и экспонированной без защиты - 1  
и за защитой - 2 алюминированной полиимидной пленки ПМ-УЭ-ОА**

Полиимид ПМ –УЭ-ОА	Исходная	Длительность экспонирования 28 мес		Длительность экспонирования 42 мес	
		1	2	1	2
Толщина, мкм	21	13	21	4	21
Масса, мг	170.2	110,10	168,00	34,4*	164,40
Яркость, %	1	80	4	40	2

\*Масса оставшейся после экспонирования пленки

Таблица 7

**Параметры исходной и экспонированной внутренней  
и наружной ариимидной нити**

Нить крученая аримидная	Исходная	Внутренняя нить		Наружная нить	
		28 мес	42 мес	28 мес	42 мес
Толщина, текс х 3	30.5	30.2	27.0	30.0	26.6
Относительная разрывная нагрузка, г/текс	45	43.2	40.0	15.1	6.8
Относительное разрывное удлинение, %	13	11.9	10	6.7	6.5

ся от 45 до  $\sim 10^0$ . Для зеркальных металлизированных поверхностей угол смачивания меняется незначительно и равен  $\sim 40 \div 45^0$ .

**Нить ариимидная крученая.** В табл. 7 приведены данные по разрывной прочности и относительном разрывном удлинении: 1 - исходная нить, которая находилась в нормальных условиях (на воздухе, при комнатной температуре и атмосферном давлении); 2 - внутренняя нить, которая при экспонировании находилась за защитными слоями поверхностных нитей; 3- наружная нить, которая при экспонировании находилась на внешней поверхности нити без защиты.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

При экспонировании образцов пленок в натурных испытаниях на НЗО изменения исходных свойств полимерных материалов существенно зависят от условий воздействия на них ФКП. В качестве внешней защиты пленок от воздействия ФКП использовались непрозрачные металлические экраны, прозрачные кварцевые пластины или многослойные сборки из исследуемых пленок. Защищенные таким образом пленки и крепежные нити претерпели незначительные изменения по сравнению с исходными образцами. Это означает, что на этих орбитах повреждающие факторы воздействуют преимущественно на внешнюю поверхность наружных пленок и практически не затрагивают пленки внутри стопок, т.е. деградация полимерных материалов носит ярко выраженный поверхностный характер.

Обнаружение склеивания пленок фторпласта FEP-100A, появление на поверхности пленки Ф4-МБ наплывов свидетельствуют о нагревании пленок вплоть до размягчения. Нагревание полимеров может происходить как за счет поглощенной энергии солнечного излучения (радиационный разогрев), так и в результате воздействия других частиц. Фторполимерные пленки только частично поглощают УФ-свет с  $\lambda < 300$  нм, поэтому можно предположить, что нагревание этих пленок, происходит, в основном, за счет энергии, которая выделяется в полимере при бомбардировке высокоэнергетичными тяжелыми



частицами.

Полиимидные пленки полностью поглощают свет в области с  $\lambda < 500$  нм. Пленки фторированного полиимида, экспонированные через кварцевые пластины, практически не изменяют свои свойства. Из этого следует важный вывод, что солнечное излучение диапазона 200÷500 нм не оказывает заметного влияния на деградацию полиимидных пленок. Однако надо подчеркнуть, что этот вывод сделан без учета возможных синергетических эффектов при совместном действии солнечного света и других факторов. Так, самую высокую скорость деградации, вплоть до полного разрушения, показали односторонне алюминированные полиимидные пленки. Возможно это обусловлено дополнительным нагревом солнечным излучением, отраженным от металлизированной поверхности пленки, или в результате действия другого механизма трансформации чистой энергии в тепло.

Полученные результаты подтверждают ранее сделанный вывод о более высокой скорости деградации фторполимеров по сравнению с полиимидами. Так потеря массы полиимидными пленками в ~ 10 раз больше, чем у пленок FER- 100A. Кроме того, у фторполимерных пленок отсутствует пропорциональность между потерей массы и уменьшением их толщины. Вероятно, наряду с процессами эрозии пленок может происходить уплотнение материала в тонком поверхностном слое. Более того, при натурной экспозиции происходит увеличение массы пленки Ф4-МБ, которое за последние 14 мес составило ~ 20%. Очевидно, это обусловлено адсорбцией веществ из окружающей атмосферы КА. Возможно, пленка Ф4 - МБ обладает электретными свойствами и притягивает к себе заряженные молекулы и фрагменты химических соединений, образующиеся при разрушении полимерных материалов. Изменение яркости поверхностей внутренних пленок, вероятно, также происходит за счет адсорбции химических соединений, находящихся в атмосфере КА и проникающих в пространство между пленками в стопках.

На основании всей совокупности полученных экспериментальных данных мы предлагаем следующую возможную схему физико-химических процессов, ответственных за деградацию исходных свойств полимерных материалов на НЗО. Процесс деградации инициируется столкновениями с поверхностью полимеров таких частиц как молекулярный и атомарный водород, молекулярный и атомарный азот, молекулярный и атомарный кислород, аргон и др. нейтральными и заряженными молекулярными и атомными компонентами, а также более тяжелыми частицами собственной внешней атмосферы, например, продуктами сгорания топлива двигателей коррекции КА. В верхних слоях атмосферы Земли при температуре ~10<sup>3</sup>К средняя тепловая энергия атомов и молекул составляет 0.1-0.2 эВ. Однако при скорости КА ~7.9 км/с кинетическая энергия частиц набегающего газового потока достигает от 0.3 до 12 эВ и больше, в зависимости от массы частиц. Так, атомарный водород имеет энергию ~ 0.3 эВ, молекулярный водород ~ 0.6 эВ, атомарный азот ~ 4.2 эВ, молекулярный азот ~8.4 эВ, атомарный кислород ~ 4.9 эВ, молекулярный кислород ~9.8 эВ, аргон ~12 эВ. Кинетическая энергия бомбардирующих положительных ионов возрастает на величину, равную соответствующему отрицательному потенциалу поверхности. Кроме того, ионизованные компоненты обладают потенциальной энергией, равной энергии, затрачиваемой на их ионизацию. Некоторая часть нейтральных и заряженных частиц может находиться в возбужденном состоянии. В результате энергия, передаваемая поверхности полимера в одном акте взаимодействия с частицей, может достигать 10÷25 эВ [7].

При движении КА внешняя поверхность наружных пленок подвергается непрерывной бомбардировке этими частицами под определенным углом, который задается ориентацией панели на КА. В пользу определяющего влияния бомбардировки тяжелыми частицами свидетельствуют данные, полученные при исследовании круговых диаграмм яркости поверхности пленок и краевых углов смачивания. Было установлено, что кру-

говые диаграммы яркости внутренних пленок и пленок, экспонированных за кварцевой пластиной, имеют изотропный характер. Круговые диаграммы яркости и краевые углы смачивания внешних поверхностей полиимидных пленок и пленок FER-100A имеют отчетливо выраженный анизотропный характер. Такая анизотропия поверхностных свойств может быть в том случае, если на поверхности пленок возникают области с измененной структурой (дефекты) со строго ориентированным направлением.

Облучение УФ-светом, как следует из натуральных экспериментов с использованием защитного кварцевого стекла, не вызывает заметной деградации полиимидной пленки. Заряженные частицы плазмы могут производить деструкцию пленки, которая однако будет носить изотропный характер. Следовательно, такие ориентированные дефекты могут возникать при воздействии только таких ФКП, направление которых к поверхности пленки имеет строго заданную ориентацию. Это вывод подтверждается сравнением направлений осей анизотропии круговых диаграмм яркости пленок с панелей, прошедших экспозицию в течение 28 и 42 мес - при изменении ориентации пленки на панели на  $90^0$  направление оси анизотропии круговой диаграммы яркости также изменяется на  $90^0$ . Поэтому наиболее вероятно, что такого рода дефекты в поверхностном слое пленки образуются при столкновении с тяжелыми частицами внешней атмосферы КА. Этот процесс инициирует последующие физико-химические стадии деградации полимерных пленок и его можно определить как "первичную" стадию общего процесса деградации полимерных материалов.

При столкновениях количество передаваемой энергии зависит от соотношения массы налетающей частицы  $M$  и массы принимающей частицы  $m$  пленки [8]. Количество энергии, передаваемой при столкновении, увеличивается при уменьшении отношения  $m/M$ . Поэтому большая скорость деградации таких водородсодержащих полимеров как полиимиды по сравнению с фторполимерами может быть обусловлена тем, что при бомбардировке тяжелыми частицами в полиимиды передается значительно больше энергии. Основная часть поглощенной энергии трансформируется в тепловую энергию, что приводит к локальному разогреву очень тонкого поверхностного слоя полимера. В результате этого может происходить термоллиз с одновременной механодеструкцией полимера за счет механических напряжений, возникающих при высоких градиентах температур. Механодеструкции полимера будут благоприятствовать постоянно повторяющиеся циклы нагрева до 400 К и охлаждения до 80 К. В результате протекания процессов механодеструкции и термоллиза увеличиваются разрушения в дефектных областях, что приводит к формированию значительных по размерам дефектных образований с измененным химическим строением и измененной физической структурой.

"Вторичные" стадии процесса деградации – это физико-химические процессы, происходящие при взаимодействии дефектных областей и адсорбированных в них частиц с другими ФКП. Очевидно, что такие дефектные образования должны обладать более высокой чувствительностью, чем исходный полимер, по отношению к воздействию солнечного излучения, атомов водорода, азота и кислорода, холодной плазмы, термоциклированию и др. факторам ФКП. На этих стадиях происходит своеобразный процесс химического и плазменного травления дефектных участков, который протекает при одновременной бомбардировке тяжелыми частицами, воздействии солнечного света, холодной плазмы, таких окислителей как атомарный и молекулярный кислород при циклической смене температуры. В разные периоды времени в результате непрерывного протекания различных химических, фотохимических, окислительных и др. реакций поверхностный слой, который подвергается воздействию всех ФКП, будет отличаться по своему составу и строению. При таком одновременном воздействии различных факторов могут иметь место также синергетические эффекты, вклад которых в общую дегра-

дацию материала может быть весьма значительным. Поэтому в разные периоды экспонирования деградации подвергается всякий раз новый по своему составу слой полимерного материала. В результате протекания всей совокупности “вторичных” процессов общая скорость деградации полимера будет возрастать с увеличением времени его пребывания на орбите.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в настоящей работе предварительные результаты исследований полимерных материалов, прошедших натурную экспозицию на орбитальной космической станции “Мир”, позволяют сделать следующие важные выводы о протекании процессов деградации полимеров на НЗО:

- процесс деградации инициируется энергией, выделяющейся в тонком поверхностном слое полимера при столкновении с потоком набегающих высокоэнергетических тяжелых частиц;
- количество энергии, передаваемой при столкновениях, увеличивается при уменьшении отношения массы принимающей частицы полимерной пленки к массе налетающей частицы;
- более высокая скорость деградации такого водородсодержащего полимера как полиимид может быть обусловлена тем, что при бомбардировке тяжелыми частицами в полиимиды передается значительно большее количество энергии, чем во фторполимеры;
- процесс деградации протекает в результате одновременного воздействия различных факторов космического пространства;
- скорость деградации полимеров имеет нелинейную зависимость от времени натурной экспозиции;
- солнечное излучение с  $\lambda \geq 200$  нм не оказывает заметного влияния на деградацию полимерных пленок;
- металлизация полимерных полиимидных пленок приводит к значительному ускорению их деструкции.

## Литература

1. Милинчук В.К., Клишипонт Э.Р., Тупиков В.И. Основы радиационной стойкости органических материалов. – М.: Энергоатомиздат, 1994. – 256 с.
2. ML-101 Thermal Control Coating: Five Year Exposure AFML-TR-78-79, July 1978.
3. Papazian H.A. Evalution and Prediction of Long-Term Environmental Effects on Non-Metallic Materials. Final Report NASA-33578. May 1982.
4. Banks B., Rutledge S., Paulsen P., Stueber T. Simulation of the low earth orbital atomic oxygen interaction with materials by means of an oxygen ion beam. Prepared for 18th. Symp. on Appl. Vacuum Sci. and Techn. Clearwater Beach, Florida, 6-8 Feb. 1989. (NASA TM 101971).
5. De Groh K.K., Gaier J.R., Hall R.L., Espe M.P., Cato D.R., Sutter J.K. and Scheiman Insights into the damage mechanism of Teflon FEP from the Hubble Space Telescope, High Perform. Polym. 12 (2000) 83-104.
6. Dever J.A., De Groh K.K., Banks B.A. et. all Environmental exposure conditions for Teflon fluorinated ethylene propylene on the Hubble space telescope, High Perform. Polym. 12 (2000) 125-139.
7. Акишин А.И., Новиков Л.С. Методы имитации воздействия окружающей среды на материалы космических аппаратов. – М.: Изд-во МГУ, 1986. – С. 92.
8. Allegri G., D'Avanzo P., Palmisano Romano M. Simulating space environment interactions. Proceeding of the Third Workshop on Space Environment Applications, Ed. P. Teofilitto, Castelgrande, 25-27 June 2000. – P. 209-224.

Поступила в редакцию 9.01.2002

$\leq 200 \text{ g/l}$  and some minimal quality of organic builders in solutions.

In experiments with usage actual IPPE CLRW (pH 13,6) the key opportunity of extraction  $^{137}\text{Cs}$  with coefficient of clearing  $K_d = 312$  by sorbent Termoxide-35 in dynamic requirements (at clearing 100 column volumes of the solution).

The formula and technology for an incorporation ferrocyanide sorbents in a geocement matrix for the first time is designed. The satisfactory mechanical strength (10-30 MPa) and water-resistant ( $10^{-5} \text{ g/cm}^2 \text{ day}$ ) is received for the geocement rock samples containing 20% of masses Thermoxide-35 and 30 % of masses KLN.

#### **УДК 541.64:629.78**

*Degradation of Polymeric Materials on the «MIR» Orbital Cosmic Station \ V.K. Milinchuk, E.R. Klinshpont, I.P. Shelukhov, T.N. Smirnova; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yademaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). - Obninsk, 2002. - 11 pages, 7 tables, 3 illustrations. - References, 8 titles.*

The paper reports on the research of two polymer film sets after in-flight exposure on the orbital space station «MIR» for 28 and 42 months. The investigated films include the samples of polyimide (grades IIM-13, Kapton 100 HN, fluorinated polyimide, one-side aluminised film riM-iy3-0A), copolymers of tetrafluoroethylene with hexafluoropropylene (grades 04-MB, FEP-100A) and arimide threads. The measured parameters covered a mass loss, thickness, integral factors of transmission  $\tau$  and luminosity  $P$ , edge wet angle of the polyimide and fluorinated films, tensile strength and elongation-at-break of the arimide threads. A space stability of the films depends on the polymer structure: polyimide films, especially fluorinated polyimides, went through deeper transformations in contrast to fluoropolymers. Anisotropy of oriented circle diagrams of luminosity and wet angle arising during polymer exposure to the space environment enables to assume the following: degradation of the films is initiated by heavy bombarding particles of the intrinsic outer atmosphere of the space vehicle extended defects in the film surface layer with the axes oriented relative to the spacecraft flight direction.