

Расчетно–экспериментальные исследования потери массы полимерного материала под действием ультрафиолетового излучения в вакууме

И. Б. Винтайкин*

*Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана,
факультет фундаментальных наук, кафедра физики
Россия, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1
(Поступила в редакцию 06.06.2022; подписана в печать 09.06.2022)*

Исследовано влияние ультрафиолетового излучения на кинетику потери массы образца модельного полимерного композиционного материала в вакуумной камере при давлении 10^{-5} Па. Источником ультрафиолетового излучения служила дейтериевая лампа DDS-30. Для измерения кинетики потери массы использовался датчик потери массы на основе кварцевых микровесов. Проведен сравнительный анализ экспериментальных временных зависимостей потери массы образцов модельного материала, нагретых до $(70 \pm 1)^\circ\text{C}$, и образцов при воздействии ультрафиолетового излучения, температура которых также поддерживается равной $(70 \pm 1)^\circ\text{C}$. Результаты анализа показали, что одновременное воздействие тепла и ультрафиолетового излучения на модельный материал в вакууме приводит к увеличению скорости потери массы образца, особенно в начальный период воздействия — в течение первых 10 часов после включения источника излучения. Последнее объясняется составом модельного материала. Для качественной интерпретации результатов эксперимента были предложены математические модели, описывающие кинетику потери массы как при тепловом воздействии, так и при комбинированном воздействии на материал образца тепла и ультрафиолетового излучения, а также модель конденсации продуктов выделения газа на чувствительном элементе датчика потери массы.

PACS: 66.30.

УДК: 538.971.

Ключевые слова: собственная внешняя атмосфера, ультрафиолетовое излучение, потеря массы, полимерные композитные материалы, вакуумно–тепловое воздействие, терморегулирующее покрытие.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с тенденцией к увеличению сроков активного существования изделий космической техники, а также с возрастающей сложностью и многофункциональностью бортовой аппаратуры предъявляются повышенные требования к чистоте функциональных поверхностей спутников и к надёжности прогнозирования уровней их загрязнения в условиях эксплуатации. Основным источником загрязнения оптических поверхностей спутника является его собственная внешняя атмосфера (СВА) [1] — газовая оболочка в окрестности спутника, образующаяся за счёт потери массы материалов внешней поверхности [2], утечки газов из негерметичных отсеков КА, выбросов продуктов сгорания топлива ракетных двигателей и т.д.

В условиях космического пространства на потерю массы полимерных материалов, которые все чаще находят применение в качестве внешнего покрытия спутников, влияют температурные режимы эксплуатации материала, воздействие на него УФ–излучения [3–7] и заряженных частиц [8], а на околоземных орбитах высотой до 1000 км существенное влияние на потерю массы оказывает действие атомарного кислорода [9–11].

Продукты СВА под действием факторов космического пространства загрязняют оптические поверхности спутников [9–11].

Ультрафиолетовое излучение составляет всего около 7% в спектре излучения Солнца. Однако влияние УФ излучения на потерю массы в следствии фоторазложения полимерных материалов может существенно превышать его энергетическую долю в спектре солнечного излучения. Это обусловлено рядом особенностей фотохимических процессов, протекающих при воздействии ультрафиолетового излучения Солнца:

1. спектры собственного поглощения некоторых полимерных материалов находятся в основном в области ВУФ излучения, полосы поглощения в длинноволновой УФ области сравнительно слабы;
2. в некоторых полимерах образуются хромофорные группы, поглощающие излучение в более длинноволновой области, что в свою очередь приводит к росту поглощения такого излучения;
3. линейные коэффициенты поглощения ВУФ излучения полимерами составляют около 10^4 – 10^5 см^{-1} , поэтому оно поглощается в тонком приповерхностном слое толщиной около 0.1–1 мкм, что обуславливает большую поглощенную дозу в этом слое;
4. квантовые выходы газообразных продуктов при воздействии коротковолнового излучения выше, чем при действии длинноволнового света.

Два последних обстоятельства могут привести к эффекту фототравления — переводу в летучие продукты

* Vintaikin_Ivan@mail.ru

органической составляющей приповерхностного слоя ПКМ. Кроме того, малая толщина поглощающего слоя дает возможность перехода в газовую фазу для тяжелых, легко конденсируемых молекул. Необходимо отметить, что для большинства полимеров величины квантовых выходов многих газообразных продуктов быстро уменьшаются с ростом дозы облучения. Однако, в случае фотодеструкции главной полимерной цепи полимеров наблюдается обратная картина. Необходимо помнить, что УФ-фотолиз полимеров в отличие от их радиолитического, как правило, сопровождается изменениями квантовых выходов и состава газообразных продуктов.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились с круглыми образцами модельных полимерных композиционных материалов, нанесенных на металлическую подложку диаметром 50 мм. Влияние УФ излучения на потерю массы изучалась при варьировании температуры образцов от 20°C до 125°C.

Для исследования влияния УФ-излучения на кинетику потери массы образец материала закреплялся на столике экспериментальной установки и подвергался воздействию тепла и ультрафиолетового излучения. На рис. 1 представлена блок-схема экспериментальной установки, которая состоит из следующих основных частей: вакуумная камера, которую помещен датчик потери массы (ДПМ); откачные средства (НВР-16Д, НМД-0,4); компьютер; источник УФ-излучения (лампа ДДС-30).

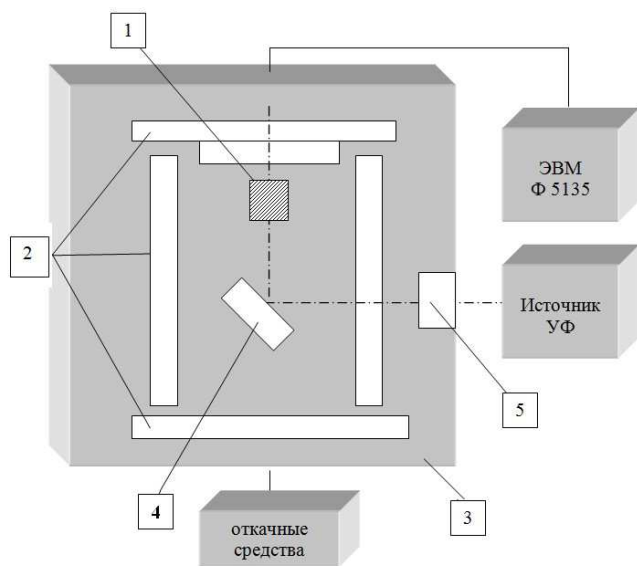


Рис. 1. Блок-схема экспериментального стенда: 1 — ДПМ; 2 — криоэкраны; 3 — вакуумная камера; 4 — образец; 5 — кварцевый иллюминатор

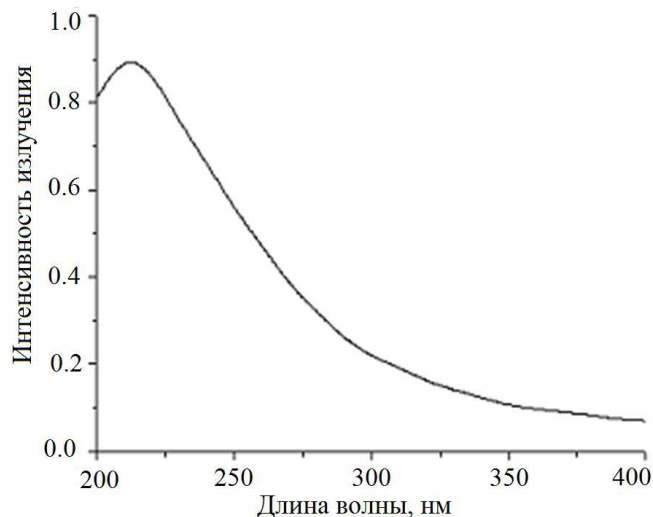


Рис. 2. Форма спектра ДДС-30

Используемая лампа ДДС-30 с дейтериево-неоновым наполнением дает сплошной спектр излучения в фиолетовой и ультрафиолетовой областях излучения (см. рис. 2).

В основе конструкции ДПМ, охлаждаемого жидким азотом, использованы кварцевые микровесы — измерительное автогенераторное устройство, предназначенное для преобразования изменения массы, присоединенной к поверхности кварцевого пьезорезонатора, в приращение выходной частоты автогенератора. В вакуумной камере стенда, охлаждаемые жидким азотом криоэкраны расположены таким образом, что тепловое излучение со стенок вакуумной камеры не попадает в зону расположения пьезорезонатора и образца.

До и после воздействия УФ-излучения в экспериментах на потерю массы измеряли спектральные коэффициенты отражения $R_s(\lambda)$ образцов модельных материалов. Измерения проводились на двухлучевом спектрофотометре «Сагу 500» в диапазоне от 200 до 3300 нм со спектральным разрешением 2 нм. Зондирующее излучение направлялось перпендикулярно к поверхности образца, размер его пятна составлял около $3 \times 5 \text{ мм}^2$. Фотометрическая погрешность измерений не превышала 0.3%.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Перед началом экспериментальных работ были проведены исследования влияния температуры столика и отраженного от него излучения на показания ДПМ. На рис. 3 представлены график изменения частоты колебаний чувствительного элемента ДПМ в зависимости от времени при различных значениях температуры столика, на котором устанавливаются образцы исследуемых материалов с включенным и выключенным источником ультрафиолетового излучения. Проведение

эксперимента («холостого») без образца материала было необходимо для определения и учета влияния летучих продуктов, выделенных конструктивными элементами установки на кинетику осаждения ЛВ на чувствительной поверхности ДПМ.

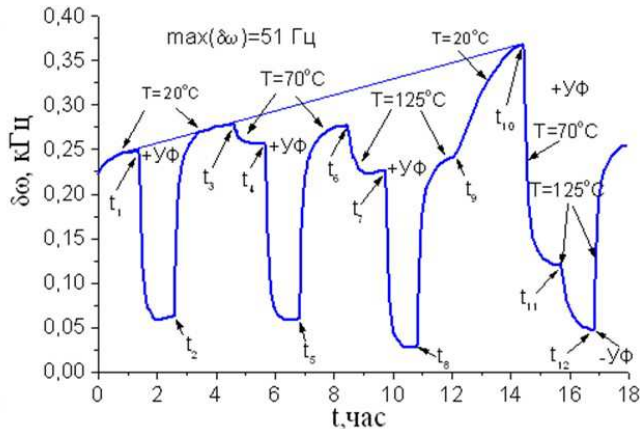


Рис. 3. Динамика изменения показаний ДПМ при проведении «холостого» эксперимента

Этот эксперимент состоял из следующих этапов:

1. В интервале времени $(0, t_3)$ температура столика T_c составляла 20°C , при этом в момент времени t_1 включается, а в t_2 выключается источник УФ излучения.
2. При $t = t_3$ в течение 10 мин температура столика увеличивается до значения $T_c \approx 70^\circ\text{C}$ и поддерживается до t_6 , в этом интервале времени в момент времени t_4 включается, а в t_5 выключается источник излучения.
3. С момента времени t_6 в течение 10 мин температура столика увеличивается до 125°C и далее это значение поддерживается до t_9 , при этом в t_7 включается, а в t_8 выключается источник излучения.
4. С момента времени t_9 подогрев столика отключается и в течение 2 часов он остывает до 20°C и при этом в $t = t_{10}$ включается, а в $t = t_{12}$ выключается источник УФ излучения, а разогрев столика 125°C подключается в t_{11} .

Анализ результатов «холостого» эксперимента позволил в дальнейшем, при более детальном исследовании влияния УФ излучения на кинетику потерю массы полимерными композиционными материалами, учесть вклад в измерения «фоновых» явлений.

В качестве модельного материала в экспериментах использовалось терморегулирующее покрытие ЭКОМ-1, класса солнечный отражатель. Функциональное назначения терморегулирующего покрытия — обеспечение теплового баланса спутника, который реализуется за счет высокой отражательной способности

ЭКОМ-1 в видимой и инфракрасной области спектра солнечного излучения, а также за счет радиационного сброса тепла в окружающее космическое пространство. Этот материал удобен для эксперимента тем, что он почти не отражает УФ-излучение исходящее от источника, и на поверхности чувствительного элемента ДПМ не происходит фотохимических реакций. Из представленных на рис. 4 спектров видно, что за время эксперимента коэффициент отражения образца под действием УФ-излучения снижается менее чем на 1%.

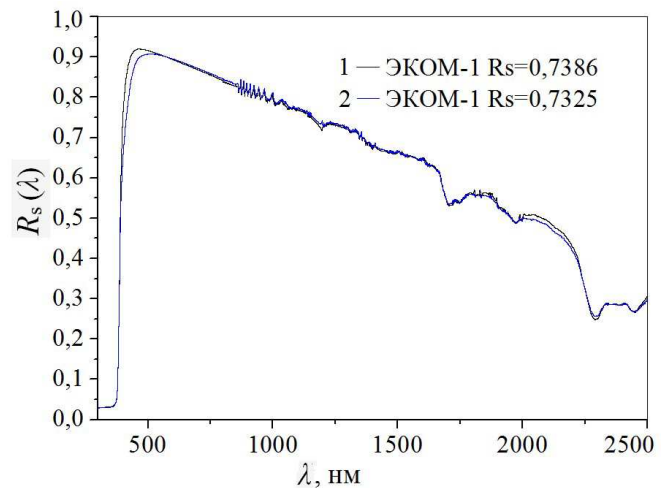


Рис. 4. Коэффициент отражения образца ЭКОМ-1 1 — до и 2 — после УФ-облучения

На рис. 5 представлены результаты двух экспериментов, обработанные с учетом данных, полученных при холостом эксперименте. В первом эксперименте наблюдали динамику осаждения продуктов газовой выделенности на чувствительном элементе ДПМ в зависимости от времени при вакуумно-тепловом воздействии на образец ЭКОМ-1, а во втором эксперименте с момента времени $t = 12$ час на образец воздействовало еще и УФ-излучение.

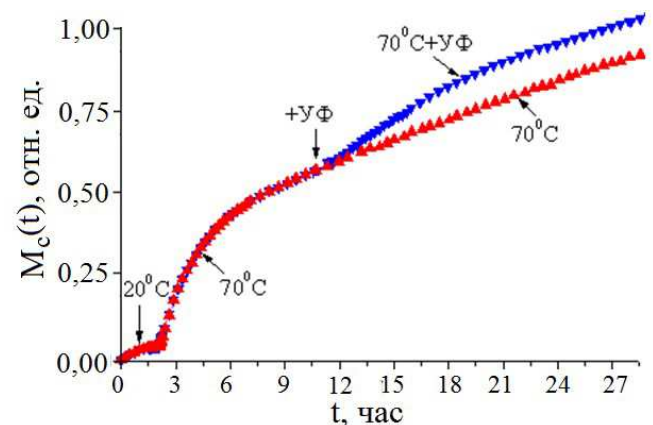


Рис. 5. Влияние УФ-облучения на потерю массы материала ЭКОМ-1

Необходимо отметить, что до момента включения источника УФ-излучения зависимости потери массы от времени в этих двух экспериментах почти повторяются. Массы исходных образцов ЭКОМ-1, использованных в экспериментах, отличались менее чем на 0.5%, что и обеспечило корректность сравнения полученных результатов. В начальный момент времени температура образца на столике составляла 20°, затем температура была повышена до 70°, что привело к росту скорости массопотери. Затем, по достижении постоянной скорости массопотери, включен источник УФ-излучения. Воздействие УФ-излучения привело к увеличению скорости массопотери по сравнению с первым экспериментом, когда источник УФ-излучения не включали. Однако скорость массопотери достаточно быстро (за промежуток времени около 10 час) снижается и начинает совпадать со скоростью массопотери необлученного образца. Предположительно такой эффект связан с высоким эффективным коэффициентом ослабления УФ излучения, а значит с небольшой толщиной слоя, в котором происходит фотодеструкция.

3. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Обозначим через $C_i(x, t)$ $i = 1, 2, \dots, N$ концентрации потенциальных продуктов газовой выделенности, которые не могут быть образованы в материале под воздействием УФ излучения из других компонентов. Тогда изменение $C_i(x, t)$ в материале при воздействии УФ излучения в рамках сделанных предположений можно описать дифференциальными уравнениями

$$\frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_i(x, t) \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} \right] - \chi_i^{photo}(x, t) C_i(x, t) + S_i^{photo}(x, t),$$

$$x \in (0, l), \quad t > 0,$$

удовлетворяющих следующим начальным и граничным условиям:

$$C_i(x, t)|_{t=0} = R_i(x), \quad x \in [0, l],$$

$$D_i(x, t) \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=l-v \cdot t} + [k_i(t) + a_i^{photo}] C_i(x, t) \Big|_{x=l} = 0, \quad t > 0,$$

$$\frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad t > 0,$$

где $\chi_i^{photo}(x, t)$ — скорость химических реакций с участием ЛВ i -го вида при воздействии на ПКМ УФ излучения, $[c^{-1}]$;

$D_i(x, t)$ — эффективный коэффициент диффузии ЛВ i -го вида, $[мкм^2 c^{-1}]$;

$R_i(x)$ — распределение концентрации ЛВ i -го вида в материале в начальный момент времени, $[молекул \cdot мкм^{-3}]$;

$k_i(t)$ — эффективный коэффициент десорбции i -й компоненты, $[мкм \cdot c^{-1}]$;

$S_i^{photo}(x, t)$ — функция источника описывает образование ЛВ i -го вида в материале под действием УФ излучения, $[молекул \cdot мкм^{-3} c^{-1}]$;

$a_i^{photo}(x, t)$ — параметр, учитывающий влияние воздействующего УФ излучения на скорость десорбции ЛВ i -го вида, $[мкм \cdot c^{-1}]$;

l — исходная толщина образца материала, $[мкм]$;

Функция источника обычно имеет вид

$$S_i^{photo}(x, t) = A_{0i} \exp[\alpha^{photo}(x - l)],$$

где A_{0i} — параметр, зависящий от состава материала, интенсивности и спектра воздействующего ультрафиолетового излучения; α^{photo} — эффективный коэффициент линейного ослабления ультрафиолетового излучения.

Скорости изменения массы образца материала за счет летучего вещества i -го вида при воздействии на него ультрафиолетового излучения и части этой массы $M_{ci}(t)$, осевшей на элементарной площади поверхности конденсации к моменту времени t , связаны между собой следующим уравнением:

$$dM_{ci}(t)/dt = -\alpha_{cs} dM_{si}(t)/dt - k_{ci} M_{ci}(t) - \chi_{ci}^+ M_{ci}(t),$$

где α_{cs} — эффективный коэффициент ремиссии с поверхности конденсации ЛВ i -го типа; χ_{ci}^+ — скорость химических реакций с участием i -го компонента на поверхности конденсации, в которой учтён вклад влияния УФ излучения, подающего на эту поверхность; α_{cs} — геометрический фактор, зависящий от взаимного расположения источника летучих веществ и элемента поверхности конденсации.

На рис. 6 представлены результаты расчетов, демонстрирующие влияние УФ-излучения на динамику скорости потери массы полимерного материала в вакууме при экспоненциальном поглощении в нем энергии излучения. Для сравнения результатов расчета на графике 6, а показано изменение скорости потери массы образца ПКМ при вакуумно-тепловом воздействии. Здесь же представлены графики изменения скорости потери массы при «включении» (6, б) и «выключении» (6, в) источника УФ-излучения в момент времени $t_0 = 24$ час. При «выключении» источника излучения скорость потерю массы меняется плавно — это объясняется тем, что летучие вещества, образованные в материале при воздействии УФ-излучения расходуются не мгновенно.

Резкое повышение скорости потери массы при «включении» связано как с увеличением концентрации летучих веществ в материале, так и с поверхностными процессами на границе материал-вакуум.

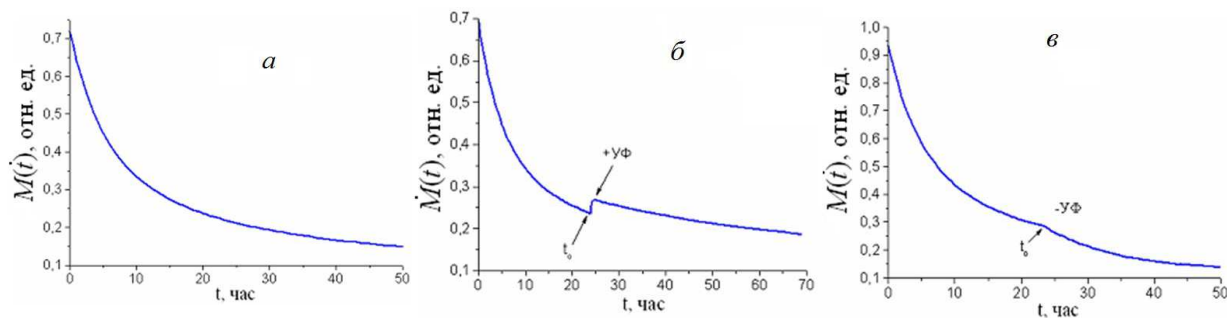


Рис. 6. Динамика скорости потери массы: *a* — без воздействия УФ излучения; *b* и *в* — соответственно при «включении» и «выключении» в момент времени источника УФ-излучения

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследования показали, что влияние УФ-излучения источника ДДС-30 на скорость потери массы полимерных композитов в вакууме обусловлено фотодеструкцией органического связующего материала, и что скорость этого процесса зависит от температуры материала и соотношения наполнителя и органического связующего в нем.

Скорость потери массы увеличивается с ростом температуры, потому что вместе с ней возрастают эффек-

тивные коэффициенты диффузии и десорбции летучих компонентов образующихся при фотодеструкции.

Установлено влияние теплового потока от источника излучения на показания датчика потери масс, что необходимо учитывать при обработке экспериментальных результатов.

При температуре 70° скорость потери массы модельного материала ЭКОМ через некоторый промежуток времени (около 10 часов) после включения источника УФ-излучения почти возвращается к значению скорости потери массы образца при вакуумно-тепловом воздействии.

- [1] Модель космоса. Научно-информационное издание. Под ред. Л. С. Новикова. 2. 2007.
- [2] Костюк В.И., Хасанишин Р.Х. // Космонавтика и ракетостроение. 2002. № 28. С. 155.
- [3] Grossman E., Gouzman I. // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. 2003. **B208**. P. 48.
- [4] Bitetti G. Marchetti M., Mileti S. // J. Acta Astronautica 2007. **60**, P. 166.
- [5] Khassanchine R.H., Timofeev A.N., Grigorevskiy A.V., Galygin A.N. // Journal of Spacecraft and Rockets. 2006. **43**, № 2. P. 410.
- [6] Garcia-Garcia D., Crespo-Amorys J.E., Parres F., Samper M.D. // Polymers. 2020. **12**. P. 862.
- [7] Валиев К.А., Великов Л.В., Дорофеев Ю.И., Крамаренко А.С., Скурат В.Е., Тальрозе В.Л. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1985. № 6. С. 86.
- [8] Khassanchine R.H., Timofeev A.N., Galygin A.N., Kostjuk V.I. // Journal of Spacecraft and Rockets. 2006. **43**, № 3. P. 509.
- [9] Новиков Л.С., Черник В.Н. // Перспективные материалы. 2001. № 5. С. 20.
- [10] Grossman E., Gouzman I., Lempert G., Noter Y. // Journal Spacecraft and Rockets. 2004. **41**, N 3. P. 356.
- [11] Novikov L.S., Chernik V.N., Naumov S.F. et al. // Journal of Spacecraft and Rockets. 2006. **43**, N 3. P. 534.
- [12] Хасанишин Р.Х., Новиков Л.С. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. №7. С. 83.
- [13] Urayama F. // Japan Society for Aeronautical and Space Sciences. 2008. **56**. P. 543
- [14] Хасанишин Р.Х., Надирадзе А.Б. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 3. С. 73.
- [15] Chen P.T. Contamination Effects due to Space Environmental Interactions. 39-th Aerospace Sciences Meeting & Exhibit 8-11 January 2001 Reno, Nevada. In: American Institute of Aeronautics and Astronautics. 2001. AIAA P. 2001.
- [16] Koons C., Mazur J.E., Selesnick R.S., Blake J.B., Fennell J.F., Roeder J.L., Anderson P.C. THE impact of the space environment on space systems. Proc. 6th Spacecraft Charging Technology Conf. (Air Force Research Laboratory, 1998) P. 7.
- [17] Stewart T.B., Arnold G.S., Hall D.F., Marten H.D. // The Journal of Physical Chemistry. 1989. **93**. P. 2392.
- [18] Pereira A., Roussel J.-F., Van Eesbeek M., Schmeitzsky O., Faye D. // Journal of Spacecraft and Rockets. 2006. **43**, N 2. P. 402.

Calculation and Experimental Investigations of Mass Loss of Polymeric Material under the Influence of Ultraviolet Radiation in Vacuum)

I. B. Vintaykin

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia

E-mail: Vintaikin_Ivan@mail.ru

The effect of ultraviolet radiation on the mass loss kinetics of a sample of model polymer composite material in a vacuum chamber at a pressure of 10^{-5} Pa was studied. The source of ultraviolet radiation was a deuterium lamp DDS-30. A mass loss sensor based on quartz microbalance was used to measure the mass loss kinetics. A comparative analysis of the experimental time dependences of mass loss of the model material samples heated to $(70 \pm 1)^\circ\text{C}$ and samples when exposed to ultraviolet radiation, whose temperature is also kept equal to $(70 \pm 1)^\circ\text{C}$, was conducted. The results of the analysis showed that simultaneous action on the model material in a vacuum of heat and ultraviolet radiation leads to an increase in the rate of mass loss of the sample, especially in the initial period of exposure — during the first 10 hours after turning on the radiation source. The latter is explained by the composition of the model material. For qualitative interpretation of the experimental results, mathematical models describing the kinetics of mass loss under both thermal exposure and combined exposure of the sample material to heat and ultraviolet radiation, as well as a model of condensation of gas release products on the sensitive element of the mass loss sensor were proposed.

PACS: 66.30.

Keywords: own external atmosphere, ultraviolet radiation, mass loss, polymer composite materials, vacuum-thermal effect, temperature-regulating coating

Received 06 June 2022.

Сведения об авторе

Винтайкин Иван Борисович — ассистент; e-mail: Vintaikin_Ivan@mail.ru.
