

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический
Кафедра физики
Направление подготовки 03.04.01 – Прикладные математика и физика
Направленность (профиль) образовательной программы Физика твёрдого тела

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Зав. кафедрой
 Е.В. Стукова
«06» 07 2020 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: Механизмы деградации оптических свойств полиимидной пленки при
воздействии ионизирующих излучений

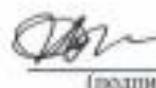
Исполнитель
студент группы 814-ом

 15.06.2020 К.К. Тяжелкова
(подпись, дата)

Руководитель
проф., д-р физ.-мат. наук

 15.06.2020 В.В. Нецименко
(подпись, дата)

Руководитель научного
содержания программы
магистратуры

 17.06.2020 Е.В. Стукова
(подпись, дата)

Нормоконтроль

 18.06.2020 О.В. Зотова
(подпись, дата)

Рецензент

 29.06.2020 Т.А. Меределина
(подпись, дата)

Благовещенск 2020

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический
Кафедра физики

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой

 Е.В. Стукова
« 11 » 05 2020 г.

ЗАДАНИЕ

К выпускной квалификационной работе студента Тяжелковой Ксении Константиновны

1. Тема выпускной квалификационной работы: Механизмы деградации оптических свойств полиимидной пленки при воздействии ионизирующих излучений
(утверждена приказом от 30.04.2020 № 810-уч)

2. Срок сдачи студентом законченной работы (проекта) 15 июня 2020 г.

3. Исходные данные к курсовой работе: Данные ультрафиолетовой и видимой спектроскопии полиимидной пленки до и после воздействия протонов, электронов, атомарного кислорода, ЭМИ.

4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов): определить собственные центры поглощения в полиимиде в УФ, видимой, ближней ИК и ИК-области спектра; установить центры поглощения в УФ и видимой области спектра в полиимиде после воздействия протонами, электронами, атомарным кислородом и ЭМИ; по ИК-спектрам определить радикалы, образующиеся в полиимиде после воздействия протонами, электронами, атомарным кислородом и ЭМИ; проанализировать различные типы центров поглощения, образующиеся в полиимиде при воздействии протонами, электронами, атомарным кислородом и ЭМИ, описать механизмы приводящие к деградации оптических свойств полиимидной пленки при воздействии ионизирующих излучений.

5. Перечень материалов приложения: (наличие чертежей, таблиц, графиков, схем, программных продуктов, иллюстративного материала и т.п.) нет

6. Консультанты по курсовой работе (с указанием относящихся к ним разделов) нет

7. Дата выдачи задания 21 мая 2020 г.

Руководитель выпускной квалификационной работы: Нещименко Виталий Владимирович, проф., д-р физ.-мат. наук

(фамилия, имя, отчество, должность, ученая степень, ученое звание)

Задание принял к исполнению (дата):  21 мая 2020 г.

(Подпись студента)

РЕФЕРАТ

Магистерская работа содержит 61 с., 25 рисунков, 52 источника.

ПОЛИИМИДНАЯ ПЛЕНКА, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ИК СПЕКТРЫ, РАДИАЦИОННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ, ЭЛЕКТРОНЫ, ПРОТОНЫ, АТОМАРНЫЙ КИСЛОРОД

Полимерные материалы со структурой полиимидов (пленки Kapton) широко применяются в качестве различных функциональных материалов космических аппаратов. Однако данный класс пленок подвергается процессу структурирования и деструкции под действием ионизирующего излучения космической плазмы. В настоящее время создание новых и модифицирование уже существующих материалов для защиты космического аппарата от поражающих факторов радиационной воздействия, а также исследование изменения их свойств под воздействием ионизирующего излучения актуально.

Цель работы – определить механизмы деградации оптических свойств полиимидной пленки при воздействии ионизирующих излучений.

По результатам проделанной работы показано, что при облучении полиимидной пленки происходит процесс превращения полимера в мономер (фракционирование), а также появление сшивок и образование летучих продуктов реакции. На образование окрашенных центров поглощения влияет снижение концентрации кислорода в приповерхностном слое, что приводит к повышению относительного содержания углерода. В результате воздействия излучения атомы, то есть радикалы с несколькими разорванными связями, вступающие в реакции с макромолекулами, и друг с другом являются атомами углерода.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1 Обзор литературы	8
1.1 Радиационное воздействие на полимерные материалы	8
1.2 Состав и свойства полиимидов	16
1.3 Виды и применение полиимидных материалов	18
2 Объекты и методы исследования	25
2.1 Ультрафиолетовая, видимая и ближняя инфракрасная (БИК) спектроскопия	25
2.2 Инфракрасная спектроскопия	30
2.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	34
3 Механизмы деградации оптических свойств полиимидной пленки при воздействии ионизирующих излучений	37
3.1 Собственные центры поглощения в полиимидной пленки	37
3.2 Механизмы деградации оптических свойств полиимидной пленки при воздействии протонов	41
3.3 Механизмы деградации оптических свойств полиимидной пленки при воздействии электронов	45
3.4 Механизмы деградации оптических свойств полиимидной пленки при воздействии атомарного кислорода	48
3.5 Механизмы деградации оптических свойств полиимидной пленки при воздействии ЭМИ	51
Заключение	54
Библиографический список	56

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиционные материалы составляют одну из основ современной техники. Полимерные материалы используются в различных отраслях промышленности, в том числе микроэлектронике, радиотехнике и космической отрасли. На их основе получают материалы с широким диапазоном физико-химических свойств [1]. Полиимидная пленка представляет собой супертонкий, износостойчивый, эластичный, устойчивый к влиянию щелочных сред, масел и растворителей, прозрачный материал, который также обладает высокой устойчивостью к возможным резким изменениям физических и химических окружающих факторов [2 – 4]. На основе такого материала изготавливают терморегулирующие покрытия для космических аппаратов (КА), на которые действуют факторы космического пространства, в том числе электромагнитное излучение Солнца, а также атомарного кислорода. Высокой реакционной способностью обладают атомы кислорода. В итоге эти атомы образуются фотодиссоциацией двухатомных молекул, которые появляются под воздействием солнечных фотонов с длиной волны в пределах 240 нм [5 – 6]. Атомарный кислород, компонент, который находится в верхней атмосфере Земли, где происходят пилотируемые полеты космических кораблей [4, 7]. В результате воздействия атомарного кислорода происходит эрозия материалов, приводящая к усилению негативных факторов, их механических, оптических, термических и электрических характеристик.

В данной работе внимание обращено на радиационное воздействие на полиимидную пленку. Космическое излучение моделируется воздействием электронов, протонов и атомарного кислорода. Методами инфракрасной спектроскопии, а также ультрафиолетовой и видимой оптической спектроскопии установлено наличие функциональных групп в макромолекуле полиимидной пленки. И путём сопоставления спектров пленки до и после облучения найти уязвимое место данного полимера.

Цель работы – определить механизмы деградации оптических свойств полиимидной пленки при воздействии ионизирующих излучений.

Для достижения цели необходимо выполнение следующих задач:

- 1) определить собственные центры поглощения в полиимиде в УФ, видимой, ближней ИК и ИК области спектра;
- 2) установить центры поглощения в УФ и видимой области спектра в полиимиде после воздействия протонами, электронами, атомарным кислородом и ЭМИ;
- 3) по ИК спектрам определить радикалы, образующиеся в полиимиде после воздействия протонами, электронами, атомарным кислородом и ЭМИ;
- 4) проанализировать различные типы центров поглощения, образующиеся в полиимиде при воздействии протонами, электронами, атомарным кислородом и ЭМИ, описать механизмы, приводящие к деградации оптических свойств полиимидной пленки при воздействии ионизирующих излучений.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Радиационное воздействие на полимерные материалы

Воздействие радиации на полимерные материалы приводит к изменению их дефектной структуры и, как следствие, физических и химических свойств. При этом одной из основных задач является установление природы создания и эволюции дефектной структуры, связи радиационно-индуцированной дефектности с изменением свойств материалов. Такие исследования, прежде всего, вызваны практическим интересом, который обусловлен необходимостью решения проблем повышения надежности работы приборов и устройств, работающих в поле радиации, а также перспективностью радиационных технологий, позволяющих обеспечить направленную модификацию свойств материалов [7].

В космическом пространстве существует электромагнитное или корпускулярное излучение, которое подразделяется на первичное (потoki протонов, альфа-частиц, ядер атомов лития, углерода, азота, кислорода) и вторичное (электронно-фотонные и электронно-ядерные процессы) [8]. Любое изменение физико-химических свойств в структуре материала после воздействия космического излучения принято называть радиационными превращениями [7]. Данные условия вызывают серьезные структурные преобразования в полиимиде, такие как деление цепи и/или сшивание, которые приводят к изменению свойств материала.

Основные радиационные превращения для полимеров это:

1) Сшивание полимеров – образование химических связей между макромолекулами. Протекание данного процесса сводится к следующему. Гамма-лучи, воздействуя на молекулу полимера воспроизводят свободные радикалы, которые взаимодействуя с молекулой и образуют разветвление или мостик. В результате отрыва атома водорода от метиленовой группы образуются двойные связи и поперечные мостиковые связи. Для карбоцепных полимеров (полиме-

ры, главные цепи которых состоят только из атомов углерода) существуют два процесса сшивания. Первый проявляется, когда каждый атом углерода главной цепи связан с одним атомом водорода. Второй – если атомы углерода в главной цепи связаны с радикалами или атомами других элементов. И в первом и во втором случае процесс сшивания полимера заканчивается преимущественно деструкцией [9].

Близкими по технической сущности метод сшивания полимеров является способ, описанный в статье «Радиационное сшивание полиэтиленовой изоляции кабельных изделий в укрупненных масштабах» [10]. Для облучения проводов и кабелей с полимерной изоляцией использовался кобальтовый облучатель. Облучатель представлял собой кольцевую цилиндрическую полость, в которую вставляли катушку с намотанным на нее проводом (кабелем). Эта полость (вакуум)заполнялась инертным газом - гелием. Далее аппарат вращали вокруг оси для создания равномерного поля поглощенных доз. Необходимая для сшивки полимера (полиэтилена) поглощенная доза составляла 1000 кГр. Облученный термоизолированный полиэтилен – это новый электроизоляционный материал, который применялся для создания кабельных изделий различного назначения.

Недостатками данного метода является низкий ресурс работы облученных изделий за счет ухудшения их физико-механических свойств в результате воздействия высоких доз ионизирующего излучения, и высокая энергоемкость процесса вследствие высокой дозы, необходимой для сшивания полимеров.

Эти недостатки устраняются тем, что предлагаемый способ радиационного сшивания изделия из полиолефинов облучают в среде ненасыщенных углеводородов с длиной цепи C_2-C_{12} . Перед облучением изделия из полиолефинов можно выдерживать в среде ненасыщенных углеводородов с длиной цепи C_2-C_{12} . В процессе облучения в результате диффузии ненасыщенные углеводороды с длиной цепи C_2-C_{12} проникают в объем изделия из полиолефина. Под воздействием ионизирующего излучения в результате радиолиза в объеме полиолефина образуются макрорадикалы, способные взаимодействовать как между собой,

так и с молекулами растворенных в аморфной фазе полимера низкомолекулярными ненасыщенными углеводородами с преимущественным образованием межмолекулярных связей (сшивок). Это позволяет осуществлять сшивание полиолефинов при более низких поглощенных дозах [11].

2) Разрыв связей в главных цепях и образование молекул меньшей длины, то есть деструкция. Разрыв связей полимера при деструкции может произойти в любом месте главной цепи, поэтому независимо от исходного молекулярно-весового распределения полимер при деструкции стремится к наиболее вероятному и энергетически выгодному молекулярно-весовому распределению. Радиационно-химический выход деструкции прямо пропорционален дозе и молекулярному весу продуктов деструкции. Радиационно-химические выходы сшивания лежат в интервале 0,02-3, деструкции 0,01-10 [9].

При совместном процессе деструкции и сшивании изменяется характер молекулярного веса полимера при облучении, который зависит от соотношения скоростей обоих процессов. При большой скорости сшивания облученного полимера, образуется гелий. В равновесии с гелем всегда находится растворимая часть – золь.

Процесс, при котором происходит разрыв связей в главных цепях с последующим образованием молекул меньшей длины, называется деструкция. Данный процесс описан в статье Г. Е. Заикова «Деструкция как метод модификации полимеров» [12]. В ней подробно описываются пути повышения качества и создания новых полимерных изделий с использованием процессов деструкции как методов модификации материала.

3) Изменение числа и расположения двойных связей. Если в полимере присутствуют ненасыщенные связи, то их концентрация при облучении может уменьшаться. В облученном полимере образуются трансвинильные (двойные) связи, в которых происходят цис-транс-изомеризация (расположение по одну или по разные стороны плоскости двойные связи). Облучение полимеров может

вызывать образование ненасыщенных связей. Однако при наличии таких связей в полимере после облучения их число может увеличиться [9, 10].

4) Окисление. Диффузия ограничивает скорость выделения газообразных продуктов, в результате чего сопровождаются радиационно-химические превращения полимеров, за исключением окисления. При малой скорости диффузии в полимере может накопиться около 10 % газа. При облучении полимера кислородом, процесс радиационно-химических превращений вследствие окисления продуктов радиолиза изменяется. Кислород препятствует сшиванию полимеров, присоединяясь к различным радикалам и двойным связям. Процесс окисления создает неустойчивые перекисные группы, при распаде которых образуются полимеры с кислородсодержащими концевыми или боковыми группами различного типа – гидроксильными, карбонильными и карбоксильными. Наибольшая степень окисления наблюдается при облучении тонких плёнок и порошков [9]. При таких условиях полимеры, для которых сшивание преобладало без кислорода наблюдается в процессе деструкции. Процесс протекания деструкции не влияет на полимер в присутствии кислорода.

В радиационно-химических процессах радикалы участвуют в образовании связей в полимерах. В результате реакций горячих атомов и двойных связей образуются межмолекулярные связи. Образующиеся при разрыве главной цепи полимера радикалы диспропорционируют. Размер цепей уменьшается. Механизм радиационного окисления также радикальный.

В результате радиационно-химических превращений значительно изменяется структура и свойства полимеров. Кристаллические полимеры становятся аморфными. Характер изменений механических свойств полимеров при сшивании зависит от структуры облучаемого полимера.

Потери энергии возбужденных высокомолекулярных соединений могут происходить по следующим механизмам: тушение – передача энергии электронного возбуждения окружающим молекулам; колебательная релаксация, в результате которой колебательная энергия возбужденных частиц превращается

в кинетическую энергию сталкивающихся частиц; реакции изомеризации; безызлучательная дезактивация; дезактивация с испусканием фотонов [10].

Возбужденные молекулы AB^{**} претерпевают следующие превращения: автоионизация ($AB^{**} \rightarrow AB^+ + e^-$); образование ионных пар $AB^* \rightarrow A^+ + B^-$; распад на электронно-возбужденные осколки $AB^* \rightarrow A^* + B^*$; распад на электронейтральные радикалы $AB^* \rightarrow R1 + R2$; распад на молекулярные продукты.

Реакционная способность молекулы в возбужденном состоянии изменяется по следующим причинам:

- возбужденный электрон и электрон, оставшийся на орбитали, являются неспаренными. Поэтому любая другая молекула, обладающая неспаренным электроном (радикал), может образовывать связь с возбужденной молекулой, как только орбитали неспаренных электронов реагентов начнут перекрываться между собой [11, 12];

- орбиталь, на которой находится возбужденный электрон, занимает большую область пространства, а потому оказавшийся на ней электрон связан слабее и его легче оторвать от молекулы соседствующему с ней электрофильному агенту. Таким образом, при возбуждении резко возрастают электронодонорные и электроноакцепторные свойства молекулы [13];

- в возбужденной молекуле и сами ядра, как правило, связаны менее прочно, чем в невозбужденной, так как возбужденные электроны образуют более слабые химические связи. Поэтому при столкновениях возбужденные молекулы разрушаются значительно легче, чем невозбужденные [13].

Большинство полимеров – диэлектрики. Облучение вызывает возникновение наведённой проводимости, величина которой зависит от интенсивности излучения по корневому закону. Уже при малых мощностях дозы наведённая проводимость становится больше статической на несколько порядков. При остановке облучения наведённая проводимость спадает по гиперболическому закону, достигая величины статической проводимости в течение нескольких часов [11 – 14].

За счет взаимодействия атомов среды и вещества происходят потери энергий тяжелых заряженных частиц. К тяжелым заряженным частицам относятся ядра всех стабильных атомов (космические лучи, водород). Протоны, которые входят в состав ядра водорода, и другие тяжелые заряженные частицы — ионы, при взаимодействии с атомами среды теряют свою энергию следующими способами: упругое рассеяние, возбуждение атомов среды, ионизация атомов среды и ядерные реакции. В первом случае сумма кинетических энергий налетающей частицы и частицы-мишени до и после взаимодействия остается постоянной, а в остальных — электрон получает количество энергии, достаточное для разрыва связи с атомом, и высвобождается, передавая при этом часть кинетической энергии. При ядерных реакциях налетающая частица космического пространства попадает в ядро атома, превращая ядро мишени в ядро другого химического элемента. Из таких ядер могут вылететь другие частицы, которые способны ионизовать окружающие атомы. Высокоэнергетические частицы «срывают» электроны с атомов, близких к ее траектории за счет кулоновского взаимодействия. Получив энергию, электрон переходит на более высокую оболочку. Электрон излучает энергию в виде фотона и возвращается на изначальную орбиту [16].

Квант света, радиационное излучение, ультразвук оказывает деструктирующее влияние на полимеры. К примеру, если перемешивать механически воду или бензол в какой-либо емкости, то никаких химических изменений в них не происходит. Следовательно, ускоряется лишь перемещение их молекул друг относительно друга. Но при механическом перемешивании полимеров (на вальцах, в смесителях, в экструдерах) происходит разрыв химических связей в макромолекулах и в результате происходят химические реакции. Таким образом, механические воздействия на низкомолекулярное вещество приводят к разрушению слабых физических взаимодействий между его молекулами, которые преодолеваются механическими силами. Если же молекулы той же химической природы велики (макромолекулы полимеров), то суммарная энергия

слабых физических взаимодействий между звеньями макромолекул становится больше энергии химической связи в главной цепи [5]. И тогда механическое напряжение, приложенное к полимеру, вызовет разрыв более слабой связи, которой в данном случае окажется химическая связь в цепи макромолекулы. Так произойдет химический разрыв макромолекулы под влиянием механического воздействия. Очевидно, этот эффект механодеструкции будет проходить до тех пор, пока суммарная энергия физических межмолекулярных взаимодействий звеньев цепи макромолекулы не станет равной энергии химической связи в цепи. Тогда механическое напряжение будет преодолевать эти физические взаимодействия и молекулы начнут смещаться друг относительно друга без нарушения их химической структуры, то есть будет иметь место такая же картина, как и при перемешивании низкомолекулярных веществ [5 – 19].

Как правило, появление химических реакций в полимерах в большей степени вызваны действием света. При воздействии на полимер кванты света могут вызвать, отрыв боковых активных атомов или групп от макромолекулы. В результате проявляются цепные реакции деструкции [20]. К примеру, облучение растворов каучука ультрафиолетовым светом в инертном срезе приводит к снижению их вязкости. Это объясняется образованием молекул в результате деструкции. Таким образом, при облучении светом может происходить сшивание макромолекул [21].

Данный пример свидетельствует о том, что главным химическим процессом при действии ультрафиолетового света на полимер является отрыв водорода и образование свободных радикалов (рисунок 1).

Из рисунка 1 следует, что отщепление водорода происходит от α - метиленовых групп полиизопреновой цепи, где за счет сопряжения с двойной связью энергия С-Н уменьшена. Образующийся свободный радикал может изолироваться, вызывая деструкцию макромолекулы полиизопрена.

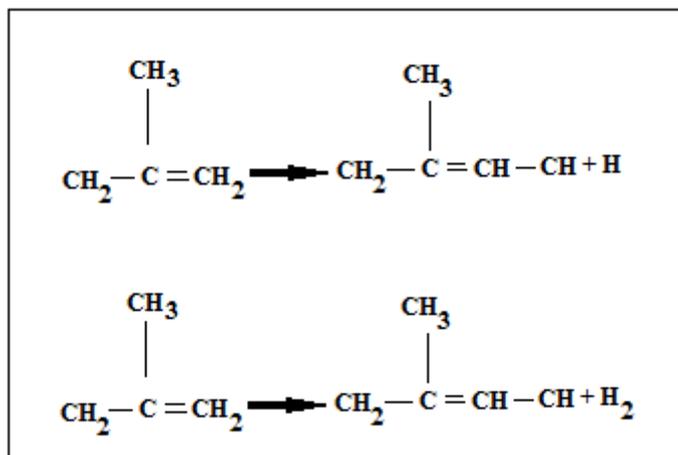


Рисунок 1 – Образование свободных радикалов в полимере [21]

Он может взаимодействовать с другим аналогичным макрорадикалом, что приведет к сшиванию макромолекул и образованием вначале разветвлённых, а затем сетчатых структур (рисунок 2).

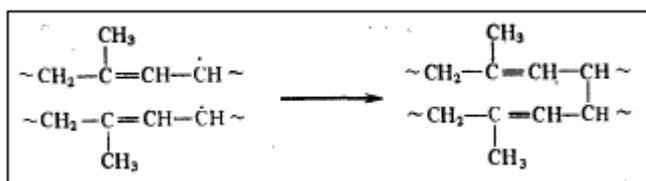


Рисунок 2 – Образование разветвлённых и сетчатых структур в полимере [22]

В результате реакции разрыва макромолекулярных цепей, образующиеся концевые свободные радикалы, стабилизируются, отрывая водород от макромолекул от полимера или присоединяя радикал водорода, выделяющийся при выделении света. Этот процесс в большей степени проявляется в разбавленных растворах полимера, что и выражается в монотонном снижении их вязкости вследствие уменьшения молекулярной массы [23 – 29].

Но особенно чувствительны к действию светового излучения, являются тонкие полимерные пленки. Например, пленки из полиэтилена, целлюлозы значительно быстрее разрушаются при действии света. Увеличение интенсивности светового потока ускоряет реакции фотодеструкции, что наблюдается, напри-

мер, при эксплуатации полимеров в условиях, где наблюдается большое количество ультрафиолетовых лучей [23].

Таким образом, световое излучение активно влияет на полимеры, что в итоге приводит к развитию ряда химических превращений, которые сильно меняют физические и механические свойства вещества. В углеродных полимерах происходит, отрыв атомов водорода от молекулярных цепей и образует в них свободные радикалы [30, 31].

1.2 Состав и свойства полиимидов

Полимерами называют соединения, макромолекулы которых представляют собой последовательность большого числа повторяющихся одинаковых атомных группировок, соединённых химическими связями [27]. Повторяющиеся группировки атомов, из которых состоит полимерная цепь – это повторяющиеся звенья (рисунок 3).

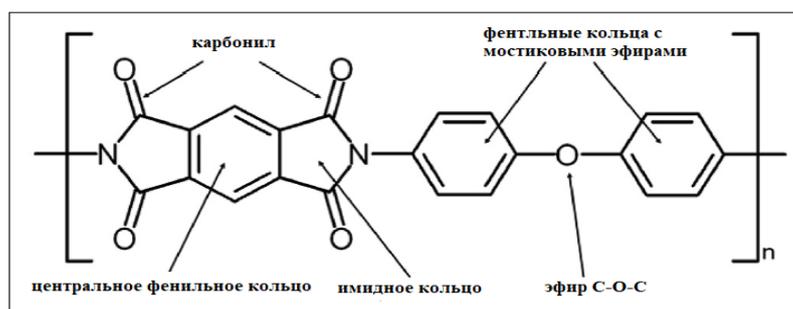


Рисунок 3 – Химическая структура полиимидного повторяющегося звена с химическими составляющими [27]

Полимерные материалы используются в различных отраслях промышленности, в том числе микроэлектронике, радиотехнике и космической отрасли. На их основе получают материалы с широким диапазоном физико-химических свойств [27]. Полиимидная пленка представляет собой супертонкий, износостойчивый, эластичный, устойчивый к влиянию щелочных сред, масел и растворителей, прозрачный материал, который также обладает высокой устойчивостью к возможным резким изменениям физических и химических окружающих факторов [25 – 27]. На основе такого материала изготавливают терморегу-

лирующие покрытия для космических аппаратов (КА), на которые действуют факторы космического пространства, в том числе электромагнитное излучение Солнца, а также атомарного кислорода.

По составу полиимиды (основная цепь) подразделяются на алифатические (линейные полиимидов) и Semi-ароматические. Ароматические вида: R' и R'' являются двумя атомами углерода ароматического кольца. Это наиболее часто используемые полиимиды из-за их термостабильности. В зависимости от типа взаимодействия между основными цепями: термопластичные и терморективные [27].

Практическое применение получили ароматические линейные полиимиды, которые отличаются высокими физико-механическими свойствами в широком температурном интервале. Они являются полярными диэлектриками. Широко применяемыми полиимиды являются полипиромеллитимиды. В данных полиимидах участвует диангидридопиромеллитовой кислоты. Они содержат шарнирные атомы и группы в диаминном фрагменте молекулы. Полипиромеллитимиды – прочные и эластичные, у них отсутствует выраженный температурный интервал размягчения [27].

Физико-механические свойства полиимидных плёнок зависят от таких факторов, как: химическое строение исходных мономеров, условий поликонденсации полиамидокислоты, молекулярно-массового распределения, условий реакции имидизации, конформационного строения макроцепи, реализуемое в твердом состоянии [27].

Самым главным фактором, который определяет техническую ценность полиимидов являются механические свойства полиимидов. Пересечение характеристик, как устойчивость к радиации и тепловые воздействия сочетаются с высокой прочностью и гибкостью полиимидных пленок в широком диапазоне температур. Также, полиимидные диэлектрики отличаются хорошей устойчивостью к атмосферному старению, воздействию ионизирующих излучений,

низких температур и органических растворителей. Они не токсичны, имеют низкое дымовыделение, при удалении из пламени самозатухают [27].

Недостатком полиимидов являются их влажностные характеристики. К таким характеристикам относятся: высокая сорбционная способность, которая приводит к накоплению связанной влаги и увеличению собственной проводимости диэлектрика. Сорбированная влага влияет на спектр ТСД, добавляя еще один низкотемпературный пик. Основной высокотемпературный максимум от присутствия воды практически не зависит.

1.3 Виды и применение полиимидных материалов

Полиимид имеет свойства с большим разнообразием его видов. Прочность высока, и все его марки довольно жесткие. К примеру, полиимидные пленки (ПМ) сочетают в себе превосходную термостойкость, отличные электроизоляционные характеристики с отличными механическими свойствами и на сегодняшний день являются самыми высокотемпературными изо всех известных полимерных пленок.

В зависимости от назначения и условий эксплуатации полиимидные пленки изготавливаются различных типов [32]:

- 1) полиимидные пленки – базовые марки;
- 2) полиимидные пленки с односторонним или двухсторонним липким слоем для удобства изоляции;
- 3) полиимидные пленки с термосвариваемыми полиимидными поверхностями;
- 4) полиимидно-фторопластовые пленки односторонним или двухсторонним фторопластовым покрытием;
- 5) полиимидно-фторопластовые пленки с термосвариваемыми фторопластовыми поверхностями.

Среди марок полиимидных материалов выделяют следующие:

- 1) Полиимидные пленки ПМ-А толщиной от 30 до 100 мкм – самая популярная и доступная марка. Она обладает хорошими физическими характеристиками.

ками и сохраняет эластичность в широком диапазоне температур. Длительная температура эксплуатации от минус 60 °С до + 220 °С. Применяются такие пленки в электротехнической промышленности для фазовой и межфазовой изоляции машин, электрической изоляции кабелей и проводов, в самолетостроении, радиотехнике. Пленка хорошо металлизуется. Полиимидная пленка толщиной от 100 мкм ТУ 6-19-102-78 применяется в качестве самостоятельного электроизоляционного материала, для изготовления гибких фольгированных диэлектриков, печатных схем, в конденсаторах и других изделиях, эксплуатируются в интервале температур от минус 260 °С до + 220 °С. По характеристикам пленка проявляет хорошие физические характеристики, сохраняет эластичность в широком диапазоне температур. Маслостойкая, не растворяется в органических растворителях, умеренно стойка к кислотам и щелочам, имеет высокую радиационную стойкость [32].

2) Полиимидная пленка ПМ-БУ обладает такими же свойствами обычной полиимидной пленки, но превосходит ее стабильностью линейных размеров. Тепловая усадка этой пленки после часовой выдержке при температуре 200 °С составляет 0,05 %, которая в 3 – 4 раза превышает линейную стабильность обычной полиимидной пленки. Используется такая пленка как диэлектрическое основание в производстве печатных плат и фольгированных диэлектриков [33].

3) ПМ-1 ТУ 6-05-20-15-86 пленки, которые предназначены для изготовления конденсаторов, работающих при температуре до 250 °С, интегральных схем, фольгированных диэлектриков, изоляции электрических машин. Температура эксплуатации от минус 60 °С до +220 °С [32].

4) П-ПМ/180/КО, П-ПМ/180/2-КО ТУ 3491-017-00216415–99—это полиимидные пленки с односторонним или двухсторонним липким покрытием на основе кремнийорганических полимеров. Данные марки нетоксичны, маслостойки и обладают хорошей эластичностью. Основное применение – это изоляция обмоток электродвигателей с длительно допустимой рабочей температурой +200 °С [32].

5) ПМ-РТ ТУ 2245-017-18805827-2011 - пленки с термосвариваемым полиимидным покрытием предназначены для изоляции проводов и кабелей, эксплуатирующихся при радиационных воздействиях в интервале температур от минус 60 °С до +250 °С [32].

6) Полиимидно-фторопластовые пленки марок ПМФ-С 351, ПМФ-С 351ТП покрыты с одной стороны, ПМФ-С 352 ТУ 6-19-226-89 покрытые с двух сторон фторопластом, полученном из суспензии фторопласта. Фторопластовое покрытие улучшает свойства скольжения, гибкость пленок, позволяет свариваться фторопластовым слоям между собой и с полиимидом (марка ПМФ-С 351 ТП). Позволяет увеличить герметичность между слоями намотки, повысить химическую стойкость и гидростабильность изделия. ПМФ наиболее востребованы в производстве проводов и кабелей для обеспечения электрической изоляции, а также различных устройств, работающих длительно в интервале температур от минус 60 °С до +220 °С [32].

7) ПМФ-1-ДТП ТУ 2255-005-18805827-2006 и ПМФ-2-ДТП ТУ 2255-006-18805827-2006 – по свойствам и структуре похожа на пленку, рассматриваемую ранее, но отличие есть. Она более устойчивая к агрессивным условиям эксплуатации. Дополнительная дегазация пленок позволяет получить более высокие и стабильные результаты по адгезионной прочности сварных соединений, которые длительно сохраняются во времени [32].

8) ПМФ-1-ТПК и ПМФ-2-ТПК ТУ 2255-009-18805827-2008 пленки с термосвариваемыми поверхностями обладают повышенной стойкостью к пробоям поверхностными разрядами (коронному разряду). Рекомендована для использования в качестве электрической изоляции проводов и кабелей.

Полиимиды, в том числе пленки Kapton, применяются в качестве различных функциональных материалов космических аппаратов. Такие пленка популярны высокой устойчивостью к радиационным воздействиям, которые находятся в агрессивных химических растворах при сильных низких и высоких температурах. Свойства пленки дают возможность применять ее в качестве элект-

троизоляционных, терморегулирующих материалов космических аппаратов и в качестве одного из слоев мата экранно-вакуумной теплоизоляции [3, 4].

Экранно-вакуумная теплоизоляция представляет собой внешнюю теплоизоляцию космического аппарата или его отдельных отсеков. Это средство пассивной тепловой защиты объектов космической техники в условиях космического пространства. Преимущество такой теплоизоляции в том, что она позволяет снизить интенсивность теплообмена между космическим аппаратом и лучистыми тепловыми потоками, поступающих от солнца, планет, излучения наружных поверхностей элементов космического аппарата [5].

Терморегулирующие покрытия (ТПР) – это покрытия способные отражать энергию лучистого потока в космическое пространство и уменьшающие возникновение электрических разрядов на поверхности космических аппаратов. Они составляют пассивную часть системы терморегулирования космического аппарата [34].

Функция терморегулирующих покрытий заключается в поддержании теплового режима объектов за счет установления баланса между поглощаемой извне энергией и энергией, излучаемой в окружающую среду. Покрытия обеспечивают нормальное функционирование космического аппарата подверженно воздействию практически факторов космического пространства [18, 38]. Терморегулирующие покрытия классифицируются на несколько видов:

1) Солнечные отражатели – покрытия (с коэффициентом поглощения $a_s < 0,2$ с коэффициентом излучения $\varepsilon > 0,9$), которые хорошо отражают электромагнитное излучение (ЭМИ) Солнца, обладают высокой излучательной способностью в инфракрасной области спектра и используются для уменьшения температуры нагрева изделий и объектов космических аппаратов [34, 43].

2) Истинные отражатели – покрытия (с $a_s < 0,2$, $\varepsilon > 0,2$), которые обладают высокой отражательной способностью во всем интервале спектра от ультрафиолета до инфракрасной области и низкой излучательной способностью.

В системах теплового обеспечения наиболее предпочтительным является применение терморегулирующих покрытий класса «солнечные отражатели» на основе анодноокисных покрытий на алюминии и его сплавах из-за их малой толщины и, следовательно, малого веса. Являясь цельными с алюминиевой основой, они не откалываются даже от воздействия космических осколков, обеспечивают защиту от коррозии в земных условиях и полностью стойки к эрозии от атомарного кислорода в отличие от неорганических и органических покрытий. Однако начальные значения их терморadiационных характеристик достаточно велики [4].

Поэтому используют ТРП класса «солнечные отражатели», включающее нижний слой – анодноокисное покрытие на алюминиевых сплавах и верхний слой в качестве которого могут использоваться: лакокрасочное терморегулирующее покрытие, содержащее акрилатный гольмий содержащий лак АКГ-1,2 и цирконий (IV) оксид модифицированный; силикатное покрытие Z-93, имеющее характеристики: $a_s < 0,15-0,20$, $\varepsilon > 0,90-0,92$, но относительно хрупкое, недостаточно эластичное и трудоемкое в нанесении и требующее дополнительных площадей радиаторов-охладителей для сброса тепла [45].

3) Солнечные поглотители – покрытия, которые предназначены для поддержания необходимого теплового режима объектов за счет установления баланса между поглощаемой извне энергией и энергией, излучаемой в окружающую среду.

4) Истинные поглотители – покрытия, обеспечивающие значение $a_s > 0,9$ в области от ультрафиолета до инфракрасной и $\varepsilon > 0,9$, т.е. обеспечивающие отношение a_s/ε примерно равное единице [45 – 48].

ТРП класса «истинный поглотитель» в конструкциях КА применяются на поверхности оптических приборов, обеспечивая высокое поглощение излучения Солнца и высокую излучательную способность; для оправ линз, бленд и тубусов оптических приборов; на наружных поверхностях радиаторов нагревательной системы терморегулирования. Поэтому современные разрабатываемые

ТРП данного класса помимо стабильных коэффициентов поглощения солнечного излучения $a_s > 0,96$ и теплового излучения $\varepsilon > 0,95$ должны иметь: удельное объемное электрическое сопротивление $\rho < 10^{-6}$ Ом·м; газовыделение соответствующее ГОСТ Р 50109-92; общая потеря массы покрытия должна быть менее 1,0 %; содержание летучих конденсирующих веществ менее 0,1 % и др. В космическом пространстве в процессе эксплуатации внешний слой терморегулирующего покрытия, а именно прозрачное электропроводное покрытие, часто подвержен воздействию ионизирующего излучения, тем самым подвергая этим же воздействиям и полимерную пленку. В результате происходит электризация полимерной пленки за счет накопления неравновесных носителей заряда, а в определенный момент и ее пробой [45]. Таким образом, для того чтобы эксплуатировать внешний слой ТРП необходимо использовать полиимидную пленку Kapton.

Kapton – это полиимидная пленка фирмы DuPont, разработанная в 1960-х годах. Температурная характеристика пленки от минус 269 °С до +400 °С (от минус 452 °F до 752 °F, от 4 до 673 К). Хороша своими диэлектрическими свойствами, а также доступностью в виде тонких листов (рисунок 4).



Рисунок 4 – Полимерная пленка Kapton в виде клейкой ленты [46]

Широкое применение пленки Kapton нашли себя в самолетостроении. Именно изолированная электропроводка используется в гражданских и воен-

ных самолетах в качестве изоляционного материала электропроводки. Преимущество материала перед другими изоляторами в том, что лента надежна, имеет малый вес и относительно низкую стоимость. Она легче других изоляторов и имеет хорошие изоляционные и температурные характеристики.

Однако изоляция пленки Kapton плохо развивается. Исследование показало, что пленка имеет деградацию менее чем через 100 часов в жаркой, влажной среде, а также в присутствии морской воды. Было установлено, что Kapton имеет низкую устойчивость к механическому износу, в основном износ в кабельных жгутах из-за движения воздушных судов. Многие модели самолетов должны были пройти обширные модификации, иногда полностью заменяя все изолированные кабели из-за коротких замыканий, вызванных неисправной изоляцией [45].

Еще одна сфера человеческой деятельности, где применяются полиимидные пленки, это космическое кораблестроение. Так, например, спуск Аполлонского лунного модуля и нижней части ступени восхождения, окружающих подъемный двигатель, были покрыты одеялами из алюминированной фольги Kapton для обеспечения теплоизоляции. На обратном пути астронавтами было обнаружено Kapton и другие части космического модуля на Луне. По отчету НАСА прокладки «космического челнока» были покрыты изолятором Каптон, который со временем разрушался, вызывая короткое замыкание и пожары [47]. Техническая лаборатория НАСА рассмотрела Kapton как хорошая пластиковой поддержку солнечных парусов из - за его большей продолжительности в космической среде [48].

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования магистерской работы является полиимидная пленка Kapton. Для исследования свойств полиимидной пленки использовали ультрафиолетовую (УФ), видимую, ближнюю инфракрасную (БИК), инфракрасную, а также рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию. Регистрация спектров поглощения осуществлялась на спектрометре Lambda 950 фирмы Perkin Elmer с шагом 5 нм в области от 200 до 2500 нм. Анализ ИК-спектров осуществляли на спектрометре Vertex 80v фирмы Bruker в спектральной области от 4000 до 400 см⁻¹. Регистрацию рентгеновских фотоэлектронных спектров осуществляли на приборе PHI5700 фирмы American Physical Electronics, источник излучения Al K α ($h\nu = 1486,6$ эВ).

Образцы были подвергнуты воздействию атомарного кислорода флюенсом $2 \cdot 10^{20}$ атом/см² в имитаторе факторов низких орбит, протонами и электронами с энергией 100 кэВ флюенсом $5 \cdot 10^{15}$ частиц/см², облучение ЭМИ осуществляли с интенсивностью 4 эсо (эквивалент солнечного облучения) в течение 5 часов. Образцы были закреплены в кассетах и помещены в камеру с давлением 10^{-5} Па при температуре 273 К.

2.1 Ультрафиолетовая, видимая и ближняя инфракрасная (БИК) спектроскопия

Как известно, спектроскопия подразделяется по изучаемым объектам на атомную и молекулярную. С помощью атомной спектроскопии проводят качественный и количественный анализ элементного состава вещества, а с помощью молекулярной спектроскопии исследуют объекты по электронной структуре молекул и твердых тел, а также информацию об их молекулярной структуре [19, 20].

Ультрафиолетовая спектроскопия — раздел оптической спектроскопии, который включает получение, исследование и применение спектров испуска-

ния, поглощения и отражения в ультрафиолетовой области [21]. Таким образом, электронная спектроскопия изучает переходы между энергетическими уровнями молекул, энергетическая разность между этими уровнями соответствует излучению в видимой и УФ областях спектра электромагнитных излучений. Интервал длин волн от 200 до 900 нм.

Спектрометрия в ближней инфракрасной (БИК) области – метод, основанный на способности веществ поглощать электромагнитное излучение в диапазоне длин волн от 780 до 2500 нм. Область ближнего инфракрасного излучения располагается между видимым светом и средней инфракрасной областью.

Для рассмотрения спектров в УФ и видимой области, рассматривают структуры энергетических уровней в атомах и молекулах (рисунок 5).

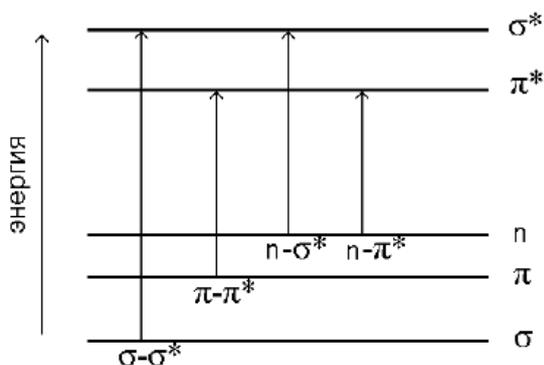


Рисунок 5 – Схема расположения энергетических уровней и типы электронных переходов в органических молекулах [19]

Первый уровень состояния – это электронный уровень, в котором энергия атома или молекулы, находится на определенной атомной или молекулярной орбитали.

Второй уровень – колебательный уровень, который рассматривается только для молекул или их фрагментов. Уровень соответствует разному колебательному возбуждению молекул в твердых телах, в газах и жидкостях.

Третий уровень – вращательный уровень, который также рассматривает только молекулы и их фрагменты. Определяет вращение свободных молекул в газе.

Таким образом, при УФ спектроскопии поглощение молекулой некоторого количества энергии происходит следующая картина: электрон с заполненной орбитали переходит на свободную или частично заполненную орбиталь, то есть энергия орбиталей квантована и каждому переходу соответствует определенное количество энергии. При поглощении энергии в ультрафиолетовой области электромагнитного спектра электроны связывающих σ или π - орбиталей и несвязывающих орбиталей, то есть n -электроны могут перейти на различные разрыхляющие орбитали. Это переходы $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \sigma^*$, в которых первая буква означает основное состояние, а вторая – возбужденное. Для перехода $\sigma \rightarrow \sigma^*$ требуется больше энергии и такой переход можно наблюдать лишь в коротковолновой области вакуумного ультрафиолета [21].

Изображаются электронные спектры широкими полосами, которые показывают зависимость оптической плотности или молярного показателя поглощения (ϵ , литр/(моль·см)) от длины волны (λ , нм) поглощенного света [21]. По закону Бугера – Ламберта – Бера характеризуются полосы поглощения в электронных спектрах. Закон Бугера – Ламберта – Бера – это основной закон, описывающий поглощение света средой. Он связывает между собой интенсивности I_1 света, прошедшего слой среды толщиной L , и исходного светового потока I_0 .

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon CL}, \quad (1)$$

где ϵ – молярный показатель поглощения;

C – концентрация поглощающего вещества.

Пропускание (T) – это отношение интенсивности светового потока, прошедшего через слой поглощающего вещества, к интенсивности падающего светового потока:

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (2)$$

где I – интенсивность светового потока через поглощающее вещество;

I_0 – интенсивность падающего светового потока.

Подставляя (1) в (2), формула пропускания примет вид:

$$T = \frac{I_0 \cdot 10^{-\varepsilon CL}}{I_0} = 10^{-\varepsilon CL}. \quad (3)$$

Ультрафиолетовая спектроскопия используется для качественной и количественной оценки химического строения полимеров, содержащих группы, поглощающие электромагнитное излучение (хромофоры). Кроме хромофоров полосы поглощения дают функциональные группы, которые, вступая в сопряжение с хромофором за счёт не поделённой электронной пары, образуют новый хромофор, смещая поглощение хромофора в область больших длин волн, это явление называется батохромным сдвигом. А такие группы называют ауксохромами [22].

Переходы между связывающими и разрыхляющими орбиталями сопровождаются появлением, как правило, полос средней и высокой интенсивности в относительно коротковолновой области. Обычно с увеличением полярности растворителя или с увеличением электроотрицательности заместителя при хромофорной группе наблюдается сдвиг в сторону меньших длин волн, это гипсохромный сдвиг.

По спектрам в УФ области определяется химическое строение полимера, однако оценить конфигурацию и конформацию макромолекулы невозможно. Кроме того, УФ спектроскопия широко применяется при исследовании молекулярных комплексов различных типов, определения состава сополимера, количественного изучения химических реакций, параметров реакционной способности винильных соединений в полимеризации [23].

Энергетические состояния вещества состоят из нескольких типов энергетических уровней, а именно: электронных (для молекул и отдельных атомов),

колебательных (для молекул и их фрагментов), вращательных (для молекул и их фрагментов в газе).

Электронные уровни соответствуют диапазону энергий от 1 до 7 эВ, колебательные от 0,5 до 0,01 эВ, вращательные менее 0,01 эВ. Таким образом, спектры поглощения в УФ и видимом диапазоне имеют название электронных спектров поглощения.

Регистрация спектров поглощения осуществлялась на спектрометре Lambda 950 американской фирмы Perkin Elmer с шагом 5 нм в области от 200 до 2500 нм. Схема измерения данного прибора основана на одновременном сравнении двух монохроматических лучей, исходящих от образца и эталона (рисунок 6). Источником света в УФ области служит дейтериевая лампа, а в видимой и ближней ИК области – галогенная лампа накаливания, что позволяет производить измерения в широких пределах длин волн.

На рисунке 6 показаны основные элементы спектрометра Lambda 950: 1 – источники УФ (дейтериевая лампа), видимого и ИК (галогенная лампа накаливания) света; 2 – двойная монохроматическая решетка голографирования; 3 – зеркало точной регулировки высоты луча; 4 – деполяризатор; 5 – прерыватель, обеспечивающий разделение луча для эталона и образца; 6 – развязки для лучей с эталона и образца; 7 – камера исследования коэффициента пропускания; 8 – высокочувствительный фотоумножитель и PbS Пельтье детектор; 9 – камера исследования коэффициента диффузного отражения.

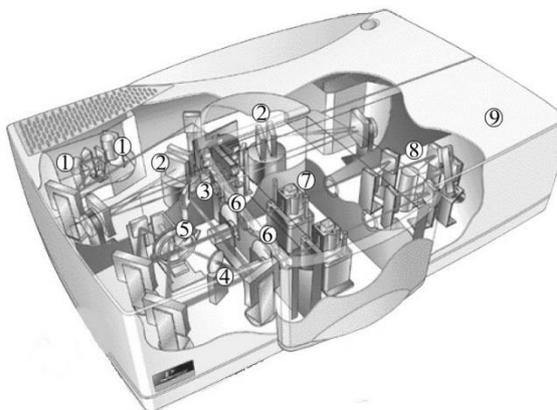


Рисунок 6 – Схема хода лучей в спектрометре Lambda 950 [23]

Непосредственная регистрация коэффициента диффузного отражения образцов происходит в интегрирующей сфере диаметром 150 мм, внутренняя поверхность которой покрыта слоем BaSO_4 с высокой отражательной способностью. Полный ход луча в спектрофотометре изображён на рисунке 7, где 1 – луч с образца; 2 – луч с эталона; 3 – зеркало; 4 – держатель образца для пропускания; 5 – световая ловушка; 6 – эталон; 7 – держатель эталона; 8 – образец; 9 – держатель образца для отражения; 10 – детектор.

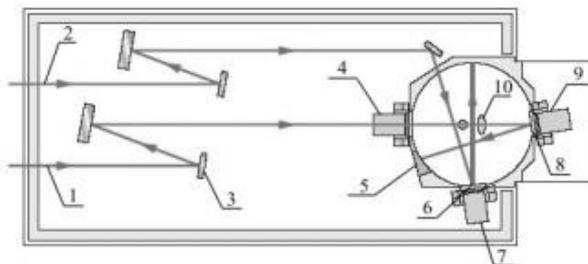


Рисунок 7 – Схема хода лучей в интегрирующей сфере спектрофотометра [23]

Как уже оговаривалось ранее, метод измерения спектров в УФ, видимой и БИК областях, изучает спектры излучения, так и спектры поглощения. При исследовании полимеров используют спектроскопию поглощения, то есть поглощение световой энергии в видимой и УФ областях связано с переходом валентных π и σ -электронов [23], а также неспаренных электронов из основного состояния в состояния с более высокой энергией.

2.2 Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия – это раздел спектроскопии, изучающий взаимодействие инфракрасного излучения с веществами, где при пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их отдельных фрагментов [26].

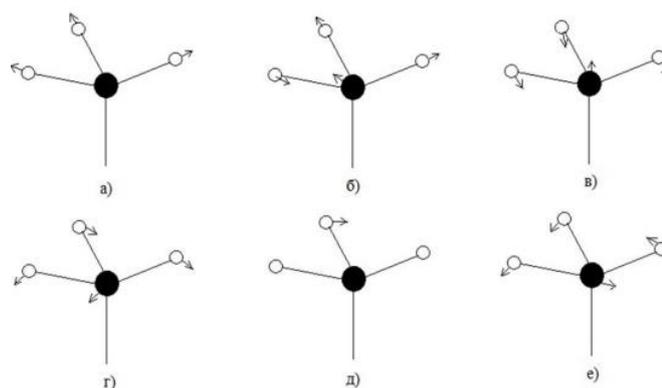
Главная задача ИК спектроскопии – это изучение молекулярных спектров, так как в ИК области расположено большинство колебательных и вращательных спектров молекул.

При прохождении ИК излучения через вещество, возникают спектры поглощения. Такое поглощение происходит на частотах, которые совпадают с некоторыми собственными частотами колебаний атомов в молекулах вещества и с частотами вращения молекул как целого, а в случае кристаллического вещества — с частотами колебаний кристаллической решётки. В результате интенсивность ИК излучения на этих частотах резко падает — образуются полосы поглощения.

При исследовании образца (полиимида) возникают колебательные движения молекул, которые определяются внутренними или колебательными степенями свободы. В таких колебаниях молекул могут изменяться длины связей, то есть валентные колебания, или изменение углов между связями, то есть деформационные колебания. В свою очередь валентные колебания делятся на симметричные и антисимметричные, а деформационные на ножничные, маятниковые, веерные и крутильные [26].

Переходы между колебательными состояниями в молекулах квантованы, то есть имеют определенные дискретные значения, соответствующие устойчивым (стационарным) состояниям системы, благодаря чему поглощение в ИК области имеет форму спектра, где каждому колебанию соответствует своя длина волны

В каждом молекулярном колебании принимают все атомы молекулы. Но при этом можно выделить такие колебания, в которых главным образом участвуют определённые группы атомов. Частоты этих колебаний сохраняются в спектрах различных соединений и называются характеристическими. Они мало взаимодействуют с другими колебаниями молекулы, и в этом смысле их можно рассматривать как независимые (рисунок 8).



а) симметричное валентное (ν), б) асимметричное валентное (ν), в) симметричное деформационное (δ), г) асимметричное деформационное (δ), д) крутильное (τ), е) маятниковое (ρ)

Рисунок 8 – Виды возможных колебаний в звеньях полиимидов [27]

Не все типы колебаний молекулы наблюдаются в ИК поглощении. Возникают только те колебания, которые сопровождаются изменением дипольного момента, чем сильнее это изменение, тем интенсивнее будет полоса поглощения. Наличие изменений дипольного момента при колебании зависит от симметрии системы [28]. Основные колебания молекул можно наблюдать в спектрах поглощения полимеров уже при небольших толщинах поглощающего слоя.

Измерение интенсивности полос в спектрах позволяет проводить количественный анализ, который дает возможность изучать химические равновесия и кинетику химических реакций, контролировать ход технологических процессов. Отличие между ИК-спектроскопией ($4000 - 400 \text{ см}^{-1}$) и ближней ИК спектроскопией ($780 - 2500 \text{ нм}$) состоит в том, что в ИК спектроскопии в молекулах возбуждаются колебательные и вращательные движения, тогда как в БИК спектроскопии – только колебательные.

Таким образом, при взаимодействии потока излучения с веществом интенсивность потока (I_0) уменьшается вследствие процессов поглощения (на ве-

личину I_A), отражения (I_R) и рассеяния (I_S). Связь между этими величинами и интенсивностью потока I , прошедшего через вещество, показана формулой (4).

$$I_0 = I + I_A + I_R + I_S. \quad (4)$$

Появление полос в спектрах осуществляется с помощью трех видов движения: электронного, колебательного, вращательного. Таким образом, в формировании полос, в которых участвуют валентные колебания меняются только межатомные расстояния. При деформационных колебаниях меняются только валентные углы. В результате, при поглощении ИК излучения возбуждение и в дальнейшем ИК спектр происходит у молекул, имеющих дипольный момент.

Перед тем как провести исследование полимерных материалов с помощью ИК спектроскопии, проводят анализ на наличие полос поглощения в области валентных и деформационных колебаний. Затем с помощью таблиц частот составляют требуемое звено макромолекулы [19]. Таким образом, для получения ИК спектра исследуемого вещества применяют оптические приборы, в основе которых лежат дисперсионные и фурье-преобразования.

В ИК спектрометрах, основанных на дисперсионном преобразовании, роль монохроматора выполняет призма или дифракционная решетка [19]. В оптической схеме располагается монохроматор, спектральный оптико-механический прибор, предназначенный для выделения монохроматического излучения, и кювета, куда помещается исследуемый объект. Для каждой длины волны регистрируется интенсивность излучения. Такая последовательность дает спектр поглощения. В дисперсионном ИК спектрометре выделяется спектральный интервал от 20 до $0,5 \text{ см}^{-1}$, который позволяет регулировать ширину щели. С ИК спектрометрами, основанные на фурье-преобразовании регистрация спектров происходит иначе. В основе оптической схемы фурье-спектрометра лежит схема интерферометра Майкельсона, оптическая схема которого представлена на рисунке 9.

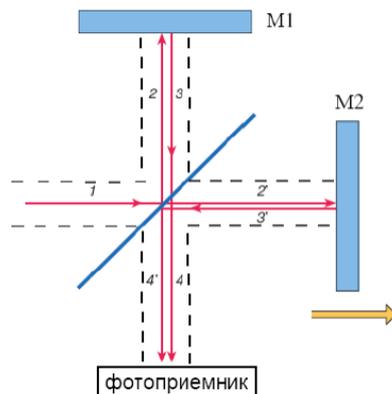


Рисунок 9 – Принципиальная схема интерферометра на фурье-преобразовании [29]

Параллельный пучок излучения 1 попадает на полупрозрачное зеркало, называемое светоделителем, которое составляет с пучком 1 угол в 45° . Часть излучения отражается от светоделителя вдоль луча 2, другая проходит через него вдоль луча 2'. Волна, распространяющаяся вдоль луча 2 отражается от зеркала M_1 , снова попадает на светоделитель 3 и, пройдя сквозь него, попадает на фотоприёмник 4. Такая же последовательность хода и у света, прошедшего светоделитель вдоль луча 2'. Он отражается от плоского зеркала M_2 3' и, частично отразившись от светоделителя вдоль луча 4', попадает на фотоприёмник [29].

2.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия является одним из информативных методов, который позволяет проводить комплексные исследования пленок толщиной в нанометр [50]. В основе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии лежит явление фотоэффекта при воздействии на материал монохроматического рентгеновского излучения. Этот метод позволяет определять энергии электронных уровней при измерении кинетических энергий выбитых фотоэлектронов. Спектры РФЭС получают облучением материала пучком рентгеновских лучей с регистрацией зависимости количества испускаемых электронов от их кинетической энергии.

При взаимодействии кванта с внутренней или внешней оболочкой атома образуется электронная оболочка, а за пределами системы выбитый электрон. Энергия связи испускаемых электронов находится по закону сохранения энергии для фотоэффекта:

$$h\nu = E_{\text{св}} + E_{\text{кин}} + E_{\text{отд}}. \quad (5)$$

В законе сохранения энергии фотоэффекта $E_{\text{св}}$ играет роль энергии, которая необходима для удаления электрона на бесконечность. Энергией отдачи в данном случае пренебрегают, так как при испускании электрона создается энергия меньше, чем 0,1 эВ. Следовательно, зная энергию рентгеновского источника и измеряя $E_{\text{кин}}$ по разности энергий, определяют энергию связи электрона на энергетическом уровне относительно уровня вакуума. Иллюстрация получения выбитых фотоэлектронов представлена на рисунке 10.

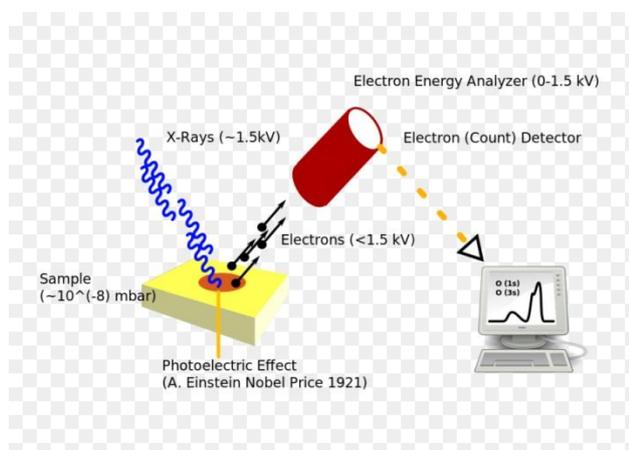


Рисунок 10 – Схема получения выбитых фотоэлектронов [51]

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии получают облучением материала пучком рентгеновских лучей с регистрацией зависимости количества испускаемых электронов от их кинетической энергии. Исследуемые электроны ионизируются по всей глубине проникновения исследуемого рентгеновского излучения в образец.

Однако, выбитые рентгеновскими квантами электроны сильно поглощаются веществом настолько, что эмитированные на глубине электроны не могут достичь поверхности, и соответственно, быть детектированными прибором.

Большое достоинство РФЭС — это то, что таким методом исследования можно собрать информацию о самых верхних атомных слоях образца. Также можно исследовать и определять в химическом соединении все элементы, кроме водорода и гелия, в любом агрегатном состоянии. Эксперимент удобнее проводить с твёрдыми веществами в виде порошков или пластин.

Универсальный инструмент для получения рентгеновских фотоэлектронных спектров есть спектрометр ESCA 2SR. В систему ESCA 2SR входит современный 128 канальный детектор, специальный 500 мм круг Роуланда, монохроматический рентгеновский источник высокой мощности и источник электронов для эффективной нейтрализации заряда. Моноатомный источник распыления ионов входит в базовую конфигурацию. Так же имеет удобную в использовании, готовую к эксплуатации систему сверхвысокого вакуума, состоящую из аналитической камеры из μ -металла и простой в работе камеры загрузки образцов. Оперативная откачка системы обеспечивает быструю загрузку образца. Дополнительно система комплектуется камерой хранения образцов [52].

3 МЕХАНИЗМЫ ДЕГРАДАЦИИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИИМИДНОЙ ПЛЕНКИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

3.1 Собственные центры поглощения в полиимидной пленки

На рисунке 11 представлен спектр пропускания полиимидной пленки, охватывающий диапазон областей от УФ до БИК.

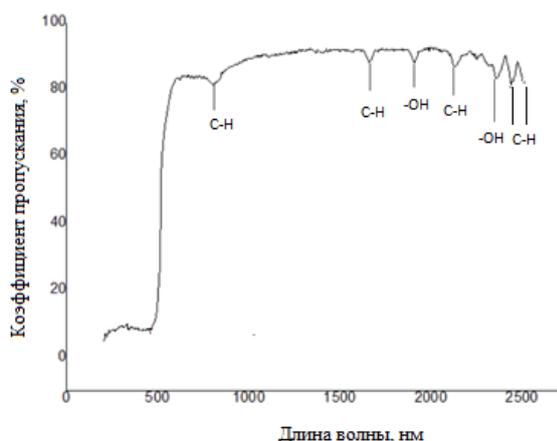


Рисунок 11 – Спектры пропускания полиимидной пленки

Комбинированная полоса из-за растяжения С-Н появляется в диапазоне 2500 – 2440 нм. Этот пик был идентифицирован как хорошо разрешенный пик в ближнем ИК диапазоне. При пике 2355 и 1910 нм комбинационному колебанию гидроксила (-ОН поглощению/ реакциям). При 2135 и 1665 нм также растягивание С-Н связи [26]. Пик при 500 нм относится к видимой области и соответствует С-Н связи.

Диапазон длин волн в ближней инфракрасной спектральной области охватывает от 780 до 2500 нм (диапазон волновых чисел от 12 800 до 4000 см⁻¹). В спектрах БИК области представлены обертоны колебаний С-Н, N-H, O-H и комбинации основных типов колебаний средней инфракрасной области. Полосы в БИК области более слабые, чем полосы основных колебаний в средней ИК области, от которых они происходят. Так как абсорбционные способности в

БИК области малы, излучение способно проникать в материал (включая твердые вещества) на несколько миллиметров. Кроме того, многие вещества, такие как стекло, являются относительно прозрачными в этой области длин волн [34].

На рисунке 12 отображен ИК спектр полиимидной пленки. Средний инфракрасный регион $4000 - 500 \text{ см}^{-1}$ приблизительно разделён на три области, характер групповой частоты определён областью, в которой он расположен.

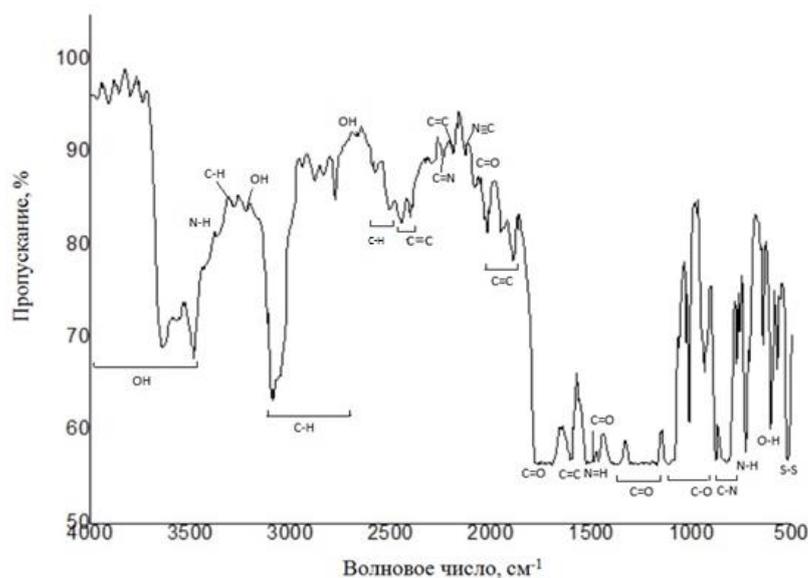


Рисунок 12 – ИК спектр полиимидной пленки

При рассмотрении ИК спектров информативными являются спектральные области $2500 - 1500 \text{ см}^{-1}$ и $4000 - 2500 \text{ см}^{-1}$. Анализ первой из областей позволяет определить в структуре соединения неопредельные фрагменты: $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, ароматические и гетероароматические ядра. А полосы поглощения во второй области позволяют идентифицировать такие функциональные группы как $\text{O}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$, а также различные типы связей углерод-водород $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}$, $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{H}$, $\text{C}_{\text{sp}}-\text{H}$, $(\text{O}=\text{C})-\text{H}$ (альдегид). Поэтому правильное рассмотрение ИК спектров начинают с этих двух областей. При обнаружении в них характеристичных полос валентных колебаний определенных типов связей рекомендуется дополнительно найти полосы соответствующих деформацион-

ных колебаний в области $1500 - 500 \text{ см}^{-1}$, например, в случае связей O–H, N–H, C–H [28].

Рассмотрим области колебаний, представленные на рисунке 12 подробно. Колебания при $4000 - 2500 \text{ см}^{-1}$ относят к O–H, C–H и N–H растягивающим. O–H растягивающее колебание создаёт широкую полосу, которая располагается в области $4000 - 3500 \text{ см}^{-1}$. N–H растягивающее колебание обычно наблюдается в области $3400 - 3300 \text{ см}^{-1}$. C–H растягивающие колебания в алифатических соединениях порождают полосы в диапазоне $3000 - 2850 \text{ см}^{-1}$. Если C–H смежна с двойной связью, то C–H растягивающее колебание смещается в область меньших длин волн и наблюдается в области $3100 - 3000 \text{ см}^{-1}$. Поглощение, связанное с растягивающим колебанием тройной связи падает в спектральную область $2500 - 2000 \text{ см}^{-1}$ из-за высоких значений силовых констант связей. $\text{C}\equiv\text{C}$ связи поглощают между 2300 и 2050 см^{-1} , тогда как нитрильные группы $\text{C}\equiv\text{N}$ встречаются между 2300 и 2200 см^{-1} . Эти группы различимы, так как растяжение $\text{C}\equiv\text{C}$ обычно очень слабое, а $\text{C}\equiv\text{N}$ растяжение имеет среднюю интенсивность.

Основные полосы в области $2000 - 1500 \text{ см}^{-1}$ обусловлены $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ растяжениями. $\text{C}=\text{O}$ в зависимости от типа связи происходит в $1830 - 1650 \text{ см}^{-1}$. $\text{C}=\text{C}$ растяжение значительно слабее и происходит примерно на 1650 см^{-1} . $\text{C}=\text{N}$ растяжение также присутствует в данном регионе, и обычно сильнее.

В спектральной области ($700 - 1500 \text{ см}^{-1}$), то есть области отпечатков пальцев лежат полосы поглощения скелета органической молекулы, содержащей связи C–C, C–O, C–N (для этой области не характерны колебания, принадлежащие отдельным связям). Характер спектра в этом интервале частот изменяется при небольших различиях в спектре соединений, т.к. каждому соединению присущ только ему характерный набор полос поглощения. Его можно использовать, чтобы различить между собой молекулы, обладающие одинаковой функциональной группой. Например, ацетон и бутанон имеют ИК спектры, не-

отличимые в области характеристических полос. Однако в области отпечатков пальцев их спектры существенно отличаются [27, 28].

При образовании химической связи между атомами происходит перераспределение электронной плотности в соответствии с относительными значениями их электроотрицательности. Такое заключение приводит к характеристическому изменению энергий связи электронов в атоме и сдвигу фотоэлектронных линий в РФЭ спектре, то есть химическому сдвигу. По величине сдвига можно определить о химическом окружении атомов определяемого элемента.

На рисунках 13 и 14 изображены спектры O_{1s} и C_{1s} - уровня поверхности полиимидной пленки. Видно, что изучение тонкой структуры этого спектра позволяет судить о химическом окружении атомов, характере связи, степени окисления и структуре молекулы.

Анализ рентгеновского фотоэлектронного спектра полиимидной пленки, а именно, разложение на элементарные составляющие осуществляли в программах XPSPeak и Origin. На рисунке 13 отображен результат моделирования рентгеновского фотоэлектронного спектра для $1s$ электронов кислорода в полиимидной пленке.

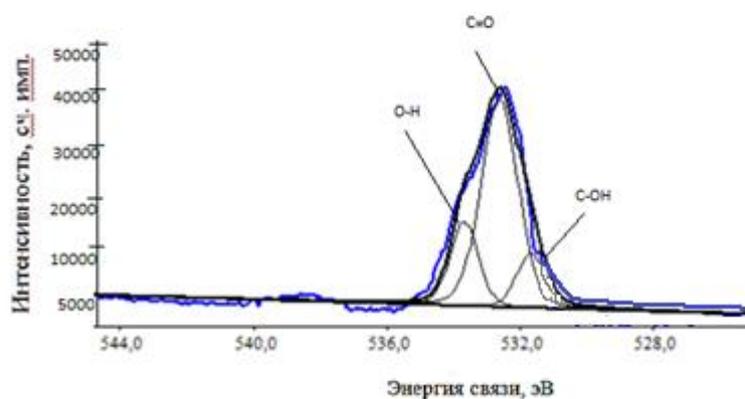


Рисунок 13 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры полиимида для линии O_{1s}

На рисунке 13 диапазон энергии связи достигал от 544,0 до 528,5 эВ. Рассматриваемый диапазон, который представленный на рисунке выбран от 533,0 до 531,0 эВ. Ширина пика изменялась от 0,5 до 1,5 эВ. Таким образом, пик при 531,7 эВ относится к О-Н группе, при 532,7 эВ к С=О группам и пик 533,1 эВ к группам С-ОН [51]. По уменьшению его интенсивности можно судить об уменьшении относительного содержания таких связей. Появление второй составляющей в данном спектре может быть обусловлено появлением нитратов в смоле в результате облучения [52].

На рисунке 14 изображен пик при 284,4 эВ при ширине 1,7 эВ, который относят к С-С связи, а при 285,5 эВ с шириной пика 1 эВ – к С-Н. Пик при 288,3 и 289,4 эВ с шириной пика 1 эВ принадлежит С-О группе.

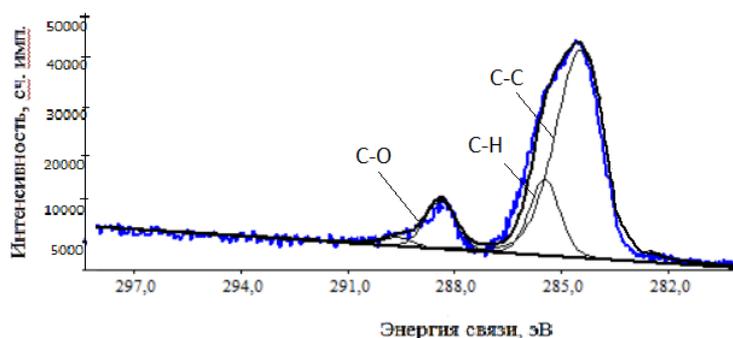


Рисунок 14 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры полиимида для линии C_{1s}

Таким образом, по возрастанию интенсивности пика судят о том, что относительное содержание связей С-С и С-О в полимере было увеличено, тогда как интенсивность пика для С-Н почти не изменилась.

3.2 Механизмы деградации оптических свойств полиимидной пленки при воздействии протонов

На рисунке 15 изображён спектр пропускания полиимидной пленки после воздействия протонами. На нём, при сдвиге в области коротких волн (от 500 до

2500 нм), также появляются пики разностного спектра, то есть гипохромные сдвиги в области больших длин волн.

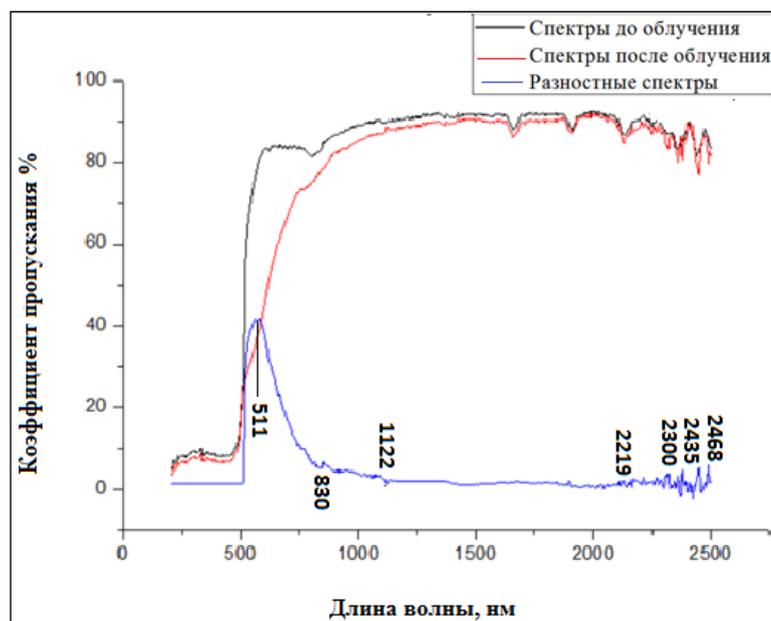


Рисунок 15 – Спектр пропускания полиимидной пленки до и после облучения протонами 100 кэВ, флюенсом $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$

В работе [14] показано, что при облучении полимерных пленок протонами и электронами происходит разрушение связей С-О-С. Конъюгат π -связей, в которых π -электроны распределены случайным образом. Для того, чтобы разрушить отдельные химические связи во время облучения требуется большая энергия поглощённой молекулы. Скорость диффузии энергии в целых молекулярных цепях велика, следовательно, концентрация энергии в одной связи уменьшается. В этом случае устойчивость к облучению увеличивается. При увеличении флюенса облучения до значения $6,3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ бензольные кольца были разрушены в данной работе. К разрушению С-Н связи в главной цепи полимерной пленки приводит к радиационным процессам. Содержание CH_2 в полимерных пленках увеличивается при больших флюенсах, но содержание метила, как части молекулярных цепей, уменьшается. Это объясняется разрушением связи смежных главных цепей, которые соединяются в пространстве с малым сопротивлением. Предыдущие исследования композитных материалов по-

казали, что увеличение плотности в полимерах, это результат воздействия протонного облучения. Также облучение вызывает разрушение гидроксильных цепей, в которых содержание гидроксила было сокращено. Облучение вызвало изменение поверхностного цвета облучённых образцов, увеличение количества следов абляции, увеличение шероховатости поверхности. Кроме того, пленка произвела множество видов мелких продуктов газового радиолиза.

Из полученных разностных спектров следует, что воздействие протонов приводит к образованию интегральной полосы наведенного поглощения в области от 511 до 2468 нм. Это обусловлено образованием свободных радикалов из-за процессов радиационной деструкции химических связей C-H, C-O, C-C, C-N основной составляющей полимерной пленки (рисунок 16).

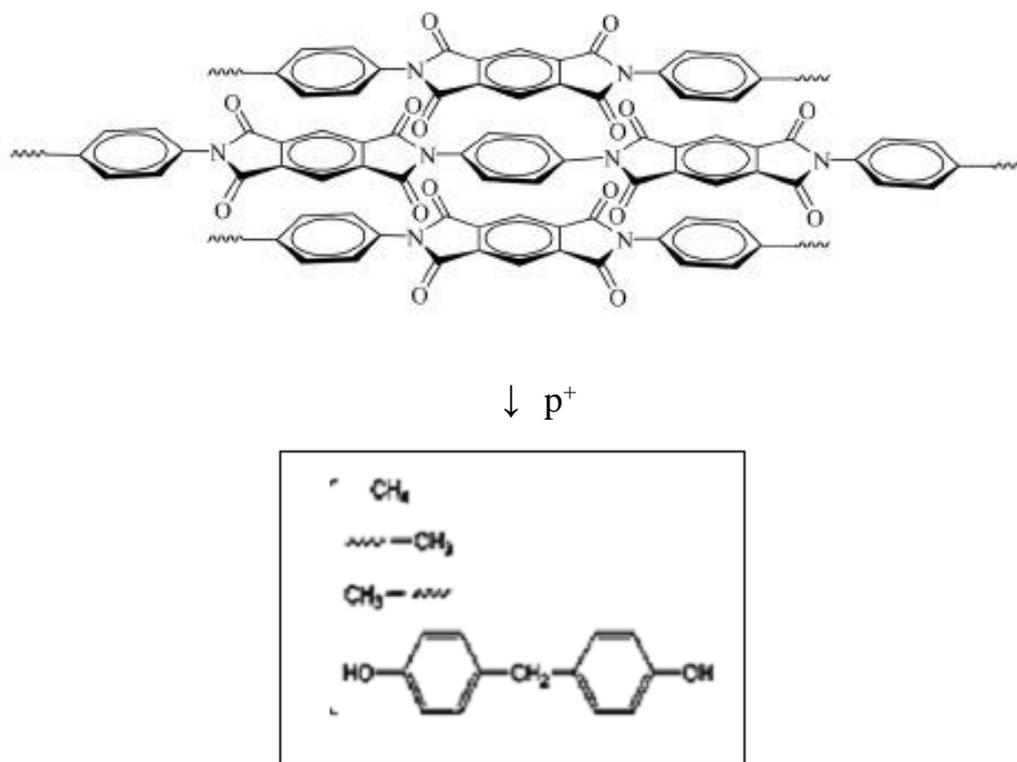


Рисунок 16 – Образование центров поглощения в полиимидной пленки при воздействии протонов

Таким образом, условия космического пространства ускоряют процесс абляции олигомеров и десорбции молекул (CH_4 и H_2O). Процесс деструкции

полимерных цепей пленки происходит в алифатических группах. Энергия связи составляет от 334 до 422 Дж/моль [17], но ароматические кольца, наоборот имеют высокую энергию 416 – 518 Дж/моль [17], разрушение которых можно исключить.

На рисунке 17 отображен ИК спектр полиимидной пленки до и после облучения протонами. Средний инфракрасный регион 4000 – 500 см⁻¹ приблизительно разделён на три области, характер групповой частоты определён областью, в которой он расположен.

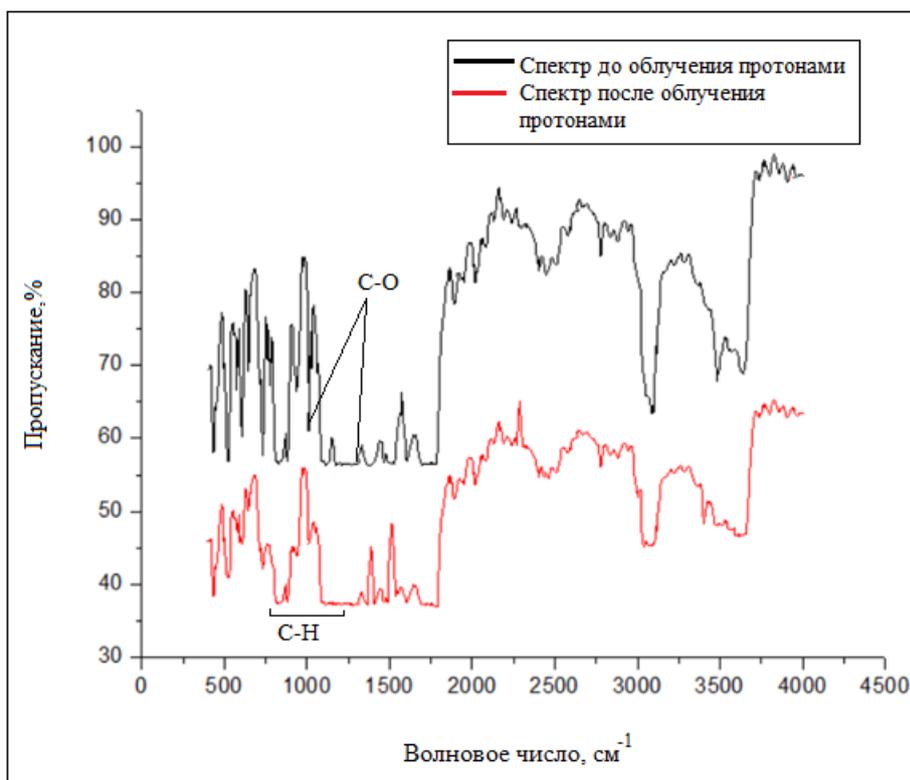


Рисунок 17 – ИК спектры полиимидной пленки до и после облучения протонами 100 кэВ, флюенсом $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$

Из рисунка 17 видно, что отличие от спектра полиимидной пленки до и после облучения протонами состоит в том, что во многих областях заметно уменьшение интенсивности пиков. Это говорит об увеличении концентрации связей, соответствующих данным спектрам. Пик, соответствующий С-Н связи (3000 – 2850 см⁻¹) сдвигается вверх, вследствие увеличения данных связей, то-

гда как пики для C=C, C=O, C=N, N-H, O-H так же претерпевают уменьшения, как и в случае облучения электронами.

3.3 Механизмы деградации оптических свойств полиимидной пленки при воздействии электронов

На рисунке 18 изображён спектр пропускания полиимидной пленки после воздействия электронами. На нём, при сдвиге в области коротких волн (от 500 до 2500 нм), также появляются пики разностного спектра, то есть гипохромные сдвиги в области больших длин волн.

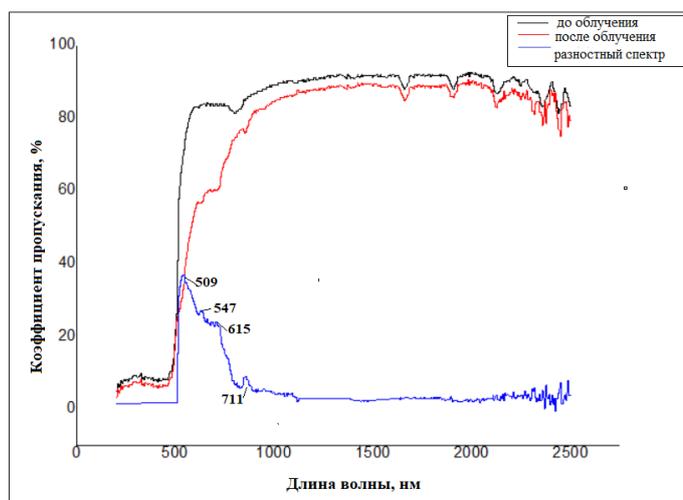


Рисунок 18 – Спектр пропускания полиимидной пленки после облучения электронами энергией 100 кэВ, флюенсом $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$

В работе [16] показано, что при облучении полимерных пленок электронами происходит разрушение связей C-O-C. Конъюгат π -связей, в которых π -электроны распределены случайным образом. Для того, чтобы разрушить отдельные химические связи во время облучения требуется большая энергия поглощённой молекулы. Скорость диффузии энергии в целых молекулярных цепях велика, следовательно, концентрация энергии в одной связи уменьшается. В этом случае устойчивость к облучению увеличивается. При увеличении флюенса облучения до значения $6,3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ бензольные кольца были разрушены в данной работе. К разрушению C-N связи в главной цепи полимерной пленки приводит к радиационным процессам. Содержание CH_2 в полимерных

пленках увеличивается при больших флюенсах, но содержание метила, как части молекулярных цепей, уменьшается. Это объясняется разрушением связи смежных главных цепей, которые соединяются в пространстве с малым сопротивлением. Предыдущие исследования композитных материалов показали, что увеличение плотности в полимерах, это результат воздействия протонного облучения. Также облучение вызывает разрушение гидроксильных цепей, в которых содержание гидроксила было сокращено. Облучение электронами вызвало изменение поверхностного цвета облучённых образцов, увеличение количества следов абляции, увеличение шероховатости поверхности.

Из полученных разностных спектров следует, что воздействие электронов приводит к образованию интегральной полосы наведенного поглощения в области от 509 до 822 нм. Это обусловлено образованием свободных радикалов из-за процессов радиационной деструкции химических связей С-Н, С-О, С=О, С-N основной составляющей полимерной пленки.

На рисунке 19 отображен ИК спектр полиимидной пленки до и после облучения электронами.

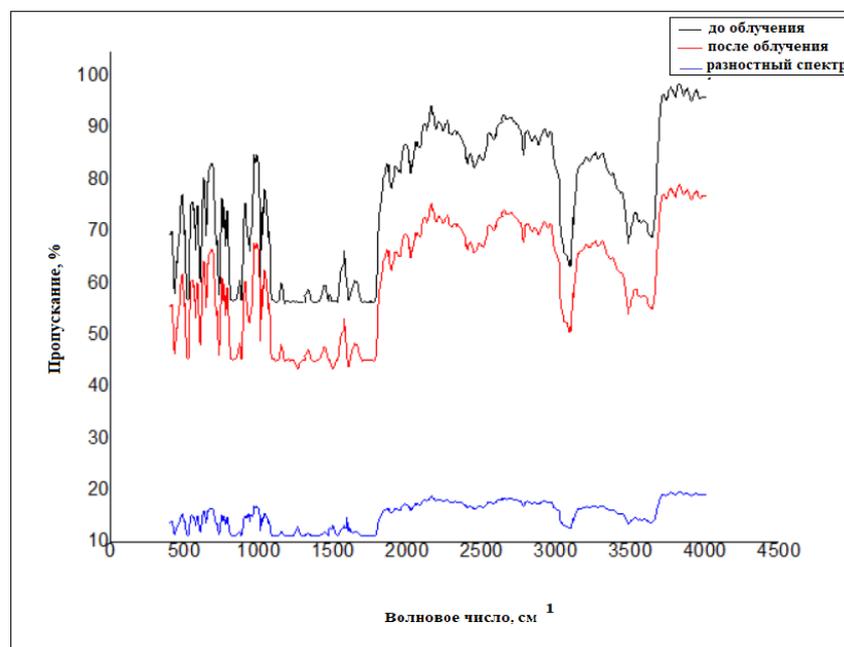


Рисунок 19 – ИК спектры полиимидной пленки до и после облучения электронами энергией 100 кэВ, флюенсом $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$

Наблюдается значительное уменьшение интенсивности пиков поглощения для полиимидной пленки после облучения электронами. Это связано с уменьшением концентрации связей, которые обуславливают данные пики, то есть с деградацией пленки.

Из анализа следует, что при облучении полиимидной пленки электронами, атомы водорода отделяются от разных мест в полиимиде. Это приводит к образованию вторичных и новых связей в полиимиде. Большая часть – это химические перегруппировки, которые наблюдаются в таких местах, как имидные кольца. Функциональная группа C-N значительно ниже, чем C-O, C-C, или C=O. При бомбардировки электронами увеличиваются C-N-C связи. Данное явление связано с формированием новых межцепочечных связей C-N (сшивание), которые более активны в инфракрасном диапазоне. Также наблюдается разрушение эфирных мостов, которые могут привести к образованию больших карбонильноподобных групп и порождают фенил- и феноксильные радикалы. Этот результат согласуется с ИК спектром (рисунок 20).

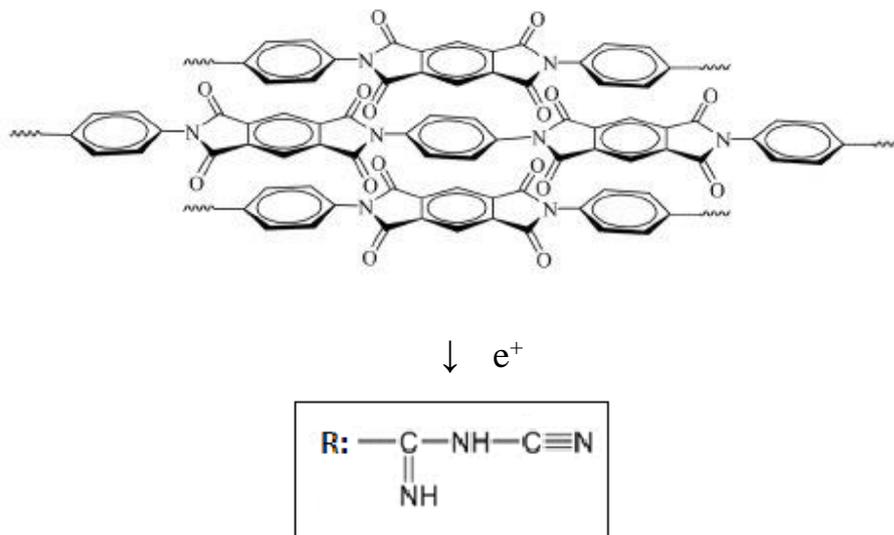


Рисунок 20 – Образование центров поглощения в полиимидной пленки при воздействии электронов

3.4 Механизмы деградации оптических свойств полиимидной пленки при воздействии атомарного кислорода

На рисунке 21 изображён сравнительный спектр пропускания полиимидной пленки до и после облучения атомарным кислородом.

После воздействия атомарным кислородом наблюдается резкое изменение в области от 749 до 1398 нм. В этом диапазоне областей наблюдаются образование пиков при 749, 997 и 1138 нм, которые могут быть отнесены к новым С=О, О-Н связям, образованным в материале. Такие данные дают информацию о деградации полиимидной пленки.

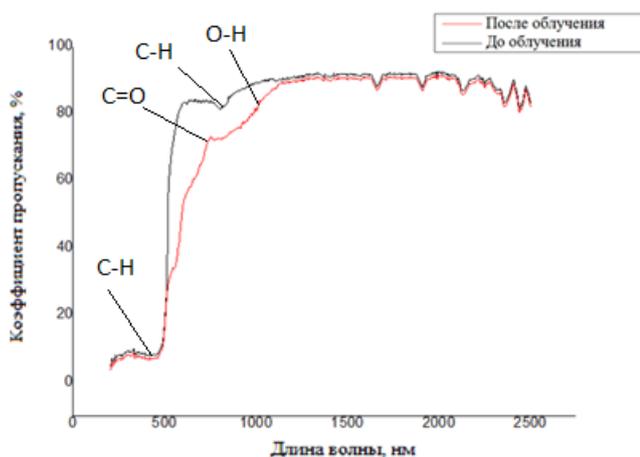


Рисунок 21 – Спектр пропускания полиимидной пленки после воздействия атомарным кислородом

Из сравнительного спектра пропускания полиимидной пленки после воздействия атомарным кислородом вытекает разностный спектр наведенного поглощения, изображенный на рисунке 21. Можно сделать вывод об увеличении интенсивности пиков С-Н связи. Также наблюдается новый пик для двойной связи С=О. Это означает, что в области от 500 до 1120 нм образовался новый свободный радикал из-за процессов радиационной деструкции химических связей.

Из полученного разностного спектра поглощения следует, что воздействие атомарным кислородом полиимидной пленки приводит к образованию

интегральной полосы наведенного поглощения в области от 500 до 1119 нм, которая обусловлена образованием свободных радикалов из-за процессов радиационной деструкции слабых алифатических связей С–С и С–N.

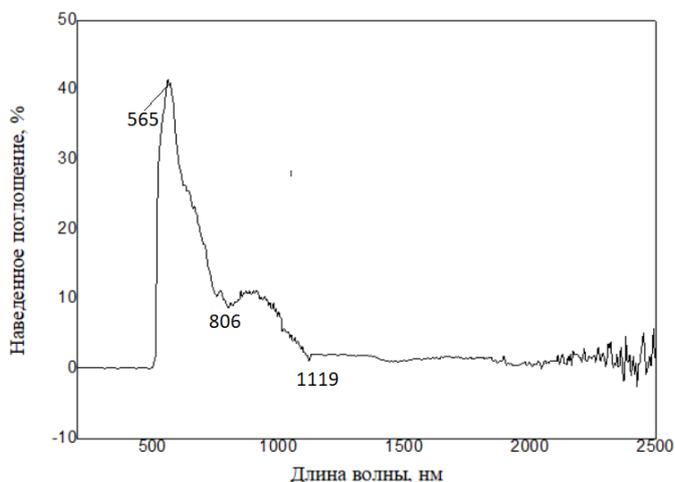


Рисунок 22 – Спектр наведенного поглощения полиимидной пленки после воздействия на нее атомарным кислородом

При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их отдельных фрагментов. При этом наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Однако поглощение происходит не во всем спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в излучаемых молекулах. Поэтому, длины волн (или частоты), при которых наблюдается максимальное поглощение инфракрасного излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп [27].

В ИК спектрах полимерных соединений можно выделить три основные области:

- 1) 4000 – 2500 см^{-1} . Область валентных колебаний простых связей X–H: O–H, N–H, C–H, S–H.

2) 2500 – 1500 cm^{-1} . Область валентных колебаний кратных связей $X=Y$, $X\equiv Y$: $C=C$, $C=O$, $C=N$, $C\equiv C$, $C\equiv N$.

3) 1500 – 500 cm^{-1} . Область валентных колебаний простых связей $X-Y$: $C-C$, $C-N$, $C-O$ и деформационных колебаний простых связей $X-H$: $C-H$, $O-H$, $N-H$. Такую область часто называется «областью отпечатков пальцев», т.к. положение и интенсивность полос поглощения в этом диапазоне сугубо индивидуальны для каждого конкретного органического соединения. Только по полному совпадению частот и интенсивностей линий в этой области ИК спектра можно говорить об идентичности сравниваемых объектов [28].

На рисунках 23 и 24 изображён сравнительный ИК спектр до и после воздействия атомарным кислородом на пленку. Наблюдается уменьшение интенсивности от 500 до 1120 нм, и увеличение интенсивности пиков поглощения в области от 1900 до 3650 нм в полиимидной пленки после воздействия атомарным кислородом. Это связано с увеличением концентрации связи $C-C$, $C=O$, $C-N$, которые обуславливают данные пики, то есть с деградацией полиимидной пленки, приведенное на рисунке 23.

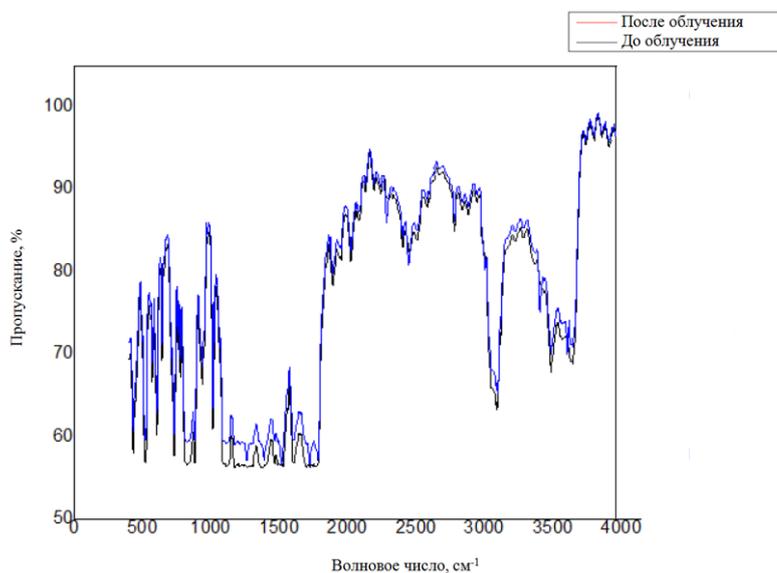


Рисунок 23 – ИК спектр полиимидной пленки после облучения атомарным кислородом

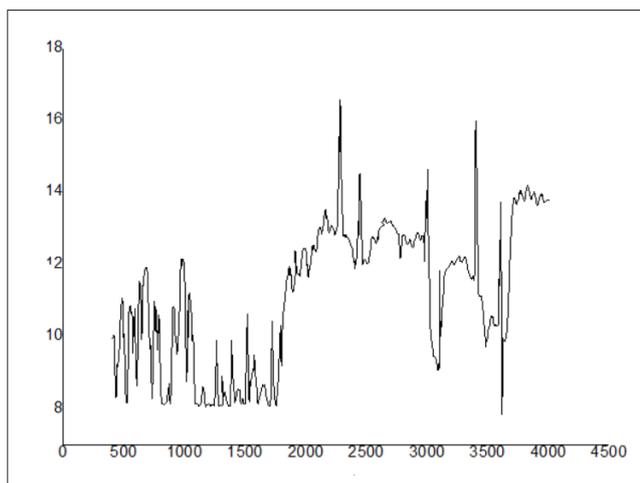


Рисунок 24 – Сравнительный ИК спектр пропускания полиимидной пленки до и после воздействия на нее атомарным кислородом

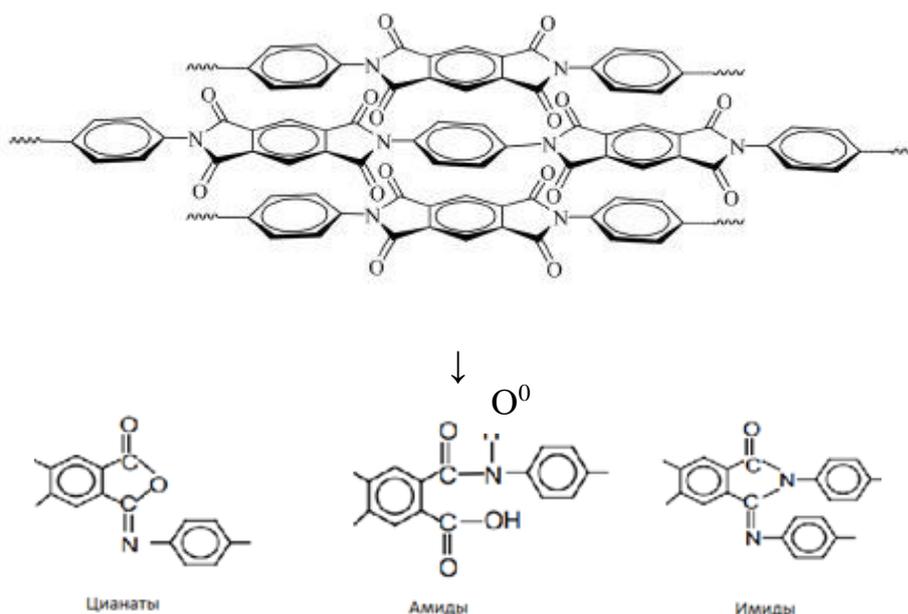


Рисунок 25 – Образование центров поглощения в полиимидной пленки при воздействии атомарного кислорода

3.5 Механизмы деградации оптических свойств полиимидной пленки при воздействии ЭМИ

На рисунке 26 изображён спектр пропускания полиимидной пленки после воздействия квантов света. На нём, при сдвиге в области коротких волн, также

появляются пики разностного спектра, то есть гипохромные сдвиги в области больших длин волн.

После воздействия электромагнитного излучений наблюдается изменение в области от 590 до 624 нм. В этом диапазоне областей наблюдаются образование нового пика 624 нм, который может быть отнесен к С-Н связи, образованной в материале. Такие данные дают информацию о малой деградации полиимидной пленки.

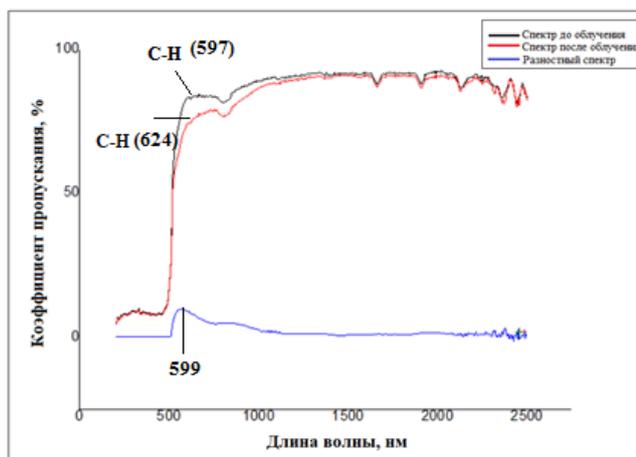
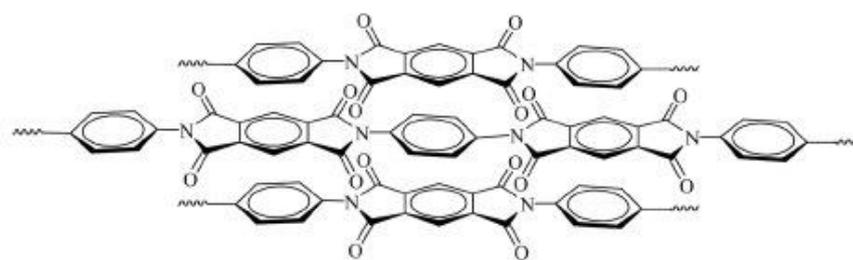


Рисунок 26 – Спектр пропускания полиимидной пленки после воздействия ЭМИ 4 эсв в течении 5 часов

Из сравнительного спектра пропускания полиимидной пленки после облучения ультрафиолетом и электромагнитным излучением вытекает разностный спектр наведенного поглощения (синий спектр).

Из данных разностного спектра наблюдается небольшое уменьшение интенсивности пика С-Н связи в области от 500 до 600 нм. Таким образом, при воздействии кванта света на полимер происходит отрыв водорода с образованием свободных радикалов. Данный процесс происходит за счет сопряжения с двойной связью, где энергия С-Н уменьшается (рисунок 27).



↓ $h\nu$

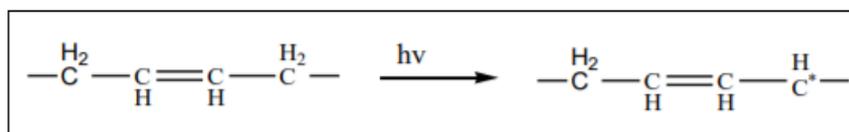


Рисунок 27 – Образование центров поглощения в полиимидной пленки при
воздействии квантов света

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особое место при проектировании защиты от факторов космического пространства занимает проблема возникновения деградации оптических свойств полиимидной пленки при воздействии ионизирующих излучений. На состав полимера влияют в большей степени химические процессы, которые образуются на полимерной поверхности налетающими потоками атомарного кислорода, протонов, электронов, квантов света. Воздействие ионизирующего излучения на материал приводит к образованию дефектов в структуре исходного полимера в результате разрушения связей, абляции олигомеров, десорбции связей, вторичной ионизации, фото- и термодеструкции. При облучении полиимидной пленки происходит процесс превращения полимера в мономер (фракционирование), а также появление сшивок и образование летучих продуктов реакции. На образование окрашенных центров поглощения влияет снижение концентрации кислорода в приповерхностном слое, что приводит к повышению относительного содержания углерода. В результате воздействия излучения атомы, то есть радикалы с несколькими разорванными связями, вступающие в реакции с макромолекулами, и друг с другом являются атомами углерода.

На основании проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1) установлено, что облучении полиимидной пленки электронами и протонами наблюдалось образование свободных радикалов, которое сопровождалось разрушением С-Н, С-О, С-С, С-N связей, составляющей основой полимерной пленки;

2) при воздействии атомарного кислорода наблюдалось также образование свободного радикала С=О, который обусловлен деструкции слабых связей С-С;

3) при воздействии ЭМИ регистрируется уменьшение интенсивности пика С-Н связи в области от 500 до 600 нм. Таким образом, при воздействии кванта света на полимер происходит, отрыв водорода с образованием свободных

радикалов. Данный процесс происходит за счет сопряжения с двойной связью, где энергия С-Н уменьшается.

4) деградация оптических свойств полиимидной пленки под действием ионизирующего излучения обусловлена разрушением алифатических групп.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Калинина, Л.С, Анализ конденсационных полимеров, 1984, 296 с.
- 2 Вернигоров, К.Б., Изучение модифицированной структуры полимеров методом травления кислородной плазмой / К.Б. Вернигоров, А.Ю. Алентьев, А.М. Мазуфаров и др./ Известия высших учебных заведений. – 2011. - № 1/2. – С. 125 – 132.
- 3 Ozeki K. Phase Composition of Sputtered Film from a Mixture Target of Hydroxyapatite and Strontium-apatite / K. Ozeki¹, T. Hoshino, H. Aoki, T. Masuzawa / J. Mater. Sci. Technol. – 2013. №29/1. – С. 1-6.
- 4 Капралова, В.М. Химия и физика макромолекул / В.М. Капралова, В.И. Косяков - СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та. - 2008.-327с.
- 5 E., Generic source-based nomenclature for polymers (IUPAC Recommendations). Pure and Applied Chemistry. – 2001 № 73 (9): С. 1511–1519. - Режим доступа: DOI:10.1351/pac200173091511.– 04.03.2019.
- 6 Plastinfo.ru: [Электронный ресурс.] 2018. – Режим доступа: <https://plastinfo.ru/information/glossary/117/714/>. – 25.02.19.
- 7 Chem21.info [Электронный ресурс.].2016. – Режим доступа: <https://chem21.info/page/01210617511003925207003117414219514305202120904/>. – 05.09.2019
- 8 Ibrae.ac.ru [Электронный ресурс.].2019. – Режим доступа: <http://www.ibrae.ac.ru/russian/chernobyl-3d/nature/Radiation.htm>. – 01.09.2019
- 9 Orgchem.ru [Электронный ресурс.].2015. – Режим доступа: http://orgchem.ru/chem1/21_cis_trans.htm. – 05.09.2019
- 10 FB.ru [Электронный доступ]. 2018. – Режим доступа: <http://fb.ru/article/258167/atomarnyy-kislorod-poleznyie-svoystva-cto-takoe-atomarnyy-kislorod>. – 17.09.19

11 Заиков, Г.Е., Деструкция как метод модификации полимеров / Г.Е. Заиков // Вектник Башкирского университета. – 2004. № 2. – С. 27 – 30.

12 Minton, T.K., Dynamics of atomic oxygen induced polymer degradation in low Earth orbit. In: Chemical dynamics in extreme environments. Ed. R.A. Dressier, Advanced series in physical chemistry, № 11. – World Scientific Publishing. 2001, С. 420–489. – Режим доступа:http://nuclphys.sinp.msu.ru/school/s11/11_17.pdf. – 17.09.19

13 Акинъшин, А.И., Воздействие атомарного кислорода на космические материалы / А.И. Акинъшин// Перспективные материалы. – 2006. № 6. – С. 15 – 22. – Режим доступа: http://nuclphys.sinp.msu.ru/school/s09/09_53.pdf. – 17.09.19

14 Minton, T.K., –Assisted erosion of hydrocarbon polymers in atomic-oxygen environments. Zhang J., Garton D.J., Seale J.W. Collision High Perform. Polym., 2000.№.12, С.27 – 42. – Режим доступа: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.428.1757&rep=rep1&type=pdf>. – 24.09.19

15 Plastweb.ru [Электронный ресурс].2019. – Режим доступа: <http://plastweb.ru/metodyi-polucheniya-plenok-i-ih-svoystva/>. – 10.10.19

16 Packirisamy, S., Atomic oxygen resistant coatings for low earth orbit space structures. J. of Materials / Packirisamy S., Schwam D., Litt M.H. – 1995. v.30, С. 308 – 320.Режим доступа: <http://www.docme.ru/doc/2091129/atomic-oxygen-resistant-coating-from-poly-tetramethyldisi>. - 28.09.19

17 Вернигоров, К.Б. Исследование воздействия атомарного кислорода на полимерные материалы / К.Б. Верников, М.С. Самохина. – М.: Московский гос. ун-т. – Режим доступа: http://nuclphys.sinp.msu.ru/school/s09/09_53.pdf. – 30.09.19.

18 Козлович, Н.Н. Теория локальных релаксационных процессов, обусловленных движением циклических фрагментов, в твердых полимидах: автореф. дис. канд. физ-мат. наук: 05.09.02/ Козлович Николай Николаевич. –Л., 1991. – 22 С.

19 Замышляева, О.Г. Методы исследования современных полимерных материалов / О.Г. Замышляева – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет.-2012.-90 с.

20 Паукштиса, Е.А. Спектроскопия в УФ и Видимой диапозонах / Е.А. Паукштиса – Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова. – 2012. – 98 с.

21 Федорова, О.А. Методы оптической спектроскопии / О.А. Федорова, И.И. Кулакова, Ю.А. Сотникова. – М.: Московский гос. ун-т. – 2015. – 116 с.

22 Скрgene.ru. [Электронный ресурс]. 2018. – Режим доступа: <http://www.ckrgene.ru/left/spektrofotometriya/>. – 23.10.19.

23 Chem21.info [Электронный ресурс]. 2019. – Режим доступа: <https://chem21.info/page/204102025163126178083249162034180227086179110092> . – 23.02.19.

24 Butem.ru. [Электронный ресурс]. 2019. – Режим доступа: <http://www.butem.ru/piqrews-494-2.html>. - 01.10.19.

25 8a.ru. [Электронный ресурс]. 2019. – Режим доступа: <https://www.8a.ru/print/20915.php>. – 01.10.19.

26 Wikipedia.org [Электронный ресурс]. 2015. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki>. – 01.10.19.

27 Вшивков, С.А., Методы исследования полимерных систем / С.А. Вшивков, А.П. Сафронов, Е.В. Русинова, Л.В. Адамова, Урал. федер. ун-т .— 2-е изд., стер. — М. : ФЛИНТА, 2017 .— 232 с. : ил. — ISBN 978-5-9765-3070-6 .— Режим доступа: <https://rucont.ru/efd/622129>. – 05.10.19.

28 Тарутина, Л. И. Спектральный анализ полимеров / Л. И. Тарутина, Ф. О. Позднякова. – Л.: Химия, 1986. – 248 с. – 05.10.19.

29 Chem.msu.ru [Электронный ресурс]. 2014. – Режим доступа: http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_FT-IR_basic.pdf. – 07.10.19.

30 Myshared.ru [Электронный ресурс]. 2017. – Режим доступа: <http://www.myshared.ru/slide/1336695/>. – 08.11.19.

31 Imc-systems.ru [Электронный ресурс]. 2019. – Режим доступа: <https://imc-systems.ru/products/Rentgenovskij-fotoelektronnij-spektrometr-ESCA-2SR/>. – 08.11.19.

32 Gao, Y., Damage effects of charged particles irradiation on on the polymer / Yu Gao, Shangli Dong, JianwenBao, Yang Guo, Shaowei Lu // Polymers and polymer composites.-2014.-№1.-P.59-64

33 Packirisamy, S., Atomic oxygen resistant coatings for low earth orbit space structures.J. of Materials / Packirisamy S., Schwam D., Litt M.H. – 1995. v.30, С.

34 Нецименко, В.В. Оптические свойства, структура и радиационная стойкость пигмента оксида цинка, модифицированного нанопорошками: дис. канд. физико-мат. наук : 01.04.07 / В.В. Нецименко; АмГУ. - Благовещенск, 2009. – 137 с.

35 Scienceforum.ru: информационный [Электронный ресурс].2014.– Режим доступа:<http://www.scienceforum.ru/2014/614/3144>.–05.12.2018

36 Findpatent.ru: поисковая система [Электронный ресурс].2013.– Режим доступа:<http://www.findpatent.ru/patent/257/2574620.html>.-10.12.2018

37Абраимов В.В., Имитация воздействия атомарного кислорода на материалы космического аппарата / В.В. Абраимов // Космическая наука и техника. – 1998. № 5/6. – С 99 – 104. Режим доступа: <ftp://ftp.mao.kiev.ua/pub/journals/knit/1998-04/knit-1998-04-5-6-12-abraimov.pdf>. – 08.12.18

38 Wikipedia.org [Электронный ресурс]. 2018. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Geant4>. – 01.12.18

39 Демичев М. Компьютерное моделирование физических процессов в детекторах с использованием пакета Geant4 [Электронный ресурс]: учеб.-метод. пособие / М. Демичев, А. Жемчугов; МФТИ, ФОПФ. – Москва: Изд-во мос. гос. ун-та, 2011. 33с. – Режим доступа: <http://mipt.jinr.ru/ru/lectures>. – 02.12.18

40 Wikipedia.org [Электронный ресурс]. 2018. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/FLUKA>. - 23.11.18

41 Mosorov V. A MCNP code as a tool for modelling and simulation of gamma-ray tomography/V.Mosorov. 2009. – 42с. – Режим доступа: http://www.kis.p.lodz.pl/g/content/file/DENIDIA/presentation_2.pdf. – 25.11.18

42 Wikipedia.org [Электронный ресурс]. 2018. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/MCNP/> - 15.11.18

43 Wikipedia.org [Электронный ресурс]. 2018. – Режим доступа: <https://en.wikipedia.org/wiki/GEANT-3> - 15.11.18

44 Aliexpress.comv [Электронный ресурс]. 2018. – Режим доступа: https://ru.aliexpress.com/item/Sticky-20-30-50-100ft-Kapton/32849197894.html?albbt=Google_7_shopping&isdl=y&slnk=&albslr=230492967&src=google&acnt=494-037-6276&aff_platform=google&crea=ru32849197894&netw=u&plac=&albcpr=1626924677&mtctp=&aff_short_key=UneMJZVf&gclid=EAIaIQobChMIy6Hwsurw3gIVGaaCh2uuQVREAQYBiABEgLSzvD_BwE&albag=67602394011&albch=shopping&trgt=296904914040&device=c&gclsrc=aw.ds/ - 15.11.18

45 Wikipedia.org [Электронный ресурс]. 2018. – Режим доступа: <https://en.wikipedia.org/wiki/Kapton>. – 15.11.18

46 Ржевская, С. В. Материаловедение / С.В. Рыжевская –М.: Московский государственный горный университет, 2003.– 320 с. – 05.12.18

47 Ria.ru [Электронный ресурс]. 2012. – Режим доступа: <https://ria.ru/20121030/907702735.html>. - 11.11.18

48 Новиков Л.С., Стойкость полимерных нанокompозитов к воздействию космического излучения [Электронный ресурс] / Л.С. Новиков, Е.Н. Воронина, Г.Г. Бондаренко и др.// Радиационные эффекты в твердых телах. – 2011. – 161 – 164 с.

49 Пескова О. Маскирующие ленты для производства электроники / С. Пескова// Технологии в электронной промышленности. – 2017.- №6 . С. 62 – 64
http://www.platan.ru/docs/library/5413_masking-tape.pdf

50 Осьмушко, И. С., Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия твёрдых тел: теория и практика / И. С. Осьмушко, В. И. Вовна, В. В. Короченцев Учебное пособие. Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та. - 2010. - 42 с.

51 Myshared.ru [Электронный ресурс]. 2017. – Режим доступа: <http://www.myshared.ru/slide/1336695/>. – 08.03.19.

52 Imc-systems.ru [Электронный ресурс]. 2019. – Режим доступа: <https://imc-systems.ru/products/Rentgenovskij-fotoelektronnij-spektrometr-ESCA-2SR/>. – 08.03.19.