

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.07.019

微小航天推进器聚酰亚胺老化性能预测及形貌测试

丁军¹, 索双富², 史纪军³, 时剑文⁴, 王莉娜³, 李绍刚³

(1. 华北科技学院机电工程学院, 河北廊坊 065201; 2. 清华大学机械工程学院, 北京 100084;

3. 北京卫星环境工程研究所, 北京 100094; 4. 北京中科科仪股份有限公司, 北京 100190)

摘要: 为研究微小航天推进器所用聚酰亚胺密封结构材料的长期耐热老化性能, 分别在 180, 200, 210℃ 下对其进行加速热老化实验, 将老化试样的断裂伸长率与初始未老化试样断裂伸长率的比值作为力学性能变化指标, 以该力学性能指标与时间和温度的关系作为依据, 并结合 Arrhenius 方程, 对聚酰亚胺的老化性能进行预测。结果表明, 聚酰亚胺密封结构材料在不同的工况环境下贮存 10 a 之后的性能指标满足国标中性能变化指标不低于 75% 的要求。同时为了给密封结构界面宏观接触分析中提供参考依据, 利用三维光学表面轮廓仪, 研究聚酰亚胺老化试样表面微观三维形貌参数随老化温度、时间的变化关系。结果表明, 长期的热氧老化对聚酰亚胺试样表面三维形貌影响微小。

关键词: 聚酰亚胺; 热氧老化; 性能指标; 微观形貌

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)07-0117-05

Aging Performance Prediction and Microstructure of Polyimide for Micro Spacecraft Propulsion

Ding Jun¹, Suo Shuangfu², Shi Jijun³, Shi Jianwen⁴, Wang Lina³, Li Shaogang³

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, North China Institute of Science and Technology, Langfang 065201, China; 2. School of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Beijing Institute of Spacecraft Environment Engineering, Beijing 100094, China; 4. Kyky Technology Co., Ltd., Beijing 100190, China)

Abstract : In order to study the long term thermal aging properties of polyimide sealing structure materials used for micro spacecraft thrusters, accelerated thermal ageing experiments were carried out at 180, 200, 210℃. The ratio of elongation at break of the aged specimen to that of the original unaged specimen was taken as the change index of mechanical properties. Based on the relationship between mechanical properties and time and Arrhenius equation, The aging properties of polyimide were predicted. The results show that the performance index of polyimide sealing structure material can meet the requirement of not less than 75% in national standard after 10 years of storage under different working conditions. At the same time, in order to provide a reference for the micro -and macro -contact analysis of sealing structure interface, 3D optical surface profilometer was used to study the variation of micro-3D surface morphology parameters of aged polyimide samples with aging temperature and time. The results show that long-term thermal oxygen aging has little effect on the surface morphology of polyimide samples.

Keywords : polyimide ; thermo-oxidative aging ; performance index ; microstructure

聚酰亚胺 (PI) 作为一种综合性能较好的高分子材料, 具有良好的热学、力学及电学性能等^[1-2], 受到了广泛关注, 已成功应用于航空航天、电子电气、信息技术和新能源等相关领域中^[3-6]。特别是在航

天领域, 小型化的航天器已经成为重要发展趋势, 这将为太空探索开辟新领域, 而高效、可靠的小型化推进器系统是制约小型航天器发展的主要障碍^[7-9]。普遍认为离子推进是微小航天器推进器发展的主

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YF0108101), 廊坊市科学技术研究与发展计划项目 (2021011056), 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (3142015096)

通信作者: 索双富, 博士, 副教授, 主要从事密封设计与寿命评估及机电一体化产品开发研究

收稿日期: 2022-04-13

引用格式: 丁军, 索双富, 史纪军, 等. 微小航天推进器聚酰亚胺老化性能预测及形貌测试 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(7):117-121.

Ding Jun, Suo Shuangfu, Shi Jijun, et al. Aging performance prediction and microstructure of polyimide for micro spacecraft propulsion[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(7):117-121.

要方向,为了保证离子推进器的推进剂在长期贮存以及运行过程中不发生泄漏,就需要建立可靠的密封系统,而PI板材与配副橡胶密封圈组成的密封结构,常用来作为微小航天器推进器密封系统的一部分。在这密封系统中,虽然PI板材的力学性能和化学稳定性都远远优于与其配副的橡胶材料,但由于其力学性能是影响密封性能的主要因素,所以在长期的运行以及贮存过程中,非常有必要对PI密封结构材料的老化状态进行评估。

目前对于PI的热氧老化特性的研究并不多,且大部分都是针对于PI薄膜,其中赵延召等^[10]对国内外多种PI薄膜在280℃和300℃条件下的老化特性进行研究,结果表明,PI薄膜在长时的高温老化情况下,结构遭到破坏,产生脆硬现象,材料基本丧失柔韧性,力学性能降低。同时为了给工程实际提供参考依据,部分研究者结合PI力学性能变化来构建出相应老化预测模型。马红杰等^[11]以化学反应动力学为基础,利用热重分析实验方法,通过线性模拟估算PI薄膜的热老化寿命。周远翔等^[12]分别在280,315,350℃下对PI材料进行加速热老化试验,以拉伸强度为性能指标,结合Arrhenius方程建立老化预测模型。由于老化过程是表面与环境氧原子作用的结果,对于PI薄膜材料,采用热重分析法作为老化过程预测手段能够比较准确地预测老化过程,但随着PI薄膜的厚度增加,界面的氧化作用效果相对于整体而言逐渐减低。对于PI密封结构材料,参考塑料类材料的常用的老化方法和判断准则,可以利用高温加速作为老化试验手段,老化性能指标的选择以及Arrhenius方程是构建老化预测模型的核心。

笔者将微小航天器推进器用PI密封结构材料高温加速老化试验和时温等效理论相结合,以老化试样断裂伸长率与初始未老化状态试样断裂伸长率的比值作为老化性能指标参数,结合Arrhenius方程,对PI密封结构材料老化性能进行预测,同时利用光学表面轮廓仪,研究PI微观形貌随老化温度和时间的变化关系,以便为PI密封结构界面的宏微观接触分析中提供参考依据。

1 PI加速老化实验

1.1 老化试样

将某型号PI密封结构材料裁剪成的条状试样,选择的老化温度分别为180,200,210℃,老化的时间设定为3,9,15,20,30 d。在每种温度对应的老化

时间点上,取样4次,从而得到一系列老化试样。

1.2 拉伸性能试验

拉伸试验参照GB/T1040.2—2006塑料拉伸性能的测定进行,将各个试样裁剪为I型长度PI试样,使用拉压试验机(WDW 3020型电子万能材料试验机,长春科新公司)自带的夹具对PI试样进行拉伸试验。

1.3 结果分析

通过拉伸实验,得到初始未加速热老化状态的5个PI试样的应力应变曲线,如图1所示。

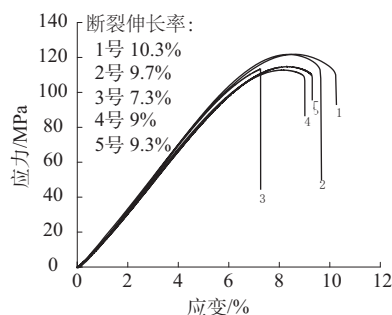


图1 初始状态PI拉伸应力应变曲线

去除掉5个PI试样断裂伸长率的最大值和最小值,然后取其平均值,可得未老化状态的PI试样的断裂伸长率为9.3%。

在同样条件对热氧老化后试样进行拉伸试验,得到每个测量点老化试样断裂伸长率,取对应的平均值,实验结果见表1。在同一老化温度下,随着老化时间增加,断裂伸长率减小,同时,在同一老化时间下,随老化温度的提高,断裂伸长率也在降低,但降低的幅度比较小,这与温度的变化量较小有关。

表1 不同温度下老化试样的断裂伸长率 %

时间/d	老化温度/℃		
	180	200	210
3	9.21	9.08	9.08
9	8.78	8.18	7.96
15	8.22	7.79	7.7
20	8.09	7.79	7.83
30	7.96	7.87	7.7

对以上实验数据进行处理,将老化试样的断裂伸长率与老化前原断裂伸长率的比值(P)作为PI结构材料热氧老化模型中的性能变化指标,该变化指标作为后续老化预测模型的参数。PI结构材料性能变化指标 P 随热氧老化时间的变化规律如图2所示,PI性能变化指标随热氧老化时间的增加逐渐降低,随老化温度的升高而逐渐降低。该趋势也符合分子动力学的预测趋势,在初始阶段,老化反应界

面面积大,随着老化发生深度的提高,实际与氧原子接触并发生反应的界面面积在减小。由于温度的提升,原子的活性增加,其发生氧化反应的几率增大,其老化指标 P 也必然降低较大。

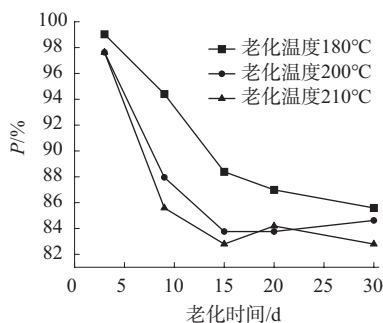


图2 PI性能变化指标 P 随热氧老化时间及老化温度的变化规律

2 PI热氧老化数学模型

2.1 PI热氧老化预测模型

PI材料在热老化过程中的 P 与老化时间 τ 的关系采用经验公式(1)来描述^[13-15]。

$$P = Ae^{-K\tau} \quad (1)$$

式中: P ——任一时间的断裂伸长率与老化前断裂伸长率的比值;

A ——试验常数;

τ ——老化时间;

K ——速率常数, d^{-1} 。

考虑 $\ln P$ 与 τ 线性相关不好,可用经验常数 α ($0 < \alpha \leq 1$) 对式(1)进行修正,得到式(2)。

$$P = Ae^{-K\tau^\alpha} \quad (2)$$

上述动力学表达式中,反应速率常数 K 与老化温度 T 之间服从 Arrhenius 方程^[16-17],见式(3)。

$$K = Ze^{-E/RT} \quad (3)$$

式中: T ——老化温度, K ;

E ——表观活化能, $J \cdot mol^{-1}$;

Z ——频率因子, d^{-1} ;

R ——气体常数, $J/(K \cdot mol)$ 。

2.2 热氧老化实验数据拟合处理

对式(2)进行对数处理并进行线性变换,令 $x = \tau^\alpha$, $Y = \ln P$, $b = -K$, $\alpha = \ln A$,则建立线性回归模型如公式(4)所示:

$$Y = \alpha + bX \quad (4)$$

运用最小二乘法拟合,求回归系数 α , b 的值,见表2,

从而求得不同实验温度下速率常数 $K_i = -b_i$ 以及实验常数 $A_i = e^{\alpha_i}$ 。

同时对实验常数 A_i 取平均值,计算式见公式

表2 3种实验温度下线性回归系数

老化温度 / $^{\circ}C$	α	b
180	0.8902	-0.8287
200	0.8542	-0.8301
210	0.8991	-0.87

(5)。

$$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^n e^{\alpha_i}}{n} \quad (5)$$

而对于反应速率常数 K 与老化温度 T 关系式(3),令 $X_i = T^{-1}$, $Y_i = \ln K$, $b_i = -E \cdot R^{-1}$, $\alpha_i = \ln Z$,则式(3)可由线性方程式(6)表示。

$$Y_i = \alpha_i + b_i X_i \quad (6)$$

同样用最小二乘法拟合求得系数 α_1 , b_1 分别为 0.5805 和 -0.3516。从而求得在某 T_s 温度下速率常数估计值为 $\bar{K}_s$,见式(7)。

$$\bar{K}_s = e^{(0.5805 - 0.3516 \frac{1}{T_s})} \quad (7)$$

则综合式(2)、式(5)和式(7),可求得在某一温度下,聚酰亚胺密封结构材料老化性能指标 P 预测方程见式(8)。

$$P = \bar{A} e^{-\bar{K}_s \tau^\alpha} \quad (8)$$

2.3 PI结构材料老化性能变化预测

推进器用PI密封结构材料在地面长期贮存平均温度 $(25 \pm 5)^{\circ}C$,而在轨长期平均温度 $(10 \pm 10)^{\circ}C$ 。因此,选择典型值 0, 10, 20, 30 $^{\circ}C$ 的贮存温度对PI性能变化指标 P 进行预测。根据以上老化预测数学模型,得到PI典型贮存工况 0, 10, 20, 30 $^{\circ}C$ 在 5, 10, 15, 20 a 时的性能变化指标的预测值 P 见表3,该PI密封结构材料在相应工况环境下贮存 10 a 之后的性能指标 P 降至为 100% ~ 89.3%,满足国标中性能变化指标不低于 75% 的要求。

表3 性能变化指标的预测值

贮存温度 / $^{\circ}C$	老化时间 /a				%
	5	10	15	20	
0	100	100	98.1	96.3	
10	100	96.6	94.1	92.3	
20	97.2	92.8	90.3	88.5	
30	93.7	89.3	86.8	85.0	

3 PI热氧老化对微观形貌影响

PI密封结构界面之间的泄漏特性研究需要构建界面之间的宏微观接触模型,这与表面的微观形貌有关联,为了给PI密封结构界面的接触分析提供依据,有必要研究热氧老化对表面微观形貌的影响。

3.1 实验设备

实验仪器选用3D光学表面轮廓仪(Nexview型,ZYGO公司),如图3所示,采用3D非接触式测

量,通过计数干涉条纹的变化得到试样表面凹凸高度。

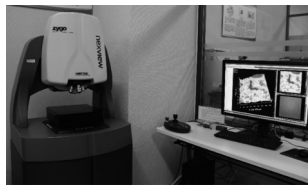


图3 3D光学表面轮廓仪

3.2 实验试样及测量参数

实验选用初始状态以及180℃热氧老化3,9,15,20,30 d后的PI试样,测量的表面形貌参数分别是面粗糙度、面根均方高度、面最大高度。

3.3 实验结果及分析

图4为PI试样在初始状态及180℃热氧老化3,9,15,20,30 d后的表面三维形貌,由图4可知,PI表面形貌有车削加工痕迹,随老化时间增加,车削痕迹无明显变化,只因采样位置的不同存在些许差异。

同时统计180℃热氧老化后PI试样表面三维

形貌参数见表4。

表4 180℃热氧老化后PI试样表面三维形貌参数 μm

老化时间/d	面粗糙度	面根均方高度	面最大高度
0	1.155	1.358	16.270
3	1.258	1.520	16.337
9	1.512	1.794	26.323
15	0.925	1.127	12.390
20	0.926	1.112	15.800
30	0.962	1.142	11.547

由表4可知PI试样的面粗糙度随老化时间增加,变化始终处于0.925~1.512 μm 之间,并且与老化时间无明显相关性。同样,由PI试样的面根均方根高度及面最大高度随老化时间的变化规律可知,两者也均与热氧老化时间无明显相关性。综上所述,热氧老化对PI试样表面三维形貌影响是相对微小,在密封界面宏微观接触分析中,可以使用原始试样的形貌数据进行数值仿真分析和计算。

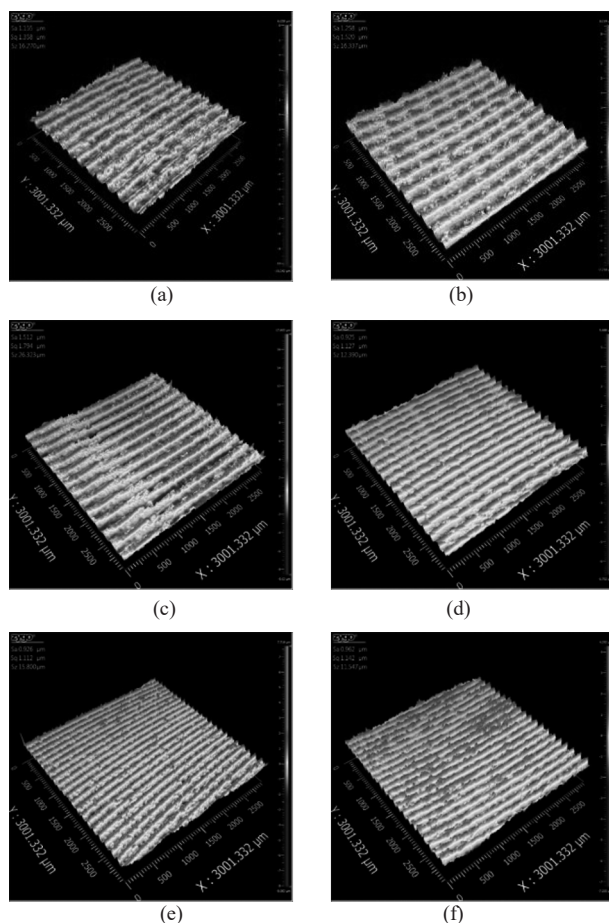
4 结论

微小航天器推进器用PI密封结构材料的断裂伸长率随着老化时间增加、老化温度的提高而逐渐降低,以断裂伸长率与原断裂伸长率的比值作为性能变化指标,结合Arrhenius方程,从而建立聚酰亚胺老化预测数学模型,由模型预测表明,在不同工况的环境下贮存10 a之后,能够满足国标中性能变化指标不低于75%的要求。

通过PI老化试样表面形貌分析,结果表明,热氧老化对PI结构材料表面三维形貌影响相对微小,在研究密封结构界面泄漏时,进行宏微观接触分析中,可以利用原始试样的形貌数据进行数值仿真分析和计算,然而,还要考虑到由于材料本身的弹性参数的变化,接触过程中的微泄漏通道是有变化的。

参考文献

- [1] 刘少玉,张福华,张顶顶,等聚酰亚胺纳米复合薄膜研究进展[J]. 工程塑料应用,2021,49(7):167-170.
Liu Shaoyu, Zhang Fuhua, Zhang Dingding, et al. Research progress on polyimide nanocomposite films[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(7):167-170.
- [2] Hu Xingjian, Yang Fan, Guo Mingzhao, et al. Fabrication of polyimide microfluidic devices by laser ablation based additive manufacturing[J]. Microsystem Technologies, 2020, 26:1 573-1 583.
- [3] 王健,肖若凡,刘人鄂,等. 空天电传输用聚酰亚胺改性与优化研究进展[J]. 航空学报,2022,43(11). DOI:10.7527/S1000-6893.2021.26102.
Wang Jian, Xiao Ruofan, Liu RenYe, et al. Research progress in modification and optimization of polyimide for space electricity transmission [J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2022,



a—初始状态;b—热氧老化3 d;c—热氧老化9 d;
d—热氧老化15 d;e—热氧老化20 d;f—热氧老化30 d

图4 PI试样三维形貌

- 43(11). DOI:10.7527/S1000-6893.2021.26102.
- [4] 张燕,职欣心,武晓,等.聚酰亚胺材料在智能制造领域的应用进展[J].化工新型材料,2019,47(5):1-4.
Zhang Yan, Zhi Xinxin, Wu Xiao, et al. Recent progress of polyimide applied in intelligent manufacturing[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(5):1-4.
- [5] 许云汉,王磊磊,胡爱军,等.耐高温聚酰亚胺泡沫材料[J].化学进展,2018,30(5):684-691.
Xu Yunhan, Wang Leilei, Hu Aijun, et al. Polyimide foams for high temperature applications[J]. New Chemical Materials, 2018, 30(5):684-691.
- [6] Cho K M, Sob Y, Seung E C, et al. Highly conductive polyimide nanocomposite prepared using a graphene oxide liquid crystal scaffold[J]. Carbon, 2020, 169:155-162.
- [7] 彭宇,孙树志,姚博文,等.微小卫星星载综合电子系统技术综述[J].电子测量与仪器学报.2021,35(8):1-11.
Peng Yu, Sun Shuzhi, Yao Bowen, et al. Summary of technology of integrated electronic system on board microsatellite[J]. Journal of Electronic Measurement and Instrumentation.2021, 35(8):1-11.
- [8] 徐友慧,王少宁,高波,等.微小卫星用脉冲等离子体推力器电源处理单元设计[J].固体火箭技术,2020,43(2):259-264.
Xu Youhui, Wang Shaoning, Gao Bo, et al. Design of pulsed plasma thruster power processing unit for microsatellite[J]. Journal of Solid Rocket Technology.2020, 43(2):259-264.
- [9] 林来兴.微小卫星技术发展和应用前景[J].国际太空,2019,(6):46-48.
Lin Laixing. The development and application prospects of microsatellite technology[J]. Space International, 2019, (6):46-48.
- [10] 赵延召,陈红生,朱菲菲,等.聚酰亚胺薄膜热老化特性试验与分析[J].机械研究与应用,2015,28(1):91-93.
Zhao Yanzhao, Chen Hongsheng, Zhu Feifei, et al. Experimental analysis on thermal aging characteristics of polyimide film[J]. Mechanical Research & Application, 2015, 28(1):91-93.
- [11] 马红杰,刘新刚.聚酰亚胺热老化寿命的一种估算方法[J].广州化工,2012,40(22):86-87.
Ma Hongjie, Liu Xingang. An estimation method of polyimide thermal aging life[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2012, 40(22):86-87.
- [12] 周远翔,莫雅俊,刘慧芳,等.加速热老化下聚酰亚胺材料力学性能和寿命模型研究[J].绝缘材料,2017,50(7):31-35.
Zhou Yuanxiang, Mo Yajun, Liu Huifang, et al. Mechanical properties and life model of polyimide materials under accelerated thermal ageing[J]. Insulating Materials, 2017, 50(7):31-35.
- [13] 肖琰,魏伯荣,杜茂平.橡胶加速老化试验及贮存期推算方法[J].合成材料老化与应用,2007,36(1):40-43.
Xiao Yan, Wei Borong, Du Maoping. A accelerated aging test of rubber and Calculation of its storage life[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2007, 36(1):40-43.
- [14] 袁兆奎,李玲丽,陈涛,等.天然橡胶老化过程中的结构和性能变化及储存寿命预测[J].橡胶工业,2019,66(7):495-498.
Yuan Zhaokui, Li Lingli, Chen Tao, et al. Change in structure and property of NR during aging and its storage life prediction[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(7):495-498.
- [15] 凡艳丽,张远庆,于毫勇.基于加速老化试验的高速铁路用橡胶垫板老化寿命预测[J].铁道建筑,2021,61(2):117-121.
Fan Yanli, Zhang Yuanqing, Yu Haoyong. Aging life prediction of rubber pads for high speed railway based on accelerated aging test[J]. Railway Engineering, 2021, 61(2):117-121.
- [16] Arrhenius S. On the reaction velocity of the inversion of cane sugar by acids[J]. Selected Readings in Chemical Kinetics, 1967, 74(3):31-35.
- [17] 刘巧斌,史文库,刘鹤龙,等.基于步进应力加速老化和改进Arrhenius模型的橡胶贮存寿命预测[J].国防科技大学学报,2019,41(5):56-61.
Liu Qiaobin, Shi Wenku, Liu Helong, et al. Rubber storage life prediction based on step stress accelerated test and a modified Arrhenius model[J]. Journal of National University of Defense Technology, 2019, 41(5):56-61.