

形状记忆环氧材料漏电流抑制技术及耐辐照性能提升方法

王双, 李敬, 李晨阳, 李敏, 曾令军, 毛佳乐, 陈玉, 成永红

(西安交通大学电工材料电气绝缘全国重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 针对航天器空间可展开结构用形状记忆聚合物材料在空间辐照环境中电荷输运性能发生变化时易产生漏电流, 从而造成结构器件劣化、击穿, 甚至影响航天器正常运行的问题, 从高分子三维网状结构设计角度出发, 提出一种形状记忆聚合物辐照感应漏电流抑制方法, 实现了形状记忆聚合物的性能提升, 能够指导空间可展开结构材料的选型和设计。基于常用的双酚 A 环氧树脂材料, 通过引入不同官能度和配比的固化剂调控其高分子三维网状结构, 获得了具有不同热力学性能的形状记忆环氧材料。采用 X 射线辐照感应电导率在线测试系统, 表征不同体系环氧材料在不同辐照功率下的漏电流演变情况。研究结果表明: 相较于固化剂官能度为 5 的形状记忆环氧材料体系, 固化剂官能度为 6 环氧材料体系的 X 射线辐照感应电导率随固化剂配比变化的幅度减小了约 50%, 即选择官能度相对较高的固化剂体系环氧材料, 能够构建更加致密的高分子三维网状结构, 可获得更加稳定的热力学和 X 射线辐照感应电导性能, 更有利于抑制辐照感应漏电流, 从而增强了空间展开结构 X 射线辐照防护效果。

关键词: 空间展开结构; 形状记忆聚合物; 空间辐照; X 射线辐照感应电导率; 漏电流抑制技术

中图分类号: TQ323 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202412016 **文章编号:** 0253-987X(2024)12-0165-10

Leakage Current Suppressing Techniques and X-Ray Irradiation Resistance Performance Enhancement Methods for Shape Memory Epoxy Materials

WANG Shuang, LI Jing, LI Chenyang, LI Min, ZENG Lingjun,

MAO Jiale, CHEN Yu, CHENG Yonghong

(State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Concerning the issue of leakage current easily arising in shape memory polymer materials used for deployable structures in spacecraft when changes in charge transport properties occur in a space radiation environment, which may lead to degradation, breakdown of structural components, and even disruptions to the normal operation of spacecraft, a method for suppressing irradiation-induced leakage current in shape memory polymers is proposed, focusing on the design of the polymer's three-dimensional network structure. This method aims to enhance the performance of shape memory polymers and offer guidance for the selection and design of materials for space deployable structures. By manipulating the polymer's three-dimensional network structure through the introduction of curing agents with varying functionalities and proportions into commonly used

收稿日期: 2024-03-03。 作者简介: 王双(1992—), 女, 副教授; 陈玉(通信作者), 男, 教授, 博士生导师。 基金项

目: 国家自然科学基金资助项目(52107026); 陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目(2023-JC-QN-0499)。

网络出版时间: 2024-05-23

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20240522.0910.002>

bisphenol A epoxy resin materials, shape memory epoxy materials with different thermodynamic properties are obtained. An online X-ray irradiation-induced conductivity testing system is employed to characterize the evolution of leakage current in different epoxy materials under varying irradiation powers. The findings reveal that compared to a shape memory epoxy material system with a curing agent functionality of 5, the X-ray radiation-induced conductivity of a system with a curing agent functionality of 6 decreases by approximately 50% along with changes in the curing agent ratio. Essentially, opting for epoxy materials with relatively higher curing agent functionalities can result in the development of a more compact polymer three-dimensional network structure, leading to enhanced thermodynamic stability and X-ray irradiation-induced conductivity performance. This improvement is beneficial for suppressing irradiation-induced leakage current and bolstering the X-ray irradiation protection capabilities of space deployable structures.

Keywords: spatial deployment structure; shape memory polymer; space radiation; X-ray irradiation-induced conductivity; leakage current suppressing technique

为了将一些相对“脆弱”的大型空间设备,如大型空间天线、太阳帆板等送入太空,对空间展开结构的研究得到了广泛关注^[1-2]。在发射前将大型复杂结构以压缩状态存放于运载火箭中,使其更好地承受发射载荷,同时节省发射成本;在太空中需要时,将其展开成原始形状,此时只需承受较低的轨道负载,即可提高空间大型结构的可靠性。采用形状记忆聚合物这一类新型智能高分子材料制成的空间展开结构,因利用了形状记忆聚合物材料自身的记忆性能和回复能力,展开的过程更加“温柔”,且结构简单、自重轻,可克服传统机械驱动空间展开结构复杂、重量大、阻尼控制和精度控制要求高且展开过程易对航天器造成冲击等问题,因此被认为更加适合应对现代航天技术的挑战^[3-4]。

国内外均有基于形状记忆聚合物的空间展开结构在轨展开、运行的相关报道^[5-7]。随着这些结构在空间中的应用越来越广泛,空间环境适应性的问题不可忽视。由于空间环境中包含真空、高低温、和多种高能辐射等影响因素,聚合物暴露于空间环境中有可能出现劣化、降解,从而造成系统可靠性降低,甚至影响航天器运行寿命^[8-9]。X射线是一种常见的高能电磁辐射,空间中恒星上发生的核聚变和核裂变都会向外辐射X射线,且辐射强度会随着耀斑等活动出现爆发式增长,极有可能影响到高轨道卫星和深空探测航天器的正常运行。此外,空间X射线探测技术是X射线脉冲星导航、空间X射线通信等领域的技术基础,相关设备的X射线防护也非常重要^[10-12]。

目前,针对X射线辐照对聚合物的影响研究主要集中在损伤效应研究方面^[13-14],但并未说明辐照

瞬间其内部电荷输运性能的变化。随着航天技术的发展,空间展开结构还需结合通信、性能监测、能源等子系统,与之集成的电路系统也需不断精细化、复杂化。同时,航天器大面积可展开式太阳能电池容量的不断增加,也使得母线电压不断升高^[15]。由于电离辐射会大幅度改变高分子材料内部电子轨道特性,致使电荷输运特性改变,自由电子密度增大,若聚合物材料处于电场当中,则可能会产生漏电流,对航天器能源、电子设备产生危害。因此,在模拟带电条件下,对形状记忆聚合物X射线辐照效应开展研究非常必要,但与此相关的研究尚比较缺乏。为此,本研究团队开发了一套X射线辐照感应电导率在轨测试系统,可模拟测试真空环境中带电聚合物受到X射线辐照时,材料内部漏电流的演变情况,用于研究航天器外露材料在带电运行情况下的X射线辐照效应,从而指导X射线辐照防护^[16]。

在聚合物材料漏电流抑制方面,目前常见的技术可以归为两大类,一类是通过引入无机填料形成聚合物基复合材料,如在环氧树脂材料中引入氧化锌(ZnO)^[17]、氧化铝(Al_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)^[18]、氮化硼(BN)、倍半硅氧烷(POSS)^[19]等,均可以明显调控材料的陷阱特性,进而抑制材料漏电流。然而,由于聚合物复合材料的介电性能对填料的浓度和分布非常敏感,尤其是对于纳米尺度的填料,制备工艺非常复杂,大尺寸量产较为困难。另一类技术是从分子结构设计的角度直接改变聚合物的高分子三维网状结构,进而调控其电荷输运特性,如在分子链中引入电负性基团^[20-21]、改变分子主链不饱和度^[22-23]和直接调控材料交联结构^[24]等,此类技术更加适合大尺寸形状记忆聚合物材料的性能调控。形

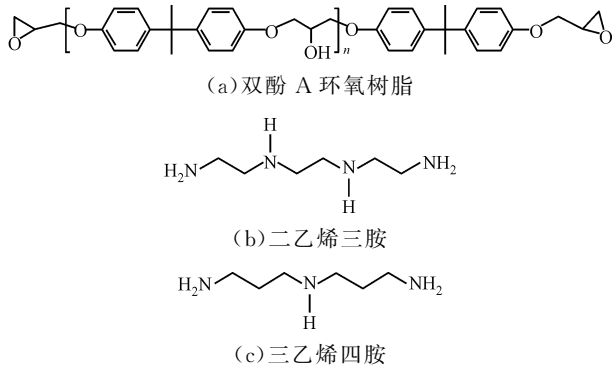
状记忆聚合物具有特殊的高分子三维网状结构,包括固定相和可逆相,其中固定相主要为交联点,起到支撑和保持聚合物网络形状的作用;可逆相主要由柔性分子链段贡献,起到在外界激励作用下发挥形变的作用^[25]。分子结构中固定相和可逆相的不同组合,直接决定了形状记忆聚合物的综合力学和电学特性。然而,目前形状记忆环氧树脂三维网状设计和优化的研究主要针对其形状记忆性能以及力学、热学等性能^[26-28],有关高分子三维网状结构对电学和辐照效应的影响研究还较为有限。

为了解决上述问题,本文以航天器空间可展开结构常用的双酚 A 环氧树脂^[29-30]为基础材料,通过引入不同官能度和配比的胺类固化剂,构建高分子三维网状结构,获得一系列具有不同热力学性能的形状记忆环氧树脂材料;基于 X 射线辐照感应电导率在测试系统,表征不同固化剂体系形状记忆环氧树脂材料在 X 射线辐照下的漏电流演变情况;通过综合分析形状记忆环氧树脂材料的热力学和 X 射线辐照感应电导特性,从聚合物材料分子结构设计角度出发,提出空间可展开结构用形状记忆聚合物 X 射线辐照感应漏电流的抑制技术和材料性能提升方法,从而指导形状记忆聚合物空间可展开结构材料的选型和设计。

1 不同高分子三维网状结构形状记忆环氧树脂的研制

1.1 材料设计

为了实现材料形状记忆功能,从聚合物链段层面设计高分子三维网状结构,调控形状记忆材料分子结构中特有的固定相和可逆相是关键。本文以双酚 A 环氧作为材料的树脂基,选用具有不同官能度的胺类固化剂二乙烯三胺、三乙烯四胺来调控材料的固定相交联点密度和可逆相柔性链段含量,原材料的分子结构如图 1 所示,制备具有不同三维网状结构的形状记忆环氧树脂材料的配方如表 1 所示。



即可得到具有不同高分子三维网状结构的形状记忆环氧材料样品。

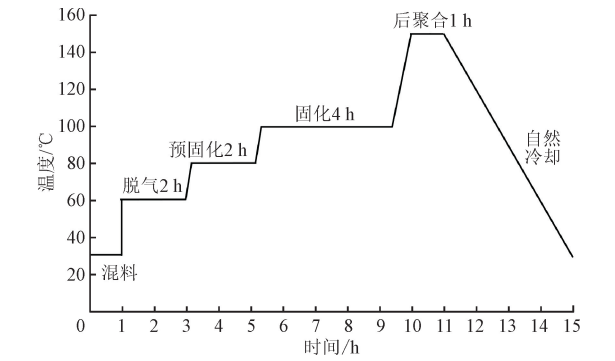


图 2 样品制备和固化流程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the sample curing procedure

2 测试与表征

2.1 热学性能测试

采用 TGA/SDT1851 热重分析仪,对不同高分子三维网状结构形状记忆环氧材料的质量损失过程开展分析。在测试之前,对被测试样品进行 70 °C 烘烤加热以排除吸附水分及样品热历史对热重分析的影响。所有热重分析测试扫描过程均在氮气环境中进行,设置测试方案为:温度范围 30 ~ 600 °C,升温速率 10 °C/min。

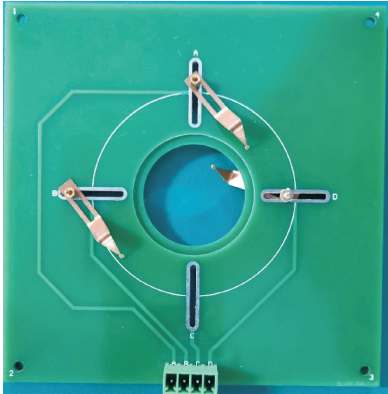
采用 DSC822e 型差示扫描量热仪,对不同高分子三维网状结构形状记忆环氧材料的差示扫描量热谱(DSC)开展研究。采用 3 段式升温方案,具体流程为:先从 30 °C 升温至 200 °C,保持 10 min 再降低到 30 °C,然后再升温至 200 °C 保持 10 min,升温速率为 10 °C/min,全部测试流程同样在氮气保护下进行。第 1 段升温程序的目的在于去除合成制备过程中样品可能存在的热应力、微水、杂质等微小波动,第 2 段升温程序测得的差式扫描量热温谱数据即为测试结果。

2.2 X 射线辐照感应电导率测试

X 射线辐照感应电导率在线测试系统如图 3(a)所示,主要包括真空测试腔、X 射线源和测试控制电路等模块。X 射线源的型号为 Moxtek Magpro,最大功率为 12 W,在 40 kV 电压下束流范围为 10 ~ 300 μ A。如图 3(b)所示的样品卡用于在真空腔内部固定被测样品,使其能以固定角度接受 X 射线辐照,并将连接线引出与外部测试电路相连。该系统可用于模拟测试真空环境中,聚合物材料在带电情况下受到 X 射线辐照时材料内部漏电流的演变情况。



(a)测试系统



(b)样品卡

图 3 X 射线辐照感应电导率测试系统及样品卡

Fig. 3 X-ray irradiation conductivity testing system and the sample card

图 4 展示了 X 射线辐照感应电导率测试系统的原理。为了对 X 射线进行准直并防止其辐射到除样品外的其他设备和部件,在 X 光管与样品间的光路上设置了铅筒准直装置,经准直后辐照到样品上的光斑为一直径约 36 mm 的圆。样品电极模块采用多层一体化设计,首先在样品两侧喷涂圆形金电

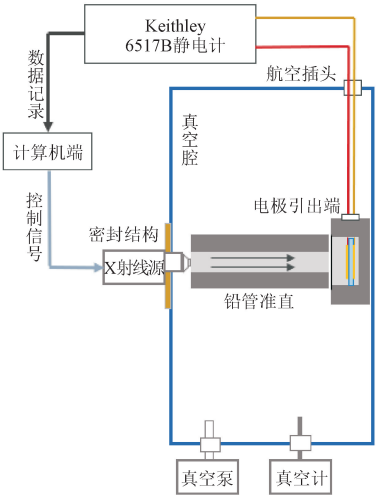


图 4 X 射线辐照感应电导率测试系统原理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of X-ray irradiation conductivity testing system

极,电极尺寸大于辐照光斑,然后固定于如图 3(b)所示的样品卡中,经由探针引出连接外部导线。为防止 X 射线穿透样品后向周围辐射造成 X 射线泄露,同时也为了固定样品卡的位置,将样品卡整体嵌入铅制屏蔽样品架中。引出的导线连接 Keithley 6517B 静电计,并接入计算机端以记录漏电流的数据。

测试时,首先根据样品厚度,设置片状样品两端电场的偏压场强为 500 V/mm。接着,设置辐照功率并进行时长为 400 s 的漏电流测试,在此期间确保漏电流达到稳定状态。然后关闭 X 光管,待漏电流重新稳定后,设置新的辐照功率后重新启动 X 光管进行重复实验。通过逐级升高 X 光管功率,记录不同辐照功率下的漏电流演变,最终获得 X 射线辐照感应电导率随辐照功率变化的演变谱。本文采用的辐照功率分别为 0、2.5、5.0、7.5、10.0 W。

3 结果与讨论

3.1 不同高分子三维网状结构形状记忆环氧材料的热力学性能

图 5 的热重特性分析曲线给出了随着温度的升高,不同三维网状结构形状记忆环氧材料的剩余质量比(剩余质量与其原始质量之比)的演变情况。从图中可以看出,对于本文研究的不同固化剂体系和配比的环氧材料,初始热分解温度(热分解率 5% 时)均高于 250 ℃,此温度也可作为形状记忆环氧材料在热刺激作用下的形变回弹温度上限。此外还可以看出,当材料固化剂配比偏低、柔性链段比例较高时,热分解起始温度会稍稍变低,从略高于 300 ℃ 逐渐下降到 250 ℃ 左右。

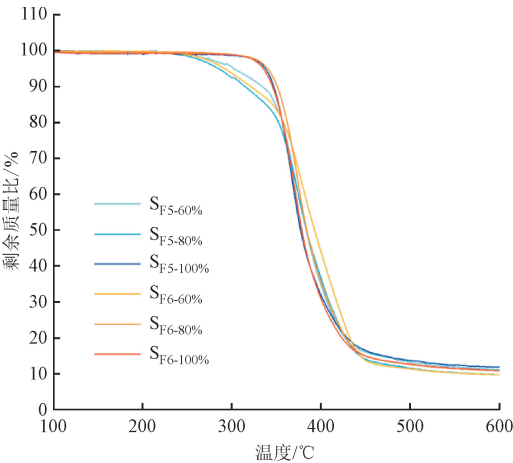


图 5 形状记忆环氧材料热稳定性测试结果
Fig. 5 Thermal stability testing results of the shape memory epoxy materials

相较于热分解温度,环氧材料的交联网状结构对玻璃化转变过程有着更为直接的影响,尤其是对

于热刺激型形状记忆聚合物材料,更是直接决定了其形状记忆热刺激温度和热回弹温度。图 6 给出了两种固化剂在 100% 配比时合成功能形状记忆环氧树脂材料的 DSC 曲线。由图可见,虽然两种材料因固化剂官能度不同造成交联点密度不同,但是玻璃化转变温度非常接近,均为 120 ℃ 左右,可见在完全交联情况下,不同固化剂官能度导致的高分子结构不同对玻璃化转变温度的影响较小。

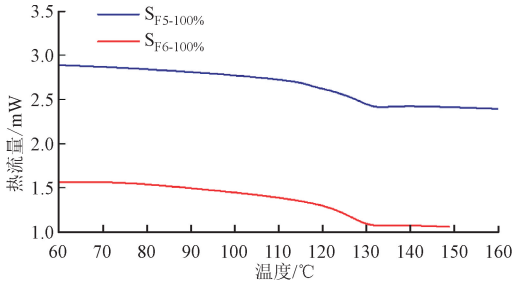
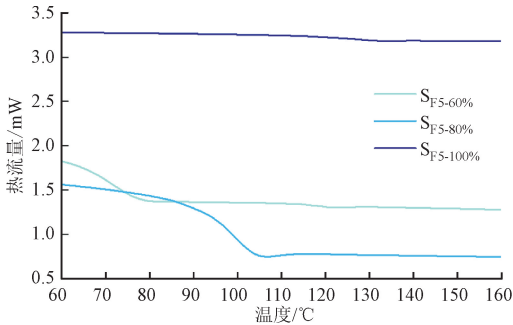
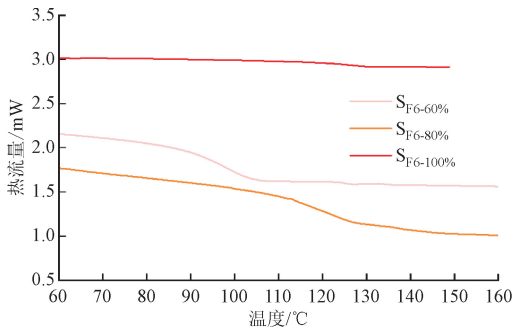


图 6 不同固化剂官能度完全交联形状记忆环氧树脂的 DSC 温谱曲线
Fig. 6 DSC temperature spectra of fully cured shape memory epoxy resin with different curing agent functionalities

不同于图 6 中完全反应时两种固化剂对材料玻璃化转变特性的影响,形状记忆环氧材料的玻璃化转变温度在逐渐减小固化剂配比,即柔性链段含量增大时出现了有趣的现象。不同固化剂体系和配比环氧树脂材料的 DSC 温谱曲线如图 7 所示,玻璃化转变温度由表 2 给出。



(a) 二乙烯三胺固化剂体系



(b) 三乙烯四胺固化剂体系

图 7 不同固化剂体系和配比环氧树脂材料的 DSC 温谱曲线
Fig. 7 DSC temperature spectra of the shape memory epoxy resin with different curing agent system and ratio

表 2 不同固化剂体系形状记忆环氧材料的玻璃化转变温度

Table 2 Glass transition temperature of the shape memory epoxy with different curing agent systems

样品名称	固化剂种类	玻璃化转变温度/℃
S _{F5-60%}	二乙烯三胺	66, 118
S _{F5-80%}		90
S _{F5-100%}		116
S _{F6-60%}	三乙烯四胺	89, 125
S _{F6-80%}		112
S _{F6-100%}		114

由图 7 可见,随着固化剂比例逐渐降低,玻璃化转变过程逐渐向低温侧移动。对于不同固化剂体系的形状记忆环氧材料,虽然柔性链段的增加均会降低其玻璃化转变温度,但影响程度有所不同。对于官能度为 5 的形状记忆环氧材料体系,随着柔性链段含量增大,玻璃化转变温度下降较官能度为 6 的环氧材料更为明显。这是由于固化剂分子在反应后将作为三维网状结构的交联点阵来支撑整体聚合物大分子结构,而官能度较高的固化剂分子交联点分支更多,因此虽然其在理论上交联点密度更低,但实际分子结构更加致密,热力学性能更加稳定。

此外,从图 7 中还可以观察到,在固化剂配比降低到 60% 时,两种形状记忆环氧材料 S_{F5-60%} 和 S_{F6-60%} 的温谱均出现了 2 个台阶,即存在 2 个玻璃化转变区间。这意味着在柔性链段含量增大到一定程度时,形状记忆聚合物可逆相随温度升高的形态变化尤为明显,使得对应 DSC 温谱形成 2 个玻璃化转变区间,即低温区(可逆相)和高温区(固定相),其中高温区固定相的玻璃化转变温度与其完全交联时材料的玻璃化转变温度非常接近。这种玻璃化转变温度的“分裂”现象在固化剂配比为 80% 和 100% 的时候并未出现。由此可见,随着柔性链段含量的增大,虽然可逆相和固定相的状态转变温度区间还无法明确区分,但已整体向低温区移动,可以预见若柔性链段进一步增大,两相的玻璃化转变区间将会发生分离。

上述玻璃化转变区间的“分裂”现象即为此类聚合物基形状记忆材料的典型特征。高温区的玻璃化转变温度对应着材料分子结构固定相的特性,用于记忆材料制备时的原始形状;低温区的玻璃化转变温度对应可逆相的特性,用于固定材料临时形状和

在外界刺激下发生变形。温度上升时,材料的可逆结构将物理交联固定形态解放,此时分子链活性加强,并逐渐回弹到固定相的原始形态。因此,当外加激励温度高于低温区的玻璃化转变温度时,材料就会逐渐开始回弹到原始形状。一般来说,形状回弹热刺激温度的选取需要参考较低处的玻璃化转变温度,通常选择高于其 40℃ 左右的温度。

图 8 给出了以 80% 配比三乙烯四胺作为固化剂,玻璃化转变温度为 112℃ 的形状记忆环氧材料的折叠与形状记忆回弹过程的实例。被测薄片试样长为 100 mm,宽为 20 mm,厚为 0.2 mm。为了充分展示其形状变化,采用油性记号笔将边沿涂为红色。试样原始形状为平坦薄片(180° 展开),如图 8(a) 所示。在高于玻璃化转变温度 40℃,即约 150℃ 的温度时将其折叠至图 8(b) 所示形状,然后降温至 100℃ 内保持此形状不变。接着,重新加热下方热台至 150℃,将试样放置于热台上,同时开始记录试样展开过程,如图 8(c)~(f) 所示,此后共需 40 s 试样便可完全展开至 180°,回复到原始形状。可以看到,试样整体展开过程前期较慢后期较快,展开至 45° 用时 20 s,而由 45° 展开至 180° 用时 20 s。

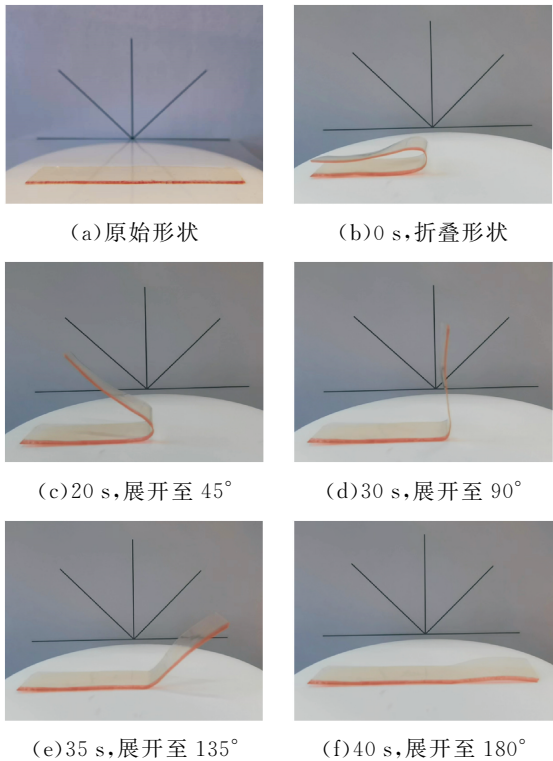


图 8 80% 配比三乙烯四胺作为固化剂的形状记忆环氧材料的折叠与形状记忆回弹过程

Fig. 8 Folding and shape memory recovery process of a shape memory epoxy material using ethylene diamine as the curing agent with a proportion of 80%

3.2 形状记忆环氧树脂材料 X 射线辐照感应电导特性

在辐照功率为 10.0 W 下,采用 X 射线辐照感应电导率在线测试系统,对以 100% 配比三乙烯四胺为固化剂的环氧材料开展测试,得到的典型特征谱线如图 9 所示。

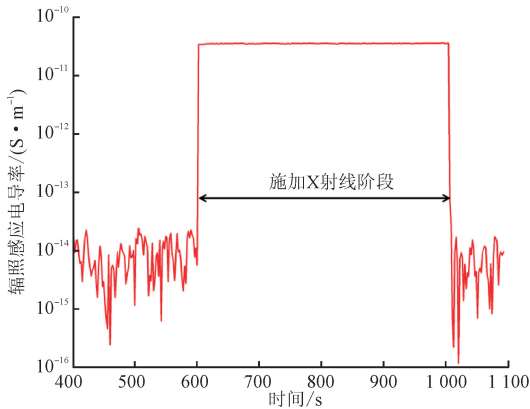


图 9 形状记忆环氧材料 X 射线辐照感应电导率特征谱线
Fig. 9 Characteristics spectrum of the X-ray irradiation induced conductivity of the shape memory epoxy resin

由图 9 可见,施加 X 射线辐照时,材料电导率瞬间大幅增大,即由 10^{-14} 增大到 10^{-11} 量级,可见 X 射线辐照对形状记忆环氧材料电荷输运性能的影响

很大。同时,电导率变化对于 X 射线的开/关的响应也非常迅速且稳定,可见 X 射线辐照感应电导率在线测试能够反映聚合物在空间辐射条件下电荷输运性能的演变。聚合物材料内部的大量电子在获得辐照能量后迅速跃迁成为自由电子,直接参与外界电场下带电粒子的定向运动,使得感应电导率快速增大。而当 X 射线撤去后,电导率快速恢复至辐照之前的水平,表明在对聚合物的 X 射线辐照效应研究中,尤其是对于带电环境的绝缘材料,仅进行传统辐照损伤效应研究不足以说明材料被短时辐照时的性能变化,从而进一步证明了 X 射线辐照电导率在线测试的必要性。

3.3 不同高分子三维网状结构形状记忆环氧树脂材料 X 射线辐照感应电导率

图 10 展示了对不同官能度及配比样品的 X 射线辐照感应电导率进行测试,得到的感应电导率演变曲线。测试中,每次 X 射线的辐照时间为 400 s,间隔时间为 200 s,在 X 射线辐照间隙将功率从 0 逐级升高至 2.5、5.0、7.5、10.0 W (分别对应于图 10 中 4 个平台处的辐照功率)。由图 10 可见,对于同一材料体系不同配比的形状记忆环氧材料,感应电导率随着辐照功率的增大而增大。

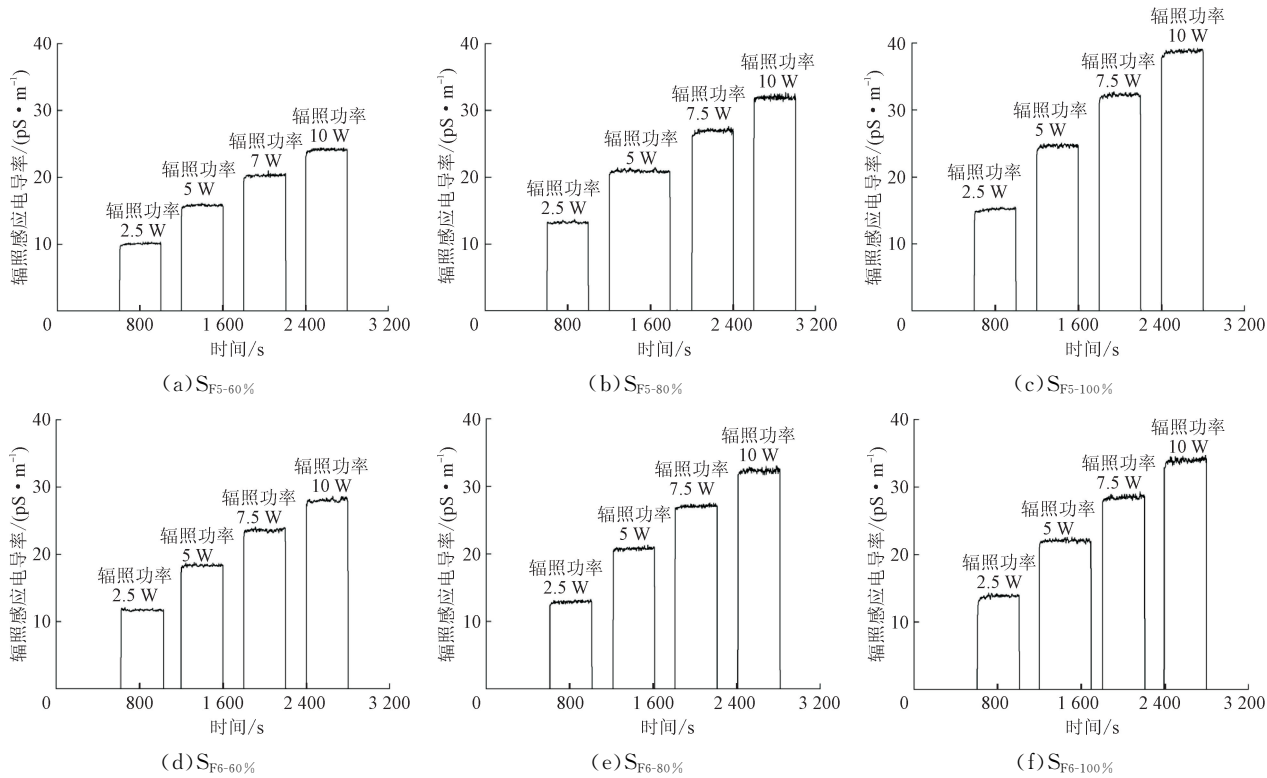


图 10 不同官能度及配比样品的 X 射线辐照感应电导率随辐照功率变化的演变曲线
Fig. 10 Evolution spectra of X-ray irradiation induced conductivity of samples with different functionalities and ratios as a function of irradiation power

为了更加直观地对比不同辐照功率下,不同固化剂官能度和对比对形状记忆环氧材料感应电导率的影响,对图 10 中不同样品的电导率辐值求平均值,分别展示于图 11 和图 12 中。

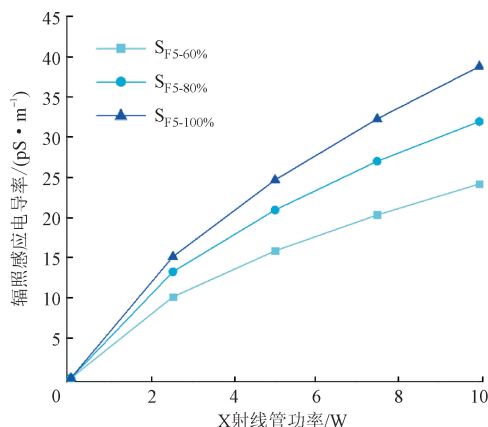


图 11 官能度为 5 时不同配比样品的 X 射线辐照感应电导率

Fig. 11 Spectra of the X-ray irradiation induced conductivity of samples of different ratios with functionality of 5

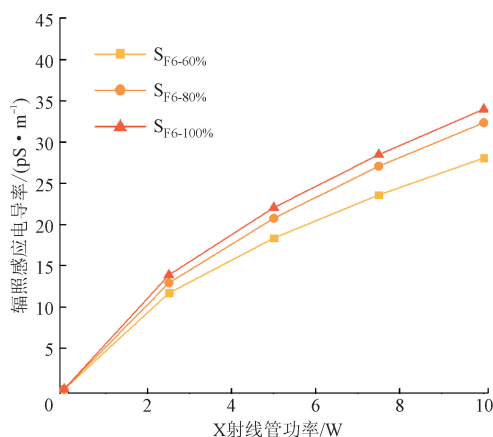


图 12 官能度为 6 时不同配比样品的 X 射线辐照感应电导率

Fig. 12 Spectra of the X-ray irradiation induced conductivity of samples of different ratios with functionality of 6

由图 11 和 12 可见,对于两种固化剂体系的形状记忆环氧材料,随着固化剂配比增大,即交联点密度增大,柔性链段减少,对应的辐照感应电导率增大,表明受到 X 射线辐照的影响越大。这是因为固化剂含量越高,聚合物高分子三维网状结构越整齐和稳定,但也意味着材料内部高分子交联网络更加丰富,密度更高的高分子网络为外界电场作用下的电子定向跃迁、移动提供了更多的通道和几率,更有助于载流子在 X 射线辐照下传输。而当材料受到外界 X 射线辐照时,上述现象会变得越发显著。

同样地,具有不同官能度固化剂的形状记忆环

氧材料体系对 X 射线辐照的响应有所不同,与官能度为 5 的环氧材料体系相比,官能度为 6 环氧材料体系中固化剂配比为 100% 的样品整体辐照感应电导率较低,配比为 60% 的样品整体辐照感应电导率较高,两种配比下电导率的差值约为官能度为 5 材料体系中同样配比下电导率差值的 50%。这表明官能度为 6 的固化剂体系环氧材料在 X 射线辐照下的电导率变化更小、更稳定。

综合考虑不同固化剂体系形状记忆环氧材料的热稳定性、玻璃化转变温度变化和 X 射线辐照感应漏电流抑制效果可以发现,官能度相对较高的固化剂体系材料的综合性能更加稳定。这表明在保证材料形状记忆性能的前提下,构建更加致密的高分子三维网状结构有利于抑制辐照感应漏电流,提高材料的综合性能,增强空间展开结构用形状记忆聚合物 X 射线辐照防护效果,从高分子三维网状结构角度为空间展开结构用形状记忆聚合物的材料选型和设计提供了思路。

4 结 论

本文通过制备不同固化剂官能度和不同配比的形状记忆环氧材料,研究了其高分子三维网状结构在不同 X 射线辐照功率下的漏电流抑制效果,得到如下主要结论。

(1) 固化剂官能度高的形状记忆环氧材料体系热稳定性更高;同一材料体系内,固化剂配比越高的形状记忆环氧材料热稳定性越高。

(2) 当形状记忆环氧材料中的可逆相柔性链段含量增大到一定值时,其 DSC 温谱会出现低温区可逆相和高温区固定相 2 个玻璃化转变区间,且柔性链段的含量对低温区可逆相的玻璃化转变温度影响较大;此外,固化剂官能度高的形状记忆环氧材料体系的高温区玻璃化转变温度受固化剂配比影响较小。

(3) 在受到短时 X 射线辐照时,形状记忆环氧材料的感应电导率快速上升并趋于稳定,在辐照结束时也即刻恢复,表明在对聚合物的 X 射线辐照效应研究中,尤其是对于带电环境的绝缘材料,仅进行传统辐照损伤效应研究不足以明确材料受到短时辐照的性能变化,这就从另一角度体现了 X 射线辐照感应电导率在线测试的重要性;对于同一体系形状记忆环氧材料,感应电导率随着辐照功率和交联点密度的增大而增大。

(4) 相较于固化剂官能度为 5 的材料体系,通过实验得到的固化剂配比为 100% 与 60% 样品辐照感

应电导率之间的差值约为官能度为 5 材料体系中同样配比下电导率差值的 50%,表明从分子结构设计角度,提高固化剂官能度以构建具有更加致密的高分子三维网状结构的材料体系,能够降低 X 射线辐照对电导特性的影响,更有利于抑制辐照感应漏电流,提高材料综合性能。

参考文献:

- [1] SUN Zihan, ZHANG Yiqun, YANG Dongwu. Structural design, analysis, and experimental verification of an H-style deployable mechanism for large space-borne mesh antennas [J]. *Acta Astronautica*, 2021, 178: 481-498.
- [2] 王长国,卫剑征,刘宇艳,等. 航天柔性展开结构技术及其应用研究进展 [J]. *宇航学报*, 2020, 41(6): 761-769.
WANG Changguo, WEI Jianzheng, LIU Yuyan, et al. Some advances in technologies of aerospace flexible deployable structure and their applications [J]. *Journal of Astronautics*, 2020, 41(6): 761-769.
- [3] 马兴瑞,于登云,孙京,等. 空间飞行器展开与驱动机构研究进展 [J]. *宇航学报*, 2006, 27(6): 1123-1131.
MA Xingrui, YU Dengyun, SUN Jing, et al. The researching evolvement of spacecraft deployment and driving mechanism [J]. *Journal of Astronautics*, 2006, 27(6): 1123-1131.
- [4] 赵伟,刘立武,孙健,等. 基于形状记忆聚合物复合材料航天航空可变形结构技术研究进展 [J]. *宇航材料工艺*, 2021, 51(4): 73-83.
ZHAO Wei, LIU Liwu, SUN Jian, et al. Progress of aerospace deformable structures based on shape memory polymer composites [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2021, 51(4): 73-83.
- [5] 李丰丰,刘彦菊,冷劲松. 形状记忆聚合物及其复合材料在航天领域的应用进展 [J]. *宇航学报*, 2020, 41(6): 697-706.
LI Fengfeng, LIU Yanju, LENG Jinsong. Progress of shape memory polymers and their composites in aerospace applications [J]. *Journal of Astronautics*, 2020, 41(6): 697-706.
- [6] LAN Xin, LIU Yanju, LÜ Haibao, et al. Fiber reinforced shape-memory polymer composite and its application in a deployable hinge [J]. *Smart Materials and Structures*, 2009, 18(2): 024002.
- [7] LIU Zhengxian, LI Qifeng, BIAN Wenfeng, et al. Preliminary test and analysis of an ultralight lenticular tube based on shape memory polymer composites [J]. *Composite Structures*, 2019, 223: 110936.
- [8] 刘婧,张海波. 空间电子辐照聚合物的充电特性和微观机理 [J]. *物理学报*, 2019, 68(5): 059401.
LIU Jing, ZHANG Haibo. Charging characteristics and micromechanism of space electrons irradiated polymers [J]. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(5): 059401.
- [9] SATHISH KUMAR S K, JURADO-MANRIQUEZ E A, KIM Y H, et al. Polybenzimidazole (PBI) film coating for improved hypervelocity impact energy absorption for space applications [J]. *Composite Structures*, 2018, 188: 72-77.
- [10] 董联庆,杨立欣,苏云,等. 空间 X 射线探测技术发展新趋势 [J]. *航天返回与遥感*, 2022, 43(4): 67-77.
DONG Lianqing, YANG Lixin, SU Yun, et al. Development trend of the space X-ray detection technology [J]. *Spacecraft Recovery & Remote Sensing*, 2022, 43(4): 67-77.
- [11] MA Weihong, LI Yao, SHENG Lizhi, et al. Spatial X-ray detection system based on simultaneous communication and radar [J]. *International Journal of Modern Physics: B*, 2021, 35(30): 2150307.
- [12] WANG Huan, CAO Yang, SANG Peng, et al. A miniature filamentless X-ray tube for the on-board calibration of space-borne X-ray detectors [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2023, 1050: 168133.
- [13] SARGIN I, BECKMAN S P. Modeling the effect of dose rate and time on crosslinking and scission in irradiated polyethylene [J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2020, 27(3): 731-738.
- [14] 刘泽坤,于虹,刘宇,等. X 射线辐射对固体绝缘材料电气性能影响 [J]. *云南电力技术*, 2014, 42(6): 86-88.
LIU Zekun, YU Hong, LIU Yu, et al. Research on effects of X-ray radiation to electrical properties of solid insulation materials [J]. *Yunnan Electric Power*, 2014, 42(6): 86-88.
- [15] 于磊,王宏佳,王林涛,等. 航天器高压直接配电设计研究 [J]. *载人航天*, 2017, 23(6): 770-775.
YU Lei, WANG Hongjia, WANG Lintao, et al. Research on high voltage direct power distribution system for spacecraft [J]. *Manned Spaceflight*, 2017, 23(6): 770-775.
- [16] ZHONG Hui, CHEN Yu, HOU Xiaohan, et al. Radiation-induced conductivity of polyimide under monochromatic X-ray irradiation: calculation, numerical simulation, and measurement [J]. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2023, 72: 1-9.
- [17] 尹国华,段祺君,邵帅,等. ZnO 形貌及粒径对 EP 复

- 合材料表面电荷传输及沿面闪络性能的影响 [J]. 绝缘材料, 2024, 57(3): 50-57.
- YIN Guohua, DUAN Qijun, SHAO Shuai, et al. Effects of ZnO morphology and particle size on surface charge transport and surface flashover performance of EP composites [J]. *Insulating Materials*, 2024, 57(3): 50-57.
- [18] 刘鹏, 袁航, 朱思佳, 等. 特高压 GIL 绝缘子用微米氧化铝-氧化硅共混环氧复合材料的性能研究 [J]. 绝缘材料, 2024, 57(2): 29-37.
- LIU Peng, YUAN Hang, ZHU Sijia, et al. Study on properties of micro- Al_2O_3 - SiO_2 /epoxy composites for UHV GIL insulators [J]. *Insulating Materials*, 2024, 57(2): 29-37.
- [19] LONG Hongnian, LIAO Wenlong, LIU Rui, et al. Significantly improve the thermal conductivity and dielectric performance of epoxy composite by introducing boron nitride and POSS [J]. *Nanomaterials*, 2024, 14(2): 205.
- [20] 万方超, 许飞凡, 魏伟, 等. 交联聚苯乙烯表面 CF_4 等离子体改性及其真空沿面闪络性能 [J]. 高电压技术, 2018, 44(12): 3857-3864.
- WAN Fangchao, XU Feifan, WEI Wei, et al. Surface modification of cross-linked polystyrene by CF_4 plasma and its vacuum surface flashover performance [J]. *High Voltage Engineering*, 2018, 44(12): 3857-3864.
- [21] REN Chengyan, ZHANG Chuansheng, HU Duo, et al. Trap distribution of polymeric materials and its effect on surface flashover in vacuum [J]. *Plasma Science and Technology*, 2020, 22(4): 044002.
- [22] MAO Jiale, FENG Siyuan, WANG Shuang, et al. Improving the high-temperature energy storage performance of epoxy films: moderately reducing unsaturation for extremely high efficiency [J]. *Langmuir*, 2023, 39(43): 15153-15161.
- [23] 毛佳乐, 马文杰, 王双, 等. 调控链段饱和度提高环氧电极化储能薄膜综合储能性能 [J]. 高电压技术, 2023, 49(3): 1095-1104.
- MAO Jiale, MA Wenjie, WANG Shuang, et al. Improvement in the comprehensive energy storage performance of epoxy electrically polarized energy storage films by modifying the chain segment saturation [J]. *High Voltage Engineering*, 2023, 49(3): 1095-1104.
- [24] DU Bin, CHEN Nanqing, LIU Qian, et al. Optimization of epoxy resin crosslinking network structures and control of electron transport behavior using chloride ions [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2023, 52(8): 5575-5585.
- [25] 杨增辉, 张耀明, 张新瑞, 等. 高温形状记忆聚合物研究进展 [J]. 功能高分子学报, 2022, 35(4): 314-327.
- YANG Zenghui, ZHANG Yaoming, ZHANG Xinrui, et al. Research progress of high temperature shape memory polymers [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2022, 35(4): 314-327.
- [26] 高战蛟, 李芝华, 杨煜, 等. 基于形状记忆聚合物复合材料的双向形状记忆行为 [J]. 宇航材料工艺, 2023, 53(1): 80-84.
- GAO Zhanjiao, LI Zhihua, YANG Yu, et al. Two-way shape memory behavior based on shape memory polymer composites [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2023, 53(1): 80-84.
- [27] WANG Yanling, TANG Longhao, LI Yongfei, et al. Effects of networks composed of epoxy/dual thiol-curing agents on properties of shape memory polymers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(4): 51548.
- [28] YADAV A, KUMAR SINGHS, DAS S, et al. Shape recovery and mechanical properties investigation of carbon fiber dispersed bisphenol: a based epoxy composite [J]. *Smart Materials and Structures*, 2023, 32(9): 095016.
- [29] 张豆, 刘立武, 徐鹏飞, 等. 面向火星探测的环氧形状记忆聚合物复合材料的性能研究 [J]. 力学进展, 2023, 53(1): 239-255.
- ZHANG Dou, LIU Liwu, XU Pengfei, et al. Study on epoxy-based shape memory polymer composites for Mars explorations [J]. *Advances in Mechanics*, 2023, 53(1): 239-255.
- [30] LI Zhihua, YANG Yu, MA Li, et al. Shape memory epoxy resin and its composite with good shape memory performance and high mechanical strength [J]. *Polymer Bulletin*, 2023, 80(2): 1641-1655.

(编辑 李慧敏)