国产超薄双面镀铝聚酯薄膜的 工艺改进和热物性研究

李振宇¹, 范宇峰¹, 刘铖², 韩海鹰¹, 赵亮¹

(1.北京空间飞行器总体设计部, 北京 100096; 2.北京康拓科技公司, 北京 100096)

摘要: **目的** 研究国产双面镀铝聚酯膜的工艺、热物性和耐空间电子质子辐照性能。**方法** 分析了镀铝聚酯薄膜成形工艺的难点, 优化了镀膜工艺, 通过测试双面镀铝聚酯膜的厚度、附着力、太阳吸收比、半球发射率, 对比了国产与进口镀铝薄膜耐空间电子、质子辐照性能。**结果** 采用工业化生产流水线的真空镀膜工艺, 通过提高靶材纯度和真空度, 对聚酯薄膜基材进行处理, 降低镀膜时的薄膜温度, 制备出了超薄双面镀铝聚酯薄膜, 其太阳吸收比为 0.09, 半球发射率为 0.04, 满足国外进口镀铝聚酯薄膜标准值的要求。与为辐照试样相比, 在 2×10^{16} e/cm² 电子辐照剂量和 1.5×10^{15} p/cm² 质子辐照剂量的辐照下, 镀铝聚酯薄膜的太阳吸收比由辐照前的 0.115 退化到 0.144, 半球发射率由辐照前的 0.033 退化到 0.037。**结论** 通过生产工艺的改进设计, 可制备出超薄双面镀铝聚酯薄膜, 具有较好的热物性和耐空间电子质子辐照性能。

关键词: 镀铝聚酯薄膜; 热物性; 超薄; 太阳吸收比; 半球发射率; 空间辐照

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)09-0219-04

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.09.029

Thermal Properties and Process Improvement of Domestic Ultra-thin Aluminized Polyester Films

LI Zhen-Yu¹, FAN Yu-feng¹, LIU Cheng², HAN Hai-ying¹, ZHAO Liang¹

(1.China Academy of Space Technology, Beijing 100096, China; 2.Beijing Control Technology Co., Ltd, Beijing 100096, China)

ABSTRACT: The work aims to study the process, the thermal properties and the space electron proton radiation resistance of domestic double-sided aluminized polyester films. In order to obtain the high quality and excellent performance of aluminized polyester film, the forming process research of aluminized polyester film was carried out. The difficulties of aluminized polyester film forming process were analyzed and the coating process was improved. The properties of space electron and proton irradiation resistance of domestic and imported aluminized polyester films were compared through the test on the thickness, adhesion, solar absorption and hemispherical emissivity of double-sided aluminized polyester film. The vacuum coating process for industrial production was adopted to treat the polyester film substrate by improving the purity of the target and vacuum, and reduce the film temperature in the coating to prepare ultra-thin double-sided aluminized polyester films. The solar absorption ratio was 0.09 and hemispherical emissivity was 0.04 in conformity with the standard value of imported polyester films. Under the electrons irradiation of 2×10^{16} e/cm² and proton irradiation dose of 1.5×10^{15} p/cm², the solar absorptance film was reduced from 0.115 to 0.144, and the hemisphere emissivity was reduced from 0.033 to 0.037. double-sided aluminized polyester films with excellent properties and heat resistance of space electron-proton irradiation performance can be prepared by improving the pro-

收稿日期: 2018-02-15; 修订日期: 2018-06-06

Received: 2018-02-15; Revised: 2018-06-06

作者简介: 李振宇(1983—), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为航天器热控和航天器材料。

Biography: LI Zhen-yu (1983—), Male, Doctor, Engineer, Research focus: spacecraft thermal control and spacecraft materials.

duction process. The thermal property data of domestic aluminized polyester film are enriched further to provide experimental basis for the use of the ultra-thin double-sided aluminized polyester film on spacecraft.

KEY WORDS: aluminized polyester film; thermal properties; ultra-thin; solar absorptance; emissivity; space radiation

镀铝聚酯薄膜是通过真空蒸发或溅射技术在聚酯(PET)膜的基材上镀铝而形成。镀铝聚酯薄膜类似于铝箔,具有许多优点,如银色光泽、阴影、隔绝空气、防潮、电磁屏蔽等,由于其可以完全隔绝气体和水分的特殊性能,因而广泛应用于医药领域,也可作为食品包装材料^[1]。

镀铝薄膜具有与聚酯基材相似的机械性能,同时具有与铝箔相似的屏蔽性能。聚酯膜作为聚合物塑料膜,是一种无色、透明、有光泽的膜,具有优良的机械性能、韧性、耐磨性、耐高低温性及高强度、高硬度、良好的空气阻隔性。聚酯薄膜的厚度一般为6~50 μm。此外,镀铝聚酯膜的红外发射率非常小(约为0.1),结合非常低的导热率(约为0.2 W/(m·K)),镀铝聚酯膜被广泛用作航天器多层隔热材料的反射层^[2-6]。航天器多层隔热材料由多种反射和间隔层的材料组成,多层隔热材料的等效导热率非常低,约为 1×10^{-4} W/(m·K),仅为普通绝缘材料的1%,因此镀铝聚酯薄膜在神舟飞船、卫星等各种航天器上得到广泛应用。但受限于大面积镀铝聚酯薄膜的制备工艺,我国用于航天器上的镀铝聚酯薄膜一直依赖于进口。

近年来,中国空间技术研究院开发出国产超薄双面镀铝聚酯薄膜,作为多层隔热材料用的镀铝聚酯薄膜,能否国产化的一个重要标志就是表面半球发射率和耐空间环境性能是否满足要求,将其同国内外同类材料进行比较,可衡量国产镀铝聚酯薄膜材料热物性的好坏。本文研究了国产高性能镀铝聚酯薄膜的工艺改进方法和热物性。

1 薄膜制备与测试

薄膜制备所用铝合金为高纯靶材,纯度 $\geq 99\%$ 。聚酯薄膜厚度为6 μm。采用高真空度蒸发型连续镀膜机,制备流程包括设备清洁、聚酯薄膜安装、铝靶材安装、蒸镀、复压、镀第二面等。

采用北京卫星环境工程研究所的Φ800综合环境模拟试验设备,真空度优于 5×10^{-2} Pa,温度控制在-15~15 °C之间。先进行电子辐照,而后同时进行电子和质子辐照。采用AE材料热发射特性测试仪测量半球发射率,采用UV3100 200~2600 nm分光光度计测量太阳吸收比。

2 结果与分析

2.1 镀铝聚酯薄膜成形工艺的难点

通过蒸发或溅射方法在真空环境中使金属铝沉

积在聚酯膜基底表面上,从而形成镀铝聚酯薄膜。目前,聚酯薄膜的厚度有许多规格,如6、12 μm等,镀铝层厚度为30~60 nm。由于聚酯薄膜非常薄,镀铝聚酯薄膜的形成有以下困难^[7-9]。

1) 聚酯膜的耐温性差,使得沉积温度受到限制。聚酯膜属于大分子有机物,耐温性较差,镀铝温度通常在35~45 °C范围内。然而,无论什么方法,真空镀铝都会使基材受到热影响,如蒸发源或靶的热辐射、高能铝原子撞击的动能和铝原子的内聚能都将导致衬底温度升高。因此,需要将衬底温度控制在允许范围内,使得沉积温度受到限制。

2) 聚酯膜和镀铝层之间的粘附性差。主要原因是:塑料表面能低,表面极性差;聚酯膜表面可能携带静电,容易吸附灰尘等小物体;聚酯膜和金属铝的膨胀系数相差一个数量级,在膜形成过程中或在膜形成后,温度变化将产生热应力,且应力将使铝化层破裂甚至脱落。

3) 对溅射功率、聚酯膜运动速度控制的要求苛刻。因为聚酯薄膜轻薄,容易出现边缘折痕、变形,甚至断裂的现象。

4) 真空中聚酯薄膜的放气特性。聚酯膜含有空气、水、残余溶剂、增塑剂等物质,一种或多种上述组分将在真空条件下释放,使真空度下降,真空抽气时间延长,影响整个镀铝质量,甚至可以使铝的沉积难以进行。

2.2 镀铝聚酯薄膜的改进方法

要应用于航天器多层隔热材料上,镀铝聚酯薄膜需要具有高质量和优异的性能。可通过以下方法改进镀铝聚酯薄膜的质量和性能:

1) 使用高纯铝作为靶材,以改善薄膜的热物性。一般来说,民用镀铝聚酯薄膜使用纯度为99.9%的铝材作为靶材,因此镀铝层的热物性通常较差。通过采取99.99%高纯铝作为靶材,进行镀铝薄膜的沉积,镀铝膜层的致密性得到显著改善,且不容易出现薄膜针孔,膜表面光亮,表面红外发射率满足航天器多层隔热材料的要求。

2) 使用高真空以提高铝层和基底之间的粘附性。根据真空镀铝方法的原理,镀室内的真空度需要大于 1×10^{-2} Pa。但是在非常高的真空度条件下,气体分子的自由程减少,气体分子难以移到基板表面,这将降低蒸发速率。通过许多工艺实验,当真空度设定为 10^{-3} Pa数量级时,镀铝层的结构紧凑,与聚酯基板的粘附性也得到改善。

3) 处理聚酯基底表面并增加铝层的厚度。如果

不对真空镀铝中的聚酯薄膜进行表面处理，铝层厚度一般不大于 30 nm，因为厚度增加会使剥离强度急剧下降。通过清洗聚酯膜表面，可提高膜表面张力，增加铝层和基体之间的粘附力，铝层厚度可以从常规的 35 nm 升到 50 nm，甚至 68 nm，从而显著改善真空镀铝膜的性能。

4) 优化镀铝设备结构，提高工艺条件的精确控制，提高镀铝聚酯薄膜的厚度均匀性和聚酯薄膜的平整度。由于 6 μm 聚酯薄膜非常薄，在镀铝过程中快速升温，且薄膜易于变形。如果使用常规功率，6 μm 聚酯薄膜会由于高温而变形、起皱甚至断裂；如果使用较低的功率，铝层厚度将不能达到要求。在不改变常规功率的条件下，将冷却水注入卷状聚酯主辊，以降低薄膜温度。

2.3 结果与分析

通过各种措施改善生产工艺，大量生产高质量的镀铝聚酯薄膜已实现。镀铝聚酯薄膜样品如图 1 所示，利用镀铝聚酯薄膜制备出的航天器多层隔热材料如图 2 所示。

图 1 大面积双面镀铝聚酯薄膜
Fig.1 Large area of double-sided aluminized polyester film

图 2 多层隔热材料照片
Fig.2 Photograph of multilayer insulation materials

表 1 为镀铝聚酯薄膜中的铝层厚度，通常厚度测试使用电阻法和光密度法。表 1 还给出了不同方法的转换结果，利用表 1 中镀铝薄膜的光密度和厚度数据进行了数据拟合，得出二者的关系曲线，进而外推出了所制备的镀铝聚酯薄膜的电阻率约为 1.0~1.8 Ω/m²，相当于 48~60 mm 的厚度。

表 1 电阻、光密度和厚度对应表
Tab.1 Correspondence table of resistance, optical density and thickness

样品	光密度	电阻率/(Ω·m ⁻²)	厚度/nm
1	313	12.3	18.5
2	286	10.3	21.9
3	357	16.1	23.7
4	328	13.5	28.4

铝层的附着力试验为胶带试验，胶带粘附于铝镀层上，然后施压，接着以均匀的速度剥离。根据剥离的铝层面积进行定性判断：剥离面积小于 10%，则为 A 级；剥落面积小于 30% 为 B 级；剥落面积高于 30%，则为 C 级。为了定量测量附着力，使用拉力试验机进行剥离试验，在所需温度、压力和时间的条件下密封试验样品，其宽度为 15 mm。生成的镀铝聚酯薄膜的粘附性为 A 级，镀铝层的膜层完整，并且在指定试验条件下没有剥离、裂纹、脱铝现象。

表 2 为镀铝聚酯薄膜中的热物性测试结果。热物性是决定航天器多层隔热材料性能和质量的重要参数。镀铝聚酯薄膜的半球射率越小，多层隔热材料的性能越好。镀铝聚酯薄膜的太阳吸收比为 0.09，半球发射率为 0.04，满足国外进口镀铝聚酯薄膜标准值的要求(太阳吸收比 0.1±0.02，半球发射率 0.04±0.02)。从基尔霍夫定律可知，不透明物体的红外反射率越高，其红外发射率就越高，镀铝聚酯薄膜为不透明薄膜，铝层厚度为纳米级，其反射率主要受其复折射率或复介电常数的影响^[10-12]，镀铝膜的界面反射率可表示为：

$$R = \frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2} \quad (1)$$

式中：R 为反射率；n 和 k 为介电常数。根据式 (1) 可知，在可见光和红外光波段，由于自由电子的跃迁，铝层的 n 和 k 较大，镀铝聚酯薄膜具有较高的反射率，即具有较高的红外发射率^[13-15]。

表 2 国产 6 μm 双面镀铝聚酯薄膜热物性参数
Tab.2 Thermal properties of domestic 6 μm double-sided aluminized polyester film

样品	太阳吸收比	半球发射率
1	0.09	0.04
2	0.09	0.04
3	0.09	0.04
4	0.09	0.04

表 3 为在相同条件下，国产和进口 6.3 μm 厚双面镀铝聚酯薄膜电子、质子辐照试验结果。可以看出，与为辐照试样相比，在 2×10¹⁶ e/cm² 电子辐照剂量和 1.5×10¹⁵ p/cm² 质子辐照剂量的辐照下，国产镀铝聚酯薄膜的太阳吸收比由辐照前的 0.115 退化到 0.144，半球发射率由辐照前的 0.033 退化到 0.037。国产和

进口 6 μm 厚双面镀铝聚酯薄膜都具有良好的抗电子、质子辐照性能。

表3 国产和进口双面镀铝聚酯薄膜热物性参数
Tab.3 Thermal properties of domestic and imported double-sided aluminized polyester film

电子辐照 剂量/ $(\times 10^{15})$ $\text{e}\cdot\text{cm}^{-2}$	质子辐照 剂量/ $(\times 10^{14})$ $\text{p}\cdot\text{cm}^{-2}$	太阳吸收比		半球发射率	
		进口膜	国产膜	进口膜	国产膜
0	0	0.117	0.115	0.034	0.033
5	0	0.121	0.119		
15	0	0.121	0.127		
20	0	0.136	0.141		
20	5	0.137	0.140		
20	15	0.142	0.144	0.035	0.037

3 结论

1) 本文总结了镀铝聚酯薄膜成形工艺的难点, 同时为生产高质量和性能优异的镀铝聚酯膜提出了改进方法, 测试结果表明这些改进措施是有效的。

2) 制备出的双面镀铝聚酯薄膜具有较好的热物性, 与进口双面镀铝聚酯薄膜性能相当。电子、质子辐照试验表明, 镀铝聚酯薄膜具有良好的抗电子、质子辐照性能。

参考文献:

- [1] 陈玉胜, 贺爱忠. HB-1 高阻隔镀铝复合膜研制与应用[J]. 塑料包装, 2003, 13(4): 24-27.
CHEN Yu-sheng, HE Ai-zhong. Application of HB-1 high barrier aluminum plating composite film in packaging[J]. Plastics packaging, 2003, 13(4): 24-27.
- [2] 闵桂荣, 郭舜. 航天器热控制[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
MIN Gui-rong, GUO Shun. Spacecraft thermal control[M]. Beijing: Science Press, 1998.
- [3] DAVID G. Spacecraft thermal control handbook volume 1: Fundamental technologies[M]. Sweden: The Aerospace Press, 2002.
- [4] 范含林. 航天器热控材料的应用和发展[J]. 宇航材料工艺, 2007(6): 7-10.
FAN Han-lin. Application and development of spacecraft thermal control materials[J]. Aerospace materials &

technology, 2007(6): 7-10.

- [5] 江经善. 多层隔热材料及其在航天器上的应用[J]. 宇航材料工艺, 2000, 30(4): 17-24.
JIANG Jing-shan. Multilayer insulation materials and their application to spacecrafts[J]. Aerospace materials & technology, 2000, 30(4): 17-24.
- [6] SWANSON T D. NASA thermal control technologies for robotic spacecraft[J]. Applied thermal engineering, 2002, 23(9): 1055-1065.
- [7] 徐滨士, 朱绍华, 刘世参. 材料表面工程[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2005.
XU Bin-shi, ZHU Shao-hua, LIU Shi-can. Materials surface engineering[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2005.
- [8] COOKE K E, HAMPSHIRE J. Industrial application of pulsed DC bias power supplies in closed field unbalanced magnetron sputter ion plating[J]. Surface engineering, 2004, 20: 189-195.
- [9] 令晓明, 杨帆, 成佰新, 等. 真空蒸镀铝及保护膜的表面形貌和光学性能研究[J]. 真空与低温, 2011, 17(2): 91-95.
LING Xiao-ming, YANG Fan, CHENG Bai-xin, et al. The structure and optical properties of Al and protection films by vacuum evaporation[J]. Vacuum & cryogenics, 2011, 17(2): 91-95.
- [10] HU Chen, XU Guo-yue, SHEN Xing-mei. The epoxy-siloxane/Al composite coatings with low infrared emissivity for temperature applications[J]. Applied surface science, 2010, 256(3): 3459.
- [11] WEN C D, MUDAWAR I. Modeling the effects of surface roughness on the emissivity of aluminium alloys[J]. International journal of heat and mass transfer, 2006, 49(23): 4279-4289.
- [12] WEN C D, MUDAWAR I. Emissivity characteristics of polished aluminum alloy surfaces and assessment of multispectral radiation thermoetry emissivity models[J]. International journal of heat and mass transfer, 2005, 48(7): 1316-1329.
- [13] FUEUKAWA T, LUCH I. The experimental apparatus for radiometric emissivity measurements of metals[J]. Review of scientific instruments, 2000, 71(7): 2843-2847.
- [14] ADELKHANI H, NASODI S. A study of the morphology and optical properties of aluminum in the via-IR region[J]. Int J electrochen sci, 2009(4): 238-247.
- [15] SUNG L P, NADAL M E, NCKNINGHT M E. Optical reflectance of metallic coatings: Effect of aluminum flake orientation[J]. Journal of coating technology, 2003(74): 55-63.