在聚酰亚胺表面构筑含微纳米 SiO_2 颗粒涂层的方法研究

徐灿[1]，邱心宇[1]，郭云[2]，刘惠涛[1]，高原[1]

（1.烟台大学 化学化工学院，山东 烟台 264005；
2.兰州空间技术物理研究所 真空技术与物理国防科技重点实验室，兰州 730000）

摘 要：目的 研究一种将 Stöber 法制备的 SiO_2 纳米微球分散在含硅溶胶体系中，在聚酰亚胺（PI，Kapton）表面制备含 SiO_2 微纳米颗粒涂层的新方法，并利用该涂层提高 Kapton 薄膜的使用寿命和抗原子氧（atomic oxygen，AO）侵蚀能力。**方法** 用正硅酸乙酯（TEOS）在碱性条件下制备 Stöber 微球，用 3-氨丙基三乙氧基硅烷（APTES）在酸性条件下制备含硅溶胶。将 Stöber 微球均匀分散到溶胶中，用提拉镀膜方法在经低浓度 NaOH 水热处理后的 Kapton 薄膜表面，制备含 SiO_2 微纳米颗粒的涂层。在束流密度为 1.43×10^{16} atoms/(cm^2·s)，辐照时间为 6 h 的 AO 环境中进行模拟试验。用 SEM 扫描电镜和 AFM 原子力显微镜表征试验前后样品的表面形貌。**结果** AO 辐照后，原始 Kapton 薄膜的质量损失和 AO 侵蚀率分别为 1.39 mg/cm^2 和 3.17×10^{-24} cm^3/atom，且 Kapton 表面被严重侵蚀；而有涂层的 Kapton 样品，质量损失和 AO 侵蚀率分别下降为 0.10 mg/cm^2 和 0.22×10^{-24} cm^3/atom，侵蚀率只相当于原始 Kapton 的 6.9%。**结论** 采用 Stöber 与 sol-gel 相结合的方法，提高了所制备涂层中 SiO_2 的含量。模拟试验表明，该涂层提高了样品的抗 AO 侵蚀能力。此制备方法简单实用，对于长寿命航天器中聚合物材料的 AO 防护，具有一定的研究意义。

关键词：聚酰亚胺；SiO_2；涂层；Stöber 法；sol-gel；Kapton；表面改性

中图分类号：TG174.4；V261.93+3 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2021)06-0169-08

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.06.017

Study on Preparation of a Coating Composed of Micro-Nano SiO_2 Particles on Polyimide Surface

XU Can[1], *QIU Xin-yu*[1], *GUO Yun*[2], *LIU Hui-tao*[1], *GAO Yuan*[1]

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China; 2.National Key Lab. of Science and Technology on Vacuum Technology & Physics, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China)

ABSTRACT: A new method for preparing a coating composed of micro-nano SiO_2 particles on polyimide surface by dispersive SiO_2 nanospheres in silica sol using Stöber and sol-gel methods was studied. The coating is used to increase the service life and

收稿日期：2020-07-18；**修订日期：**2020-08-24

Received：2020-07-18；**Revised：**2020-08-24

基金项目：国家自然科学基金（51573155）

Fund：Supported by the National Natural Science Foundation of China (51573155)

作者简介：徐灿（1996—），女，硕士研究生，研究方向为材料改性与涂层。

Biography：XU Can (1996—), Female, Master, Research focus: material modification and coating.

通讯作者：高原（1967—），男，博士，教授，主要从事复合材料的研究。邮箱：gaoyyt@163.com

Corresponding author：GAO Yuan (1967—), Male, Doctor, Professor, Research focus: composite materials. E-mail: gaoyyt@163.com

引文格式：徐灿，邱心宇，郭云，等. 在聚酰亚胺表面构筑含微纳米 SiO_2 颗粒涂层的方法研究[J]. 表面技术, 2021, 50(6): 169-176.

XU Can, QIU Xin-yu, GUO Yun, et al. Study on preparation of a coating composed of micro-nano SiO_2 particles on polyimide surface[J]. Surface technology, 2021, 50(6): 169-176.

erosion resistance of Kapton films to atomic oxygen (AO). Firstly, Stöber nanospheres were prepared with TEOS under alkaline conditions; then, silica sol was prepared under acidic conditions with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES). The nanospheres were uniformly dispersed into the sol, and the coating with SiO_2 particles was prepared on the Kapton surface by dip coating method. Before coating, Kapton films were hydrothermally treated with low concentration NaOH. The simulation experiment was conducted in an AO environment with a beam density of 1.43×10^{16} atoms/(cm^2·s) and an irradiation time of 6 h. The surface morphology of samples before and after experiment was characterized by scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM). After AO irradiation, the mass loss and AO erosion rate of pristine Kapton were 1.39 mg/cm^2 and 3.17×10^{-24} cm^3/atom, respectively, and the Kapton surface was severely eroded. For coated Kapton samples, mass loss and AO erosion rate decreased to 0.10 mg/cm^2 and 0.22×10^{-24} cm^3/atom, respectively, which was only equivalent to 6.9% of pristine Kapton. Using the method of combining Stöber and sol-gel, the SiO_2 content was increased in the prepared coating. Simulation experiments show that the coating improves the AO erosion resistance of Kapton. This method is simple and practical, and has certain research significance for AO protection of polymer materials in long-life spacecraft.

KEY WORDS: polyimide; SiO_2; coating; Stöber method; Sol-gel; Kapton; surface modification

聚酰亚胺（PI）具有优异的光学、热、力学和绝缘性能，是制造刚性或柔性太阳电池阵不可替代的材料，已广泛应用于各种航天设备和器件[1-3]。在距离地球表面 200~700 km 的近地轨道上（Low Earth Orbit, LEO），航天器容易受到高真空、电磁辐射、空间碎片撞击以及原子氧（atomic oxygen, AO）的轰击和氧化等影响[4-5]。特别是 AO，作为一种很强的氧化剂，具有很高的动能，使航天器表面材料受到严重侵蚀，导致性能退化，甚至失效[6-9]。由于功能的需求，大多数用于太阳电池阵的材料直接暴露在 LEO 环境中。太阳电池阵的基板、电线电缆护套一般选用 PI 材料，常用品牌为 Kapton。Kapton 遭受 AO 的侵蚀率为 3.0×10^{-24} cm^3/atom，这种侵蚀会导致绝缘层失效，诱发放电[10-11]。事实上，在 LEO 环境中，所有的碳基材料与 AO 接触后，都会迅速降解。有机聚合物的降解产物会污染航天器光学器件、热控涂层和太阳电池阵表面，威胁航天器的正常运行[12-13]。为了减轻 AO 造成的危害，国内外研究人员开展了多种防护技术的研究，进行了大量地面模拟试验、空间飞行搭载试验和计算模拟。这些研究主要分为两大类：一类是通过在聚合物分子结构中引入特定元素，对基体材料进行改性[14-15]；另一类是在聚合物表面制备 AO 防护涂层[16-19]。对于 Kapton 的防护，在工程应用中，目前多采用含硅氧化物涂层的方法。相对于基材改性，涂层法不改变 Kapton 原有的性能，制备过程简单。随着长寿命航天器的发展（如空间站长期在轨运行），对涂层厚度及无机氧化物的有效含量提出了更高的要求。此外，受温度交变、长期辐照等因素的影响，涂层开裂、脱落等问题也越来越严重[20-21]。

针对上述问题，国内外研究者开展了广泛的探索。Xu M.等人[22]采用等离子体聚合技术，以六甲基二硅氧烷为起始原料，制备了以 SiO_x 成分为主的硅氧烷防护涂层。该方法通过控制沉积时间，获得厚度可控、均匀致密的 SiO_x 涂层。涂层既具有良好的耐 AO 剥蚀能力，又具有较好的柔韧性，成膜温度低，是一种综合性能优异的 AO 防护涂层。K. P. Sibin 等人[23]研究了直流反应磁控溅射提高 ITO（氧化铟锡）在聚合物表面的附着力，解决了涂层附着力差、易脱落等问题。J. Zhang[24]将空心 SiO_2 纳米微球（HSNs）镶嵌在 PI 薄膜表面，提高了 PI 材料的抗 AO 性能，同时保留了材料原有的柔韧性。该方法为解决传统 SiO_2 涂层抗 AO 侵蚀、易开裂的问题，提供了一个新的解决思路。

借鉴上述研究思路，特别是将 SiO_2 纳米微球（HSNs）镶嵌在 PI 薄膜表面的方法，本研究针对太阳电池阵中电缆线的绝缘护套（聚酰亚胺）遭受 AO 侵蚀的问题，尝试采用 Stöber 法将制备好的 SiO_2 纳米微球分散在含硅溶胶体系中，用此混合溶胶在 PI 薄膜表面制备含 SiO_2 微纳米颗粒的涂层。同时利用颗粒间的微观缝隙，缓解因温度变化使涂层与基体间产生的内应力，延长涂层的使用寿命。相对于满足光学性能要求较高的其他涂层制备方法[25]，该方法制备过程简单、成本低，特别适合于大面积现场制备，具有一定的工程化应用研究价值。

1 实验

1.1 主要材料

实验所用主要材料均为市购，包括：聚酰亚胺（PI）薄膜，型号 Kapton 200HN，厚度为 50 μm，DuPont 公司；3-氨丙基三乙氧基硅烷，APTES，AR，国药集团化学试剂有限公司；正硅酸乙酯，（TEOS），AR，国药集团化学试剂有限公司；无水乙醇（EtOH），AR，国药集团化学试剂有限公司；氢氧化钠（NaOH），AR，天津市永大化学试剂厂；盐酸（HCl）AR，烟台三和化学试剂有限公司；氨水（$NH_3\cdot H_2O$），AR，莱阳市经济技术开发区精细化工厂。

1.2　样品制备

1.2.1　Kapton 表面处理

分别用去离子水和无水乙醇超声清洗 Kapton 基材表面 20 min，再用去离子水冲洗基材表面 3 次，室温下自然晾干。晾干后的 Kapton 薄膜，采用 0.1 mol/L NaOH 溶液，在 120 ℃水热釜中处理 30 min，然后放入 0.1 mol/L 的 HCl 溶液中，于室温下浸泡 1 h，之后冲洗并晾干，备用[26]。

1.2.2　Stöber 和 Sol-gel 法制备 SiO_2 涂层

量取 50 mL 无水乙醇置于烧杯中，加入 2.5 mL 的 APTES，混合均匀，标记为溶液 A。另外量取 50 mL 无水乙醇，加入 2 滴 HCl 和 2 mL 去离子水，混合均匀，标记为溶液 B。采用分液漏斗，在搅拌条件下，将溶液 B 滴加至溶液 A 中，搅拌 1 h，并于 70 ℃烘箱中陈化 6 h，得 APTES 的溶胶溶液，标记为溶液 C。量取 23 mL 无水乙醇倒入烧杯中，加入 2 mL 去离子水和 1.5 mL 氨水溶液，混合均匀，在 40 ℃、搅拌条件下，滴加 4 mL 的 TEOS。溶液中先形成晶核，在碱催化作用下，晶核逐渐长大，形成球状纳米颗粒，标记为溶液 D。将溶液 D 边搅拌边滴加至溶液 C 中，得到 SiO_2 溶胶镀膜液。采用提拉镀膜的方式，在处理后的 Kapton 基材表面制备 SiO_2 涂层[27-28]。首先，在室温下，将表面处理后的 Kapton 基材垂直放入 SiO_2 溶胶镀膜液中，浸渍，以 4 cm/min 的速率提拉镀膜。将涂层样品放入干燥箱中，密闭存放 1 h 后，升温至 60 ℃。然后脱溶剂 0.5~1.0 h，再升温至 110 ℃。1.0 h 后，降温至室温，得到 SiO_2/Kapton 样品。含 SiO_2 微纳米颗粒涂层的制备流程如图 1 所示。

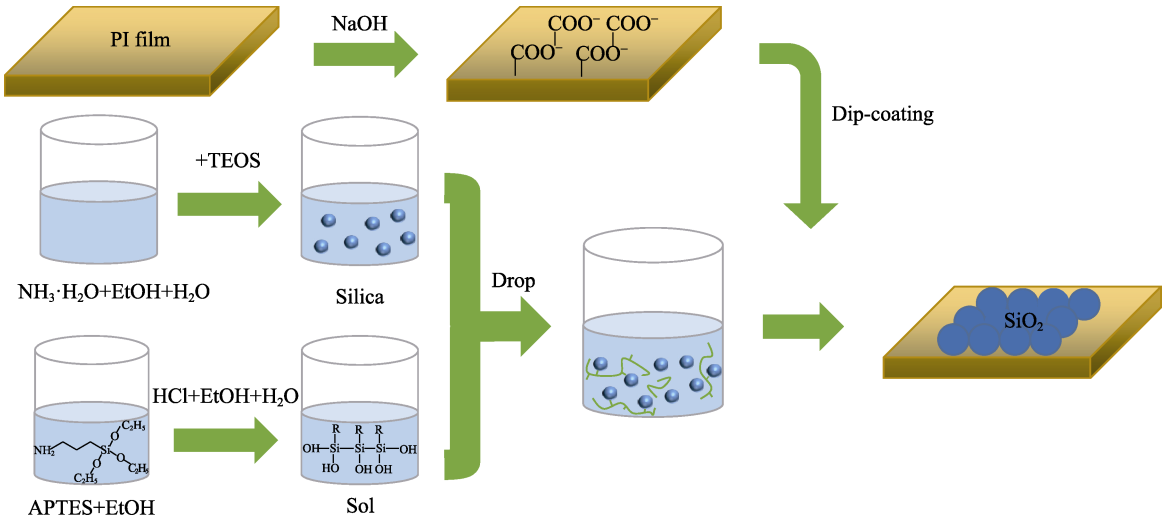


图 1　含 SiO_2 微纳米颗粒涂层的制备流程

Fig.1 Preparation process of coating with micro-nano SiO_2 particles

1.3　原子氧模拟试验

将涂覆了 SiO_2 涂层的 Kapton 样品（15 mm×15 mm）放入同轴源型 AO 试验设备中（兰州空间技术物理研究所），进行原子氧环境模拟试验。试验过程在文献[10]中有详细的介绍。原子氧粒子能量为 5 eV，束流密度为 1.43×10^{16} atoms/(cm^2·s)，辐照时间为 6 h。为获得准确的质量损失测量值，在 AO 辐照前，样品在真空室中脱水排气 24 h。在称量期间，样品暴露于空气中的时间被控制在最低限度，以防止再水化。根据辐照试验后样品的质量损失，用式(1)计算出 AO 辐照后样品的侵蚀率[29-30]：

$$F=\frac{\Delta m}{A\cdot\rho\cdot E} \tag{1}$$

式中：F 为原子氧辐照总量（PI：3.09×10^{20} atoms/cm^2）；Δm 为样品的质量损失，g；A 为基材的暴露面积，2.25 cm^2；ρ 为材料密度（Kapton HN：1.42 g/cm^3）；E 为腐蚀率，cm^3/atom。

1.4　性能表征

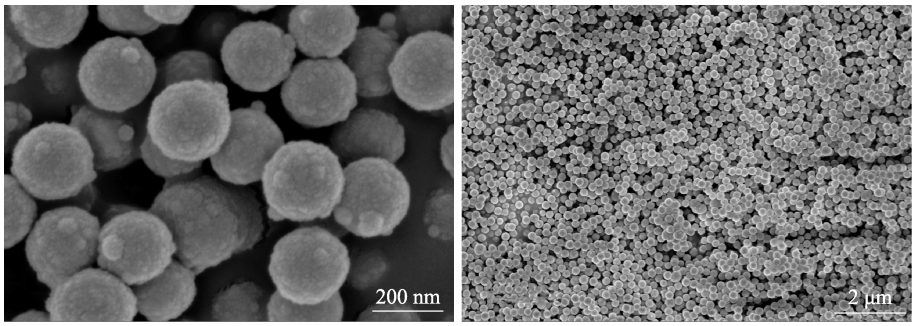
本研究所制备的 SiO_2 纳米微球，采用 X 射线衍射仪（XRD，Rigaku Smart Lab III）表征其晶体结构。测试条件为：Cu 靶辐射，波长 λ=0.154 nm，步长为 0.02°，扫描角度为 5°~80°。用傅里叶红外光谱仪（FTIR，IRAffinity-1S）对样品的组成进行分析，测量范围为 400~4000 cm^{-1}。用接触角测量仪（CA，JC2000D1）测定聚合物表面改性前后的水接触角。用 S-4800 场发射扫描电子显微镜（SEM，日本日立公司）和 NTEGRA Prima 原子力显微镜（AFM，俄罗斯 NT-MDT 公司）表征样品的形貌。

2　结果及分析

2.1　SiO_2 纳米微球分析

采用 Stöber 法制备的 SiO_2 纳米微球的 SEM 形貌如

图 2 所示。由图 2a 可以看出，大多数纳米微球直径在 200 nm 左右，微球由更小的纳米球（直径小于 20 nm）聚集而成，这与制备过程有关。TEOS/EtOH 溶液首先在碱催化下形成晶核，缩聚速率大于水解速率[31]，晶核逐渐增长，并趋向于形成粒子团簇，颗粒间发生聚集，形成一个纳米微球。从图 2b 可以看出，所制备的纳米微球以球形为主，形状、大小均一，有利于在 Kapton 基体表面形成有序的排列，获得均匀致密的涂层。

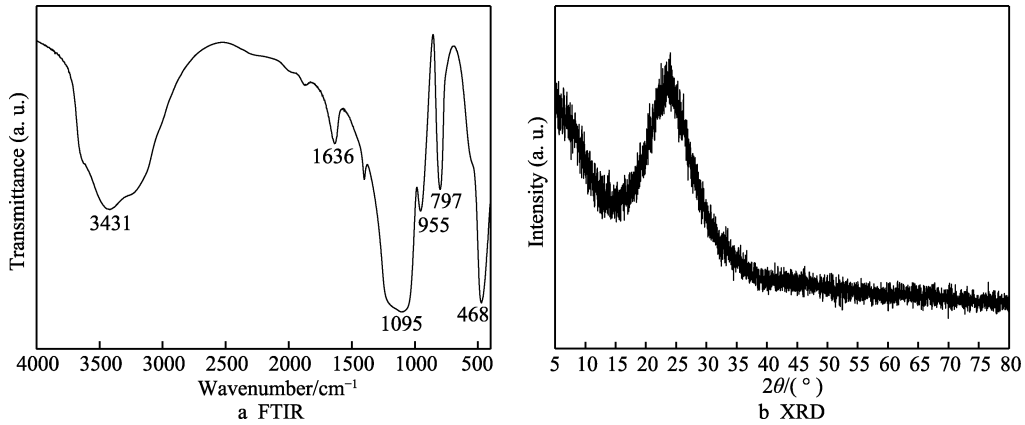


a 局部放大　　b 整体

图 2　SiO_2 纳米微球的 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphologies of SiO_2 nanometer microspheres: a) local magnification; b) overall

SiO_2 纳米微球的红外光谱如图 3a 所示。1095 cm^{-1} 处强而宽的吸收峰是 Si—O—Si 的反对称伸缩振动峰；797 cm^{-1} 和 468 cm^{-1} 处的峰为 Si—O 键对称伸缩振动峰；3431 cm^{-1} 处的宽峰是结构水—OH 的反对称伸缩振动峰，1636 cm^{-1} 附近的峰是水的 H—O—H 弯曲振动峰；955 cm^{-1} 处的峰属于 Si—OH 的弯曲振动吸收峰。其红外光谱图与文献[32-33]报道一致。SiO_2 纳米微球的 XRD 谱如图 3b 所示。可以看出，微球在 2θ 为 5°~80°出现强而宽化的弥散衍射峰，但没有出现尖锐的晶体衍射峰，没有 SiO_2 晶体的特征峰，仅在 25°附近出现一个非晶衍射峰。由此表明，该微球为无定形结构[34]。



a FTIR　　b XRD

图 3　SiO_2 纳米微球的 FTIR 和 XRD 谱图

Fig.3 FTIR and XRD spectrograms of SiO_2 nanometer microspheres

2.2　Kapton 表面改性

利用聚酰亚胺与碱性溶液发生反应的特点，用低浓度 NaOH 在 120 ℃水热条件下处理 Kapton 薄膜。碱液可以刻蚀去除 Kapton 表面钝化层，产生羰基（—COO—），其表面结构变化如图 4 所示[26]。

从图 5 可以看出，原始 Kapton 表面水接触角为 77°，处理后降低至 38°。上述处理有利于亲水性的 SiO_2 纳米微球溶胶与 Kapton 表面结合，提高聚合物基材与无机涂层的界面粘附性[35]。AFM 图像显示，原始 Kapton 表面由起伏的纳米颗粒构成（见图 5a），碱液刻蚀处理后，表面纳米脊的缝隙更加清晰，长径比增大（见图 5b）。由 Wenzel 方程式可知，当接触角小于 90°时，表面粗糙使接触角变小，润湿性变好[36]。AFM 形貌所反映出的变化与表面水接触角测试结果相一致。

Kapton 薄膜表面改性前后的透光率如图 6 所示。本研究在水热条件下处理 Kapton 薄膜，目的是降低 NaOH 的使用量，在低浓度碱液环境中对 Kapton 进行相对温和的表面处理。从样品改性前后的透光率可以看出，在波长 500~800 nm，改性前后样品的透光率几乎没有发生变化，在 200~500 nm 有小幅下降。一般而言，材料表面粗糙度的高低会造成光线的反射面积增加或减少，从而影响透光率。表面越光滑，光线反射率越低，透光率就越高[37]。因此，样品透光率测试间接反映出，低浓度碱液只对 Kapton 表面进行了微刻蚀，对基体材料没有造成破坏。

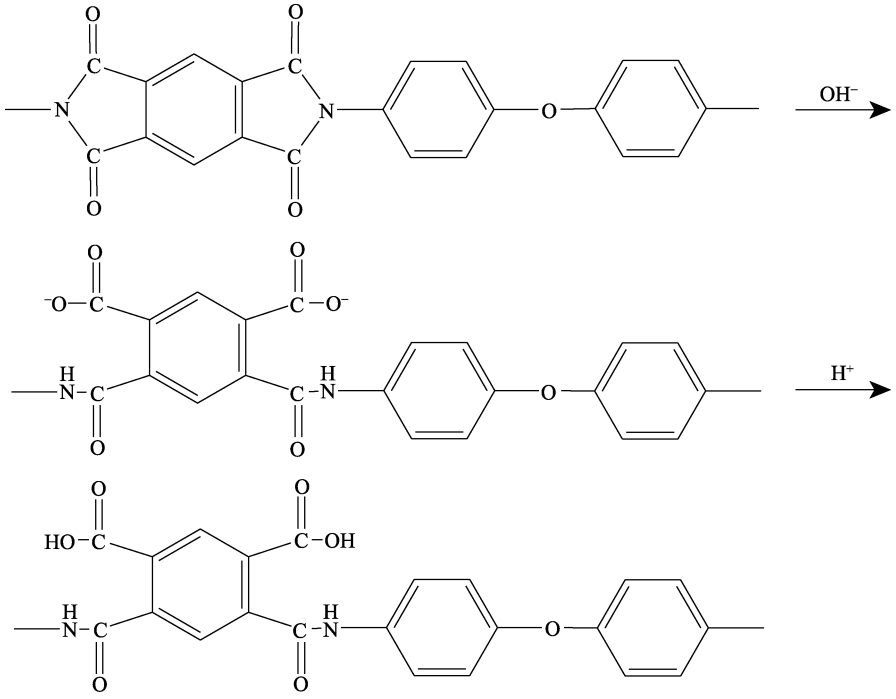


图 4　酸碱处理中 Kapton 表面的结构变化[26]

Fig.4 Structural changes of Kapton surface during acid-base treatment[26]

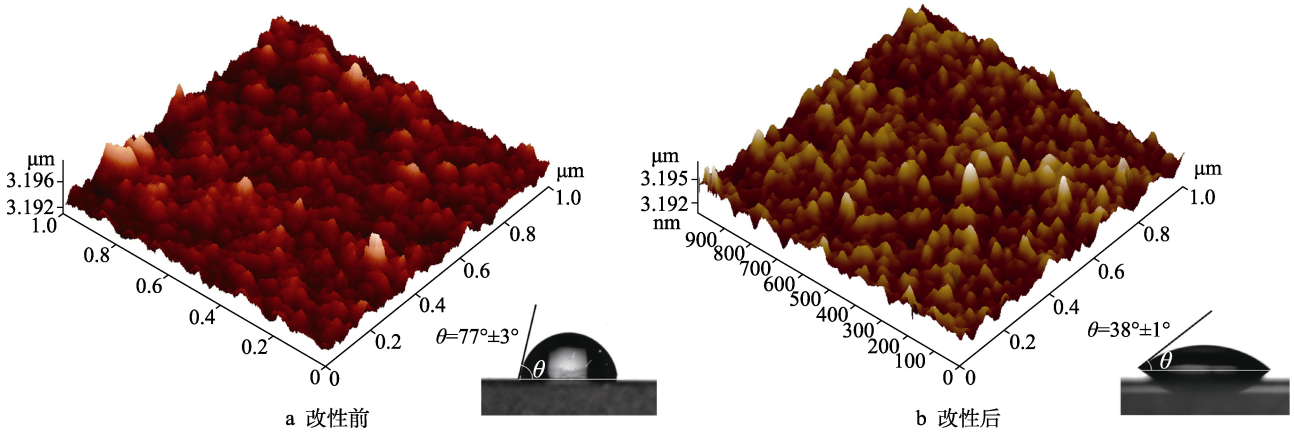


图 5　Kapton 表面改性前后的 AFM 图像及水接触角

Fig.5 AFM images and water contact angles of Kapton (a) before and (b) after surface modification

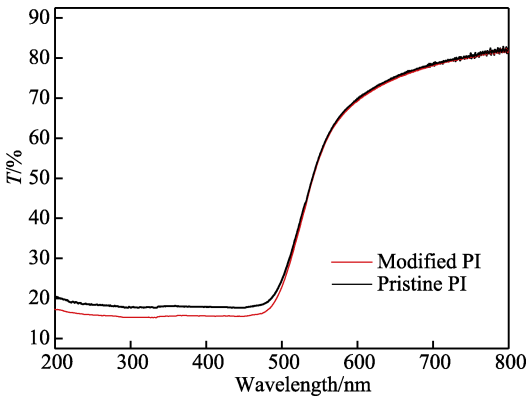


图 6　Kapton 表面改性前后的透光率

Fig.6 Transmittances of Kapton before and after surface modification

2.3　原子氧测试分析

将 Stöber 法制备的 SiO_2 纳米微球均匀分散到 APTES 溶胶中，在改性后的 Kapton 表面提拉镀膜，所制备的样品与原始 Kapton 薄膜一起进行 AO 模拟试验。经过 6 h 辐照后，准确称量试验前后样品的质量损失，计算 AO 侵蚀率，结果见表 1。

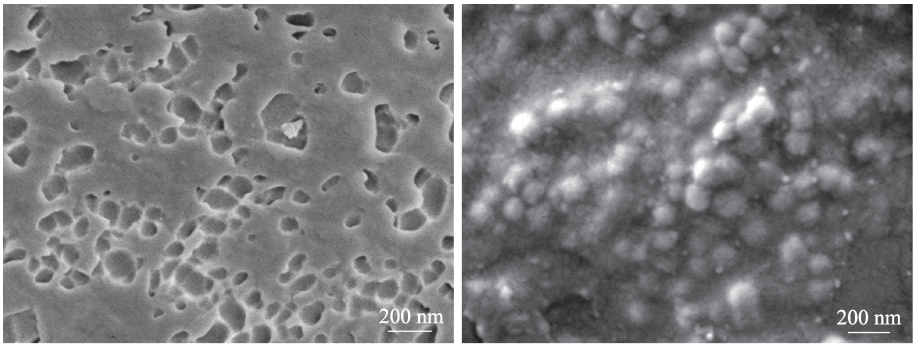
由表 1 可知，经过 6 h、3.09×10^{20} atoms/cm^2 原子氧辐照后，原始Kapton的AO侵蚀率为 3.17×10^{-24} cm^3/atom，与文献报道[10]和笔者前期的试验结果相一致。涂覆 SiO_2 涂层后的 Kapton 样品，质量损失明显降低，AO 侵蚀率为 0.22×10^{-24} cm^3/atom，相当于原始 Kapton 的 6.9%，Kapton 的抗 AO 侵蚀能力得到了明显提高。

表 1　原子氧模拟试验结果分析

Tab.1 Analysis of atomic oxygen simulation test results

Samples	$F/(\times10^{20}$ atoms·cm$^{-2})$	Δm/mg	A/cm^2	$(\Delta m/A)/$(mg·cm^{-2})	$E/(\times10^{-24}$ cm^3·atom$^{-1})$
Pristine Kapton	3.09	3.12	2.25	1.39	3.17
Coated Kapton	3.09	0.22	2.25	0.10	0.22

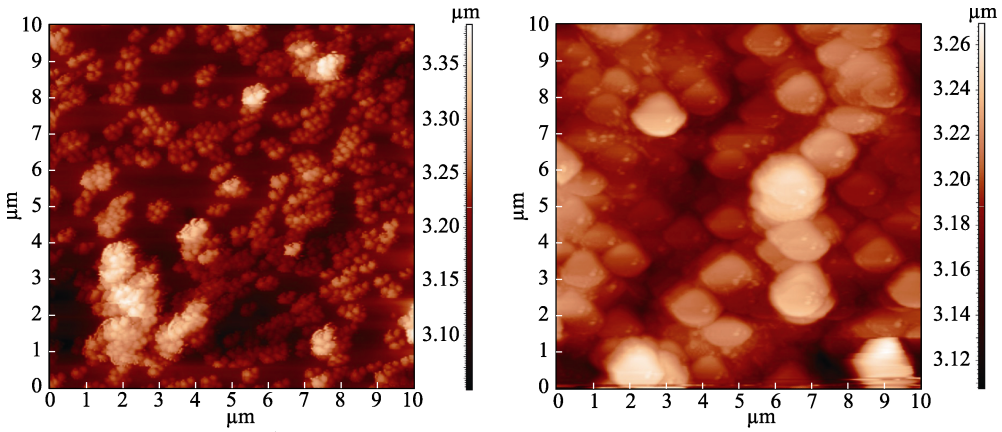
从图 7a 可以看出，经过 6 h 原子氧辐照后，原始 Kapton 表面受到严重侵蚀，出现大面积被氧化侵蚀的凹面，呈现出典型的聚酰亚胺在 AO 环境中的特点[38]。图 7b 为 SiO_2 纳米微球涂覆在 Kapton 表面的样品，AO 辐照后，样品表面没有出现被侵蚀的痕迹。微球在 Kapton 表面呈现一定方向的列状分布，这与 Kapton 薄膜制备中拉伸取向和涂层提拉镀膜的方法有关[39-40]。对比图 2a SiO_2 纳米微球的原始形貌，颗粒聚集体出现溶胀现象，聚集体直径变大，一些纳米小颗粒脱离聚集体，分散在溶胶涂层中。对其进行 AFM 原子力显微镜分析，观察 AO 辐照前后涂层表面的变化，如图 8 所示。



a 原始Kapton　　b 含涂层的Kapton

图 7　原子氧辐照试验后 Kapton 样品的表面 SEM 图像

Fig.7 SEM images of Kapton samples after AO irradiation: a) pristine Kapton; b) coated Kapton



a 试验前　　b 试验后

图 8　原子氧辐照试验前后涂覆 SiO_2 涂层样品的 AFM 图像

Fig.8 AFM images of SiO_2 coated Kapton (a) before and (b) after AO irradiation

图 8a 是涂覆 SiO_2 涂层的 Kapton 样品 AO 辐照前的形貌。改性后，Kapton 表面的润湿性得到提高，涂层在 Kapton 表面均匀延展，用 Stöber 法制备的 SiO_2 纳米微球呈现聚集分布。经过 AO 辐照后，涂层表面发生了很大的变化（见图 8b）。AO 的氧化作用使得涂层中没有水解完全的有机硅物质发生了深度氧化，表面由大小不一、连续的微米级颗粒覆盖。这些微米级氧化颗粒中含有的白色小点，应该为 Stöber 法制备的 SiO_2 纳米微球。从理论上讲，这种由含硅氧化物颗粒组成的涂层更具有抗 AO 侵蚀的能力，对 Kapton 材料在空间环境中的长期使用是有利的。

3　结论

1）将 Stöber 法制备的纳米微球均匀分散于 SiO_2 溶胶体系中，可显著提高镀膜液中硅氧化物的含量。该方法简单实用。

2）在水热条件下低浓度碱液处理，可显著提高 Kapton 表面的润湿性，有利于 SiO_2 溶胶的均匀延展。

3）经过 6 h、3.09×10^{20} atoms/cm^2 原子氧辐照后，

用 Stöber 法与 sol-gel 法相结合制备的涂层样品，其 AO 侵蚀率大大降低，为 0.22×10^{-24} cm^3/atom，相当于原始 Kapton 的 6.9%。该涂层提高了 Kapton 材料抗 AO 侵蚀的能力。

参考文献：

[1] NI H J, LIU J G, WANG Z H, et al. A review on colorless and optically transparent polyimide films: Chemistry, process and engineering applications[J]. Journal of industrial and engineering chemistry, 2015, 28: 16-27.

[2] LIAW D J, WANG K L, HUANG Y C, et al. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications[J]. Progress in polymer science, 2012, 37(7): 907-974.

[3] BAI G, LIU Y, QIAN H. Surface characteristics and dyeing properties of polyimide fabric treated with sodium hydroxide[J]. Coloration technology, 2019, 135(1): 53-59.

[4] LU Y F, SHAO Q, YUE H H, et al. A review of the space environment effects on spacecraft in different orbits[J]. IEEE access, 2019, 7: 93473-93488.

[5] LAI S T, CAHOY K, LOHMEYER W, et al. Deep dielectric charging and spacecraft anomalies[M]. Netherlands: Elsevier, 2018.

[6] QIAN M, MURRAY V J, WEI W, et al. The resistance of POSS polyimide blends to hyperthermal atomic oxygen attack[J]. ACS applied materials & interfaces, 2016, 49(8): 33982-33992.

[7] WANG B, LI L, JIANG H, et al. Atomic oxygen effects on silvered polyimide films and their surface modification by poly(siloxane amic acid) ammonium salts[J]. RSC advances, 2018, 39(8): 21728-21734.

[8] HE Y, SULIGA A, BRINKMEYER A, et al. Atomic oxygen degradation mechanisms of epoxy composites for space applications[J]. Polymer degradation and stability, 2019, 166: 108-120.

[9] TAN Q, LI F, LIU L, et al. Effects of atomic oxygen on epoxy-based shape memory polymer in low earth orbit[J]. Journal of intelligent material systems and structures, 2017, 29(6): 1081-1087.

[10] SHU M, LI Z H, MAN Y R, et al. Surface modification of poly (4,4′-oxydiphenylene pyromellitimide) (Kapton) by alkali solution and its applications to atomic oxygen protective coating[J]. Corrosion science, 2016, 112: 418-425.

[11] LIU K, MU H F, SHU M, et al. Improved adhesion between SnO_2/SiO_2 coating and polyimide film and its applications to atomic oxygen protection[J]. Colloids and surfaces a physicochemical and engineering aspects, 2017, 529: 356-362.

[12] MAN Y R, LI Z H, SHU M, et al. Surface treatment of 25 μm Kapton film by ammonia for improvement of TiO_2/SiO_2 coating′s adhesion [J]. Surface & interface analysis, 2017, 49: 843-849.

[13] MORRISSEY L S, HANDRIGAN S M, NAKHLA S, et al. Erosion of spacecraft metals due to atomic oxygen: A molecular dynamics simulation[J]. Journal of spacecraft and rockets, 2019, 56(4): 1-6.

[14] BIRTANE H, ESMER K, MADAKBAS S, et al. Structural and dielectric properties of POSS reinforced polyimide nanocomposites[J]. Journal of macromolecular science part A, 2019, 56(3): 245-252.

[15] SU L, TAO L, WANG T, et al. Phenylphosphine oxide-containing aromatic polyamide films with high atomic oxygen erosion resistance[J]. Polymer degradation and stability, 2012, 97(6): 981-986.

[16] WANG X H, LI Y X, QIAN Y H, et al. Mechanically robust atomic oxygen-resistant coatings capable of autonomously healing damage in low earth orbit space environment[J]. Advanced materials, 2018, 30: 36.

[17] QI H, QIAN Y, XU J, et al. An AZ31 magnesium alloy coating for protecting polyimide from erosion-corrosion by atomic oxygen[J]. Corrosion science, 2018, 138(7): 170-177.

[18] SHIMOSAKO N, HARA Y, SHIMAZAKI K, et al. Effects of atomic oxygen on titanium dioxide thin film[J]. Acta astronautica, 2018, 146(5): 1-6.

[19] JIANG D, WANG D, LIU G, et al. Atomic oxygen adaptability of flexible Kapton/Al_2O_3 composite thin films prepared by ion exchange method[J]. Coatings, 2019, 9(10): 624.

[20] GOUZMAN I, GROSSMAN E, VERKER R, et al. Advances in polyimide-based materials for space applications [J]. Advanced Materials, 2019, 31: 18.

[21] 管文, 王永欣, 党蕊, 等. 聚合物材料表面耐磨性能提升用非晶碳基薄膜的研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(6): 45-51.
GUAN W, WANG Y X, DANG R, et al. Research progress of amorphous carbon-based coating for improving wear resistance of polymer materials[J]. Surface technology, 2020, 49(6): 45-51.

[22] XU M, ZHAO Y P, ZHANG X Y. Highly Homogeneous polysiloxane flexible coating for low earth orbital spacecraft with ultra-efficient atomic oxygen resistance and self-Healing behavior[J]. ACS applied polymer materials, 2019, 1(12): 3253-3260.

[23] SIBIN K P, ESTHER A C, SHASHIKALA H D, et al. Environmental stability of transparent and conducting ITO thin films coated on flexible FEP and Kapton® substrates for spacecraft applications[J]. Solar energy materials and solar cells, 2018, 176: 134-141.

[24] ZHANG J, AI L, LI X, et al. Hollow silica nanosphere/polyimide composite films for enhanced transparency and atomic oxygen resistance[J]. Materials chemistry and physics, 2019, 222: 384-390.

[25] ZHANG H L, TIAN X J, WANG D, et al. Preparation of a SiO_x coating with a lot of micro-nanometre wrinkles on the polyimide surface and its resistance to corrosion[J]. Surface engineering, 2021, 37(2): 169-178.

[26] 慕慧峰, 刘凯, 李中华, 等. 酸碱处理条件对聚酰亚胺薄膜表面改性的影响[J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(24): 1286-1290.
MU H F, LIU K, LI Z H, et al. Effects of treatment conditions on surface modification of polyimide thin film by acid-alkaline treatment[J]. Electroplating & finishing, 2016, 35(24): 1286-1290.

[27] 王丹, 高志敏, 李中华, 等. 环境因素对聚酰亚胺薄膜及涂层侵蚀效应分析[J]. 表面技术, 2018, 47(1): 123-128.
WANG D, GAO Z M, LI Z H, et al. Analysis of erosion effect of environmental factors on polyimide films and coatings[J]. Surface technology, 2018, 47(1): 123-128.

[28] 田晓娟, 王丹, 李中华, 等. 聚酰亚胺薄膜表面改性处理方法研究[J]. 表面技术, 2018, 47(3): 108-114.
TIAN X J, WANG D, LI Z H, et al. Surface modification treatment of polyimide film[J]. Surface technology, 2018, 47(3): 108-114.

[29] 李昊耕, 谷红宇, 章俞之, 等. 聚合物材料表面原子氧防护技术的研究进展[J]. 无机材料学报, 2019, 34(7): 685-693.
LI H G, GU H Y, ZHANG Y Z, et al. Surface protection of polymer materials from atomic oxygen[J]. Journal of inorganic materials, 2019, 34(7): 685-693.

[30] WU B, ZHANG Y, YANG D, et al. Self-healing anti-atomicoxygen phosphorus-containing polyimide film via molecular level incorporation of nanocage trisilanolphenyl POSS: Preparation and characterization[J]. Polymers, 2019, 11(6): 1013.

[31] XIE Y, GAO Y, QIN X, et al. Preparation and properties of atomic oxygen protective films deposited on Kapton by solvothermal and sol-gel methods[J]. Surface & coatings technology, 2012, 206(21): 4384-4388.

[32] 王佳平, 曲文娟, 雷云娜, 等. 环氧/纳米二氧化硅复合涂层的制备及防腐性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(6): 299-305.
WANG J P, QU W J, LEI Y N, et al. Preparation of epoxy/nano-silica composite coating and study on its anticorrosion property[J]. Electroplating & finishing, 2020, 39(6): 299-305.

[33] WANG S, WANG D, SMART S, et al. Ternary phase-separation investigation of sol-gel derived silica from ethyl silicate 40[J]. Scientific reports, 2015, 5(1): 14560.

[34] BAHRAMI A, PECH-CANUL M I, GUTIERREZ C A, et al. Wetting and reaction characteristics of crystalline and amorphous SiO_2 derived rice-husk ash and SiO_2/SiC substrates with Al-Si-Mg alloys[J]. Applied surface science, 2015, 357: 1104-1113.

[35] ZHANG G, CHEN J, MENG Y, et al. Enhanced wettability and adhesion of carbon fibers with polyimide resin interfaces via grafted modified SiO_2 nanoparticles[J]. Composite interfaces, 2020, 27(1): 125-142.

[36] WENZEL R N. Surface roughness and contact angle[J]. The journal of physical chemistry, 1949, 53(9): 1466-1467.

[37] LEI X, QIAO M, TIAN L, et al. Evolution of surface chemistry and morphology of hyperbranched polysiloxane polyimides in simulated atomic oxygen environment[J]. Corrosion science, 2015, 98: 560-572.

[38] GROSSMAN E, GOUZMAN I. Space environment effects on polymers in low earth orbit[J]. Nuclear instruments and methods in physics research section B: Beam interactions with materials and atoms, 2003, 208: 48-57.

[39] 丁孟贤. 聚酰亚胺: 化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
DING M X. Polyimides: Relationship between chemistry, structure and properties and materials[M]. Beijing: Science Press, 2006.

[40] 滕新荣. 表面物理化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
TENG X R. Surface physical chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.