

不同辐射对 聚苯并咪唑 Celazole PBI 的热、

机械和光学性能的影响

聚苯并咪唑是一种近年来出现的高性能聚合物，具有优异的热性能和机械性能。由于聚苯并咪唑化学结构的特性，它作为耐高温辐射材料在空间环境中的应用具有巨大的潜力。在此背景下，进行了一项研究以评估聚苯并咪唑在暴露于高能电子和伽马辐射后的热性能、机械性能和光学性能。聚苯并咪唑薄膜分别暴露于剂量为 300 和 1000 kGy 的伽马辐射和电子辐射。热重分析表明，聚苯并咪唑暴露于高能辐射并没有降低聚合物的热稳定性，即使在高达 500°C 的温度下也能保持其热稳定性，总重量损失为 15%。动态力学分析表明，聚苯并咪唑暴露在高能辐射下甚至提高了高温范围内的储能模量。拉伸试验结果表明，高能辐射对聚苯并咪唑的拉伸强度影响很小。然而，观察到拉伸应变的下降。光谱结果表明，即使在暴露于高能辐射后，聚苯并咪唑的透光特性也没有改变。所有这些结果表明，聚苯并咪唑在空间和核工业中具有巨大的应用潜力。

一、简介

聚合物材料广泛应用于空间电绝缘、密封剂、热控制涂层和许多其他应用。这些材料由于重量轻、使用灵活、热和电绝缘性能好、抗辐射性能好、制造方便等特点，非常适合空间应用。根据应用情况，材料会暴露于高真空、热循环、高能紫外辐射、原子氧和高能电离辐射。电离辐射的主要来源是银河宇宙射线、太阳风和范艾伦辐射带。银河宇宙射线是

来自太阳系外的带电粒子。太阳风或太阳粒子事件是从太阳向外流出的大量带电粒子，主要由电子和质子组成。范艾伦带是一层被地球磁场捕获的带电粒子。这三个来源中的每一个都对航天器在太空环境中遇到的总通量有贡献。这种高能电子和质子辐射对材料和空间电子设备构成了严重威胁。增加这种高能辐射的通量会降低材料的性能。辐射通量会随着轨道、高度、倾角、11 年太阳周期的相位以及材料和部件暴露在辐射环境中的总时间的变化而发生显著变化。例如，在 20 年的设计寿命内，地球同步轨道上的卫星可能会暴露在约 15-20 MGy 的高能辐射剂量下，在某些情况下甚至可能更高。这种高能辐射是聚合物材料的热、机械和光学性能的主要关注点之一。

聚合物的辐射稳定性取决于材料的化学结构。在化学结构中添加吸收能量的芳香环有助于在整个材料中重新分配激发能量，从而显著提高某些聚合物的辐射稳定性。先前的研究表明，与脂肪族化合物相比，芳香族化合物更能抵抗辐射。芳香族化合物的抗辐射性增强是由于芳香族化合物中的苯环可以通过进入激发态来吸收能量，并且可以在不破坏分子的情况下耗散该能量。聚苯并咪唑 (PBI) 是一种最近出现的高性能聚合物，具有高浓度的芳香族基团。除此之外，它的玻璃化转变温度约为 420°C，表现出出色的热稳定性。由于芳香族基团浓度高，再加上优异的热性能和机械性能，PBI 在高能辐射环境下具有真正适用于不同空间应用的潜力。然而，迄今为止尚未评估 PBI 在高能辐射环境下的性能。在此背景下，本研究致力于研究高能伽马和电子辐射对 PBI 的热、机械和光学特性的影响。

二、实验

2.1 材料

Celazole PBI 在 N,N-二甲基乙酰胺 (DMA) 中的 26% 浓缩溶液由我司提供。99% 浓缩 DMA，用于稀释 PBI 溶液以制造 PBI 薄膜。

2.2 聚苯并咪唑薄膜的制备

PBI 薄膜由 PBI 溶液采用溶液浇铸法制成。PBI 在 DMA 中的溶液粘稠度很高，因此通过添加 DMA 将其稀释至 17%，然后在 60°C 下机械搅拌 15 分钟。然后使用该混合物生产 60 至 80 微米厚的薄膜。借助可调节刮刀将混合物铺在玻璃板上制备薄膜，这可以产生 10 微米的倍数的薄膜厚度。将薄膜在 80°C 的真空烘箱中干燥 2 小时，然后在 200°C 下进一步加热过夜。然后，将薄膜浸入热蒸馏水中，从玻璃板上剥离薄膜。将薄膜从热蒸馏水中取出后，在 250°C 和 0.5 MPa 压力下在热压机中压制。

2.3 电子和伽马辐射暴露

PBI 样品在瑞士 LEONI Studer Hard AG 进行辐照。样品暴露于能量为 1 MeV 的电子和伽马辐射。样品分别用伽马辐射和电子辐射辐照，总剂量为 300 和 1000 kGy。样品位置的剂量率为 4 kGy/s。

三、测试和特性

3.1 热重分析

进行热重分析 (TGA) 以研究辐射对辐照 PBI 热稳定性的影响。测试使用 Perkins Elmer 热分析仪 (Pyris 钻石热重分析仪) 进行。所有样品的重量保持在 4 至 5 毫克之间。以 10°C/min 的加热速率将样品从 25°C 加热到 550°C。炉子用氮气吹扫, 流速为 25 ml/min, 以防止氧化。

3.2 动态力学分析

使用 Perkin-Elmer 动态力学分析仪 (Pyris 动态力学分析仪) 在 1 Hz 的振荡频率下以拉伸模式对辐照样品进行动态力学分析 (DMA)。将 PBI 样品切成矩形, 最终尺寸为 $40 \times 6 \times 0.08 \text{ mm}^3$ 。数据收集温度范围为 25 至 450°C, 扫描速率为 3 °C/min。测试了两个样品以检查结果的可重复性。

3.3 拉伸试验

使用 Zwick 拉伸机以 2 mm/min 的测试速度对受控和辐照的 PBI 薄膜进行拉伸试验。从未暴露和辐照的样品中切下 $80 \times 6 \times 0.08 \text{ mm}^3$ 的矩形样品。还使用引伸计测定杨氏模量和应变值。测试按照美国材料与试验协会 (ASTM) 标准 D882 进行, 每种材料测试了五个样品以检查结果的可重复性。

3.4 紫外/可见光谱

进行紫外/可见光谱研究辐射对 PBI 透射行为的影响。光谱记录在 Perkin Elmer Lambda 2 光谱仪上，扫描速度为 $120 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ ，扫描范围为 200 至 800 nm，室温下。在测量每层薄膜之前，在空气参考上记录基线。使用测微计螺丝测量薄膜样品的厚度，并取三次测量的平均值。测试了两个样品以检查结果的可重复性，并给出了结果的平均值。

3.5 扫描电子显微镜分析

进行扫描电子显微镜 (SEM) 以研究受控和辐照样品的表面形貌。使用 JOEL-7500 场发射扫描电子显微镜获取图像，该显微镜在 30 kV 加速电压下运行。每个样品的表面都涂有一层薄薄的金，以最大限度地减少样品的充电效应。

3.6 X 射线光电子能谱分析

使用 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征未暴露的 PBI 和暴露于电子束和伽马辐射的 PBI 表面的化学成分。XPS 研究是使用 SSLSSX-100 X 射线光电子能谱仪进行的，该能谱仪使用单色铝 K alpha ($\text{AlK}\alpha$) X 射线源，功率为 200 W。分析期间样品室中的基准压力为 2×10^{-10} Pa。使用 58.7 eV 的通过能量获得测量光谱，在分析过程中，电子起飞角设置为 45 度，采集时间为 6 分钟。

四、结果与讨论

4.1 热重分析

对未暴露（UE）样品和暴露于电子和伽马辐射（分别缩写为“E”和“G”）的样品进行 TGA，以确定这种辐射对 PBI 热稳定性的影响。材料的热稳定性可以从两方面来考虑：物理热稳定性和化学热稳定性。TGA 是确定材料化学热稳定性的重要工具。暴露在太空环境中的材料的热稳定性是一个重要因素，特别是当这些材料暴露在 300°C 左右的温度下时。在此背景下，对未暴露和辐照的 PBI 进行了 TGA，结果如图 1 所示。

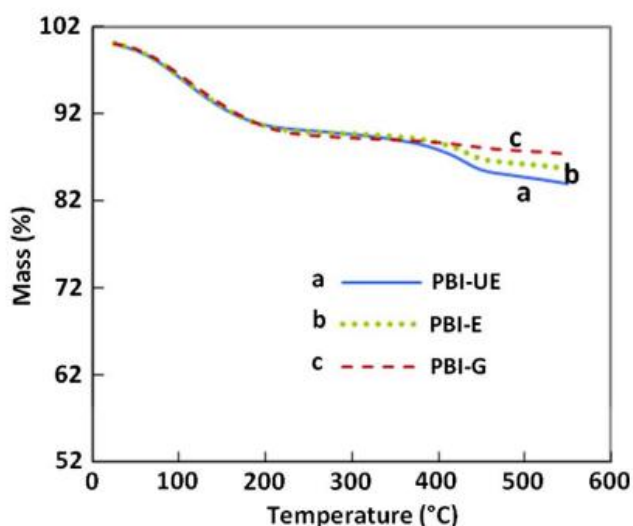


图 1. 未暴露的 PBI 样品和暴露于不同辐射的样品的热稳定性比较。

图 1 表示未暴露和辐照的 PBI 样品的热稳定性比较。图 1 显示，未暴露的 PBI 已发生两步分解，总重量损失约为 15%，甚至在高达 550°C 的温度下也是如此。同样需要强调的是，大部分重量损失是由于水的蒸发造成的，PBI 由于其吸湿性而吸收了水。100°C 以下发生的重量损失是由于水造成的，约为 5% 到 6%。当温度从 100°C 升至

300°C 时，重量损失非常缓慢，这是由于低分子物质的损失造成的。随着温度进一步升高，N-H 键断裂，由于 NH³ 的释放而发生重量损失。

图 1 中的 TGA 曲线表明，将 PBI 暴露于不同的辐射下在一定程度上提高了 PBI 的热稳定性。暴露于伽马射线的样品的热稳定性改善更为明显。将样品暴露于伽马射线后，第二个降解步骤几乎消失。聚合物在温度达到 550°C 之前一直保持稳定的稳定状态。经电子辐射照射的样品也显示出高温下热稳定性的提高。然而，与伽马辐射样品相比，电子辐射样品的热稳定性提高幅度较低。这一事实的可能解释是，与伽马辐射的剂量值相比，电子辐射 PBI 样品的总剂量值较高。更可能的是，在电子辐射样品的情况下，交联和断链效应都发生了。但电子辐射的净效应是辐射诱导交联，这导致 PBI 的热稳定性略有提高。

4.2 动态力学分析

DMA 是确定聚合物物理热稳定性的重要工具。动态力学分析以 1 Hz 的固定频率在拉伸模式下进行。PBI 的储能模量 E' 和损耗因子 $\tan \delta$ 是根据温度确定的。储能模量表示聚合物等粘弹性材料的刚度，与加载周期内储存的能量成正比，而体积模量是在低负载下施加单次快速应力时储存的能量。PBI 的玻璃化转变温度 T_g 也是使用损耗因子曲线确定的。图 2 显示了未暴露和辐照 PBI 样品的储能模量和损耗因子的比较。图 2a 中的储能模量曲线显示，未暴露的 PBI 样品在高达 250°C 的温度下保持稳定的平台期。随后，储能模量开始下降，然后在

350°C 左右急剧下降。这些结果表明 PBI 可以在高达 350°C 的温度下保持结构刚度，随后其刚度开始急剧下降。PBI 的储能模量曲线通常代表无定形聚合物。无定形聚合物的特征是它在储能模量中显示两个平台期。第一个平台期后储能模量的下降通常与主链或侧链中分子的微小运动有关。第二个平台期后储能模量的急剧下降是由于聚合物主链中分子的大量运动，这导致聚合物软化，从而导致聚合物刚度下降。

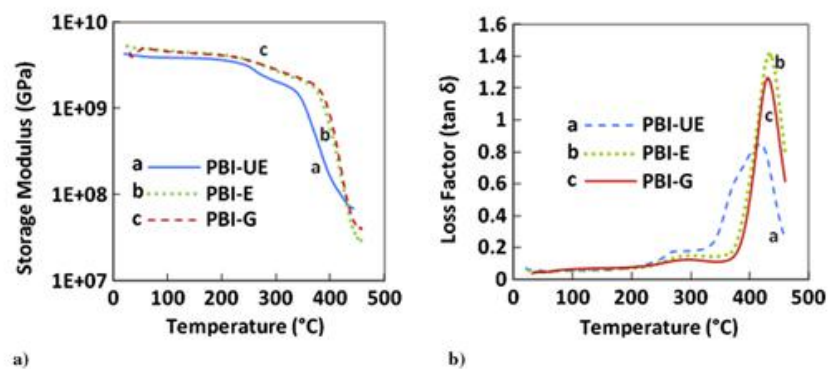


图 2. 未暴露的 PBI 和暴露于不同辐射的 PBI 的 a) 储能模量和 b) 损耗因子曲线比较。

图 2a 显示，辐射后的 PBI 样品的储能模量有所改善。未暴露的 PBI 样品在 350°C 左右储能模量急剧下降，而辐射后的样品在 390°C 温度之前一直保持稳定的储能模量。这些结果表明，将 PBI 暴露于不同的辐射下不会对 PBI 的热机械性能产生不利影响。相反，这种辐射改善了 PBI 的储能模量。储能模量的增加更可能是由于暴露样品的交联密度增加。

图 2b 显示了未暴露和辐射后的 PBI 样品的损耗因子比较。在 PBI 的损耗因子曲线中可以观察到不同温度下的两个峰。本质上，所有无定形聚合物的特征是它们至少具有两个松弛过程，即 α 松弛和 β 松弛。 α 松弛是由于聚合物结构主链中分子的运动而发生的，并且与材料刚度的大幅下降有关。损耗因子曲线中与这种松弛相对应的温度代表聚合物的玻璃化转变温度 T_g 。从 $\tan \delta$ 曲线的峰值确定的未暴露的 PBI 样品的 T_g 为 417°C 。在达到 T_g 之前，无定形聚合物会表现出至少一个额外的松弛过程 β 松弛。这种松弛是由于聚合物结构中侧基的旋转或振荡引起的。PBI 也表现出这个峰值，可以在 $\tan \delta$ 曲线中在 280°C 左右的温度下观察到。在本研究中，PBI 描绘了所有市售聚合物中最高玻璃化转变温度。玻璃化转变温度可以了解用于结构部件的聚合物的操作温度。图 2b 显示，与未暴露样品相比，辐照后的 PBI 样品显示出更高的 $\tan \delta$ 峰值。峰值也变窄并向更高温度移动。 $\tan \delta$ 曲线变窄表明，在 PBI 暴露于不同的辐射后，聚合物链之间的交联增加，从而限制了分子运动。分子运动阻力的增加导致聚合物的 T_g 增加。在 PBI 暴露于不同的辐射后， T_g 从 417°C 增加到 432°C 。PBI 样品的辐照也使 β 转变向高温移动。 β 转变温度从 275°C 增加到 297°C ，这表明 PBI 中的辐射诱导交联也限制了二次运动，直到达到某个更高的温度。

表 1 列出了暴露于不同辐射后 PBI 的储能模量与温度和玻璃化转变温度的比较。表 1 表明，即使在暴露于高能辐射后，PBI 也表现出高储能模量。即使在 200°C 以上的温度范围内，它也保持了高模量。

Material	$E_{30^{\circ}\text{C}}$, GPa	$E_{100^{\circ}\text{C}}$, GPa	$E_{150^{\circ}\text{C}}$, GPa	$E_{200^{\circ}\text{C}}$, GPa	$E_{300^{\circ}\text{C}}$, GPa	$E_{350^{\circ}\text{C}}$, GPa	$E_{400^{\circ}\text{C}}$, GPa	T_g , $^{\circ}\text{C}$
PBI-UE	4.1	3.6	3.9	3.7	2.1	1.2	0.2	417
PBI-E	5.0	4.7	4.5	4.2	2.8	2.1	0.6	433
PBI-G	4.8	4.6	4.4	4.1	2.8	2.2	0.8	429

表 1. 未暴露和辐照过的 PBI 样品的储能模量和玻璃化转变温度。

a 误差为 ± 0.05 GPa 的 E 值。

b 损耗因子曲线的玻璃化转变峰值开始处。

4.3 拉伸试验

材料在辐照后机械性能的保持是决定聚合物在辐射环境中使用可持续性的重要因素。因此，为了评估 PBI 在辐射环境下的性能，在暴露于不同辐射之前和之后对 PBI 进行拉伸测试。与本研究一样，PBI 暴露于不同剂量水平的不同辐射中。因此，无法直接比较暴露于不同辐射下的 PBI 的拉伸性能。本研究的最终目的是评估暴露于不同辐射下的 PBI 的性能。图 3 显示了未暴露和辐照过的 PBI 样品的应力应变曲线比较。图 3 显示，暴露于电子辐射的 PBI 样品的拉伸强度略有下降。然而，暴露于伽马辐射的样品的拉伸强度和拉伸模量均略有增加。同时，这些样品的拉伸应变下降了约 18%。暴露于伽马射线后，拉伸强度略有增加，拉伸应变有所下降，这很可能是由于 PBI 中辐射诱导的交联所致。这些结果表明，总剂量值为 300 kGy 的伽马射线对 PBI 的拉伸强度特性影响不大，但对失效应变有影响。

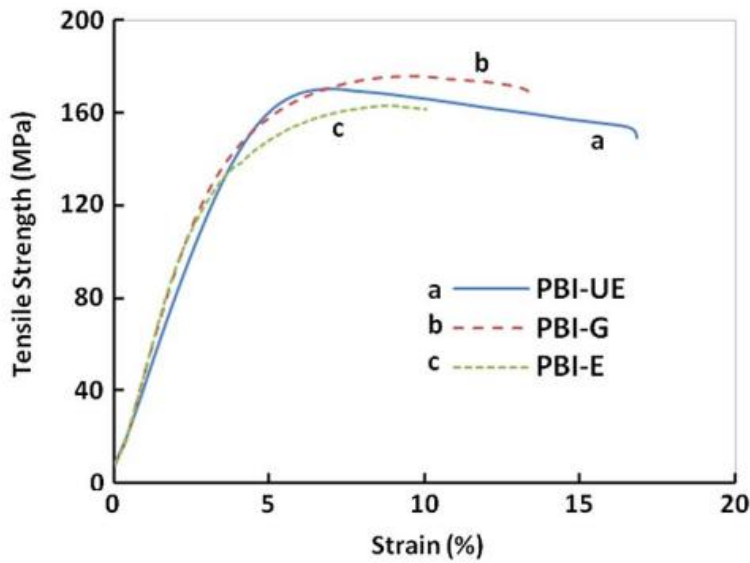


图 3. 未暴露的 PBI 样品和暴露于不同辐射的样品的拉伸性能比较。

电子辐照 PBI 样品的拉伸试验表明, PBI 的拉伸强度略有下降。然而, 这种辐射将 PBI 的应变降低至约 41%。失效应变的降低表明辐射过程使材料变得更脆。此外, 由于 PBI 的高度无定形性质, 与断裂和变形相关的性能受到的影响更大。总体而言, 机械测试结果表明, PBI 可以承受高辐射剂量值, 而不会影响拉伸强度。然而, 可以通过加入一些纳米填料来改性材料, 以最大限度地减少辐射对拉伸应变的影响。表 2 给出了未暴露和辐照样品的平均拉伸强度和应变与标准偏差的比较。

Material	Tensile strength at break, MPa	Standard deviation, MPa	Strain at break, %	Standard deviation, %
PBI-UE	170	±2.87	16.82	±1.56
PBI-G	176	±3.03	13.84	±1.90
PBI-E	164	±2.70	11.91	±1.61

表 2. 未暴露和辐照样品的平均拉伸强度和应变与标准偏差。

4.4 紫外/可见光谱

聚合物薄膜的辐照涉及多种因素，这些因素会导致其物理和化学性质发生变化。高能辐射引发的化学反应是薄膜性质改变的主要来源。给定薄膜的光吸收和透射特性是薄膜性质光化学变化的决定因素。辐照会导致聚合物薄膜因化学降解而变色。变色会导致聚合物光学特性发生变化。辐射引起的变色可以通过视觉观察到。在本研究中，样品在辐照后进行目视检查。然而，没有观察到变色的迹象。为了进一步验证辐射没有引起 PBI 结构的任何化学变化，使用紫外/可见光谱研究了 PBI 的光学特性。从实验中获得未暴露和辐照 PBI 的透射率曲线。图 4 显示了未暴露和辐照的 PBI 样品的透射率比较。图 4 显示了未暴露和辐照的 PBI 样品的透射率曲线与波长的关系。PBI 在可见光区对光有很强的吸收，这很可能是由于发色团的存在。发色团是分子中的一个区域，其中两个不同的分子轨道之间的能量差落在可见光谱范围内。因此，照射到发色团上的可见光可以通过将电子从基态激发到激发态而被吸收。PBI 中这种发色团的例子是 π 电子和具有非键合价壳电子对的杂原子。

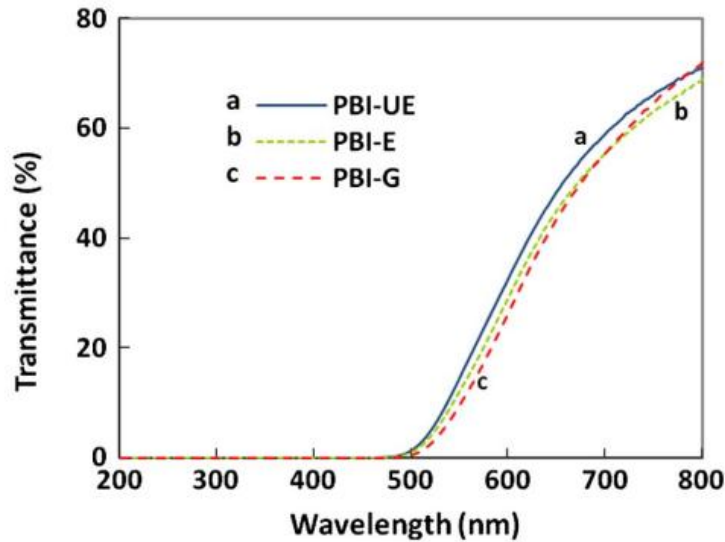


图 4. 未暴露和辐照的 PBI 样品的透射率比较。

如前所述，在目视检查过程中未观察到辐照 PBI 的颜色变化。辐照 PBI 的光谱结果与视觉结果一致。PBI 暴露于不同的辐射下并没有改变其透光特性。

4.5 扫描电子显微镜分析

进行 SEM 分析以研究未暴露的 PBI 和暴露于不同辐射后的 PBI 的表面形貌。研究辐射样品的表面形貌的目的是确定表面是否产生起泡效应。起泡是由于表面区域附近释放不同气体而导致的辐射表面层的塑性变形。对伽马射线辐照和电子辐照芳香族聚合物进行的研究表明，包括 CO、CO₂、N₂和 H₂在内的不同挥发性气体的产生会对材料性能产生不良影响。这最终会导致材料因机械性能下降而过早失效，从而限制使用寿命。尽管聚合物结构中的芳香性通常可促进辐射影响下热性能和机械性能方面的高稳定性，但这些材料的性能会受到辐射后产生的不同气体

的影响。最近对受高能伽马射线影响的 Kapton 进行的一项研究表明，将 Kapton 暴露于高能伽马射线会导致不同气体的释放。气体释放导致气泡成核，并在进一步暴露于这种辐射后继续增长。最终，在放出气体的某些更高压力下，这些气泡破裂并发生塑性变形。因此，本研究还包括对辐照 PBI 表面形貌的研究。图 5 显示了未暴露和辐照过的 PBI 样品的表面形貌。

图 5 显示，PBI 的辐照改变了暴露样品的表面形貌。然而，电子辐照样品对表面形貌的影响更为明显。两种辐射都增加了暴露样品的表面粗糙度。然而，没有观察到起泡或起泡的迹象。还有一种可能性是，在辐照过程中，由于气体释放而产生的气泡成核并破裂，最终导致暴露样品的表面形貌发生变化，如图 5 所示。

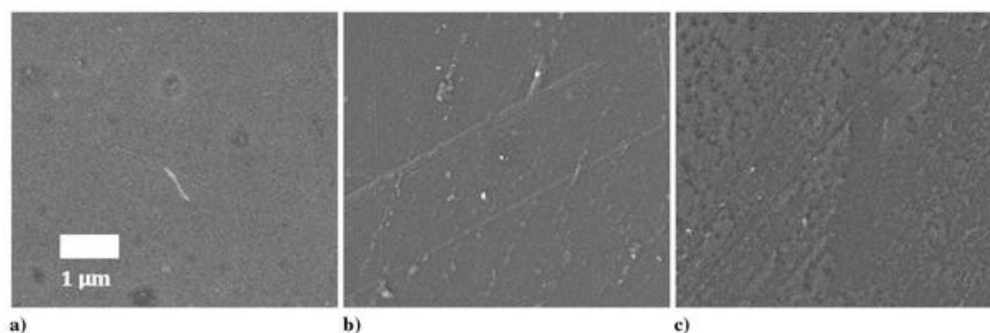


图 5. PBI 表面形貌比较: a) 受控, b) 伽马射线辐照, c) 电子辐照 (放大 5000 倍)。

4.6 X 射线光电子能谱分析

为了加强对辐射过程中气体评估的论据，对未暴露的 PBI 和暴露于电子束 (E-beam) 和伽马 (γ) 辐射的 PBI 进行了 XPS 分析，结果如图 6 所示。图 6 所示的 XPS 分析和测量光谱表明，未暴露的 PBI 的表面成分主要由碳 (C)、氮 (N) 和氧 (O) 物质组成。暴露于电子和伽马辐射后，C 1s 峰降低，而 O 1s 峰增加。由于电子束剂量较高，电子束辐照的 PBI 中 O 1s 峰的增加相对较高。氧峰的增加表明，在空气存在下，PBI 薄膜暴露于不同的辐射会导致聚合物表面氧化，因此 PBI 表面富含氧，而碳则减少。

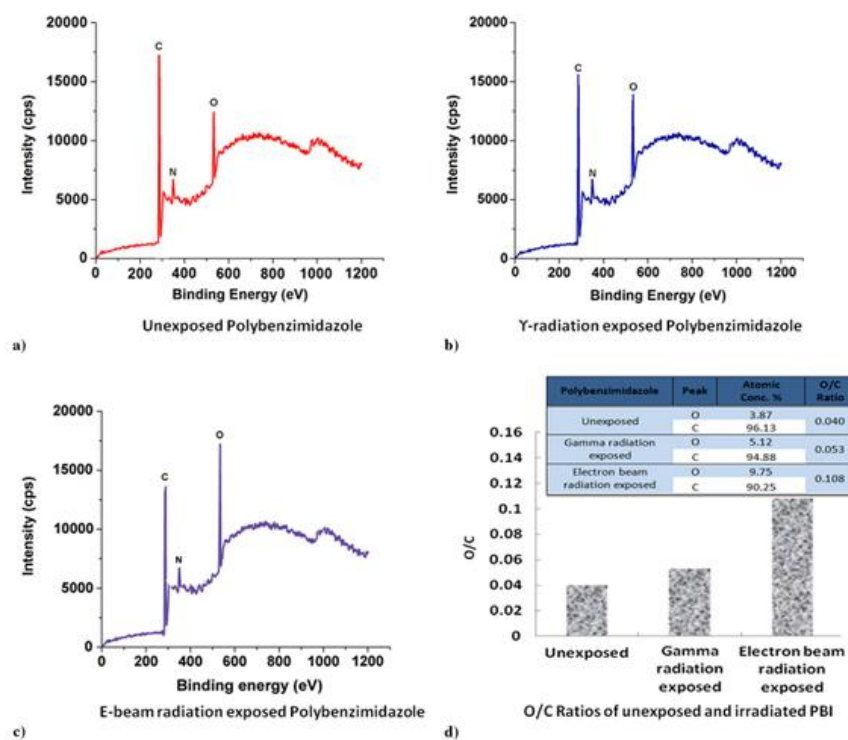


图 6. 未暴露和辐照 PBI 的 XPS 分析。

关于 C 1 s 峰降低的可能解释是聚合物表面氧化物种(如 CO 和 CO₂)的损失,如前文所述。气体的释放和表面的氧化导致表面亲水,当 PBI 暴露于辐射时,表面粗糙度可能会增加。

五、结论

在目前的研究中,我们致力于研究不同辐射对聚苯并咪唑 (PBI) 的热、机械和光学性能的影响。PBI 样品暴露于伽马辐射和电子辐射。未暴露和辐照样品的热重分析曲线表明,伽马辐射和电子辐射都诱导了 PBI 中的交联,最终提高了热稳定性,特别是在高温范围内。对 PBI 样品进行的 N,N-二甲基乙酰胺实验表明,未暴露的 PBI 在 350°C 左右的储能模量急剧下降,而辐射样品在此温度左右表现出稳定的模量。这些结果表明辐射在聚合物中产生了交联效应,最终有助于保持聚合物在高温下的刚度。对未暴露和辐射过的 PBI 样品的拉伸试验表明,伽马辐射和电子辐射对 PBI 的拉伸强度影响很小。然而,这种辐射在一定程度上影响了失效应变。对辐射过的 PBI 进行目视检查,并从这些样品的光谱中获得的结果未发现任何化学结构的降解。这项研究获得的结果非常令人鼓舞,可以使用更高的剂量值对 PBI 进行进一步研究,以评估其在各种环境条件下的性能。