

环氧树脂及 h-BN/环氧树脂复合材料的辐射效应

潘祖雄 王佳健 葛志青 汪谟贞 葛学武

(精准智能化学重点实验室 中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘要 环氧树脂(EP)及其复合材料在核工业中有着广泛的应用,对其辐射效应的研究可为开发耐辐射环氧树脂材料提供参考。本工作以四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯(TADE)/甲基六氢苯酐(MHHPA)体系为研究对象,以两种不同平均粒径(7.5 μm 和757 nm)的氮化硼为填料制备氮化硼/环氧树脂复合材料。采用密度泛函理论(DFT)对环氧树脂交联结构的裂解方式进行了讨论,并研究了两种氮化硼/环氧树脂复合材料受不同吸收剂量的 γ -射线辐照前后的力学性能和热稳定性能的变化规律。结果表明:环氧树脂交联点结构所包含的化学键中,异丙醇单元的C-C键键能最低,最易断裂,从而导致高分子交联网络被破坏。吸收剂量超过250 kGy时,环氧树脂及其复合材料的拉伸强度和热分解温度出现明显下降。辐照后的力学强度是BN粒径和添加量综合影响的结果,当吸收剂量达到1 100 kGy时,质量分数为3%的n-BN/EP的拉伸强度最大,其热分解温度也最高。因此,少量添加亚微米级尺寸的h-BN可以提升环氧树脂的耐辐射性能。本工作对耐辐射环氧树脂复合材料的开发具有理论和实践指导意义。

关键词 环氧树脂, 六方氮化硼, 辐射效应, 密度泛函理论, 裂解方式

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0040

引用该文:

潘祖雄, 王佳健, 葛志青, 等. 环氧树脂及 h-BN/环氧树脂复合材料的辐射效应[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2023, 41(5): 050202. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0040.

PAN Zuxiong, WANG Jiajian, GE Zhiqing, *et al.* Radiation effects of epoxy resin and h-BN/epoxy resin composites[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2023, 41(5): 050202.

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0040.



Radiation effects of epoxy resin and h-BN/epoxy resin composites

PAN Zuxiong WANG Jiajian GE Zhiqing WANG Mozhen GE Xuewu

(Key Laboratory of Precision and Intelligent Chemistry, Department of Polymer Science and Engineering,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

ABSTRACT Epoxy resin (EP) and its composites have extensive applications in the nuclear industry. The study of

基金资助: 国家自然科学基金(51973205、51773189)和中国科大-延长石油新能源联合实验室基金, 中央高校基本科研业务费专项资金(WK9110000066、WK3450000005、WK3450000006)资助

第一作者: 潘祖雄,男,1998年6月出生,2020年6月于安徽大学获学士学位,目前为中国科学技术大学在读硕士研究生,高分子化学与物理专业

通信作者: 汪谟贞,博士,副教授, E-mail: pstwmz@ustc.edu.cn; 葛学武,教授, E-mail: xwge@ustc.edu.cn

收稿日期: 初稿 2023-05-05; 修回 2023-05-22

Supported by National Natural Science Foundation of China (51973205, 51773189), Foundation of USTC-Yanchang Petroleum Joint Lab, and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (WK9110000066, WK3450000005, WK3450000006)

First author: PAN Zuxiong(male) was born in June 1998, and obtained his bachelor's degree from Anhui University in June 2020. Now he is a graduate student at University of Science and Technology of China, majoring in polymer chemistry and physics

Corresponding author: WANG Mozhen, doctoral degree, associate professor, E-mail: pstwmz@ustc.edu.cn; GE Xuewu, professor, E-mail: xwge@ustc.edu.cn

Received 05 May 2023; accepted 22 May 2023

their radiation effects can provide critical guidance in developing radiation-resistant epoxy resin materials. In this study, an epoxy resin was synthesized from tetrahydrophthalic acid diglycidyl ester and methylhexahydrophthalic anhydride. Boron nitride (BN) particles with two average particle sizes (7.5 μm and 757 nm) were used as filler to prepare two BN/epoxy resin composites. The possible bond cleavage of the crosslinking structural units of epoxy resin was investigated through density functional theory. The mechanical and thermal stability properties of the two BN/epoxy resin composites before and after gamma-ray irradiation under different absorbed doses were studied. The results showed that of all the chemical bonds consisting of a crosslinking structural unit, the C-C of the isopropyl unit had the minimum bond energy, making it easily breakable and leading to a breakdown of the polymer crosslinking network. When the absorbed dose exceeded 250 kGy, the tensile strength and thermal decomposition temperature of the epoxy resin and its composites noticeably decreased. The mechanical strength of the composite epoxy resins after irradiation depended on the combined effects of the BN particle size and the amount of added BN. When the absorbed dose reached 1 100 kGy, n-BN/EP with a mass fraction of 3% exhibited the highest tensile strength and thermal decomposition temperature. Therefore, adding a small amount of submicron-sized h-BN can improve the radiation resistance of epoxy resin. This work has theoretical and practical significance for the development of radiation-resistant epoxy resin composites.

KEYWORDS Epoxy resin, Hexagonal boron nitride, Radiation effect, Density functional theory, Bond cleavage
CLC TL13

环氧树脂(Epoxy resin, EP)是一种热固性树脂,有着高强度、高黏结性以及较强的化学稳定性,广泛应用于航空航天工业和核工业^[1-3],例如,在飞行器、空间站等大型装置中作为结构材料使用^[4-6],以及在核电站设备中用作胶黏剂^[7-9]等。在上述使用环境中均存在高能辐射场,环氧树脂将不可避免地受到高能辐射(如 γ 射线)的作用,进而导致内部结构的变化以及宏观性能的劣化。因此,了解环氧树脂及其复合材料的 γ 射线辐射化学效应对材料的安全使用和耐辐射材料的研发有着重要意义^[10-11]。Chang等^[12]对 γ 射线辐照前后异佛尔酮二胺固化双酚A环氧树脂的X射线光电子能谱(XPS)进行了分析,认为固化剂分子结构中的C-N键以及双酚A分子中的C-O键在 γ 射线作用下容易发生断裂,当吸收剂量为10 kGy时,环氧树脂的弯曲强度有所下降。Diao等^[13]对氨基苯酚环氧树脂/氨基二苯砜体系的 γ 辐射效应进行研究,发现当吸收剂量达到960 kGy时,树脂的弯曲强度从127.3 MPa下降至116.9 MPa。利用XPS分析技术,推测力学性能下降原因主要是由于 γ 辐射导致高分子主链中的C-N键以及交联点结构中所含异丙醇结构单元中的C-C键发生断裂,造成树脂交联网络结构被破坏。Ji等^[14]研究了双酚A/甲基六氢苯酚体系在 γ 射线辐照后产生的自由基电子自旋共振(ESR)谱图,结果显示,树脂在室温辐照后产生的自由基中主要有烷基自由基、苯基自由基、

苯氧自由基和叔碳自由基。其中烷基自由基可能为环氧基开环后形成的异丙醇结构中的C-C键断裂形成,而其余3种自由基则来自双酚A结构单元中化学键的断裂。总的来说,目前对于环氧树脂体系 γ 射线辐射降解的讨论基本都基于实验表征结果的分析,少有从分子化学键理论角度出发研究环氧树脂在高能辐射作用下分子中化学键断裂机理。

向环氧树脂中添加含原子序数高且密度大的重原子,如钨^[15]、铅^[16]等填料,可以耗散辐射能,减轻环氧树脂的辐射损伤。但重金属的引入使材料密度上升、且不环保。六方氮化硼(Hexagonal boron nitride, h-BN)被称为白石墨,质轻且具有优异的热稳定性、导热性和中子吸收性能^[17-19]。近年来,以h-BN为填料来提高环氧树脂耐辐射性能的研究陆续开展。如Jiao等^[20]将粒径约45 μm 的h-BN与4,5-环氧己烷-1,2-二甲酸二缩水甘油酯(TDE-85)/甲基六氢苯酚(MHHPA)环氧树脂体系共混制备了h-BN/环氧树脂复合材料,测定了其在 γ 辐射场中拉伸强度随吸收剂量的变化。当h-BN质量分数为0.05%时,环氧树脂复合材料的拉伸强度下降50%时所需要的吸收剂量为1 600 kGy,而纯环氧树脂强度下降一半所需吸收剂量为1 300 kGy,这说明h-BN/环氧树脂复合材料的耐辐射性能比纯环氧树脂有所提升。本课题组朱文刚等^[21]将粒径约500 nm的h-BN与四氢邻

苯二甲酸二缩水甘油酯(TADE)/甲基四氢苯酐(MTHPA)共混制备了复合环氧树脂(h-BN/EP),并考察了h-BN/EP复合材料在辐射场中拉伸性能的变化。对于h-BN质量含量为0.5%~9.4%的样品,当吸收剂量低于1 000 kGy时,样品的拉伸强度反而是随吸收剂量增大表现出增加的趋势。可见,h-BN的引入可以在一定程度上提升环氧树脂的耐辐射性能,并且不同粒径的h-BN对环氧树脂耐辐射性能的影响也有所不同,其变化规律仍需要进一步深入研究。

本工作以TADE/MHHPA环氧树脂体系为研究对象,并与两种不同平均粒径的h-BN分别复合,制备了两种h-BN/EP复合材料。对比研究了环氧树脂基体和复合材料在辐射前后力学性能以及热稳定性能的变化,并进一步使用密度泛函(DFT)理论计算了环氧树脂体系中交联点结构中各化学键键能,分析讨论所研究的环氧树脂体系中交联结构可能的裂解方式。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

原料六方氮化硼(5~10 μm ,平均粒径7.5 μm ,标记为m-BN)购于营口辽滨精细化工有限公司;四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯(TADE,环氧当量150~180 Gm/Eq)购于天津希恩思生化科技有限公司;4-甲基六氢邻苯二甲酸酐(MHHPA,98%)购于上海麦克林生化科技有限公司;2,4,6-三(二甲氨基)甲基苯酚(DMP-30,95%)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;Deawa 730-FRP(脱模剂)购于东莞市麦科斯复合材料有限公司。所有试剂使用前均未经过纯化处理。实验用水均为去离子水。

1.2 球磨六方氮化硼(n-BN)的制备

称取1.5 g原料m-BN样品倒入氧化锆行星球磨罐(F-P4000,湖南FOCUCY公司)中,加入直径分别为3 mm和1 mm的氧化锆球磨珠各25 g,加盖旋紧,通过气孔向罐体内通氮气30 min后,加塞旋紧气孔,使其密封。于400 r/min下球磨58次,每次工作20 min,间歇5 min。球磨结束后,用去离子水洗涤球磨罐,得到白色分散液。再将白色分散液置于冻干机(FD-1A-50T,北京BIOCOOL公司)中冻干(-47 $^{\circ}\text{C}$,20 Pa,36 h),得到

白色粉末样品,标记为n-BN。取2 mg n-BN样品超声分散在10 mL去离子水中,制成稳定的分散液,用动态光散射法(DLS)在NanoBrook Omni多角度粒度仪测定了其粒径分布,如图1所示,n-BN的平均粒径为757 nm。

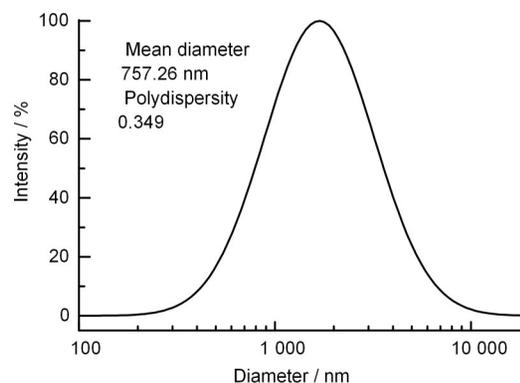


图1 由DLS测得的n-BN的粒径分布曲线
Fig.1 Particle size distribution curve of n-BN measured by DLS

1.3 环氧树脂及其复合材料的制备

纯环氧树脂(EP)的制备流程如下:室温下,将环氧单体TADE与固化剂MHHPA和促进剂DMP-30按照质量比100:100:4在100 mL烧杯中混合,超声20 min,接着在真空烘箱中真空脱气后,再注入喷涂了脱模剂的自制哑铃型不锈钢模具(哑铃型试样窄部分的宽度为 (4.0 ± 0.2) mm,厚度为 (2.0 ± 0.2) mm)中,在鼓风烘箱中加热至100 $^{\circ}\text{C}$ 反应2 h,之后继续升温至140 $^{\circ}\text{C}$ 反应4 h至样品固化完成,最后自然冷却至室温,得到EP样品。

环氧树脂复合材料样品制备流程:室温下,将环氧单体TADE与固化剂MHHPA和促进剂DMP-30按照质量比100:100:4在100 mL烧杯中混合均匀后,向体系中加入一定质量的m-BN或n-BN,连续搅拌2 h后,再超声分散20 min,真空脱气后,再注入喷涂了脱模剂的自制哑铃型不锈钢模具(哑铃型试样窄部分的宽度为 (4.0 ± 0.2) mm,厚度为 (2.0 ± 0.2) mm)中,进行与上述纯EP样品相同的固化条件处理,得到BN质量分数分别为3%、6%和11%的m-BN/EP和n-BN/EP复合材料样品。

1.4 γ -射线辐照实验

将制备好的EP、m-BN/EP和n-BN/EP复合材料样品放入自封袋中,置于 ^{60}Co γ 射线辐射场中直

接辐照, 剂量率为 47 Gy/min, 吸收剂量分别为 250 kGy、490 kGy 和 1 100 kGy。 ^{60}Co 放射源位于中国科学技术大学, 放射性活度为 4.37×10^{14} Bq, 剂量率采用丙氨酸/EPR 标准剂量计标定。

1.5 表征方法

1.5.1 热重分析

样品的热重曲线在岛津差热同步分析仪 DTG-60H 上测得。称取 3~5 mg 树脂或者复合材料放入氧化铝坩埚内, 在氮气氛围下以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率从室温升温至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 。并将 TGA 曲线中样品失重 5% 时的温度作为热分解温度 $T_{d,5\%}$ 。

1.5.2 差示热量扫描(DSC)分析

样品的 DSC 曲线在岛津差示扫描量热仪 DSC-60 上测得。称取 3~5 mg 树脂或者复合材料放入样品池内, 在氮气氛围下以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率从室温升温至 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.5.3 力学性能测试

哑铃型环氧树脂及其复合材料的拉伸性能按照 GB/T 1040.3-2006 在 UTM2502 型电子万能电子试验机上测定其拉伸的应力应变曲线。拉伸速率为 $5\text{ mm}/\text{min}$, 传感器为 2 kN。哑铃形样条窄部分的宽度为 $(4.0 \pm 0.2)\text{ mm}$, 厚度为 $(2.0 \pm 0.2)\text{ mm}$ 。

1.5.4 断裂面形貌的表征

环氧树脂及其复合材料的拉伸断裂面形貌用扫描电子显微镜 (HITACHI SU8220, SEM, 3 kV) 进行观察。观察前对断面进行 80 s 的喷金处理。

1.5.5 DFT 计算

使用杂化关联泛函 B3LYP, 在 6-31G(d) 基组水平下, 应用 Gaussian09 软件对 MHPA 与 TADE 反应形成的一处交联点中的各化学键的键解离能进行了计算。对单个交联点单元以及各化学键解离形成的自由基在优化后的频率分析结果均未出现虚频。

1.5.6 X 射线衍射(XRD)谱图表征

样品的 XRD 谱图在 Rigaku 多功能转靶 X 射线衍射仪 miniflex600 上测得。将厚度为 $(2.0 \pm 0.2)\text{ mm}$ 、边长为 $(1.0 \pm 0.1)\text{ cm}$ 的树脂或者复合材料粘于样品板上测定, 管压 40 kV, 管流 15 mA。 2θ 扫描范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$ 。

2 结果与讨论

2.1 γ 辐射对 EP 力学性能和热稳定性的影响

EP 在不同吸收剂量下的拉伸强度和 TG 曲线分别如图 2(a) 和 (b) 所示。结果显示, 在未辐照时, EP 的拉伸强度为 $(60.8 \pm 1.08)\text{ MPa}$, 热分解温度为 $308.6\text{ }^\circ\text{C}$ 。而当吸收剂量超过 250 kGy 后, EP 的拉伸强度和热稳定性能均随吸收剂量增大而逐渐下降, 在吸收剂量为 250 kGy 和 490 kGy 时, EP 的热分解温度分别为 $304.8\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $297.8\text{ }^\circ\text{C}$ 。当吸收剂量达到 1 100 kGy 时, EP 的拉伸强度下降至 $(52.80 \pm 3.64)\text{ MPa}$, 热分解温度也降低至 $275.3\text{ }^\circ\text{C}$ 。参考文献[22], 可见这种热分解温度的下降是由于辐射导致环氧树脂裂解而造成的。

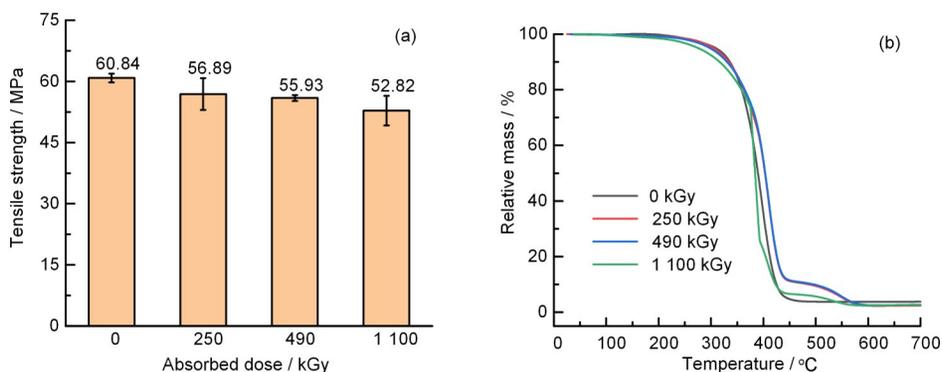


图2 受不同吸收剂量 γ 射线辐照后EP的拉伸强度(a)和TG曲线(b)(彩色见网络版)
Fig.2 Tensile strength (a) and TG curves (b) of EP before and after being irradiated by γ -ray at different absorbed doses (color online)

为了从化学结构内在能量变化的角度讨论环氧树脂在 γ 射线作用下的裂解方式, 使用密度泛函理论对EP交联结构中的化学键键能进行了计算。

本工作所讨论的EP体系, 即在叔胺作为促进剂存在的条件下, TADE与MHPA形成交联网络的反应式如图3所示^[23]。

本工作重点计算分析了一个典型的交联结构单元中各化学键的键解离能，由图3可以看到，MHHPA和TADE的六元环结构中任何一个键破坏后都不会导致交联点的解开，因此优先考虑交联

结构单元中环外的化学键的影响，又由于两边环氧基开环后的结构是相同的，因此可计算图3虚线框中的单键键能进行比较，结果如图4所示。

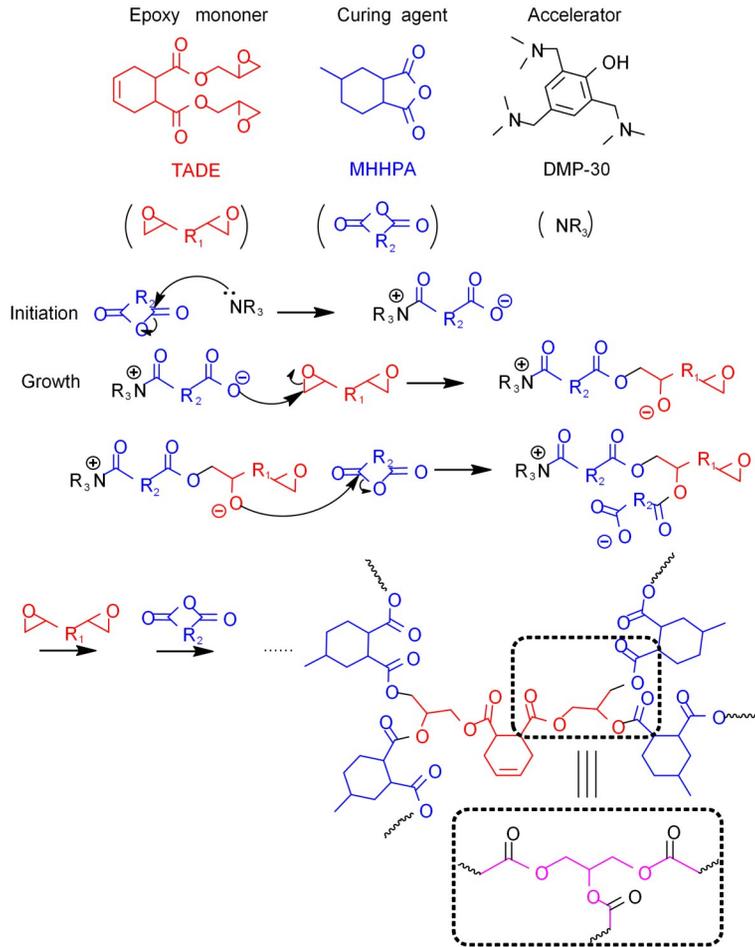


图3 TADE、MHHPA和DMP-30分子结构以及树脂固化反应机理
Fig.3 Molecular structure of TADE, MHHPA, and DMP-30 and the curing mechanism of resin

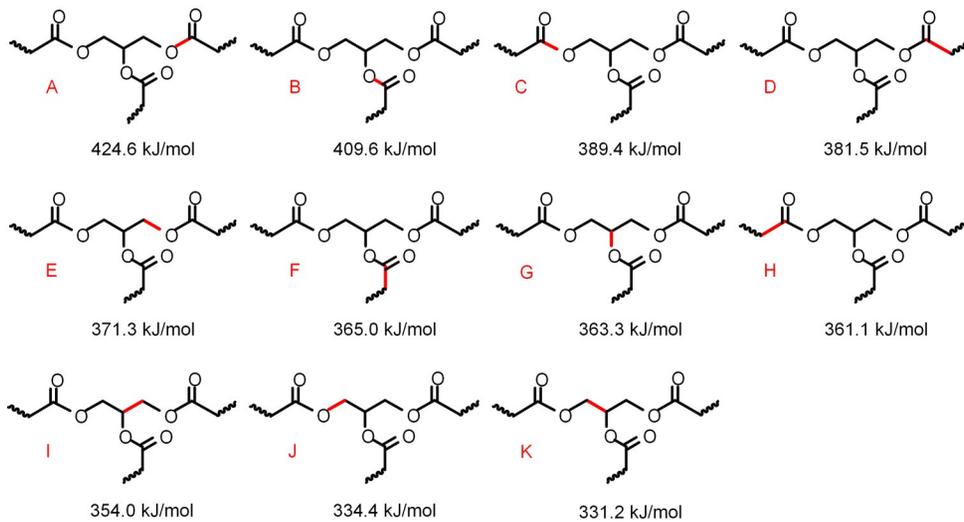


图4 DFT法计算得到的环氧树脂交联点结构中各化学键的键解离能
Fig.4 Calculated bond dissociation energies of every bond in crosslinking structure of epoxy resin

在MHHPA固化TADE形成的交联结构中,3个酯基中的C-O键,即图4A、B、C中红色标记的化学键,键解离能是最高的,分别为424.6 kJ/mol、409.6 kJ/mol和389.4 kJ/mol,说明此类化学键相对来说较为稳定。相比之下,TADE结构单元中醇C-O键,即图4J中红色标记的化学键,以及环氧基开环后的C-C键,即图4K中红色标记的化学键,它们的解离能分别为334.4 kJ/mol和331.2 kJ/mol,是交联结构单元中所有化学键的解离能中最低的,这意味着在高能射线作用下,MHHPA固化TADE体系中J、K位置处化学键最容易发生裂解。而从结构上看,这两个化学键的断裂将直接导致交联网络的解体。

2.2 γ 辐射对m-BN/EP和n-BN/EP力学性能的影响

不同h-BN添加量的m-BN/EP和n-BN/EP复合材料在不同吸收剂量下的拉伸强度如图5所示,辐照前,随着m-BN和n-BN加入量的增加,环氧树脂复合材料的拉伸强度逐渐减小。EP的拉伸强度

为(60.8 \pm 1.08) MPa,而添加的BN质量分数为3%、6%和11%时,m-BN/EP的拉伸强度分别为(58.30 \pm 1.17)MPa、(55.11 \pm 1.78) MPa和(52.69 \pm 2.45) MPa,而相应含量的n-BN/EP的拉伸强度则分别为(53.86 \pm 1.43) MPa、(51.81 \pm 1.26) MPa和(50.29 \pm 0.74) MPa,这说明在相同的填料质量分数下,添加微米级的BN要比添加粒径更小的亚微米级的BN更有利于保持复合材料的力学性能。这是由于在相同的质量分数下,氮化硼粒径越小,复合材料单位体积内粒子越多,与基体间的界面积越大,界面能升高,使得整体力学强度下降^[24-26]。

辐照前EP和BN/EP复合材料的DSC曲线如图6所示。从图6可以看出,复合材料的 T_g 也是随着h-BN量的增加而逐渐下降,并且n-BN/EP的 T_g 下降比m-BN/EP体系的更显著。当n-BN质量分数为11%时,复合材料的 T_g 仅为93.1 $^{\circ}$ C,而纯EP的 T_g 为110.9 $^{\circ}$ C,这也说明了在相同质量分数下,n-BN的数量越多,对树脂的交联反应影响更大,也使得复合环氧树脂材料的力学强度下降。

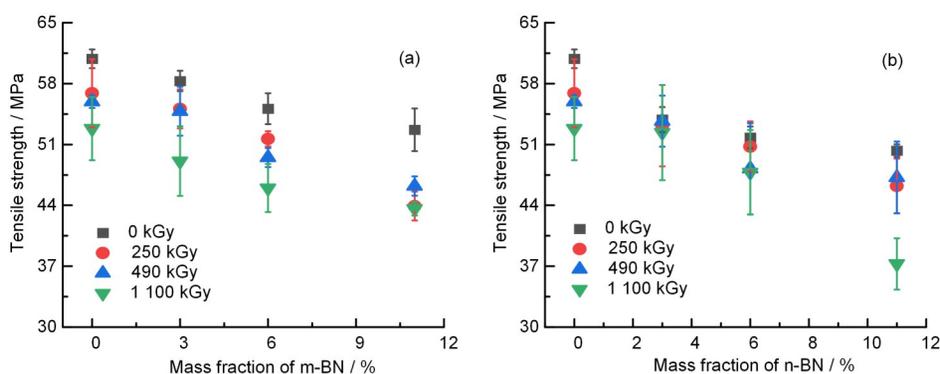


图5 受不同吸收剂量的 γ 射线辐照后m-BN/EP(a)和n-BN/EP(b)复合材料的拉伸强度
Fig.5 Tensile strengths of m-BN/EP (a) and n-BN/EP (b) composites after being irradiated by γ -ray at different absorbed doses

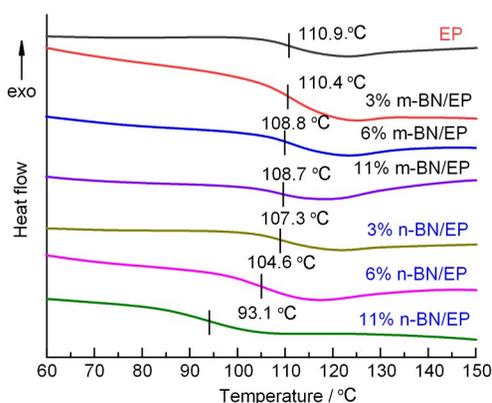


图6 辐照前EP及其BN/EP复合材料的DSC曲线
Fig.6 DSC curves of EP and BN/EP composites before γ -ray radiation

当EP、m-BN/EP和n-BN/EP处于 γ 辐射场中,随着吸收剂量的增加,三者的拉伸强度均有一定的下降。在吸收剂量为250 kGy时,质量分数为3%和6%的n-BN/EP复合材料的拉伸强度分别为(53.17 \pm 4.67) MPa和(50.75 \pm 2.89) MPa,相比于未辐照时分别仅下降了1.3%和2.0%。而在n-BN含量为11%时,复合材料在吸收剂量为250 kGy时,拉伸强度下降了8.1%,表明在n-BN质量分数<6%时,n-BN/EP在低吸收剂量下可以维持力学性能基本不变。在吸收剂量为1100 kGy时,EP的拉伸强度下降13.2%。而在相同的吸收剂量下,质量分数为3%、6%和11%的m-BN/EP复合材料的拉伸强

度相较于未辐照时分别下降了15.8%、14.6%和17.2%；而质量分数为3%、6%和11%的n-BN/EP复合材料的拉伸强度相较于未辐照时分别下降了2.8%、7.7%和25.9%。这说明适量添加BN可以减轻辐射对BN/EP复合材料的损伤，而辐照后的力学强度是BN粒径和添加量综合影响的结果，因此可以看到，在所有样品中，当吸收剂量达到1 100 kGy时，质量分数为3%的n-BN/EP的拉伸强度最大。

环氧树脂及其复合材料拉断后的断裂面形貌如图7所示。很明显，几乎所有样品均显示出基体

脆性断裂的特征，这说明所添加的BN与树脂基体之间仅存在弱相互作用，这也可以解释上述复合材料的力学强度随BN粒子添加量增加而逐渐下降的结果。EP、3% m-BN/EP和3% n-BN/EP复合材料的XRD谱图如图8所示。谱图显示，纯的EP树脂基体是非晶态的，而3% m-BN/EP和3% n-BN/EP复合材料，在非晶衍射图上只叠加了h-BN(002)、(100)晶面的特征衍射峰($2\theta=26.8^\circ$ 、 41.6°)，说明h-BN的引入并不会诱发环氧树脂基体结晶，同时也说明与高分子链共混，也不会影响h-BN的晶体结构。

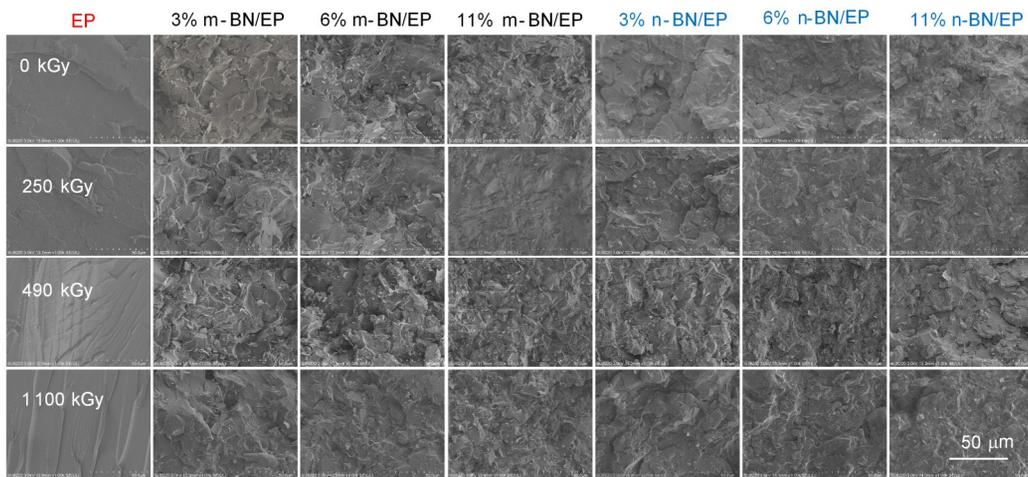


图7 辐照前后EP及其复合材料断裂面的SEM图像
Fig.7 SEM images of EP and its composites before and after being irradiated at different doses

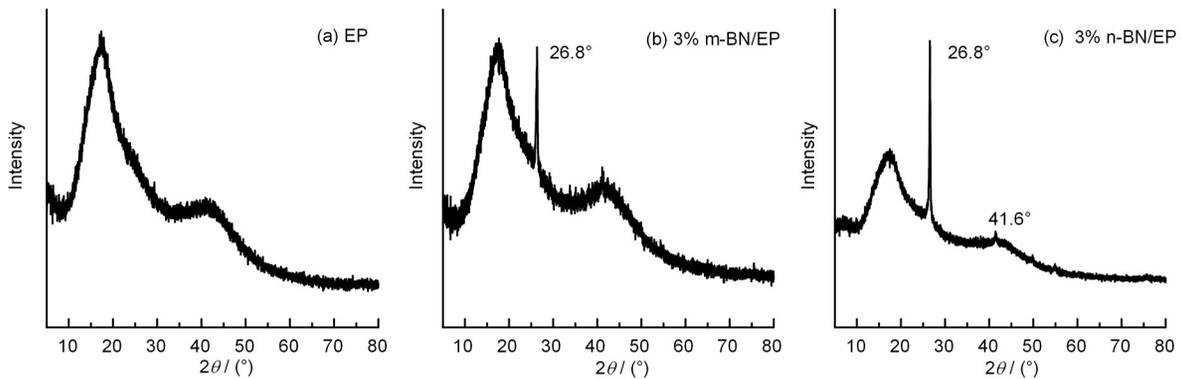


图8 EP、3% m-BN/EP和3% n-BN/EP复合材料的XRD谱图
Fig.8 XRD patterns of EP, 3% m-BN/EP and 3% n-BN/EP

2.3 γ 辐射对m-BN/EP和n-BN/EP热稳定性的影响

辐照前后m-BN/EP和n-BN/EP复合材料的TG曲线如图9所示，测得的热分解温度列于表1。

辐照前，m-BN/EP复合材料的热分解温度均

高于EP(308.6 $^\circ\text{C}$)，而n-BN/EP复合材料的热分解温度却均低于EP，这可能是由于在相同的含量时，大片的m-BN有着更好的导热性能从而导致其复合材料的热稳定性高^[27]，而尺寸更小的n-BN会多处分散进而影响环氧树脂正常交联进而导致热稳定

性能的下降。而当材料处于 γ 辐射场中,随着吸收剂量的增加,所有材料的热分解温度均有所下降,说明EP、m-BN/EP和n-BN/EP材料均发生了辐射裂解过程,导致交联程度下降。当吸收剂量为1 100 kGy时,质量分数为11%的m-BN/EP在相同的吸收剂量下的热分解温度为279.0 $^{\circ}\text{C}$,而在相同的吸收剂量下EP的热分解温度为275.3 $^{\circ}\text{C}$ 。此外,当n-BN质量分数为3%、吸收剂量为1 100 kGy

时,n-BN/EP复合材料的热分解温度为277.9 $^{\circ}\text{C}$,也略高于EP,表明此填充量的n-BN在高吸收剂量下也对环氧树脂辐射下的热稳定性有一定的改善,但是当n-BN含量进一步增加,复合材料由于本身较低交联度和高剂量射线的破坏进而导致热稳定性能的进一步恶化(在1 100 kGy的吸收剂量下,n-BN质量分数为6%和11%的复合材料的热分解温度分别为253.8 $^{\circ}\text{C}$ 和245.1 $^{\circ}\text{C}$)。

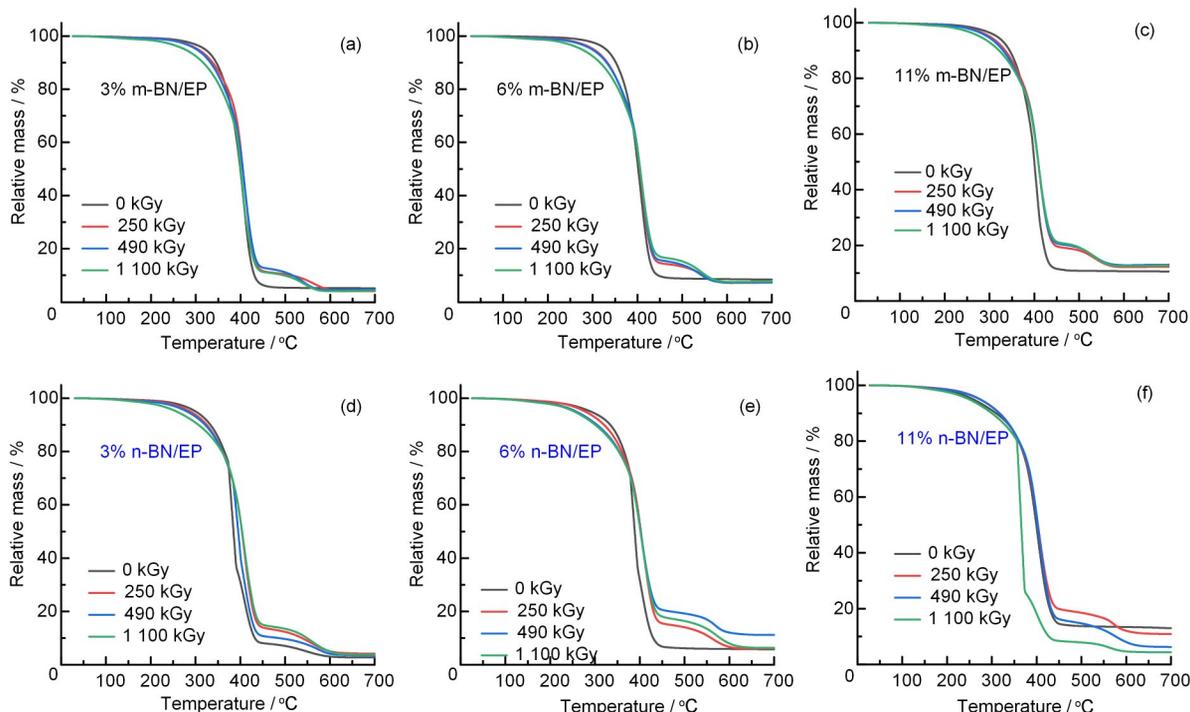


图9 γ 射线辐照前后m-BN/EP和n-BN/EP的TG曲线(彩色见网络版)

Fig.9 TG curves of m-BN/EP and n-BN/EP after being irradiated by γ -ray at different absorbed doses (color online)

表1 γ 射线辐照前后m-BN/EP和n-BN/EP的热分解温度($T_{d,5\%}$)

Table 1 Thermal decomposition temperature ($T_{d,5\%}$) of m-BN/EP and n-BN/EP composites after being irradiated by γ -ray at different absorbed doses

样品 Sample	$T_{d,5\%} / ^{\circ}\text{C}$ (0 kGy)	$T_{d,5\%} / ^{\circ}\text{C}$ (250 kGy)	$T_{d,5\%} / ^{\circ}\text{C}$ (490 kGy)	$T_{d,5\%} / ^{\circ}\text{C}$ (1 100 kGy)
m-BN/EP (3%)	321.0	305.2	301.6	275.9
m-BN/EP (6%)	330.0	302.1	298.7	275.6
m-BN/EP (11%)	317.0	301.2	295.8	279.0
n-BN/EP (3%)	300.7	288.4	281.3	277.9
n-BN/EP (6%)	290.8	278.2	258.1	253.8
n-BN/EP (11%)	278.3	273.9	253.2	245.1

3 结论

本论文利用密度泛函理论研究了MHHPA固化TADE体系在 γ 射线下可能的裂解方式,结果表明:在MHHPA固化TADE形成的交联点中,键解

离能最低的化学键为TADE结构单元中醇C-O键和异丙醇酯位置处的C-C键。接着研究了两种不同粒径的BN填充下环氧树脂复合材料(m-BN/EP和n-BN/EP)的耐辐射性能,实验结果表明,辐照后的力学强度是BN粒径和添加量综合影响的结

果, 在所有样品中, 当吸收剂量达到 1 100 kGy 时, 质量分数为 3% 的 h-BN/EP 的拉伸强度最大, 其热分解温度也最高。因此, 少量添加亚微米级尺寸的 h-BN 可以提升环氧树脂的耐辐射性能。

作者贡献声明 汪谟贞和葛学武提出了本文的研究思路和实验方案; 潘祖雄完成了本工作中几乎所有环氧树脂以及 BN/EP 复合材料的制备和表征; 王佳健为 BN 的球磨法制备以及力学性能的测试提供了指导; 葛志青为复合材料的辐照条件确定做出了贡献。所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

参考文献

- Jin F L, Li X, Park S J. Synthesis and application of epoxy resins: a review[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, **29**: 1-11. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.03.026.
- Verma C, Olasunkanmi L O, Akpan E D, *et al.* Epoxy resins as anticorrosive polymeric materials: a review[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, **156**: 104741. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104741.
- May C. Epoxy resins: chemistry and technology[M]. 2nd ed. Boca Raton: Routledge, 2018.
- Rojdev K, O'Rourke M J E, Hill C, *et al.* In-situ strain analysis of potential habitat composites exposed to a simulated long-term lunar radiation exposure[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2013, **84**: 235-241. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2012.05.004.
- Zimmermann J, Sadeghi M Z, Schroeder K U. The effect of γ -radiation on the mechanical properties of structural adhesive[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2019, **93**: 102334. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2019.01.028.
- Hou L Y, Wu Y Y, Xiao J D, *et al.* Degeneration and damage mechanism of epoxy-based shape memory polymer under 170 keV vacuum proton irradiation[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, **166**: 8-16. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.017.
- Queiroz D P R, Fraisse F, Fayolle B, *et al.* Radiochemical ageing of epoxy coating for nuclear plants[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2010, **79**(3): 362-364. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2009.08.034.
- Zhang D, Xing A, Li B, *et al.* Effects of proton and electron irradiations on the dielectric properties of epoxy/anhydride cured products[J]. *Microelectronics Reliability*, 2022, **138**: 114745. DOI: 10.1016/j.microrel.2022.114745.
- 李广宇, 李子东, 吉利, 等. 环氧胶黏剂与应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
LI Guangyu, LI Zidong, JI Li, *et al.* Epoxy adhesive and application techniques[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- 陈可平, 刘文, 赵秀丽, 等. 环氧树脂辐射老化的研究进展[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2022, **40**(1): 010101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021-0101.
CHEN Keping, LIU Wen, ZHAO Xiuli, *et al.* Progress in radiation aging of epoxy resins[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2022, **40**(1): 010101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021-0101.
- Kacem I, Daoudi M, Dridi W, *et al.* Effects of neutron-gamma radiation on the free radical contents in epoxy resin: upconversion luminescence and structural stabilization[J]. *Applied Physics A*, 2019, **125**(11): 1-9. DOI: 10.1007/s00339-019-3065-z.
- 常乐, 张衍, 刘育建, 等. 环氧树脂的 γ 射线辐照损伤机理研究[J]. *热固性树脂*, 2016, **31**(1): 10-14. DOI: 10.13650/j.cnki.rgxs.2016.01.003.
CHANG Le, ZHANG Yan, LIU Yujian, *et al.* Study on the damage mechanism for epoxy resin under gamma irradiation[J]. *Thermosetting Resin*, 2016, **31**(1): 10-14. DOI: 10.13650/j.cnki.rgxs.2016.01.003.
- Diao F Y, Zhang Y, Liu Y J, *et al.* γ -Ray irradiation stability and damage mechanism of glycidyl amine epoxy resin[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2016, **383**: 227-233. DOI: 10.1016/j.nimb.2016.07.009.
- Ji Z Y, Zhang F, Chen H B, *et al.* Study on the species and stability of free radicals in bisphenol-a based epoxy resin induced by γ irradiation up to 1 000 kGy[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2022, **197**: 110220. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2022.110220.
- Chang L, Zhang Y, Liu Y J, *et al.* Preparation and characterization of tungsten/epoxy composites for γ -rays radiation shielding[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2015, **356/357**: 88-93. DOI: 10.1016/j.nimb.2015.04.062.
- Kilic M, Ergin Y, Karabul Y, *et al.* Experimental comparison of PbO and BaO addition effect on gamma ray shielding performance of epoxy polymer[J]. *Avrupa*

- Bilim Ve Teknoloji Dergisi, 2019(16): 256-266.
- 17 Bai X, Zhang C X, Zeng X L, *et al.* Recent progress in thermally conductive polymer/boron nitride composites by constructing three-dimensional networks[J]. Composites Communications, 2021, **24**: 100650. DOI: 10.1016/j.coco.2021.100650.
- 18 Weng Q H, Wang X B, Wang X, *et al.* Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2016, **45**(14): 3989-4012. DOI: 10.1039/C5CS00869G.
- 19 Cataldo F, Iglesias-Groth S. Neutron damage of hexagonal boron nitride: h-BN[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017, **313**(1): 261-271. DOI: 10.1007/s10967-017-5289-8.
- 20 Jiao L M, Wang Y, Wu Z H, *et al.* Effect of gamma and neutron irradiation on properties of boron nitride/epoxy resin composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, **190**: 109643. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109643.
- 21 朱文刚, 姜志文, 陈洪兵, 等. γ 辐射对氮化硼/环氧树脂复合材料性能的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2020, **38**(3): 030201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2020.rj.38.030201.
- ZHU Wengang, JIANG Zhiwen, CHEN Hongbing, *et al.* γ -ray radiation effect on the properties of boron nitride/epoxy composites[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2020, **38**(3): 030201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2020.rj.38.030201.
- 22 Wu Z X, Li J W, Huang C J, *et al.* Effect of gamma irradiation on the mechanical behavior, thermal properties and structure of epoxy/glass-fiber composite[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, **441**(1/2/3): 67-72. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.05.041.
- 23 陈平, 刘胜平, 王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- CHEN Ping, LIU Shengping, WANG Dezhong. Epoxy resins and their applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- 24 Rasul M G, Kiziltas A, Arfaei B, *et al.* 2D boron nitride nanosheets for polymer composite materials[J]. NPJ 2D Materials and Applications, 2021, **5**: 56. DOI: 10.1038/s41699-021-00231-2.
- 25 Soga K, Saito T, Kawaguchi T, *et al.* Percolation effect on thermal conductivity of filler-dispersed polymer composites[J]. Journal of Thermal Science and Technology, 2017, **12**(1): JTST0013. DOI: 10.1299/jtst.2017jtst0013.
- 26 Donnay M, Tzavalas S, Logakis E. Boron nitride filled epoxy with improved thermal conductivity and dielectric breakdown strength[J]. Composites Science and Technology, 2015, **110**: 152-158. DOI: 10.1016/j.compscitech.2015.02.006.
- 27 王佳健, 姜志文, 葛志青, 等. 六方氮化硼/丙烯酸酯橡胶复合材料的制备、性能及 γ 射线辐射效应[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2022, **40**(6): 060201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0056.
- WANG Jiajian, JIANG Zhiwen, GE Zhiqing, *et al.* Hexagonal boron nitride/acrylic rubber composites: preparation, thermal and mechanical properties, and effect of γ -radiation[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2022, **40**(6): 060201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0056.