六方氮化硼含量及其尺寸对硅橡胶辐射稳定性的影响

吴志豪 李一帆 沈 杭 林铭章
（中国科学技术大学核科学技术学院 合肥 230026）

摘要 本研究将六方氮化硼（*h*-BN）作为功能性填料引入硅橡胶中，以增强其辐射稳定性。探讨填料的添加量和尺寸对复合材料力学性能、热稳定性和辐射稳定性的影响，并探究*h*-BN增强硅橡胶辐射稳定性的机理。应力-应变曲线和硬度测试实验结果表明，填充20份*h*-BN的硅橡胶复合材料（BN/SR-20）具有优异的力学性能，其拉伸强度、100%定伸应力（S_{100}）和硬度分别比未填充*h*-BN的原硅橡胶（SR-U）提高了5.9%、69.1%和15.6%。同时，BN/SR-20比SR-U的辐射稳定性更高，在电离辐射环境中，其拉伸强度和S_{100}均明显优于SR-U。*h*-BN横向尺寸越大，越有利于减缓硅橡胶辐射老化进程。此外，通过气相色谱测定样品辐解气体（氢气）产额和氧气消耗量，以及结合自由基清除实验结果，证明添加*h*-BN可以降低O_2在硅橡胶中的扩散速率，从而实现复合材料耐辐射性能的增强。

关键词 六方氮化硼，硅橡胶，力学性能，辐射稳定性，氧气扩散
中图分类号 TL13
DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0102
CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2024-0102
引用该文：
吴志豪, 李一帆, 沈杭, 等. 六方氮化硼含量及其尺寸对硅橡胶辐射稳定性的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, **42**(6): 060201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0102.
WU Zhihao, LI Yifan, SHEN Hang, *et al*. Effects of the amount and size of hexagonal boron nitride on the radiation resistance of silicone rubber[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, **42**(6): 060201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0102.

Effects of the amount and size of hexagonal boron nitride on the radiation resistance of silicone rubber

WU Zhihao LI Yifan SHEN Hang LIN Mingzhang
(*School of Nuclear Science and Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

ABSTRACT To enhance the radiation stability of silicone rubber (SR) and ensure its safe and reliable performance, hexagonal boron nitride (*h*-BN) was incorporated into SR as a functional filler. The effects of the filler amount and size on the mechanical properties, thermal stability, and radiation resistance of SR composites were investigated. The mechanism through which *h*-BN improved the radiation stability of SR was explored. The

基金资助：国家自然科学基金（22276180、U2241289）资助
第一作者：吴志豪，男，1993年12月出生，2016年于兰州大学获学士学位，现为中国科学技术大学核科学技术学院在读博士研究生，核科学与技术专业
通信作者：林铭章，教授，E-mail: gelin@ustc.edu.cn
收稿日期：初稿 2024-11-01；修回 2024-11-29
Supported by National Natural Science Foundation of China (22276180, U2241289)
First author: WU Zhihao (male) was born in December 1993, and obtained his bachelor's degree from Lanzhou University in 2016. Now he is a doctoral student majoring in nuclear science and technology at University of Science and Technology of China
Corresponding author: LIN Mingzhang, professor, E-mail: gelin@ustc.edu.cn
Received 01 November 2024; accepted 29 November 2024

experimental results of stress-strain and hardness tests showed that the SR composite filled with 20 parts of *h*-BN (BN/SR-20) exhibited excellent mechanical properties. The tensile strength, 100% constant tensile stress (S_{100}), and hardness of BN/SR-20 improved by 5.9%, 69.1%, and 15.6%, respectively, compared with those of unfilled SR (SR-U). BN/SR-20 displayed higher radiation resistance than SR-U, and its tensile strength and S_{100} were significantly better than those of SR-U in an ionizing-radiation environment. A larger transverse size of *h*-BN was found to be more effective in slowing down the radiation-aging process of SR. In addition, gas chromatography analysis of the radiolytic gas (hydrogen) yield and oxygen consumption of the composites and free-radical-scavenging experiments revealed that the addition of *h*-BN reduced the diffusion rate of O_2 in SR and enhanced the radiation resistance of the composites.

KEYWORDS Hexagonal boron nitride, Silicone rubber, Mechanical property, Radiation resistance, Diffusion of oxygen

CLC TL13

硅橡胶(SR)是一种由硅原子和氧原子依次交替形成主链的杂链弹性体，其耐热耐寒性、化学稳定性、电绝缘性和耐磨性等性能优于普通橡胶[1]，因此广泛应用于核能、航空航天和放射医疗等领域[2-4]。随着现代工业发展的多样化、复杂化，硅橡胶现有的性能无法适配日益变化的高温、强辐射等复杂环境。例如，SR作为核电站内部分电缆的外层绝缘材料[5]，不可避免会遭受电离辐射损伤，从而引起交联密度增大、断裂伸长率降低、材料硬化等结构和性能的劣化[6]。这些变化容易使材料失效，对工业安全造成潜在威胁。因此，提高SR等多种聚合物的辐射稳定性已成为近年来的热点关注问题[7-9]。

现有研究表明，SR在电离辐射环境下，会发生主链和侧基的断裂，形成含有R−Si•、R−Si−CH_2•等大分子自由基和H•、CH_3•等小分子自由基[10]。大分子自由基之间容易发生H或Y型交联，使SR交联密度进一步提升[11-12]。小分子自由基则相互作用或与侧基发生抽氢反应，形成氢气、甲烷和乙烷等气体[13-14]。此外，氧气的存在会极大地抑制SR辐射交联过程，加快其老化进程[15-16]。基于对提高聚合物耐辐射性能的研究发现，可利用添加2-乙烯基萘[17]、苯基修饰白炭黑[18]、石墨烯[19]、还原氧化石墨烯[20]、CeO_2/石墨烯[21]、碳掺杂氮化硼[22]等功能性填料，通过耗散辐射能量、清除自由基或降低氧气扩散速率等机理来综合提高聚合物的耐辐射性能。

六方氮化硼(*h*-BN)是具有宽带隙(~5.6 eV)、高介电常数(4~8)、高导热性的二维材料[23]，相较于其他功能性粒子，*h*-BN作为填料更有利于保持聚合物卓越的绝缘性和热稳定性。同时，*h*-BN含有丰富的B原子，能够高效吸收热中子，为其在复杂辐射环境中的应用提供了便利，目前已成为辐射屏蔽材料中填料的理想选择[24]。因此，近年来研究*h*-BN在提高聚合物辐射稳定性方面的工作已逐渐增多。研究表明，填充*h*-BN能够有效增强氟橡胶[25]、环氧树脂[26]、丙烯酸酯橡胶[27]等多种聚合物的耐辐射性能。然而，针对不同尺寸*h*-BN对聚合物耐辐射性能的影响鲜有研究，并且*h*-BN如何提高聚合物辐射稳定性有待进一步探究。

本研究采用机械共混法制备了一系列六方氮化硼/硅橡胶复合材料(BN/SR)。重点研究*h*-BN填充量和横向尺寸对复合材料力学性能、热稳定性及辐射稳定性的影响。同时，通过交联密度、气体含量、自由基清除效果等测试，阐明了*h*-BN影响硅橡胶辐射稳定性的机制。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

甲基乙烯基硅橡胶生胶(SR gum)购于东爵有机硅有限公司，分子量为620 000±20 000，含有(0.17±0.01)%乙烯基；气相法白炭黑(FS)购于Deguassa公司，粒径为12 nm；羟基硅油(SiOH)购于兴驰化工科技有限公司，羟值为8.5~10，黏度为25~30 mm^2/S(25 ℃)；乙醇(99.7%)购于国药集团化学试剂有限公司；2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷(DBPMH,93%)、1,1-二苯基-2-苦基肼自由基(DPPH,97%)和不同尺寸六方氮化硼均购于阿拉丁生化科技有限公司。其中*h*-BN尺寸分别为<150 nm(99.8%)、1~2 μm(99.9%)、≤10 μm(99.9%)和≤45 μm(99.9%)，依次命名为B1、B2、

B3和B4。

1.2 原硅橡胶(SR-U)和六方氮化硼/硅橡胶复合材料的制备

硅橡胶复合材料通过机械共混的方法进行制备，具体步骤如下：室温下，在密炼机转子转速为50 r/min情况下，依次按照生胶、FS、SiOH、*h*-BN和DBPMH物料顺序进行投放，各物料配方如表1所示。随后提高转速至90 r/min，机械搅拌20 min，其间将混合物料取出并重新投放3次，使各种配料混合均匀。机械共混结束后，将混合物置于平板硫化仪中进行一段硫化，硫化条件为170 ℃、16 MPa和10 min。二段硫化则在鼓风烘箱中进行，样品在200 ℃下持续加热4 h，除去易挥发的小分子产物并进一步提高硫化效果。其中，所有硫化橡胶样品中均添加30 phr(phr，每100 g橡胶中的质量份数)白炭黑，以增强硫化橡胶机械性能，使其达到可实际使用的机械性能需求。未填充*h*-BN的SR-U作为对照样品，采用相同方法进行制备。

表1 六方氮化硼/硅橡胶复合材料配方
Table 1 The formulations of BN/SR composites

样品 Sample	SR gum / phr	FS / phr	SiOH / phr	*h*-BN / phr	DBPMH / phr
SR-U	100	30	8	0	1
BN/SR-1	100	30	8	1 (B2)	1
BN/SR-3	100	30	8	3 (B2)	1
BN/SR-5	100	30	8	5 (B2)	1
BN/SR-10	100	30	8	10 (B2)	1
BN/SR-20	100	30	8	20 (B2)	1
BN/SR-B1	100	30	8	8 (B1)	1
BN/SR-B2	100	30	8	8 (B2)	1
BN/SR-B3	100	30	8	8 (B3)	1
BN/SR-B4	100	30	8	8 (B4)	1

1.3 γ射线辐照实验

利用^{60}Co放射源对制备的硫化橡胶样品在室温和空气氛围下进行γ射线辐照，吸收剂量率为50 Gy/min。放射源活度为4.66×10^{14} Bq，位于中国科学技术大学。

1.4 表征方法

通过扫描电子显微镜(SEM，GeminiSEM 500，Zeiss)观察样品横截面，获取*h*-BN在硅橡胶基体中的分散情况。按照GB/T 528—2009标准[28]，将硫化橡胶裁剪成2 mm厚的哑铃型样条，利用AGS-X型电子万能实验机(SHIMADZU)在室温下测量样品的应力-应变曲线，拉伸速度为200 mm/min。每个样品进行5次平行实验，结果取平均值。按照GB/T 531.1—2008标准[29]，利用邵氏A型硬度计对橡胶样品进行硬度测量，每个样品在不同位置测量5次，结果取平均值。复合材料的热稳定性通过热重分析仪(TG，Q5000IR，TA)在氮气氛围中进行测定，测量温度范围为30~800 ℃，升温速率为10 °C/min。样品辐照后气体的含量变化由气相色谱仪(GC-2014，SHIMADZU)进行分析，以氩气为载气，将1 mL产物气体流通MS-5A型色谱柱，柱温为70 ℃。气体检测前，将密封在玻璃瓶中的辐照后样品在室温下静置20 d，使辐解气体完全从样品中释放。样品的交联密度(v，mol/cm^3)通过平衡溶胀法进行测量：在室温下将样品置于甲苯中浸泡，并恒温静置7 d，随后将样品取出并快速用滤纸擦拭干净样品表面残留甲苯，并置于称量瓶中进行质量测定。根据Flory-Rehner公式计算样品的交联密度[30]，见式(1)。

$$v=\frac{\rho_r}{M_c}=\frac{-[\ln(1-V_r)+V_r+\chi V_r^2]}{V_o(V_r^{\frac{1}{3}}-0.5V_r)} \tag{1}$$

式中：ρ_r是硅橡胶的密度，g/cm^3；M_c是交联键间平均分子量，g/mol；V_r是橡胶在平衡溶胀时的体积分数，由公式(2)计算获得；V_o是甲苯的摩尔体积(106.35 cm^3/mol)；χ是甲苯和硅橡胶的Flory-Huggins相互作用参数(0.465)[31]。

$$V_r=\frac{\frac{W_r}{\rho_r}}{\frac{W_s}{\rho_s}+\frac{W_r}{\rho_r}} \tag{2}$$

式中：W_r和W_s分别为橡胶样品溶胀前的质量和溶胀平衡时进入橡胶基体中甲苯的质量；ρ_r是甲苯的密度，25 ℃时为0.867 g/cm^3。

h-BN清除自由基的能力通过DPPH自由基清除实验测得，具体步骤为：配置0.1 mmol/L的DPPH乙醇溶液，避光保存。配置0.8 g/L、1.2 g/L、1.6 g/L和2.0 g/L的B2型*h*-BN乙醇分散液，并超声处理20 min使样品分散均匀。在离心管中分别加入2 mL DPPH乙醇溶液和2 mL *h*-BN分散液，作为样品组；空白组则为2 mL乙醇与2 mL *h*-BN乙醇分散液混合；对照组由2 mL DPPH储备液和2 mL乙醇混合而成。所有样品避光保存30 min，

随后在转速10 000 r/min下离心10 min，取上清液，利用紫外-可见分光光度计（UV-2600，SHIMADZU）测量其吸光度。不同分散度的*h*-BN对DPPH的清除率（RSA）由式（3）计算获得。

$$\mathrm{RSA}=\left(\frac{A_C-A_S+A_B}{A_C}\right)\times 100\% \qquad (3)$$

式中：A_B、A_S和A_C分别为空白组、样品组和对照组在517 nm处的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 *h*-BN对硅橡胶力学性能的影响

填料在聚合物基体中的分散状态对复合材料多种性能具有显著影响[32]。图1展示了不同*h*-BN填充量下BN/SR复合材料横截面的微观形貌。在低倍率下，SR-U横截面呈现出平整光滑的特征；提高放大倍率，可以观察到大量均匀分布的球形颗粒物，其直径约为10 nm。所有硅橡胶样品配方中含有大量白炭黑（补强剂），其形貌特征与SEM中观察到的球形颗粒物相似，因此，该颗粒可确定为白炭黑。引入*h*-BN后，BN/SR复合材料的横截面上开始出现直径约几微米的不规则凸起物或凹坑，且凸起物和凹槽尺寸与*h*-BN尺寸大致相当。这一现象表明，在外力作用下，*h*-BN易与硅橡胶基体产生相分离。*h*-BN与聚合物基体相容性较差的原因可能是由于*h*-BN表面缺乏活性官能团，无法与硅橡胶基体形成有效的化学键合。尽管如此，所有复合材料均未观测到明显的填料团聚现象，表明在20 phr填充范围内，*h*-BN能够在硅橡胶基体中实现较为均匀的分散。

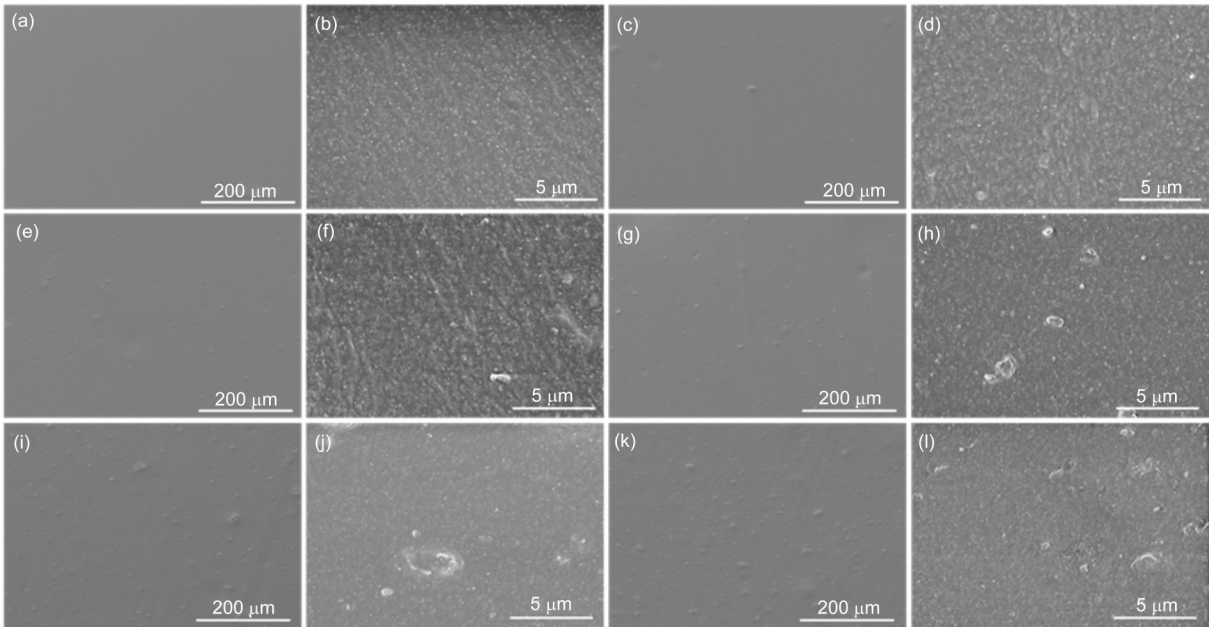


图1 SR-U（a，b）和BN/SR复合材料横截面SEM图，填充量分别为1 phr（c，d）、3 phr（e，f）、5 phr（g，h）、10 phr（i，j）和20 phr（k，l）

Fig.1 Cross section SEM images of SR-U (a, b) and BN/SR composites loading 1 phr (c, d), 3 phr (e, f), 5 phr (g, h), 10 phr (i, j), and 20 phr (k, l) of *h*-BN

在聚合物复合材料的力学性能研究中，橡胶的交联网络结构被广泛认为是影响材料性能的关键因素之一[33-34]。通过平衡溶胀法对SR-U和BN/SR复合材料的交联密度（v）和交联键间平均分子量（M_c）进行了测定。如图2所示，随着*h*-BN填充量的增加，复合材料的交联密度呈现先降低后升高的变化趋势，相应地，M_c表现出相反趋势。硫化橡胶交联网络结构的形成主要涉及两个方面：首先，硫化剂作为连接媒介，促使聚合物分子链发生化学键合，从而赋予线性聚硅氧烷三维网络结构；其次，填料与聚合物分子链之间发生物理缠绕或者化学键合作用，进一步增加网络结构复杂性。由于从SEM观测结果中可知，*h*-BN与硅橡胶基体相容性较差，主要发生物理缠绕，并且，*h*-BN横向尺寸是白炭黑粒径的数十倍。因此，当加入少量*h*-BN后（1 phr），部分白炭黑与橡胶分子链之间的化学结合会被*h*-BN所阻碍。而此时产生的物理缠绕对交联网络结构的贡献不足以补偿其对

白炭黑-硅橡胶交联作用的阻碍效应，因此导致复合材料交联密度降低。然而，随着*h*-BN含量的进一步增加，尽管其对白炭黑-硅橡胶相互作用的阻碍作用增强，但由于*h*-BN粒子之间的平均距离减小，同一高分子链能够与多个*h*-BN颗粒发生缠绕，显著增加了网络结构的复杂度。这种激增的缠绕作用最终导致复合材料的交联密度得到提升。

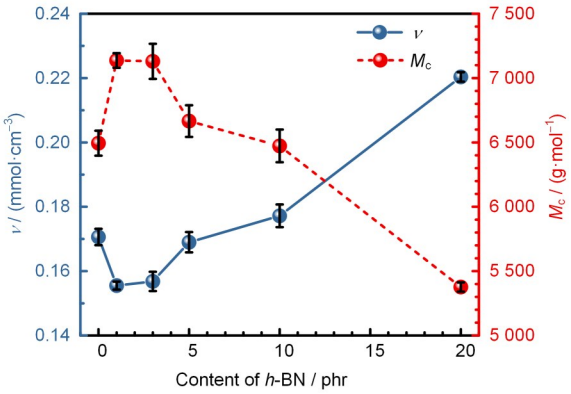


图2 SR-U和BN/SR复合材料的ν和M_c
Fig.2 The ν and M_c of SR-U and BN/SR composites

SR-U和BN/SR复合材料的多种力学性能如图3所示。SR-U具有较好的拉伸强度，其值达到（5.79±0.25）MPa（图3（a））。在不改变白炭黑填充量的情况下，将*h*-BN作为第二种填料同时引入硅橡胶中，此时，BN/SR复合材料的拉伸强度随着填充量的增加展现出先减小后增大的变化趋势。其中，BN/SR-20的拉伸强度达到（6.13±0.24）MPa，比SR-U胶提高了5.9%。该趋势与橡胶的交联密度变化趋势基本一致，表明复合材料的拉伸强度主要受交联密度的影响。同时，由于填充量≤20 phr时，*h*-BN在硅橡胶基体中分散均匀，不会产生应力集中点。因此，复合材料的拉伸强度在高填充量下并未出现降低现象。复合材料其他力学性能，如100%定伸应力（S_{100}）和硬度，与其拉伸强度呈现相同变化趋势（图3（b）和（c））。其中，BN/SR-20的各项性能最为优异，比SR-U的S_{100}和硬度分别提高了69.1%和15.6%。值得注意的是，当*h*-BN填充量处于3~10 phr范围内时，复合材料S_{100}和硬度的增长速率较为缓慢，而当填充量为20 phr时，二者呈现激增现象。这是由填料在聚合物中的逾渗效应所造成的，即当填充量小于一定值时，对聚合物复合材料的强度、导电等性能增强效果较小，超过该阈值后，增强效果急剧增加[35]。

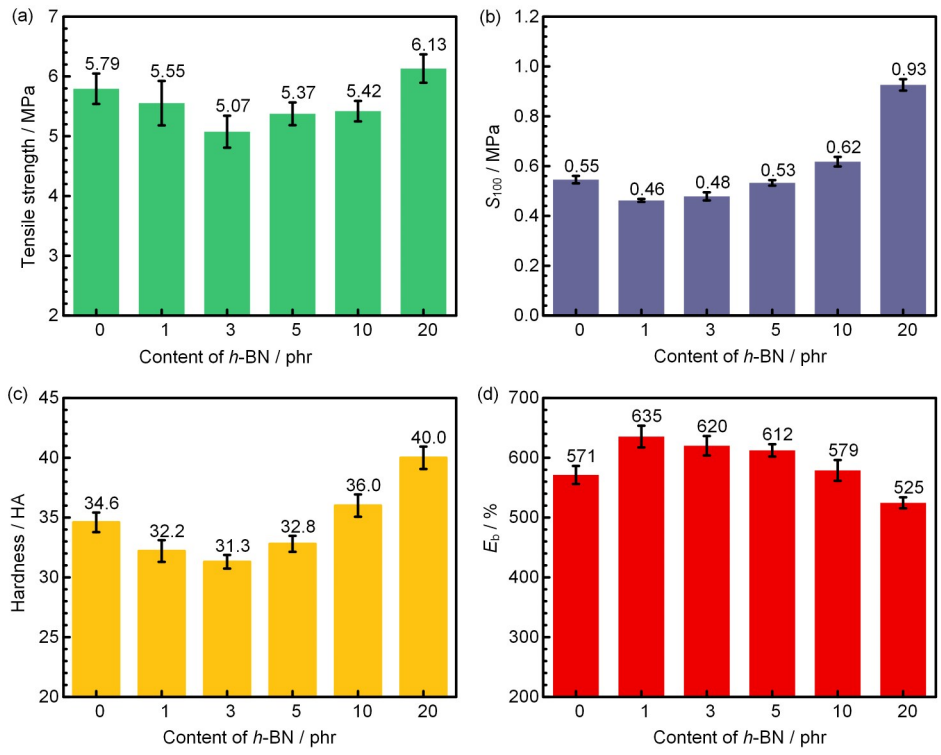


图3 不同填充量BN/SR复合材料的拉伸强度（a）、S_{100}（b）、硬度（c）和E_b（d）
Fig.3 Tensile strength (a), S_{100} (b), hardness (c) and E_b (d) of BN/SR composites loading different amount of *h*-BN

SR-U的断裂伸长率(E_b)为(571±15)%，引入1 phr *h*-BN后，BN/SR复合材料E_b增长至(635±18)%(图3(d))。进一步提高*h*-BN填充量，复合材料的E_b开始逐渐减小。尽管如此，在填充量≤10 phr情况下，BN/SR的E_b仍大于SR-U，并且BN/SR-20的E_b也仅比SR-U降低了8.1%。因此，*h*-BN的引入，对硅橡胶断裂伸长率影响不大。以上结果表明，填充20 phr *h*-BN能够实现硅橡胶力学性能的提升。

2.2 *h*-BN对硅橡胶热稳定性的影响

在氮气氛围下，SR-U及BN/SR复合材料的热重曲线(TG)和热重微分曲线(DTG)如图4所示。初始降解温度(T_{onset})、最大失重速率温度(T_1和T_2)以及800 ℃时的残余量等相关热分析参数详细列于表2。其中，SR-U表现出优异的热稳定性，其T_{onset}高达374 ℃。通过SR-UDTG曲线可知，其热降解过程分为两个阶段[36]：第一阶段主要涉及侧链Si−C和C−H键的断裂，其最大失重速率温度T_1为539 ℃；第二阶段则为主链Si−O键的分解，相应的T_2为662 ℃。BN/SR复合材料的热降解行为与SR-U相似，同样展现出优异的热稳定性，在所有填充量下，其T_{onset}均大于360 ℃，且BN/SR-3比SR-U初始降解温度高8 ℃。*h*-BN的引入对复合材料热降解失重速率影响较大，特别是影响主链的热分解过程。*h*-BN填充量的增多使复合材料的T_2显著降低，BN/SR-20主链与侧链分解过程已无明显温度界限。此外，复合材料在800 ℃时的残余量随着*h*-BN含量增多而逐渐增加，这是因为*h*-BN本身具有极好的热稳定性，即使在800 ℃也不发生热分解[23]，最终残留在热解固体产物中，所以*h*-BN填充越多，热降解残余量越多。

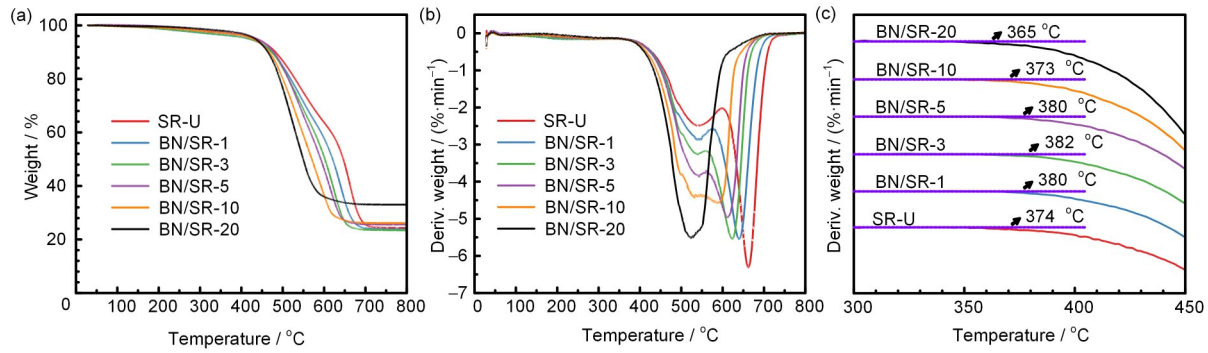


图4 SR-U和BN/SR复合材料的TG(a)、DTG(b)曲线和DTG放大图(c)(彩色见网络版)
Fig.4 TG curves (a), DTG curves (b) and DTG magnification view (c) of SR-U and BN/SR composites (color online)

表2 SR-U和BN/SR复合材料热重分析数据
Table 2 The TG data of SR-U and BN/SR composites

样品 Sample	T_{onset} / ℃	T_1 / ℃	T_2 / ℃	残余量 / % Residual mass fraction
SR-U	374	539	662	24.3
BN/SR-1	380	542	638	23.8
BN/SR-3	382	540	624	23.4
BN/SR-5	380	543	612	25.6
BN/SR-10	373	532	587	26.2
BN/SR-20	365	524		33.0

2.3 *h*-BN填充量对硅橡胶辐射稳定性的影响

为了研究*h*-BN填充量对硅橡胶耐辐射性能的影响，选取BN/SR-3和BN/SR-20作为SR-U对比样品，对三者在电离辐射环境中力学和热学性能的变化程度进行对照分析。如图5所示，在空气气氛下被γ射线辐照后，所有样品的拉伸强度和E_b均随吸收剂量的增大而逐渐降低，而S_{100}则逐渐增大。值得注意的是，在吸收剂量≤150 kGy时，BN/SR-20的拉伸强度和S_{100}明显高于SR-U，而E_b值与SR-U接近。为了能够更加清晰明了地分析*h*-BN对硅橡胶耐辐射性能的影响，对样品在辐照后各力学性能的保留值进行计算(辐照后性能数值与未辐照时性能数值的百分比)，列于表3。由拉伸强度保

留值可知，在电离辐射环境中，BN/SR-3的拉伸强度衰减速率明显低于SR-U，而BN/SR-20的衰减速率与SR-U接近。表明硅橡胶中填充少量*h*-BN，能够减弱电离辐射对其拉伸强度的损害。而E_b保留值表明，*h*-BN对硅橡胶的断裂伸长率衰减速率影响不大，尤其是在高吸收剂量下(150 kGy)，SR-U和BN/SR复合材料的E_b保留值十分接近。

γ射线辐照后，SR-U和BN/SR复合材料的热重曲线和T_{onset}如图6所示。可以明显看出，3种材料的热降解行为与未受辐照时基本一致，只有初始分解温度随着吸收剂量的增大而逐渐下降。当吸收剂量为50 kGy和100 kGy时，BN/SR-3的初始分解温度比SR-U分别高出13 ℃和7 ℃，而SR-U与BN/SR-20的初始降解温度较为接近。当剂量提高至150 kGy时，三者的T_{onset}趋于相同，均为352 ℃左右。因此，可以推断出，硅橡胶中引入少量*h*-BN时，有助于其在低吸收剂量下保持良好的热稳定性。

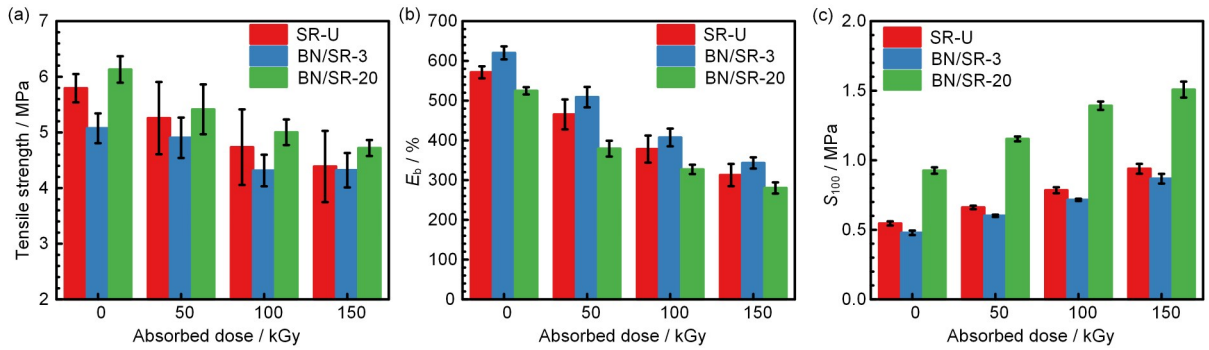


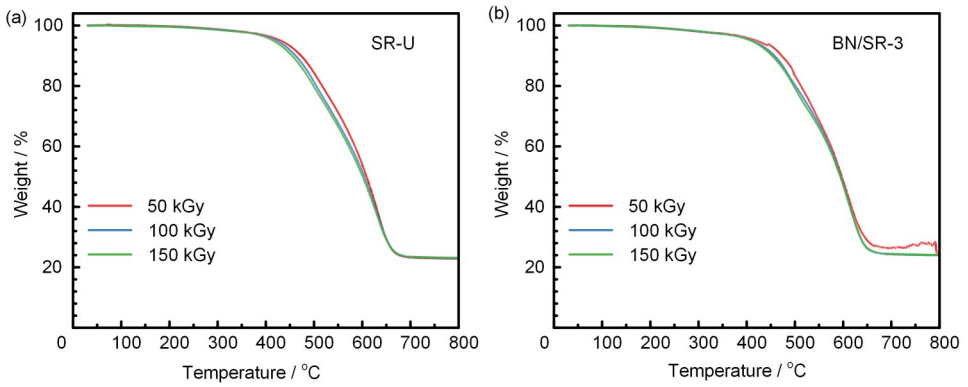
图5 SR-U和BN/SR复合材料在γ辐照后的拉伸强度(a)、E_b(b)和S_{100}(c)(彩色见网络版)

Fig.5 Tensile strength (a), E_b (b) and S_{100} (c) of SR-U and BN/SR composites after γ-ray irradiation (color online)

表3 SR-U和BN/SR复合材料力学性能保留值

Table 3 The retention of mechanical properties of SR-U and BN/SR composites

吸收剂量 / kGy Absorbed dose	样品 Sample	拉伸强度保留值 / % Retention of tensile strength	E_b保留值 / % Retention of E_b	S_{100}保留值 / % Retention of S_{100}
50	SR-U	90.7 ± 13.1	81.4 ± 8.5	121.1 ± 3.3
	BN/SR-3	96.6 ± 9.1	82.0 ± 5.7	125.6 ± 3.7
	BN/SR-20	88.3 ± 9.1	72.3 ± 5.5	124.6 ± 2.9
100	SR-U	81.7 ±15.0	66.2 ± 9.4	143.7 ± 3.9
	BN/SR-3	85.0 ± 8.4	65.7 ± 6.1	149.5 ± 3.6
	BN/SR-20	81.6 ± 6.0	62.3 ± 4.0	150.3 ± 3.3
150	SR-U	75.7 ± 15.2	54.7 ± 9.3	172.0 ± 4.7
	BN/SR-3	85.1 ± 8.9	55.3 ± 4.9	181.3 ± 5.3
	BN/SR-20	77.0 ± 4.9	53.4 ± 5.3	162.8 ± 4.6



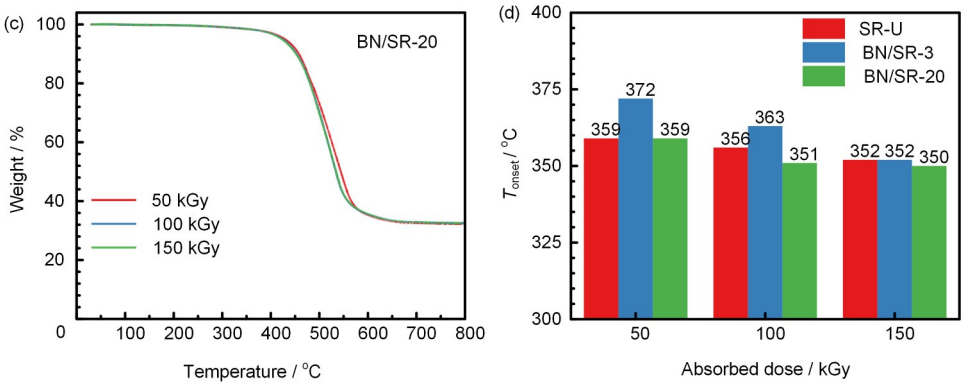


图6 SR-U(a)、BN/SR-3(b)和BN/SR-20(c)在γ辐照后的TG曲线以及T_{onset}(d)(彩色见网络版)
Fig.6 TG curves of SR-U (a), BN/SR-3 (b) and BN/SR-20 (c) and their T_{onset} (d) (color online)

2.4 不同尺寸*h*-BN对硅橡胶辐射稳定性的影响

在硅橡胶中分别填充4种不同横向尺寸的*h*-BN颗粒，其平均粒径分别为<150 nm(B1)、1~2 μm(B2)、≤10 μm(B3)和≤45 μm(B4)。将这些复合材料置于γ射线中辐照，其力学性能如图7所示。未受辐照时，4种复合材料的拉伸强度、E_b、S_{100}和硬度等性能基本相同，表明*h*-BN粒径在百纳米至几十微米范围内，对BN/SR复合材料的力学性能影响不大。受到γ射线辐照后，材料的拉伸强度和E_b的老化速率出现明显差异，*h*-BN尺寸越大，电离辐射引发的老化效应越不明显。尤其是在高吸收剂量下(180 kGy)，BN/SR-B4的拉伸强度和E_b比BN/SR-B1分别高出22%和35%。此外，4种复合材料的S_{100}和硬度均随着吸收剂量而增大，但其绝对值和增长速率基本一致。因此，在硅橡胶中填充较大尺寸的*h*-BN，有利于进一步提高其抵抗电离辐射对拉伸强度和E_b带来的损伤。

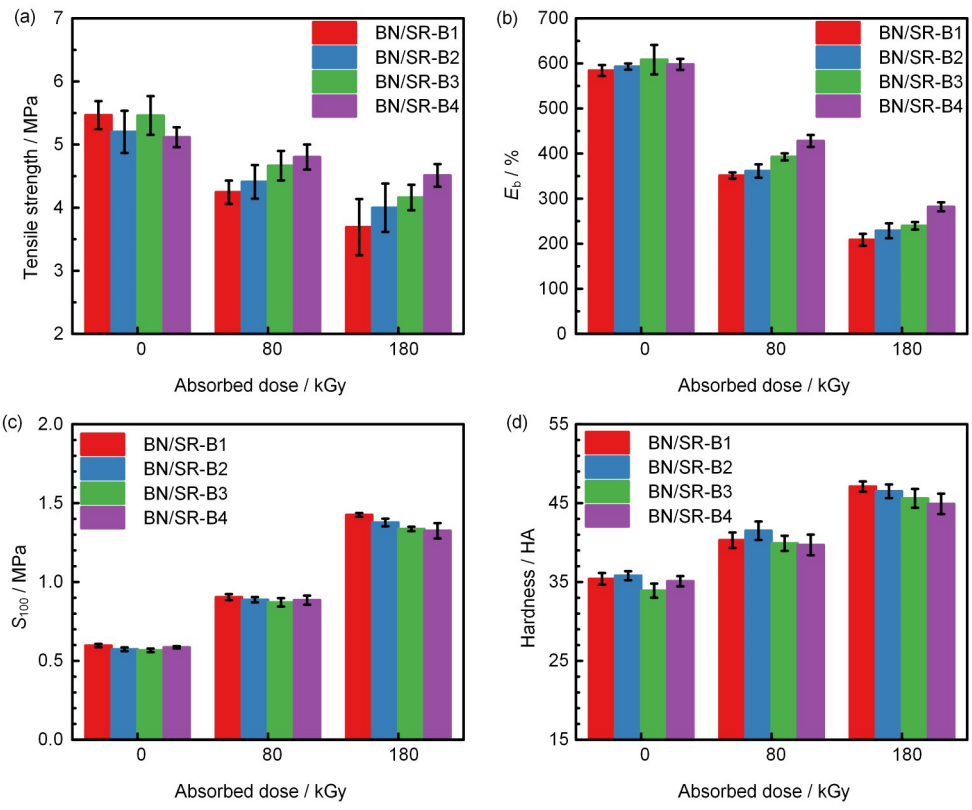


图7 填充不同尺寸*h*-BN的BN/SR复合材料在辐照前后的拉伸强度(a)、E_b(b)、S_{100}(c)和硬度(d)(彩色见网络版)
Fig.7 Tensile strength (a), E_b (b), S_{100} (c) and hardness (d) of BN/SR composites loading different size of *h*-BN before and after γ-ray radiation (color online)

2.5 *h*-BN提高硅橡胶辐射稳定性的机理分析

为了阐明填充*h*-BN提高硅橡胶辐射稳定性的机理，对辐照后样品的交联密度、氢气产量、氧气消耗量以及*h*-BN清除自由基的能力进行了详细分析。如图8所示，SR-U被辐照后，交联密度变化值（ΔCD）大于0，表明SR-U在电离辐射下会发生进一步交联。这一现象与文献结果相符[11]，表明硅橡胶的辐射效应以辐射交联为主。引入*h*-BN后，BN/SR复合材料仍然以辐射交联为主，并且在高剂量下（150 kGy），BN/SR-20交联密度的增长程度明显高于SR-U。因此，填充*h*-BN有利于促进硅橡胶发生辐射交联。

通过气相色谱测量了SR-U和BN/SR-20被辐照后氢气的产额和氧气的消耗量，如图9所示。可以明显看出，BN/SR-20在不同吸收剂量下的氢气产额均小于SR-U，并且吸收剂量越大，二者的氢气产额差值越大。这一现象表明，*h*-BN能够有效减少硅橡胶的辐射裂解产物，提高其辐射稳定性。此外，二者的氧气消耗量差异进一步证明了*h*-BN能够减少硅橡胶在辐照环境下与O_2反应，降低O_2带来的辐射裂解效应。这一结果归因于*h*-BN具有高纵横比、刚度大的特点，并且在硅橡胶基体中均匀且无序地分散，有效增加了氧气在基体中扩散的曲折度，增强了复合材料的氧气阻隔性能。当*h*-BN横向尺寸更大时，O_2的扩散路径更为曲折，因此BN/SR-B4展现出最佳的耐辐射性能。

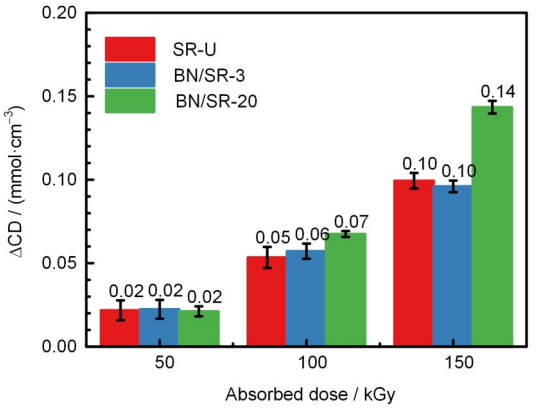


图8 SR-U和BN/SR复合材料在γ辐照后的交联密度变化（彩色见网络版）

Fig.8 Change of crosslink density of SR-U and BN/SR composites after γ-ray irradiation (color online)

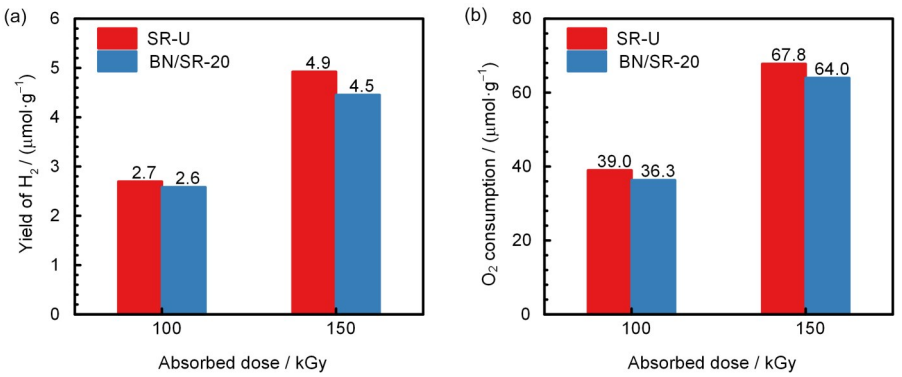


图9 SR-U和BN/SR复合材料在γ辐照后的氢气产额（a）和氧气消耗量（b）（彩色见网络版）

Fig.9 H_2 yield (a) and O_2 consumption (b) of SR-U and BN/SR composites after γ-ray radiation (color online)

h-BN被称为“白色石墨”，具有与石墨相似的蜂窝状原子排列结构，因此其众多性能方面也与石墨相似[37]。石墨和石墨烯等材料通常被认为是一种自由基清除剂，能够有效清除聚合物在辐射环境中产生的自由基[19-21]。为了验证*h*-BN的自由基清除效果，本研究进行了DPPH自由基清除实验。如图10所示，*h*-BN对DPPH自由基的清除率极低（<7%），尽管提高*h*-BN浓度能增强RSA，但提升效果并不明显。因此，*h*-BN提高硅橡胶（聚合物）辐射稳定性的机制并非主要通过清除自由基来实现的。

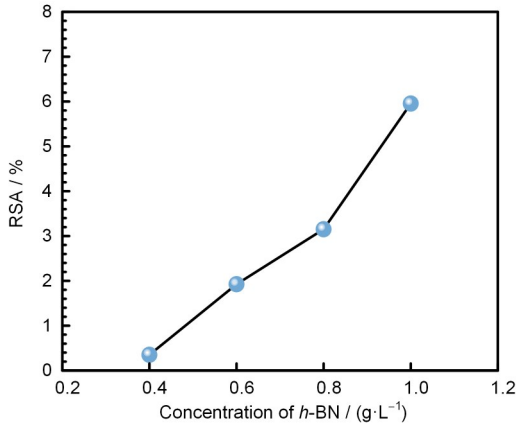


图10 不同浓度下*h*-BN对DPPH自由基的清除率

Fig.10 DPPH RSA of *h*-BN at different concentrations

3 结论

本工作通过在硅橡胶中添加不同填充量、不同尺寸*h*-BN，制备了一系列BN/SR复合材料，并对其力学性能、热学性能和辐射稳定性进行了系统研究。结果表明，*h*-BN即使在高填充量下（20 phr），也能均匀分散于硅橡胶基体中，并且BN/SR-20的综合力学性能优于SR-U，其拉伸强度、S_{100}和硬度分别较SR-U提高了5.9%、69.1%和15.6%。此外，*h*-BN的引入，对硅橡胶的热稳定性影响较小，所有样品均保持较高的初始分解温度（>360 ℃）。

与此同时，硅橡胶中填充*h*-BN有利于提高其辐射稳定性。处于电离辐射环境时，填充少量*h*-BN的复合材料（BN/SR-3），拉伸强度衰减速率明显低于SR-U，并且在低吸收剂量下，热稳定性比SR-U更好；而填充量较大时（BN/SR-20），复合材料拉伸强度和S_{100}绝对值均大于SR-U。同时，通过改变*h*-BN尺寸，证实了填充大尺寸的*h*-BN更有利于提高硅橡胶的耐辐射性能。通过辐解气体分析实验证实了添加*h*-BN可降低硅橡胶O_2消耗量，这是由于*h*-BN的存在增加了氧气扩散的平均路径，最终引起辐射交联密度增长程度高于SR-U。气体扩散受阻现象可能是提高硅橡胶在空气环境下的耐辐射性能的重要原因之一。本研究有望为制备高辐射稳定性聚合物材料提供重要的实验和理论指导。

作者贡献声明 吴志豪完成了本工作的实验、数据分析和论文的撰写；李一帆对文章进行修订；沈杭参与论文数据分析和文章修订工作；林铭章提出了本工作的研究思路并全程把关。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

1 Shit S C, Shah P. A review on silicone rubber[J]. National Academy Science Letters, 2013, **36**(4): 355-365. DOI: 10.1007/s40009-013-0150-2.

2 Jochem H, Rejsek-Riba V, Maerten E, *et al*. Effects of 400 keV electrons flux on two space grade silicone rubbers[J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, **141**(1): 189-194. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2013.05.002.

3 Ito S, Miyazaki Y, Hirai N, *et al*. Effects of gamma irradiation on the degradation of silicone rubber by steam exposure[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2021, **58**(2): 166-172. DOI: 10.1080/00223131.2020.1815605.

4 Sutanto H, WJaya G, Hidayanto E, *et al*. Characteristic of silicone rubber as radioprotection materials on radiodiagnostic using X-ray conventional[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2019, **1217**(1): 012044. DOI: 10.1088/1742-6596/1217/1/012044.

5 Ohki Y, Hirai N, Tanaka Y. Improvement of electrical insulation performance of silicone rubber cables due to exposure to heat and radiation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, **140**(43): e54595. DOI: 10.1002/app.54595.

6 Liu B, Liu Q, Ao Y Y, *et al*. Gamma irradiation-induced degradation of silicone encapsulation[J]. Materials Today Communications, 2022, **31**: 103476. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2022.103476.

7 Shimada A, Sugimoto M, Kudoh H, *et al*. Degradation mechanisms of silicone rubber (SiR) by accelerated ageing for cables of nuclear power plant[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2014, **21**(1): 16-23. DOI: 10.1109/TDEI.2013.004177.

8 Song I, Lee T, Ryu K, *et al*. Effects of heat and gamma radiation on the degradation behaviour of fluoroelastomer in a simulated severe accident environment[J]. Nuclear Engineering and Technology, 2022, **54**(12): 4514-4521. DOI: 10.1016/j.net.2022.08.006.

9 Parragh D M, Scheuerlein C, Martin N, *et al*. Effect of irradiation temperature and atmosphere on aging of epoxy resins for superconducting magnets[J]. Polymers, 2024, **16**(3): 407. DOI: 10.3390/polym16030407.

10 Palsule A S, Clarson S J, Widenhouse C W. Gamma irradiation of silicones[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2008, **18**(2): 207-221. DOI: 10.1007/s10904-008-9205-0.

11 Hill D J T, Preston C M L, Salisbury D J, *et al*. Molecular weight changes and scission and crosslinking in poly (dimethyl siloxane) on gamma radiolysis[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2001, **62**(1): 11-17. DOI: 10.1016/S0969-806X(01)00416-9.

12 Shi M N, Ao Y Y, Yu L, *et al*. Epoxy-POSS/silicone rubber nanocomposites with excellent thermal stability and radiation resistance[J]. Chinese Chemical Letters, 2022, **33**(7): 3534-3538. DOI: 10.1016/j. cclet. 2022. 03.068.

13 Menhofer H, Heusinger H. Radical formation in polydimethylsiloxanes and polydimethyldiphenylsiloxanes studied by the ESR

spintrap technique[J]. International Journal of Radiation Applications and Instrumentation Part C Radiation Physics and Chemistry, 1987, **29**(4): 243-251. DOI: 10.1016/1359-0197(87)90029-4.

14 Huang W, Fu Y B, Wang C Y, *et al*. Radiation effects on methyl vinyl polysilicone foam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, **89**(13): 3437-3441. DOI: 10.1002/app.12550.

15 Miller A A. Radiation chemistry of Polydimethylsiloxane.[1] II. effects of additives[J]. Journal of the American Chemical Society, 1961, **83**(1): 31-36. DOI: 10.1021/ja01462a006.

16 Yu L, Liu S, Liu B, *et al*. Effect of oxygen on the radiation of silicone rubber determined by gaseous chromatograph and DFT calculation[J]. Nuclear Analysis, 2022, **1**(1): 100005. DOI: 10.1016/j.nucana.2022.100005.

17 González-Pérez G, Burillo G. Modification of silicone sealant to improve gamma radiation resistance, by addition of protective agents[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2013, **90**: 98-103. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2013.03.014.

18 Diao S, Jin K K, Yang Z Z, *et al*. The effect of phenyl modified fumed silica on radiation resistance of silicone rubber[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, **129**(1/2): 202-208. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.03.077.

19 Wang H B, Li N, Xu Z W, *et al*. Enhanced sheet-sheet welding and interfacial wettability of 3D graphene networks as radiation protection in gamma-irradiated epoxy composites[J]. Composites Science and Technology, 2018, **157**: 57-66. DOI: 10.1016/j.compscitech.2018.01.024.

20 Lin Y, Liu Y H, Zhang D G, *et al*. Radiation resistance of polypropylene composites by incorporating reduced graphene oxide and antioxidant: a comparison study[J]. Composites Science and Technology, 2017, **146**: 83-90. DOI: 10.1016/j.compscitech.2017.04.025.

21 Xia W, Zhao J, Wang T, *et al*. Anchoring ceria nanoparticles on graphene oxide and their radical scavenge properties under gamma irradiation environment [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, **19**(25): 16785-16794. DOI: 10.1039/c7cp02559a.

22 Shen H, Wu Z H, Dou R Y, *et al*. The effect of modified carbon-doped boron nitride on the mechanical, thermal and γ-radiation stability of silicone rubber composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, **218**: 110542. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2023.110542.

23 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.

24 Cheraghi E, Chen S Y, Yeow J T W. Boron nitride-based nanomaterials for radiation shielding: a review[J]. IEEE Nanotechnology Magazine, 2021, **15**(3): 8-17. DOI: 10.1109/MNANO.2021.3066390.

25 Wu Z H, Shen H, Wang Y, *et al*. Enhancing mechanical property, thermal conductivity, and radiation stability of fluorine rubber through incorporation of hexagonal boron nitride nanosheets[J]. Polymer Composites, 2024, **45**(13): 11659-11672. DOI: 10.1002/pc.28589.

26 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.

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.

28 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定: GB/T 528—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Rubber, vulcanized or thermoplastic—Determination of tensile-strain properties: GB/T 528—2009[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009.

29 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分：邵氏硬度计法（邵尔硬度）：GB/T 531.1—2008[S]. 北京：中国标准出版社, 2008.

General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Rubber, vulcanized or thermoplastic—

Determination of indentation hardness—Part 1: Duromerer method (Shore hardness): GB/T 531.1—2008 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2009.

30 Jutrzenka Trzebiatowska P, Santamaria Echart A, Calvo Correas T, *et al*. The changes of crosslink density of polyurethanes synthesised with using recycled component. Chemical structure and mechanical properties investigations[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, **115**: 41-48. DOI: 10.1016/j. porgcoat. 2017.11.008.

31 Gong P, Ni M X, Chai H, *et al*. Preparation and characteristics of a flexible neutron and γ-ray shielding and radiation-resistant material reinforced by benzophenone[J]. Nuclear Engineering and Technology, 2018, **50**(3): 470-477. DOI: 10.1016/j.net.2018.01.005.

32 Tang L C, Wan Y J, Yan D, *et al*. The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites[J]. Carbon, 2013, **60**: 16-27. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.03.050.

33 Zhao F, Bi W N, Zhao S G. Influence of crosslink density on mechanical properties of natural rubber vulcanizates [J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2011, **50** (7): 1460-1469. DOI: 10.1080/00222348.2010.507453.

34 Nielsen L E. Cross-linking–effect on physical properties of polymers[J]. Journal of Macromolecular Science, Part C, 1969, **3**(1): 69-103. DOI: 10.1080/15583726908545897.

35 Wang Z H, Liu J, Wu S Z, *et al*. Novel percolation phenomena and mechanism of strengthening elastomers by nanofillers[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, **12**(12): 3014-3030. DOI: 10.1039/b919789c.

36 Qi J J, Wen Q Z, Zhu J H, *et al*. Synthesis of a novel intumescent flame retardant based on phosphorus, nitrogen, and silicone, and application in VMQ[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, **137** (5): 1549-1557. DOI: 10.1007/s10973-019-08049-3.

37 Wang J Q, Xu T Z, Wang W P, *et al*. Miracle in "white": hexagonal boron nitride[J]. Small, 2024: 2400489. DOI: 10.1002/smll.202400489.