

甲基丙烯酸缩水甘油酯改性 氮化硼纳米片掺杂环氧树脂及其耐辐射性能

陈佳亮 焦力敏 吴志豪 王怡 陈耿 林铭章

(中国科学技术大学核科学技术学院 合肥 230026)

摘要 环氧树脂(EP)具有良好的机械和绝缘性能,被广泛地应用于航空航天和核工业领域,但其在高能辐射环境中容易降解失效。氮化硼(BN)具有优异的辐射稳定性,但其与高分子基体较差的相容性限制了性能发挥。本工作利用 γ 辐射对氮化硼纳米片(BNNSs)进行改性,制备出与EP具有良好相容性的甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)改性的氮化硼纳米片(BNNSs@PGMA),并通过溶液共混,将其引入环氧树脂基体中,制备出EP、BNNSs/EP、BNNSs@PGMA/EP复合材料,同时研究了 γ 射线辐照前后复合材料性能的变化。结果表明:环氧树脂复合材料的拉伸强度随着吸收剂量的增大呈现先增大后减小的趋势;吸收剂量小于400 kGy时,辐射交联占据主导作用,400~1 000 kGy吸收剂量下主要是辐射降解占据主导作用;吸收剂量1 000 kGy时,EP的拉伸强度下降了42.9%,而BNNSs@PGMA/EP的拉伸强度仅下降了21.3%,表现出优异的耐辐射性能。提高BNNSs@PGMA的改性率可以增强复合材料的耐辐射性能。

关键词 六方氮化硼,环氧树脂,辐射改性,力学性能,耐辐射

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0023

Epoxy resin with glycidyl-methacrylate-modified boron nitride nanosheets for radiation resistance

CHEN Jialiang JIAO Limin WU Zhihao WANG Yi CHEN Geng LIN Mingzhang

(School of Nuclear Science and Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

ABSTRACT Epoxy resin (EP) has good mechanical and insulating properties and is widely used in the aerospace and nuclear industry. However, it can become degraded and failure-prone in high-energy radiation environments. Although boron nitride (BN) is stable in high-radiation fields, the actual performance of the radiation stability of BN is limited owing to its poor compatibility with the polymer matrix. In this study, boron nitride nanosheets (BNNSs) were modified by applying radiation to prepare BNNSs modified by glycidyl-methacrylate (BNNSs@PGMA), which has good compatibility with EP. Then, BNNSs@PGMA were introduced into the EP matrix by employing solution blending to prepare EP composites: EP, BNNSs/EP, and BNNSs@PGMA/EP. Moreover, the changes in the properties of these composites before and after γ -ray irradiation were investigated. The results indicated that the tensile strength of EP composites first increased and then decreased with an increasing absorbed dose. Radiation

基金资助: 国家自然科学基金(11775214)资助

第一作者: 陈佳亮,男,1997年10月出生,2019年6月于兰州大学获学士学位,目前为中国科学技术大学在读硕士研究生,核科学与技术专业

通信作者: 林铭章,教授,博士生导师, E-mail: gelin@ustc.edu.cn

收稿日期: 初稿 2022-02-10; 修回 2022-04-14

Supported by National Natural Science Foundation of China (11775214)

First author: CHEN Jialiang (male) was born in October 1997, and obtained his bachelor's degree from Lanzhou University in June 2019. Now he is a graduate student at University of Science and Technology of China, majoring in nuclear science and technology

Corresponding author: LIN Mingzhang, professor, doctoral supervisor, E-mail: gelin@ustc.edu.cn

Received 10 February 2022; accepted 14 April 2022

crosslinking dominated in the case of an absorbed dose of 0–400 kGy, whereas radiation cracking played a leading role for an absorbed dose of 400–1 000 kGy. For the absorbed dose of 1 000 kGy, the tensile strength of EP decreased by 42.9%, whereas that of BNNSs@PGMA/EP decreased by only 21.3%, which indicated more excellent radiation resistance. In addition, the resistance of the composites was improved by increasing the degree of modification in BNNSs@PGMA.

KEYWORDS Hexagonal boron nitride, Epoxy resin, Radiation modification, Mechanical properties, Radiation resistance

CLC TL13

环氧树脂(EP)是指分子中含有两个及以上环氧基团的高分子聚合物,具有密度小、耐腐蚀性能好、电绝缘性优良、力学性能优异等特点,在航天、核能、国防等领域有着广泛的应用^[1-3]。例如,固体火箭发动机的壳体采用了大量的环氧树脂材料以提高装置的强度与韧性^[4];核电站安全壳衬里使用的环氧涂料可以有效阻止核辐射的泄露^[5];军用飞机的叶片使用了低质强比的环氧树脂材料降低飞机重量并提高整体强度^[6]。然而,在这些应用环境中,环氧树脂不可避免地要经受不同程度的电离辐射^[7-8],最终导致其出现气泡、开裂等现象,显著降低了环氧树脂的服役寿命。因此,提高环氧树脂的耐辐射性能是拓宽其在辐射领域应用的必要条件。近年来,研究人员为提高环氧树脂的耐辐射性能进行了广泛的研究,相关结果表明,在环氧树脂中加入纳米材料能够有效地构建具有耐辐射性能的复合材料。Xia等^[9]将氧化石墨烯加入到环氧树脂中,获得功能性氧化石墨烯/环氧纳米复合涂层,通过电子自旋共振(ESR)和电化学分析手段证明了掺杂质量分数为0.25%的石墨烯能够令环氧树脂复合材料在 γ 辐射环境下仍保持良好的抗腐蚀性能。Wang等^[10]将三维石墨烯网络与环氧树脂共混,制得具有耐辐射性能的复合材料,ESR结果表明,石墨烯在 γ 辐射环境中可以作为自由基清除剂,能有效降低 γ 辐射对复合材料的损伤。氮化硼纳米片(BNNSs)作为石墨烯的类似物^[11-12],有望用作耐辐射复合材料的制备。Jiao等^[13]将六方氮化硼(h-BN)与环氧树脂共混,制备了具有耐辐射性能的h-BN/EP复合材料,质量分数为0.05%的h-BN提高了复合材料的耐辐射性能。Zhu等^[14]成功制备了h-BN/EP复合材料,结果表明,高h-BN含量对环氧树脂基体辐射稳定性有增强效果。但由于氮化硼纳米片的分散性较差,与高分子基体相容性有限,添加量小,制约了一系列优异性能的稳定良好发挥^[15-16]。为了提高填料与高分子基体的相容性,Hou等^[17]将3-氨丙基三乙氧基

硅烷偶联剂改性的六方氮化硼与环氧树脂共混,制备出的环氧树脂复合材料的导热系数和拉伸强度相较于掺杂未改性六方氮化硼的环氧树脂有显著增强。Lee等^[18]将1-茛丁酸(PBA)非共价改性的氮化硼纳米片掺杂入环氧树脂中制备出具有更高拉伸强度和弹性模量的复合材料,结果表明,经PBA改性的氮化硼纳米片不会堆积和聚集,在溶剂中具有高稳定性,在环氧树脂基体中分散均匀,界面相互作用更强。因此,可以通过一定的改性方法对氮化硼纳米片的形貌和结构进行改变,从而提高其与聚合物基体的相容性。与传统的化学改性法相比,辐射改性法具有操作简便,室温下能进行反应,无需化学引发剂等优点^[19],是一种优异的改性方法。此外,由于环氧树脂具有环氧基团,使用同样具有环氧基团的甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)与氮化硼纳米片进行辐射改性,以期提高氮化硼纳米片和环氧树脂的相容性。

本工作中,我们使用 γ 射线辐射改性的方法制备出了GMA改性的BNNSs,并将BNNSs、BNNSs@PGMA掺杂到环氧树脂中,探究了环氧树脂复合材料在不同质量分数、不同吸收剂量、不同改性率下的力学性能变化情况。结果表明,改善BNNSs与EP的相容性能够有效地提高环氧树脂复合材料的耐辐射性能,拓宽环氧树脂复合材料在辐射场下的应用。

1 材料与方法

1.1 原料和试剂

氧化硼(B_2O_3 , 99.99%)、尿素($CO(NH_2)_2$, 分析纯)、盐酸(HCl, 分析纯)、氯仿($CHCl_3$, 分析纯)均购于国药集团化学试剂有限公司;甲基丙烯酸缩水甘油酯($C_7H_{10}O_3$, 97%)购于阿拉丁试剂(上海)有限公司;氮气(N_2 , 99.999%)购于南京上元工业气体厂;乙醇(CH_3CH_2OH , 分析纯)购于成都市科隆化学品

有限公司;双酚A二缩水甘油醚(E44,环氧值0.44)购于上海奥电化工科技有限公司,化学结构式见图1;固化剂甲基六氢邻苯二甲酸酐(MHHPA)购于上海麦克林生化科技有限公司;促进剂三乙醇胺

(TEOA)购于萨恩化学技术(上海)有限公司;脱模剂(Deawa 7300)购于东莞市麦科斯复合材料有限公司。所有试剂在使用前均未经过纯化处理。

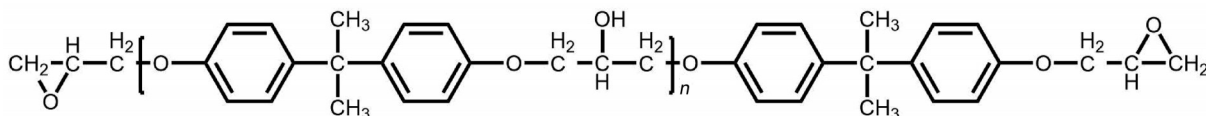


图1 E44化学结构式
Fig.1 Molecular structure of E44

1.2 辐射改性法制备 BNNSs@PGMA

1.2.1 BNNSs 制备

将0.4 g氧化硼和2.4 g尿素,充分研磨混合后,在氮气保护下于管式炉中升温至900 °C,维持300 min;将制备的样品用0.01 mol/L的盐酸溶液抽滤洗涤,然后将样品分散于超纯水中,超声6 h,冻干,制得BNNSs。

1.2.2 BNNSs@PGMA 制备

将500 mg BNNSs和1 mL GMA超声分散于49 mL的溶剂乙醇中(BNNSs分散液浓度10 mg/mL),通氮气15 min,以除去溶液中溶解的氧气,送入钴源辐照。辐照后的样品用氯仿离心洗涤,冷冻干燥,制得BNNSs@PGMA。BNNSs@PGMA的改性率(D_M ,%)定义为PGMA占BNNSs的质量分数,计算方法如公式(1)所示。

$$D_M = \frac{\Delta w_1 - \Delta w_0}{1 - \Delta w_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中： Δw_0 和 Δw_1 分别表示BNNSs和BNNSs@PGMA在800 °C时的失重百分比。

1.3 EP、BNNSs/EP、BNNSs@PGMA/EP复合材料的耐辐射性能

1.3.1 EP、BNNSs/EP、BNNSs@PGMA/EP复合材料制备

环氧树脂复合材料的制备流程如图2所示。环氧树脂预聚体E44与固化剂MHHPA按照质量配比为100:50进行混合,其中制备复合材料时再加入填料BNNSs或者BNNSs@PGMA,连续搅拌12 h。随后加入质量分数2.5%的促进剂TEOA并搅拌0.5 h,真空脱气后将混合溶液注入不锈钢模具中,按照110 °C/2 h、150 °C/2 h和170 °C/2 h的升温程序进行固化,待固化完成后令其自然冷却至室温,制得EP、BNNSs/EP、BNNSs@PGMA/EP环氧树脂复合材料。

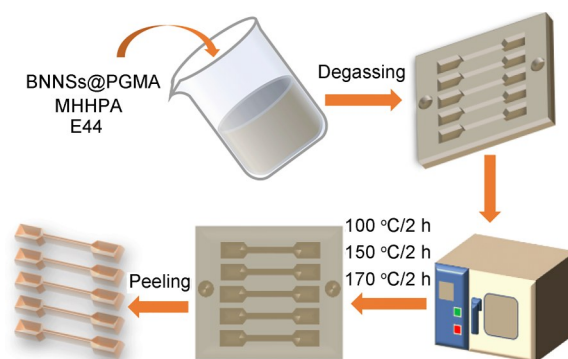


图2 环氧树脂复合材料制备流程图
Fig.2 Preparation flow chart of epoxy resin composites

1.3.2 EP、BNNSs/EP、BNNSs@PGMA/EP复合材料辐照

将环氧树脂复合材料(EP、BNNSs/EP、BNNSs@PGMA/EP)密封,置于 ^{60}Co γ 射线辐照场中,空气气氛中常温辐照,吸收剂量率固定为68 Gy/min。吸收剂量为200~1 000 kGy。 ^{60}Co 源位于中国科学技术大学,放射性活度为 7.4×10^{14} Bq。吸收剂量率采用丙氨酸/EPR标准剂量计标定。

1.4 样品表征

样品的傅里叶变换红外(FTIR)光谱用Nicolet 6700红外光谱仪测得,波数范围为4 000~500 cm^{-1} ,扫描次数为16次。其中BNNSs、BNNSs@PGMA、PGMA采用溴化钾压片法测得FTIR光谱,EP、BNNSs/EP以及BNNSs@PGMA/EP采用全反射模式(ATR)测得FTIR光谱。样品的厚度与横向尺寸于原子力显微镜(AFM, DimensionIcon)上测得。样品的X射线衍射(XRD)谱图在Rigaku智能实验室多功能转靶X射线衍射仪上测得, 2θ 的范围为20°~70°。通过热重分析仪(TGA Q5000)测得热失重曲线(样品在空气气氛下以10 °C/min的速率从室温加热至800 °C)。样品表面的化学结构由X射线光电子能谱仪(XPS, Thermo ESCALAB 250)测得,X射线源

为Al-K α (1 486.6 eV), 使用C1s 284.8 eV进行校准。样品的玻璃化转变温度于热重-差热分析仪(SDTQ600)上测得。样品的拉伸性能使用美斯特工业系统(中国)有限公司的微机控制电子万能试验机测得, 哑铃形样条拉伸部分的宽度为(4.0 $\pm$ 0.2) mm, 厚度为(2.0 $\pm$ 0.2) mm, 拉伸速率为5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 BNNSs@PGMA的合成表征

2.1.1 BNNSs的制备及表征

将氧化硼和尿素充分混合并在高温下制得

BNNSs, 对其化学结构和厚度进行了表征。图3(a)为BNNSs的XRD谱图, 样品在 2θ 为 26.38° 和 42.12° 处分别出现一个强衍射峰和弱衍射峰, 与h-BN的标准谱图JCPDS 34-0421一致, 分别对应于h-BN晶体的(002)和(100)/(101)衍射面^[20]。图3(b)显示制得的样品在 783 cm^{-1} 和 $1\,394\text{ cm}^{-1}$ 处观察到两个宽的强吸收峰, 分别属于B-N-B键的面外弯曲振动和B-N键的面内伸缩振动^[21], $3\,423\text{ cm}^{-1}$ 处的峰归属于羟基的伸缩振动。以上结果表明, 样品具有h-BN晶体结构。为了进一步观察产物的厚度, 利用原子力显微镜对其厚度和横向尺寸进行了统计。图4表明产物的厚度主要分布在6~7 nm, 横向尺寸集中于 $0.20\sim 0.25\text{ }\mu\text{m}$ 。

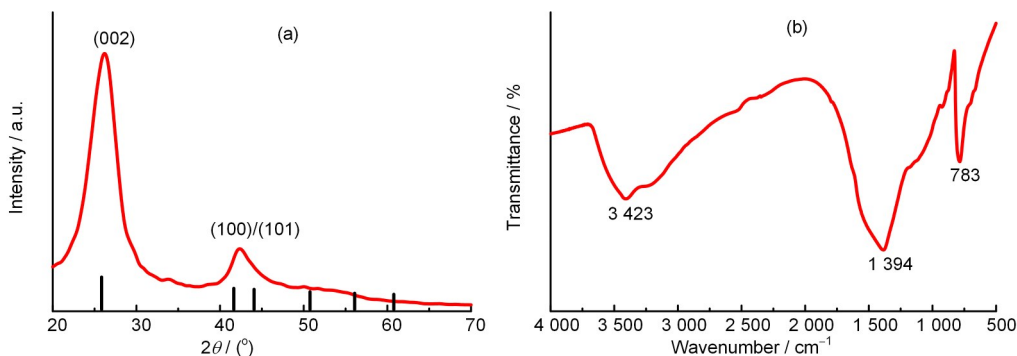


图3 BNNSs的XRD谱图(a)和FTIR谱图(b)
Fig.3 XRD pattern (a) and FTIR spectrum (b) of BNNSs

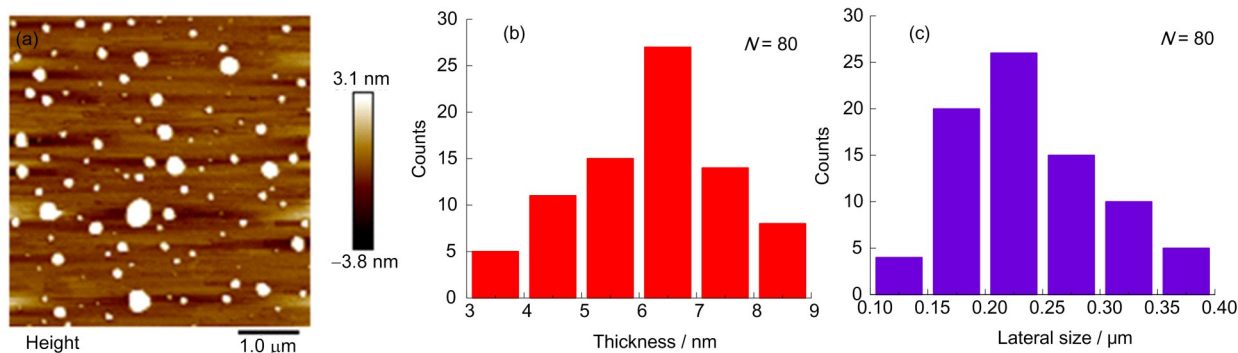


图4 BNNSs的AFM(a)、厚度分布(b)和横向尺寸分布(c)
Fig.4 AFM image (a), thickness distribution (b) and lateral size distribution (c) of BNNSs

2.1.2 辐射法制备BNNSs@PGMA

GMA具有环氧基团, 将其改性到BNNSs上有利于提高BNNSs与EP的相容性。本工作利用辐射改性法合成了GMA改性的BNNSs。图5(a)为BNNSs、PGMA和BNNSs@PGMA的FTIR谱图, 与改性前相比, BNNSs@PGMA在 $1\,796\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新的峰, 对应于PGMA的C=O伸缩振动^[22]。进一步通过比较BNNSs辐射改性前后的X射线光电子能谱图(图5(b)、(c)), 可知改性后产物在 289.0 eV 处

出现了新的峰, 可以归因于C=O键的贡献, 且C-O键峰(286.5 eV)面积占比变大^[23]。

由图6中BNNSs和BNNSs@PGMA的热重曲线可知, BNNSs和BNNSs@PGMA在 800°C 内分别出现0.7%和22.4%质量损失, 计算得出其改性率为21.9%。

综上所述, 利用辐射改性法已成功制备BNNSs@PGMA。

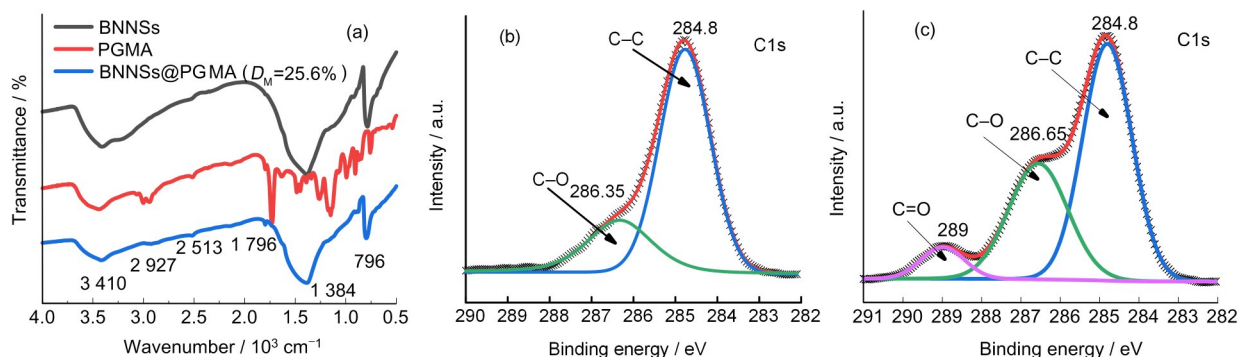


图5 BNNSs、PGMA 和 BNNSs@PGMA 的 FTIR 谱图(a); BNNSs(b) 和 BNNSs@PGMA(c) 的 XPS 谱图(彩色见网络版)
Fig.5 FTIR spectra of BNNSs, PGMA, and BNNSs@PGMA (a); XPS spectra of BNNSs (b) and BNNSs@PGMA (c) (color online)

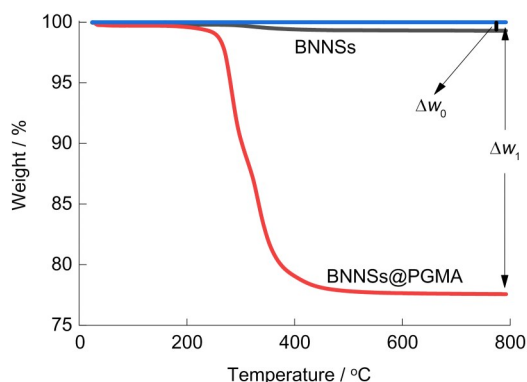


图6 BNNSs 和 BNNSs@PGMA 的 TGA 谱图
Fig.6 TGA spectra of BNNSs and BNNSs@PGMA

2.1.3 BNNSs@PGMA 改性率的影响因素

因为提高 BNNSs@PGMA 的改性率有助于改善 BNNSs 与环氧树脂基体之间的相容性,所以本工作通过优化实验参数,获得更高改性率的 BNNSs@PGMA,结果见图7。考虑到 GMA 单体体积分数、吸收剂量率、吸收剂量是 BNNSs 和 GMA 辐射改性实验中的主要影响因素,本工作首先探究了不同 GMA 单体体积分数对 BNNSs@PGMA 的改性率的影响,得到了如图7(a)所示的 BNNSs@PGMA 改性率随着 GMA 单体体积分数的变化规律。

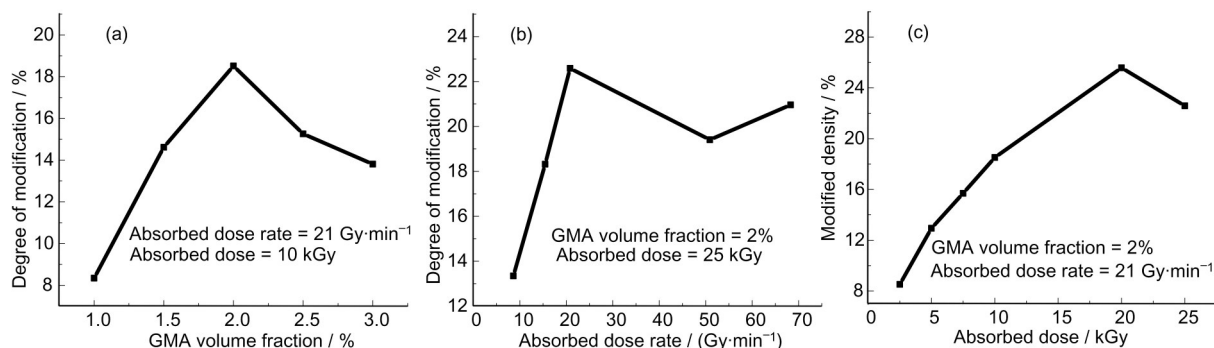


图7 单体体积分数(a)、吸收剂量率(b)、吸收剂量(c)对 BNNSs@PGMA 改性率的影响

Fig.7 Effects of GMA volume fraction (a), absorbed dose rate (b), and absorbed dose (c) on the degree of modification of BNNSs@PGMA

随着 GMA 单体体积分数的增大,改性率先增大后减小,在单体体积分数为2%时达到最大,这主要是因为单体体积分数较低的情况下,单体体积分数的增加导致体系中的反应自由基浓度的增加,提高了改性率,但是,当 GMA 单体体积分数增加到一定值的时候,自由基的浓度提高,单体的均聚占据主导地位并出现暴聚现象,导致改性率出现了下降趋势。此外,本工作探究了不同吸收剂量率对改性率的影响,如图7(b)所示,在低吸收剂量率的情况下,体系中的自由基浓度较低,影响了 BNNSs 与

GMA 的辐射改性,因此提高吸收剂量率有助于改性率的增加,而在吸收剂量率较大的情况下,体系产生的自由基浓度较高,高浓度的自由基更倾向于发生单体的均聚,导致改性率有所降低,且在吸收剂量率为21 Gy/min时,体系达到了最大改性率。最后,本工作探究了不同吸收剂量对改性率的影响,如图7(c)所示,随着吸收剂量的增大,体系的改性率随之变大,在高吸收剂量的实验条件下改性率的变化趋势变缓,直到在吸收剂量为20 kGy时达到峰值,这是由于体系产生的自由基的数目随着吸收剂

量的增加而增大,但是当吸收剂量达到一定值以后,体系中的自由基的含量达到饱和,改性率随之趋于稳定。综上所述,整个体系在GMA体积分数为2%,吸收剂量率为21 Gy/min,吸收剂量为20 kGy时达到了最大改性率25.6%。后续即可使用该实验条件下制得的BNNSs@PGMA作为填料。

2.2 BNNSs/EP、BNNSs@PGMA/EP复合材料的耐辐射性能

2.2.1 填料质量分数对环氧树脂复合材料力学性能的影响

填料的质量分数是影响环氧树脂复合材料力学性能的关键因素之一。因此,本工作首先研究了不同质量分数的填料对复合材料拉伸强度的影响,

具体见图8(c)。

由图8可知, BNNSs/EP以及BNNSs@PGMA/EP的拉伸强度均随着填料含量的增多呈现先增大后减小的趋势,在填料含量为2%时,拉伸强度相较于纯EP分别提高20%和28%,且BNNSs@PGMA/EP比起BNNSs/EP拉伸强度更高。这是由于复合材料的界面可以将基体承受的外力传递给增强相,在基体和增强相之间起到桥梁作用。在纳米材料填充含量较低的情况下,这种界面的增强作用占据主导地位,但是在填充含量较高的情况下,填料与EP的相容性下降,形成较大的应力点,降低了拉伸强度^[24-27]。而PGMA包裹在BNNSs的表面能够有效提高基体与增强相的相容性,因此BNNSs@PGMA/EP复合材料的拉伸强度更高。

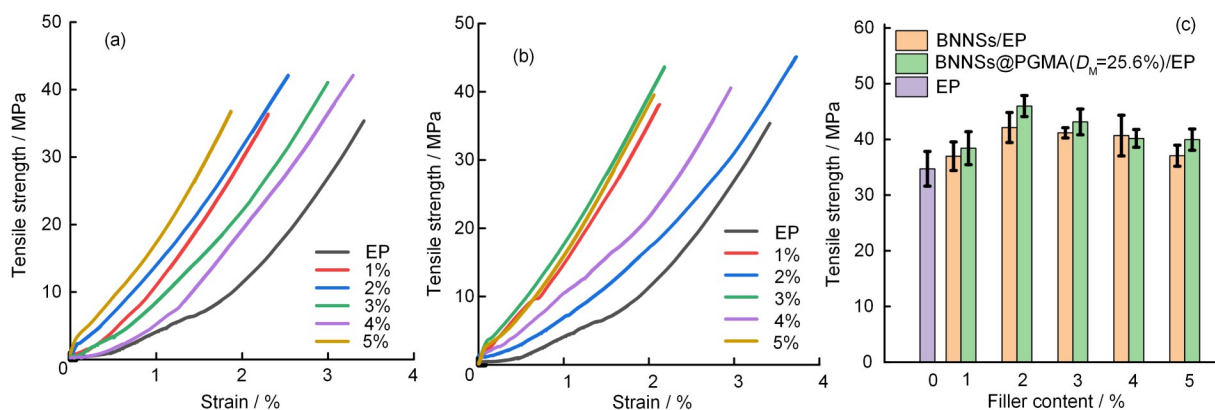


图8 EP与不同质量分数BNNSs/EP(a)和BNNSs@PGMA/EP(b)的应力应变曲线及填料质量分数对样品拉伸强度的影响(c)(彩色见网络版)

Fig.8 Stress-strain curves of EP, different mass fractions of BNNSs/EP (a) and BNNSs@PGMA (b) and effect of different filler mass fractions on the tensile strength of samples (c) (color online)

2.2.2 γ 射线辐射对环氧树脂复合材料力学性能的影响

γ 射线会对环氧树脂复合材料造成损伤,不同吸收剂量对样条拉伸强度的影响如图9(a)所示。样条的拉伸强度随着吸收剂量的增加先增大后减小,这是由于辐照前,样条中存在未交联的环氧基团,在吸收剂量为小于400 kGy时,环氧基团能够进一步交联,使得辐射交联占主导作用,进而增强了环氧树脂复合材料的拉伸强度,但是当吸收剂量大于400 kGy后,辐射降解占据主导作用,因此样条的拉伸强度下降。在1 000 kGy的吸收剂量下,EP的拉伸强度下降了42.9%,BNNSs/EP的拉伸强度下降了41.9%,而BNNSs@PGMA/EP的拉伸强度仅下降了21.3%,表现出了更优异的耐辐射性能,这是因为PGMA对BNNSs的修饰提高了其与EP基体的相容

性,界面之间的作用更强,有利于提高其辐射稳定性。

复合材料拉伸强度随填料改性率的变化趋势如图9(b)所示。随着改性率的上升,辐照前后样条的拉伸强度均逐渐变大。这是因为BNNSs与环氧树脂基体相容性有限,容易发生微相分离,而随着改性率的上升,BNNSs@PGMA中的PGMA含量变多,提高了增强相BNNSs与基体树脂的相容性,使得树脂的拉伸强度变大。

2.2.3 γ 射线辐射对环氧树脂复合材料结构的影响

辐照前后EP、BNNSs/EP、BNNSs@PGMA/EP复合材料的FTIR光谱如图10所示。对于纯EP, 916 cm^{-1} 处的峰为E44的环氧基振动产生的特征吸收峰,2 950 cm^{-1} 和2 869 cm^{-1} 处的峰归因于 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动,1 727 cm^{-1} 处的峰归因于E44和

MHHPA 交联后产生的酯羰基, $1\,608\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,510\text{ cm}^{-1}$ 处的峰则是苯环伸缩振动峰^[28-29]。对于 BNNSs/EP 和 BNNSs@PGMA/EP, 一方面因为 BNNSs 和 BNNSs@PGMA 的出峰位置与 EP 树脂高度重合; 另一方面因为 BNNSs 和 BNNSs@PGMA 的含量仅为 2%, 因此 BNNSs/EP 和 BNNSs@PGMA/

EP 与 EP 的 FTIR 谱图几乎相同。经 γ 射线辐照后, EP、BNNSs/EP、BNNSs@PGMA/EP 的红外光谱均无明显的变化, 这可能是因为 E44 含有苯环基团, 共轭结构较为稳定, 能够耗散辐射能量^[30-33]。

辐照前后 EP、BNNSs/EP 和 BNNSs@PGMA/EP 的玻璃化转变温度如图 11 所示。

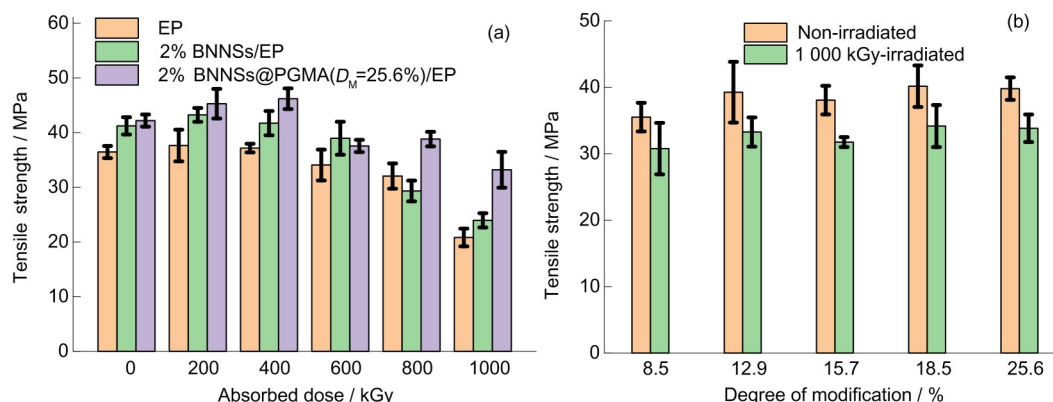


图9 不同吸收剂量(a)和不同改性率(b)对样条拉伸强度的影响(彩色见网络版)

Fig.9 Effects of different absorbed doses (a) and degree of modification (b) on the tensile strength of splines (color online)

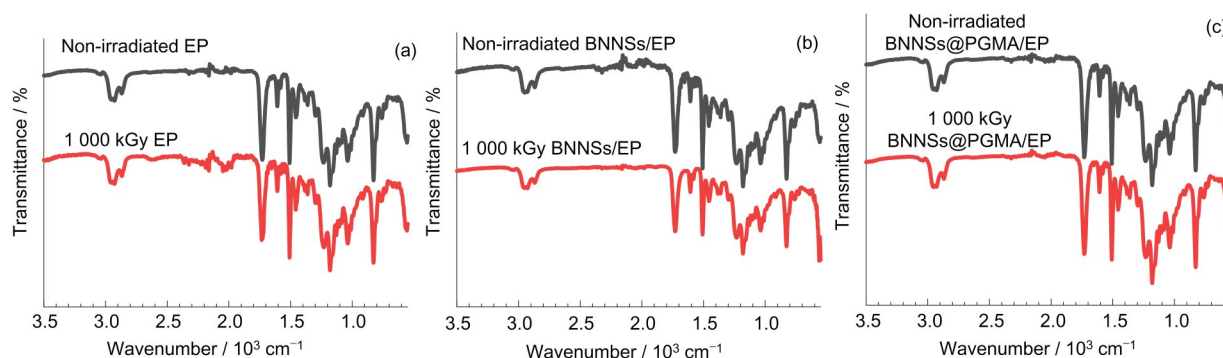


图10 辐照前后 EP、BNNSs/EP、BNNSs@PGMA ($D_M=25.6\%$)/EP 的 FTIR 谱图

Fig.10 FTIR spectra of EP, BNNSs/EP, and BNNSs@PGMA ($D_M=25.6\%$)/EP before and after irradiation

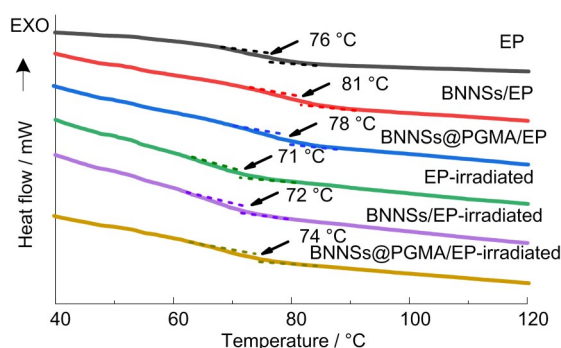


图11 辐照前后 EP、BNNSs/EP、BNNSs@PGMA ($D_M=25.6\%$)/EP 的玻璃化转变温度

Fig.11 Glass transition temperature of EP, BNNSs/EP, and BNNSs@PGMA ($D_M=25.6\%$)/EP before and after irradiation

经 γ 射线辐照后的 EP、BNNSs/EP 和 BNNSs@PGMA/EP 的玻璃化转变温度均出现了下降, 这主要是因为 γ 射线会损伤环氧树脂内部的结

构, 导致其内部键发生断裂, 提高了分子链段的迁移能力, 降低了环氧树脂的热稳定性^[34-35]。并且无论是辐照前还是辐照后, BNNSs/EP、BNNSs@PGMA/EP 的玻璃化转变温度均较 EP 高, 这是因为将 BNNSs 添加到环氧树脂中可以有效地降低环氧分子链的迁移率^[36]。

3 结论

本工作利用辐射改性法成功制备了 BNNSs@PGMA, 通过溶液共混法制备出 EP、BNNSs/EP 和 BNNSs@PGMA/EP 复合材料。环氧树脂复合材料的拉伸性能随着吸收剂量的增大先增大后减小, 吸收剂量小于 400 kGy 时, 辐射交联占据主导作用, 吸收剂量大于 400 kGy 时, 辐射降解占据

主导作用。此外, BNNSs@PGMA/EP 相较于 BNNSs/EP 表现出更强的耐辐射性能, 说明 PGMA 有助于提高环氧树脂与 BNNSs 的相容性。本工作结果对拓宽环氧树脂在辐射领域的应用具有参考价值。

作者贡献说明 林铭章提出了本文的研究思路和实验方案; 陈佳亮完成了本工作中所有改性的氮化硼纳米片、环氧树脂复合材料的合成以及性质表征; 焦力敏对实验操作进行了指导; 吴志豪对本工作的实验数据分析提供了指导; 王怡和陈耿对本文进行了校对和语言修改; 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.
- Jin H, Zhang Y G, Wang C S, *et al.* Thermal, mechanical, and morphological properties of soybean oil-based polyurethane/epoxy resin interpenetrating polymer networks (IPNs) [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, **117**(2): 773-781. DOI: 10.1007/s10973-014-3849-5.
- Sprenger S. Epoxy resin composites with surface-modified silicon dioxide nanoparticles: a review[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, **130**(3): 1421-1428. DOI: 10.1002/app.39208.
- Fabrizio Q, Loredana S, Anna S E. Shape memory epoxy foams for space applications[J]. *Materials Letters*, 2012, **69**: 20-23. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.11.050.
- Queiroz D P R, Fraïsse 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.
- Kausar A, Rafique I, Muhammad B. Review of applications of polymer/carbon nanotubes and epoxy/CNT composites[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2016, **55**(11): 1167-1191. DOI: 10.1080/03602559.2016.1163588.
- Alessi S, Calderaro E, Parlato A, *et al.* Ionizing radiation induced curing of epoxy resin for advanced composites matrices[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2005, **236**(1/2/3/4): 55-60. DOI: 10.1016/j.nimb.2005.03.250.
- Laricheva V P. Effect of ionizing radiation on epoxy oligomers of different structures and manufacture of new promising materials on their base[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2008, **77**(1): 29-33. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2007.02.033.
- 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: PCCP*, 2017, **19**(25): 16785-16794. DOI: 10.1039/c7cp02559a.
- 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.
- Fang H M, Bai S L, Wong C P. "White graphene" — hexagonal boron nitride based polymeric composites and their application in thermal management[J]. *Composites Communications*, 2016, **2**: 19-24. DOI: 10.1016/j.coco.2016.10.002.
- Kim S K, Cho H, Kim M J, *et al.* Efficient catalytic conversion of ammonia borane to borazine and its use for hexagonal boron nitride (white graphene) [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(6): 1976-1981. DOI: 10.1039/c2ta00758d.
- 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, **122**(3): 109643-109667. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109643.
- 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.rrj.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.rrj.38.030201.
- Hu X Z, Liu J H, He Q J, *et al.* Aqueous compatible boron nitride nanosheets for high-performance hydrogels [J]. *Nanoscale*, 2016, **8**(7): 4260-4266. DOI: 10.1039/c5nr07578e.
- Wu Y Q, He Y, Chen C L, *et al.* Non-covalently functionalized boron nitride by graphene oxide for anticorrosive reinforcement of water-borne epoxy coating [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, **587**: 124337. DOI: 10.1016/j.

- colsurfa.2019.124337.
- 17 Hou J, Li G H, Yang N, *et al.* Preparation and characterization of surface modified boron nitride epoxy composites with enhanced thermal conductivity[J]. RSC Advances, 2014, **4**(83): 44282-44290. DOI: 10.1039/c4ra07394k.
- 18 Lee D J, Song S H, Hwang J, *et al.* Enhanced mechanical properties of epoxy nanocomposites by mixing noncovalently functionalized boron nitride nanoflakes[J]. Small, 2013, **9**(15): 2602-2610. DOI: 10.1002/smll.201203214.
- 19 Garnett J L. Grafting[J]. Radiation Physics and Chemistry (1977), 1979, **14**(1/2): 79-99. DOI: 10.1016/0146-5724(79)90014-1.
- 20 Matović B, Luković J, Nikolić M, *et al.* Synthesis and characterization of nanocrystalline hexagonal boron nitride powders: XRD and luminescence properties[J]. Ceramics International, 2016, **42**(15): 16655-16658. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.07.096.
- 21 Harrison H, Lamb J T, Nowlin K S, *et al.* Quantification of hexagonal boron nitride impurities in boron nitride nanotubes via FTIR spectroscopy[J]. Nanoscale Advances, 2019, **1**(5): 1693-1701. DOI: 10.1039/c8na00251g.
- 22 Song S Q, Zhai Y H, Zhang Y. Bioinspired graphene oxide/polymer nanocomposite paper with high strength, toughness, and dielectric constant[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, **8**(45): 31264-31272. DOI: 10.1021/acsami.6b08606.
- 23 Xiong C, Wang S X, Zhang L B, *et al.* Selective recovery of silver from aqueous solutions by poly (glycidyl methacrylate) microsphere modified with trithiocyanuric acid[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, **254**: 340-348. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.01.129.
- 24 Romli F I, Alias A N, Rafie A S M, *et al.* Factorial study on the tensile strength of a coir fiber-reinforced epoxy composite[J]. AASRI Procedia, 2012, **3**: 242-247. DOI: 10.1016/j.aasri.2012.11.040.
- 25 Naik N K, Yernamma P, Thoram N M, *et al.* High strain rate tensile behavior of woven fabric E-glass/epoxy composite[J]. Polymer Testing, 2010, **29**(1): 14-22. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2009.08.010.
- 26 Kishore R A, Tiwari R, Dvivedi A, *et al.* Taguchi analysis of the residual tensile strength after drilling in glass fiber reinforced epoxy composites[J]. Materials & Design, 2009, **30**(6): 2186-2190. DOI: 10.1016/j.matdes.2008.08.035.
- 27 Gan K W, Wisnom M R, Hallett S R. Effect of high through-thickness compressive stress on fibre direction tensile strength of carbon/epoxy composite laminates[J]. Composites Science and Technology, 2014, **90**: 1-8. DOI: 10.1016/j.compscitech.2013.10.010.
- 28 Ramírez C, Rico M, Torres A, *et al.* Epoxy/POSS organic-inorganic hybrids: ATR-FTIR and DSC studies[J]. European Polymer Journal, 2008, **44**(10): 3035-3045. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.07.024.
- 29 González-Benito J. The nature of the structural gradient in epoxy curing at a glass fiber/epoxy matrix interface using FTIR imaging[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, **267**(2): 326-332. DOI: 10.1016/S0021-9797(03)00550-2.
- 30 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.
- 31 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.
- 32 Hou L Y, Wu Y Y, Guo B, *et al.* Degeneration and damage mechanism of epoxy-based shape memory polymer under 1 MeV electron irradiation[J]. Materials Letters, 2018, **222**: 37-40. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.03.186.
- 33 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.
- 34 Kotnarowska D. Influence of ultraviolet radiation and aggressive media on epoxy coating degradation[J]. Progress in Organic Coatings, 1999, **37**(3/4): 149-159. DOI: 10.1016/S0300-9440(99)00070-3.
- 35 Boey F Y C, Yap B H. Microwave curing of an epoxy-amine system: effect of curing agent on the glass-transition temperature[J]. Polymer Testing, 2001, **20**(8): 837-845. DOI: 10.1016/S0142-9418(00)00070-2.
- 36 Xue Y M, Jin X, Fan Y, *et al.* Large-scale synthesis of hexagonal boron nitride nanosheets and their improvement in thermal properties of epoxy composites [J]. Polymer Composites, 2014, **35**(9): 1707-1715. DOI: 10.1002/pc.22824.