高 分 子 通 报
POLYMER BULLETIN

综述 / Review DOI: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26268

橡胶抗辐照助剂的研究进展

周清填 余立芯 蔡沛霖 宫浩轩 王朝阳 王洪振*

(青岛科技大学高分子科学与工程学院 橡塑材料与工程教育部重点实验室 青岛 266042)

摘 要 橡胶材料拥有高弹性、强减震与耐磨性，因而被应用于众多领域。近年来，随着橡胶制品在核电站、医疗器械等高辐照领域应用量的增加，如何解决其在辐照环境下的老化问题，使材料能够在长期应用中保持性能稳定，成为制约其进一步发展的难题。因此，开发高效抗辐照助剂以提高橡胶材料的辐照稳定性，受到研究者的广泛关注。本文介绍了橡胶抗辐照助剂的作用机理与应用研究进展，根据助剂的不同防护机理，将其分为自由基捕获型和能量耗散/辐射屏蔽型两大类，分别介绍了其作用机理及研究进展。在此基础上，进一步介绍了通过结合自由基捕获与能量耗散/辐射屏蔽功能构建的复合体系型抗辐照助剂，分析了其协同防护机理及应用发展趋势。最后，总结了抗辐照助剂面临的当下挑战与发展前景，旨在为新型抗辐照橡胶材料的研发提供有益的理论参考。

关键词 橡胶；抗辐照助剂；自由基捕获；辐照能量耗散；复合抗辐照体系

Research Progress of Radiation-resistant Additives for Rubber

Qing-tian Zhou, Li-xin Yu, Pei-lin Cai, Hao-xuan Gong, Zhao-yang Wang, Hong-zhen Wang*

(*Key Laboratory of Rubber-Plastics Materials and Engineering of Ministry of Education, School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042*)

Abstract Rubber materials are widely used in numerous fields owing to their high elasticity, excellent damping capacity, and outstanding wear resistance. Recently, rubber products have been increasingly applied in high-radiation fields, such as nuclear power plants and medical devices. Addressing their radiation-induced aging and maintaining stable performance during long-term service have become major bottlenecks restricting their further development. Accordingly, the development and application of anti-irradiation additives to significantly improve the radiation resistance of rubber materials have received extensive attention from researchers. This review introduces the action mechanism and application research progress of anti-irradiation additives for rubber. According to their protective mechanisms, these additives are classified into two categories: radical-scavenging additives and energy-dissipation/radiation-shielding additives. The underlying mechanisms and research progress of each category are systematically discussed. Furthermore, composite anti-irradiation systems constructed by integrating radical-scavenging and energy-dissipation/radiation-shielding functions are introduced, with emphasis on their synergistic protection mechanisms and application prospects. Finally, the current challenges and future development directions of anti-irradiation additives are summarized, aiming to provide valuable theoretical references for the research and development of novel radiation-resistant rubber materials.

Keywords Rubber; Anti-radiation additives; Radical scavenging; Radiation energy dissipation; Composite anti-irradiation systems

2026-07-14 收稿, 2026-08-11 录用

基金项目: 云南省科技厅科技计划项目(项目号 202503AG380005)

* 通信联系人: 王洪振, E-mail: qustwhz@163.com

引用:周清填, 余立芯, 蔡沛霖, 宫浩轩, 王朝阳, 王洪振. 橡胶抗辐照助剂的研究进展. 高分子通报, doi: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26268

Citation: Zhou, Q. T.; Yu, L. X.; Cai, P. L.; Gong, H. X.; Wang, Z. Y.; Wang, H. Z. Research progress of radiation-resistant additives for rubber. *Polymer Bulletin* (in Chinese), doi: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26268

橡胶作为一种重要的高分子弹性体材料，因其种类丰富、综合性能优异，被广泛应用于医疗、核电及航空航天等领域。在这些特殊服役环境中，橡胶长期受到高能射线作用，容易发生辐照老化，从而影响材料性能及设备运行安全[1~4]。常见辐照源主要包括α粒子、β粒子、中子以及γ射线等[5]。尽管不同辐射与橡胶分子间的初始作用过程存在一定差异，但最终都会通过能量传递引发电离和激发效应，并产生大量活性自由基，导致材料结构逐渐劣化。以γ射线为例，其可通过康普顿效应产生高能次级电子，这些电子会破坏橡胶分子链中的化学键，并进一步诱发交联与降解反应，最终造成材料宏观性能下降[6,7]。

辐照过程中，橡胶内部通常同时存在分子链交联与链断裂两种竞争反应，如图1所示。若交联反应占主导，材料将逐渐硬化、脆化；若断链反应占优，则会导致材料软化、发黏。这两种老化模式均会削弱橡胶的使用性能并缩短其服役寿命[8~13]。此外，实际工况下辐照常伴随热氧作用，这种耦合效应会加剧材料老化，使性能衰减更为显著[14]。从微观机理来看，高能射线的能量远高于高分子中常见化学键(如C－C、C－H键)的键能，足以引发基体分子链的广泛电离与激发。一方面，主链断裂产生的大量活性烷基自由基(R·)在有氧环境下迅速转化为过氧自由基(ROO·)，引发类似热氧老化的自催化链式降解，导致橡胶软化、发黏及强度丧失；另一方面，侧链脱氢形成的自由基若发生重组，则会引起非受控的过度交联，致使材料硬化、脆化并丧失高弹性。因此，提升橡胶在辐照环境中的稳定性与耐久性已成为该领域的重要研究课题，其中抗辐照助剂的开发与应用尤为关键[15,16]。

针对前文所述辐照诱导自由基生成、分子链断裂与交联竞争以及热氧耦合氧化降解等完整老化过程，本文以助剂干预橡胶辐照损伤的核心路径为依据，将现有抗辐照助剂划分为自由基捕获型与能量耗散/辐射屏蔽型两大类[17]。其中，自由基捕获型助剂以胺类防老剂、二氧化铈及还原氧化石墨烯为代表，通过捕获并中和体系内的活性自由基来阻断氧化链式反应，从而直接抑制分子链的降解与过度交联；能量耗散/辐射屏蔽型助剂则以磷酸钇、氧化石墨烯及重金属填料为代表，依靠吸收或散射入射辐射以降低基体吸收剂量，从源头上减少自由基的生成。

1 自由基捕获类抗辐照助剂

在核电工程等强辐照环境中，橡胶材料持续受高能射线作用，分子链发生电离与激发并产生大量活性自由基。这些自由基会引发链式氧化反应，导致橡胶不可逆氧化降解与微观结构破坏，最终造成性能衰退[18]。因此，抑制自由基反应是提升橡胶抗辐照性能的关键途径。

自由基捕获型助剂依托富电子活性位点及过渡

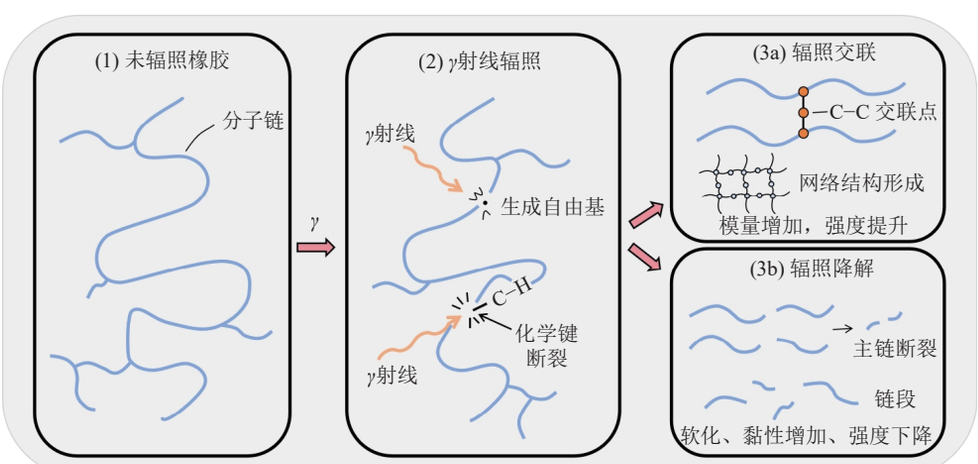

图 1 γ射线辐照下橡胶分子链交联与降解竞争老化机理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the competing aging mechanisms of crosslinking and degradation of rubber molecular chains under γ-ray irradiation

金属配位中心，通过电子转移、配位结合或自由基加成等方式，高效捕获并淬灭辐照产生的活性自由基，将其转化为稳定的惰性产物。这一过程可有效阻断链式反应，抑制辐照老化，从而提升橡胶基体的结构稳定性与服役寿命[19]。目前，传统小分子抗氧化剂凭借优异的自由基清除效率，已在橡胶抗辐照改性体系中得到应用与研究[20]；同时，随着纳米技术的发展，新型纳米材料也因独特的电子结构与高反应活性，展现出卓越的自由基捕获能力。根据化学组成与结构特征，自由基捕获型助剂可进一步分为有机化合物类、无机碳材料类及稀土金属氧化物类[21,22]。

1.1 有机化合物类抗辐照助剂

有机化合物类助剂是最早应用于橡胶抗辐照领域的材料，目前其研究与应用已趋于成熟。这类助剂主要依托分子中的活性官能团，通过自由基捕获或氢转移等方式与辐照产生的活性自由基反应，有效阻断链式氧化反应，从而减缓橡胶分子链的降解与结构损伤，提升材料在辐照环境下的稳定性及耐老化性能。

1.1.1 胺类抗辐照助剂

胺类自由基捕获剂可通过清除辐照过程中产生的活性自由基，从而延缓橡胶老化。其分子中的N－H键键能较低，易发生均裂释放氢原子，后者与橡胶链上的活性自由基结合生成稳定产物，从而阻断链式氧化反应。其中，对苯二胺类防老剂凭借独特的分子结构与强供氢能力，在抗辐照领域展现出优异的应用性能。

Wang等[23]将*N*,*N*-二苯基对苯二胺(H)、*N*,*N*'-二甲苯基对苯二胺(DTPD)及萘基对苯二胺(DNP)引入三元乙丙橡胶(EPDM)中，研究了其辐照前后的性能演变(结构见图2)。这3种化合物均含有活性N－H键，可作为自由基捕获的反应位点。结果表明，三者均能有效延缓EPDM的辐照老化；其中DNP凭借更大的共轭体系和更多的活性位点，防护效果最为显著，在300 kGy辐照后拉伸强度保持率仍达94%，展现出优异的抗辐照性能。此外，Ahmed等[24]将IPPD与6PPD 2种对苯二胺类防老剂应用于丁腈橡胶(NBR)密封材料的抗辐照改性，发现二者均可提升NBR对γ射线的耐受性并改善力学性能；尤其在高剂量辐照条件下，6PPD表现出更稳定的防护效果，使材料耐受剂量最高可达5 MGy。

1.1.2 酚类抗辐照助剂

酚类抗辐照助剂主要凭借优异的自由基捕获能力及对氢过氧化物的分解作用，有效延缓材料老化。

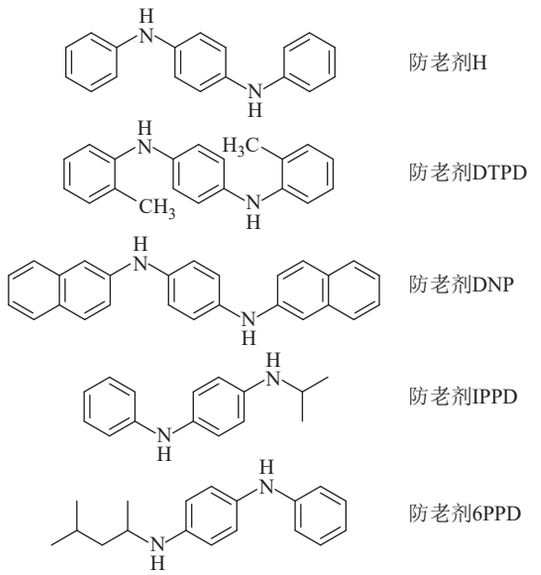

图 2 防老剂H、DTPD、DNP、IPPD、6PPD结构

Fig. 2 Structures of antioxidant H, DTPD, DNP, IPPD and 6PPD

Wu等[25]合成了2种含硫醚与氨基甲酸酯基团的新型大分子受阻酚抗氧化剂(化学结构及合成路线如图3所示)，并将其应用于天然橡胶的抗辐照改性。该类助剂兼具自由基清除和氢过氧化物分解功能，能够有效抑制辐照过程中伴随发生的热氧老化，其抗氧化效果明显优于传统小分子抗氧化剂，对天然橡胶具有较好的防护作用。Xie等[26]通过2,6-二叔丁基-4-羟基甲基酚(DBHMP)与2,3-乙酰-β-环糊精(β-CD-core)反应，制备了星形大分子抗氧化剂β-CD-DBHMP(图4)。研究表明，该抗氧化剂在天然橡胶中具有较好的抗氧化性能和抗萃取能力，可有效抑制热氧–辐照协同老化过程，减少自由基积累及材料结构劣化，从而提升橡胶在复杂环境下的稳定性，展现出良好的应用潜力。

1.2 无机碳材料类抗辐照助剂

无机碳材料类自由基捕获剂依托共轭π电子体系和高比表面积，通过电子转移与吸附作用高效淬灭辐照生成的活性自由基，阻断链式氧化反应，从而抑制橡胶的辐照老化。其结构稳定且与橡胶基体相容性良好，在核电等极端辐照环境中展现出广阔应用前景。

1.2.1 二维碳材料

石墨烯作为典型sp^2杂化二维纳米碳材料，大量研究证实其具有优异的自由基淬灭性能，尤其对羟自由基的清除效率突出。Wang等[27]采用乳液共混结合原位还原工艺，制备了还原氧化石墨烯(RGO)改性天然橡胶(NR)纳米复合材料。还原氧化石墨烯表面

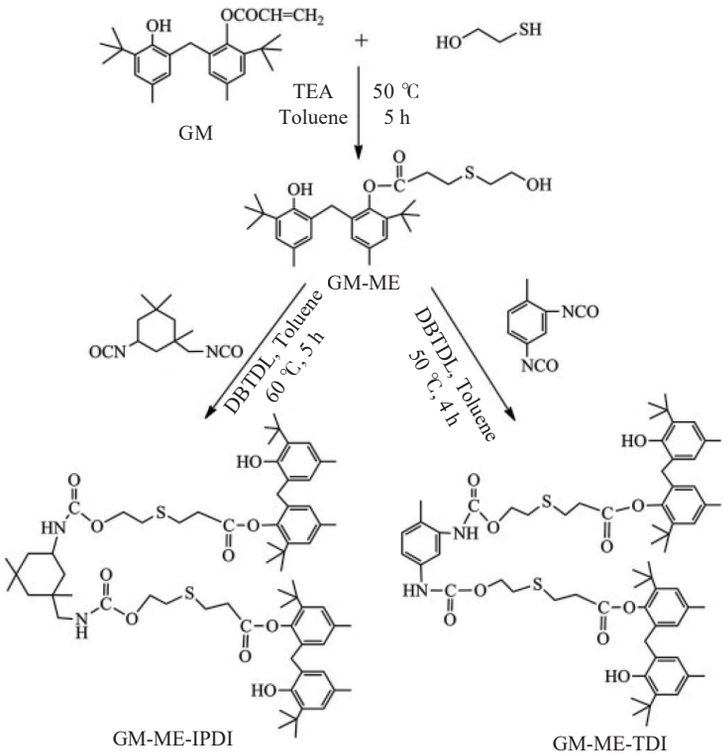

图 3 大分子受阻酚抗氧化剂的化学结构与合成途径[25] (2015 Elsevier版权许可)

Fig. 3 The chemical structure and synthetic pathways of macromolecular hindered phenolic antioxidants (Reprinted with permission from Ref. [25]; Copyright (2015) Elsevier)

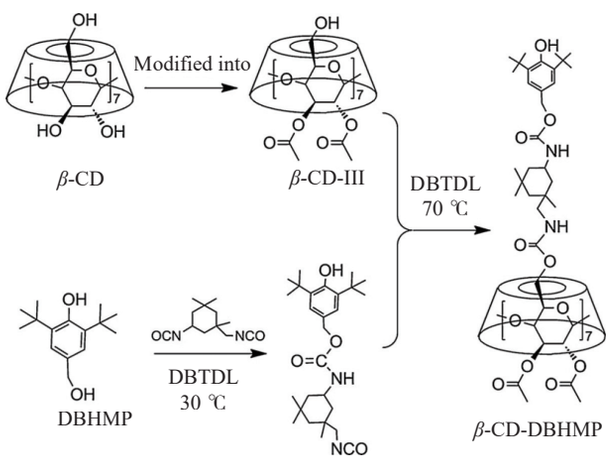

图 4 星形大分子抗氧化剂的合成[26] (2015 John Wiley & Sons版权许可)

Fig. 4 Synthesis of star-shaped macromolecular antioxidants (Reprinted with permission from Ref. [26]; Copyright (2015) John Wiley & Sons)

含氧缺陷基团经还原去除后，形成连续完整的sp^2共轭碳层，片层内部自由电子迁移阻力低，辐照产生的烷基、过氧自由基可快速与共轭碳网络发生电子转移反应，高活性自由基被直接转化为稳定惰性结构。当辐照剂量达200 kGy时，仅添加0.6 phr RGO即可使NR/RGO复合材料拉伸强度提升19%，且热失重50%对应温度(T_{50})较纯NR降低5.2 °C。同时，电子顺磁共振波谱(EPR)结果直接证实，RGO可有效捕获并淬灭γ射线辐照产生的活性自由基，显著抑制辐射引发的降解与交联副反应，从而提升天然橡胶的辐照稳定性。

1.2.2 三维碳材料

作者课题组围绕碳系填料在橡胶抗辐照改性中的作用开展了系统研究，Jiang等[28]考察了13、2.6和1.3 μm 3种不同粒径的石墨对三元乙丙橡胶(EPDM)抗辐照性能的影响。结果表明，石墨的片层结构不仅可显著增强EPDM的力学性能，其sp^2杂化共轭结构也能高效捕获并淬灭辐照产生的活性自由基，有效延缓材料的辐射老化进程。在累计辐照剂量为1000 kGy条件下，空白样品与添加10 phr、粒径为2.6 μm石墨的三元乙丙橡胶(UG-2.6 μm-10)相比，其拉伸强度分别下降了51.1%和17.7%，而硬度则分别提高了8.7%和4.9%。石墨的引入可有效提升UG/EPDM复合材料的储能模量，且随石墨用量增加，储能模量增幅由39%提升至48.8%，同时复合材料的热稳定性亦得到显著改善。其中，1.3 μm超细石墨因具备更大比表面积与更丰富的边缘活性位点，展现出最优的自由基捕获效率与抗辐照防护效果。

1.3 稀土金属氧化物类

过渡金属氧化物具有价态可逆转变的特性，可

与橡胶在辐照环境下产生的活性自由基发生反应，通过电子转移实现自由基的高效淬灭，是一种性能可靠的自由基捕获型抗辐照助剂。将其添加到橡胶基体中，能够有效抑制辐照诱导的氧化链式反应，显著延缓材料的辐照老化进程。

过渡金属氧化物中，二氧化铈及其改性材料能够利用Ce^{3+}/Ce^{4+}之间的可逆价态转变，从而对辐照过程中产生的活性自由基进行淬灭，达到抑制链式老化反应，提高橡胶材料的抗辐照性能的目的。Shen等[29]研究发现，聚多巴胺包覆二氧化铈(PDA@CeO_2)能够改善硅橡胶的断裂伸长率及辐照后的性能保持率。200 kGy累计辐照下，PDA@CeO_2/SR0.1样品的拉伸强度保持率达到(90.5±2.7)%。聚多巴胺包覆层能够增强填料与橡胶基体之间的界面相容性，同时提高自由基捕获效率，进一步可以增强材料的抗辐照防护效果。CeO_2晶体内部富含本征氧空位，Ce^{3+}/Ce^{4+}可发生可逆氧化还原循环，能够直接与辐照生成的活性自由基发生电子交换反应，快速淬灭自由基、阻断橡胶氧化链式老化。

1.4 天然自由基捕获剂

近年来，一些天然聚合物也逐渐成为橡胶抗辐照助剂的重要研究方向。其中，木质素由于含有羰基、羟基、甲氧基以及苯基丙烷等结构单元，具有较好的反应活性，常被用于改善高分子材料的力学性能与耐老化性能[30]。Sen等[31]研究了γ射线辐照条件下木质素改性丁腈橡胶的性能变化，实验剂量率为22 Gy/h，最高辐照剂量达到80 kGy。结果表明，辐照会促进丁腈橡胶分子链过度交联，使材料弹性模量明显增加，纯胶体系的增幅远高于木质素改性体系。在80 kGy条件下，纯丁腈橡胶模量提高了71.9%，而加入1 phr木质素后，模量增幅仅为11.7%。说明木质素能够在辐照环境中抑制橡胶的过度交联，使橡胶在较低添加量下表现出较好的抗辐照防护作用。

1.5 小结

由表1可知，各类自由基捕获型抗辐照助剂均通过调控辐照诱导自由基过程，抑制橡胶内部氧化链式反应，从而减缓分子链损伤。根据化学结构和作用方式的不同，有机胺类与酚类助剂主要依靠活性氢转移实现自由基快速淬灭；碳纳米材料和稀土氧化物则通过电子转移及可逆氧化还原过程实现自由基调控；木质素等天然材料则凭借多酚结构发挥自由基捕获作用(部分作用机理如图5所示)。

然而，不同类型助剂在防护效率、长期稳定性及工程适配性方面仍存在差异。有机小分子助剂具有较高反应活性和良好的加工适应性，但易发生迁移析出，长期防护能力有限；碳纳米材料和稀土氧化物具有较强的自由基调控能力和稳定性，但其分散性及加工适配性仍需进一步优化；天然木质素则凭借

表 1 自由基捕获类抗辐照助剂性能数据汇总对比

Table 1 Comparative summary of performance data for free-radical-capturing additives

助剂类型	典型材料	适用橡胶体系	主要作用机理	典型辐照条件	性能改善效果	存在问题
胺类抗辐照助剂	H、DTPD、DNP、IPPD、6PPD	EPDM、NBR	利用分子中的活性N—H键提供氢自由基，与辐照产生的活性自由基结合，终止自由基链式反应	γ射线，300 kGy~5 MGy	DNP改性EPDM在300 kGy辐照后拉伸强度保持率达到94%；6PPD可提高NBR耐辐照能力，最高耐受剂量达到5 MGy	小分子助剂存在迁移和长期稳定性不足问题
酚类抗辐照助剂	大分子受阻酚抗氧化剂、β-CD-DBHMP	NR	通过酚羟基捕获自由基，同时分解氢过氧化物，抑制氧化老化过程	γ射线辐照	大分子受阻酚兼具自由基清除和氢过氧化物分解作用，提高NR辐照稳定性	小分子助剂存在迁移和长期稳定性不足问题
无机碳材料类助剂	RGO、石墨	NR、EPDM	依靠sp^2杂化共轭结构和高比表面积，通过电子转移及吸附作用捕获活性自由基	NR:200 kGy; EPDM:1000 kGy	0.6 phr RGO使NR辐照后拉伸强度提高约19%；石墨可明显降低EPDM辐照后的强度损失	纳米碳材料易团聚，影响分散性能
稀土金属氧化物类助剂	CeO_2、PDA@CeO_2	硅橡胶	利用Ce^{3+}/Ce^{4+}可逆价态转换实现电子转移，淬灭辐照产生的自由基	γ射线，200 kGy	PDA@CeO_2/SR材料拉伸强度保持率达到90.5%	主要发挥自由基调控作用，射线屏蔽能力有限
天然自由基捕获剂	木质素	NBR	利用羟基、羰基、甲氧基等活性结构捕获自由基，同时抑制辐照诱导的过度交联	γ射线，80 kGy	1 phr木质素使NBR模量增幅由71.9%降低至11.7%，有效改善辐照后性能变化	防护效率受天然材料结构差异影响

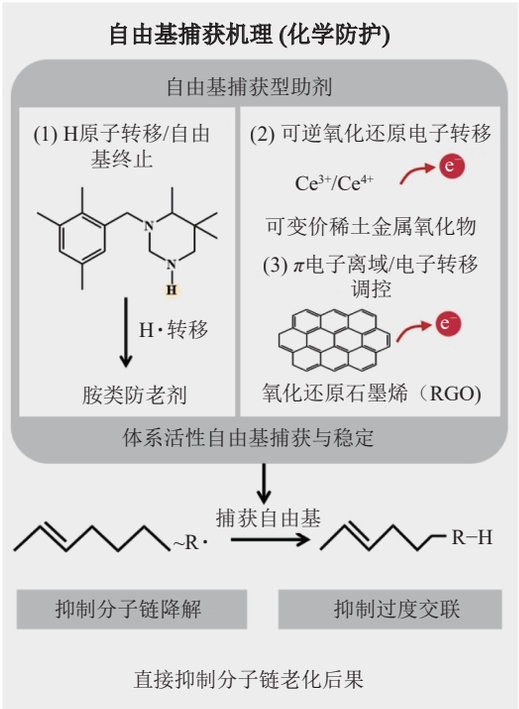

图 5 自由基捕获机理及相关助剂作用途径

Fig. 5 Mechanisms of radical trapping and action modes of related additives

绿色、低成本优势，在特定辐照环境下具有应用潜力。因此，在实际应用过程中，需要根据服役环境和性能需求选择合适的助剂类型，并通过表面改性、结构调控等策略实现防护性能与加工性能的平衡。

总体而言，自由基捕获型抗辐照助剂已取得较为丰富的研究成果，为橡胶材料抗辐照改性提供了重要基础。然而，现有研究仍主要集中于单一辐照条件下的性能评价，对于复杂服役环境中的长期稳定性、自由基调控机制及结构–性能关系仍需进一步深入研究。未来可结合多因素耦合老化测试、动力学分析及分子模拟方法，实现抗辐照助剂的精准设计，以推动其在核电密封、航天橡胶等极端服役领域中的应用[32]。

2 能量耗散/辐射屏蔽类抗辐照助剂

在辐照环境下，高能射线对橡胶基体的冲击是诱发分子链断裂、微观结构损伤及自由基链式降解的根源。能量耗散/辐射屏蔽型助剂主要通过吸收、散射或转换部分入射辐射能量，从源头上削弱高能射线对橡胶基体的损害程度，进而延缓材料的辐照老化进程[33]。基于这一机理，该类助剂可有效提升橡胶在强辐照环境中的结构稳定性与服役寿命，为抗辐照橡胶材料的设计与应用提供重要支撑。

2.1 金属类抗辐照助剂

在橡胶抗辐照改性领域，金属类助剂具备优异的抗辐照效能，防护优势突出。该类材料可从多维度对橡胶形成防护屏障，作用机理丰富，防护性能稳定持久，能够长期抵御高能辐射侵蚀，有效维护橡胶材料的综合使用性能。

2.1.1 稀土金属类抗辐照助剂

稀土化合物凭借较高的原子序数与特殊的4f电子结构，可与橡胶分子链发生相互作用，在同步改善材料力学性能与耐热性能的同时，显著提升其抗辐照能力，因而逐渐成为抗辐照领域的研究热点[34,35]。Ma等[36]采用水热法制备纳米磷酸钇(YPO_4)，并将其用于甲基乙烯基硅橡胶改性。研究发现，随着YPO_4添加量增加，材料辐照后的力学性能衰减明显减缓。空白样品拉伸强度下降了51.79%，而加入5、10、15、20 phr YPO_4后，降幅分别降低至36.86%、26.43%、17.03%和15.85%。断裂伸长率、撕裂强度及硬度也表现出相似变化趋势。荧光光谱分析表明，YPO_4能够将吸收的部分辐射能量转化为热能或光能，从而减弱辐照对硅橡胶的损伤。

刘力[37]通过向橡胶中加入不同原子序数的稀土化合物，包括碳酸镧($LaCO_3$)、碳酸镨($PrCO_3$)、氧化钐(Sm_2O_3)和氧化钆(Gd_2O_3)，制备了射线屏蔽复合材料。结果显示，稀土填料的添加量及其原子序数均与复合材料的辐射屏蔽性能呈正相关，表明稀土元素的电子结构和原子序数对橡胶材料的抗辐照性能具有显著影响。

研究表明，稀土填料的抗辐照机制由其晶体物相结构主导。同为稀土基填料，CeO_2凭借晶格氧空位及Ce^{3+}/Ce^{4+}可逆变价特性，以氧化还原反应清除自由基为主要防护路径；而YPO_4因钇元素电子构型稳定、无可逆变价位点，转而依赖Y−P−O高原子序数骨架通过光电效应与康普顿散射衰减辐射能量。这一对比证实，阴离子配位环境与晶体微观结构的差异，是决定稀土填料抗辐照作用路径的根本因素。

2.1.2 过渡金属类抗辐照助剂

二氧化钛(TiO_2)作为常见无机填料，对高能光子具有较高的质量衰减能力，在橡胶抗辐照领域表现出一定应用价值[38]。Wang等[39]研究了纳米TiO_2增强苯基硅橡胶复合材料的性能变化。结果表明，当PVMQ中苯基为20 mol%、TiO_2添加量为5 phr时，材料经300 kGy γ辐照后拉伸强度仍达到7.6 MPa，强度保持率高达98.70%。研究认为，苯基结构与纳米TiO_2之间存在协同作用，使复合材料在高剂量辐照后依然

能够保持较稳定的力学性能。

2.1.3 重金属类抗辐照助剂

除上述金属类助剂外，铅、钨等重金属及其化合物在高分子抗辐照领域亦展现出显著的应用价值。凭借其高原子序数特性，此类材料可通过光电效应与康普顿散射高效衰减辐射能量，因而被广泛用作能量耗散型抗辐照填料。

李龙等[40]以甲基乙烯基硅橡胶为基体，填充钨粉与铅粉制备了柔性辐射屏蔽复合材料。经250 kGy γ辐照后，该材料拉伸强度保持率达92.2%，断裂伸长率保持率为23.7%；2 mm厚屏蔽层的γ屏蔽能力等同于0.362 mm铅板，在实现有效屏蔽的同时兼顾了轻量化需求。冀建波等[41]在EPDM/BIIR并用胶中添加氧化铅，发现20 phr添加量时综合效果最优，经1000 kGy辐照后拉伸强度和断裂伸长率保持率分别达76%和59%，显著高于空白组的55%和47%；但当添加量增至30 phr时，重金属颗粒团聚及界面相容性下降引发应力集中，导致抗辐照性能反而劣化[42]。

传统含铅聚合物虽屏蔽效能优异，但柔韧性差且毒性高，促使研究者转向无毒重金属填料。Srilakshmi等[43]以WO_3与Cr为填料制备了硅橡胶复合材料，固定WO_3添加量为30 phr，Cr含量在10~70 phr范围内变化。FESEM/EDX证实填料分散均匀，力学性能测试表明，拉伸强度与硬度均随填料含量增加而提升。γ射线衰减测试(^{137}Cs与^{133}Ba源)显示，30 phr WO_3+50 phr Cr的复合材料性能最优：在80、356、662 keV能量下，其质量衰减系数分别从1.450、0.202、0.103 cm^2/g提升至1.570、0.258、0.129 cm^2/g。该复合材料在显著减重的同时，实现了优于纯铅的屏蔽效能。

Wang等[44]系统对比了纳米WO_3与微米Bi_2O_3填料在59 keV能段的γ射线屏蔽性能，发现两者屏蔽效率均随填料含量(20~100 phr)增加而提升，且Bi_2O_3的屏蔽效率较WO_3高约10%，该规律与前文稀土类助剂一致，进一步证实屏蔽效能与原子序数正相关。59 keV下，填料从20 phr增至100 phr时，WO_3和Bi_2O_3的线性衰减系数分别从0.77 cm^{-1}增至2.64 cm^{-1}、1.09 cm^{-1}增至4.23 cm^{-1}；质量衰减系数分别从0.68 cm^2/g增至1.54 cm^2/g、0.96 cm^2/g增至2.43 cm^2/g。力学性能方面，高填充量导致拉伸强度与断裂伸长率下降、硬度上升，但WO_3体系的力学性能保持率更优。Xu等[45]将微米级铋(Bi)掺入天然橡胶，制备出兼具优良力学性能、抗疲劳性与辐射防护能力的柔性复合材料。铋粒子在基体中均匀分散，当填料含量为85%时，拉伸强度达7.61 MPa，经1000次100%伸长循环后变形率仍维持在约7%，抗穿刺性能优异；该材料在118 keV X射线下的屏蔽效率达70.0%，屏蔽能力等同于0.290 mm铅版，实现了无毒性、高柔韧性与高效屏蔽的统一。Sayyed等[46]以黏性硅橡胶为基体，制备了4种Bi_2O_3/SnO_2复合材料(基体与填料质量比均为50∶50)，分别为微米Bi_2O_3、微米Bi_2O_3+纳米SnO_2、纳米Bi_2O_3+微米SnO_2及纳米Bi_2O_3+纳米SnO_2。SEM表征确认了填料的形貌与分散均匀性，测试表明，在0.060和0.662 MeV下，微纳复合体系的线性衰减系数均显著高于单一尺度填料，其中纳米Bi_2O_3+微米SnO_2在0.662 MeV下表现最优(0.210 cm^{-1})。与市售铅防护衣对比证实，该复合材料在实现优异γ射线屏蔽的同时，兼具轻量化与环境友好特性。

2.2 无机非金属类抗辐照助剂

无机非金属类助剂是一类常见的能量耗散型抗辐照材料，主要通过吸收和散射高能辐射来减弱射线对橡胶基体的破坏作用。同时，这类材料还能在一定程度上稳定橡胶内部结构，减少分子链断裂与降解，从而提高材料的抗辐照性能及服役稳定性。

2.2.1 氧化物类抗辐照助剂

以氧化石墨烯(GO)为代表的氧化物类材料，可依靠其层状结构的阻隔作用以及共轭电子体系，对辐射能量进行吸收和屏蔽，从而减缓橡胶的辐照老化。同时，GO还能够改善橡胶基体网络结构，提高材料整体稳定性。

杨勃等[47]研究了氧化石墨烯对甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)抗辐照性能的影响。经过500 kGy辐照后，仅填充SiO_2的硅橡胶拉伸强度和断裂伸长率分别下降至3.9 MPa和96%，相比辐照前降幅达到30%和77%；而加入2 phr GO后，对应性能提高至5.1 MPa和142%，降幅分别降低至23%和68%。DMA测试结果表明，辐照后复合材料起始模量均有所提高，说明辐照诱导交联反应占主导作用。研究认为，GO对硅橡胶抗辐照性能的提升主要源于其对入射辐射的有效屏蔽，从源头上降低了基体吸收的辐射剂量；同时其优异的气体阻隔性抑制了氧气扩散，二者协同削弱了辐照氧化老化效应。

李玉全等[48]同样以GO为抗辐照填料，对SiO_2补强热硫化甲基乙烯基硅橡胶体系经历γ辐照前后的力学性能变化进行了对比研究。结果表明，硅橡胶作为辐照交联型聚合物，辐照后交联密度增大，易出现强度与伸长率衰减及硬化脆化问题。在500 kGy辐照下，未改性硅橡胶拉伸强度降幅超30%，而GO改性试样的降幅仅为8%至25%。其中，1 phr GO的综合防护

效果最优，2 phr GO在静态力学性能与储能模量补强方面表现最佳。此外，GO能有效抑制辐照引发的模量异常上升，缓解材料辐照硬化；但其二维片层结构会增强填料网络作用，导致体系Payne效应升高。综合各项性能，1~2 phr为该体系中GO的适宜添加量。研究指出，GO的防护机制以物理辐射屏蔽为主导，通过衰减入射射线降低基体初始受照剂量；自由基稳定与界面补强则作为次级协同机制，在残余损伤阶段发挥辅助保护作用。

与1.2.1节中所述的还原氧化石墨烯(RGO)相比，GO与RGO虽同属石墨烯二维填料，但微观氧化程度的差异决定了二者抗辐照主导机制的不同。GO片层表面富含羟基、环氧基等含氧官能团，破坏了sp^2共轭结构的连续性，导致电子传导通路断裂、自由基捕获能力显著减弱；然而，其多层堆叠的片层结构可形成致密的物理阻隔屏障，主要通过层间散射与能量吸收衰减入射射线，使辐射屏蔽成为其核心防护路径。相反，RGO经还原处理后共轭碳网络高度完整，电子转移效率优异，以高效清除活性自由基为主要作用机理。因此，二者的功能分类本质上是基于其在辐照环境下的主导防护机理，而该机理又由片层氧化程度与表面官能团等微观结构特征所决定。

2.2.2 氮化物类抗辐照助剂

碳掺杂氮化硼(BCN)作为一种典型的辐射屏蔽型抗辐照填料，其二维层状结构与优异的热稳定性，在橡胶抗辐照领域展现出重要应用价值。其防护机制主要依赖于B、C、N原子构成的致密晶格对入射射线的物理衰减，以及层状结构对辐射诱导局部热量的快速耗散，从能量沉积源头降低橡胶基体的损伤程度；同时，通过表面改性优化界面相容性与分散性，可进一步抑制辐照过程中微裂纹的萌生与扩展，实现物理屏蔽与结构稳定的协同防护。

Shen等[49]利用硅烷偶联剂γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)对BCN进行表面改性，制得BCN-KH550，并将其用于硅橡胶改性。结果表明，加入0.3 phr BCN-KH550后，复合材料辐照后的断裂伸长率仍可保持在初始值的(54±2)%，且初始分解温度有所提高，整体性能优于未改性硅橡胶。SEM和TEM分析结果表明(图6)[50]，改性前后BCN的尺寸变化不明显，仍保持约1 μm的二维层状结构。未改性BCN表面存在较多孔洞，而BCN-KH550表面孔洞数量减少，说明KH550主要对材料缺陷位点进行了修饰。改性后，BCN与橡胶基体之间的界面作用得到改善，有助于降低辐照过程中微裂纹的产生与扩展。同时，KH550的引入还能缓解微米级BCN在橡胶中分散性较差的问题，从而减弱其对材料力学性能的不利影响。

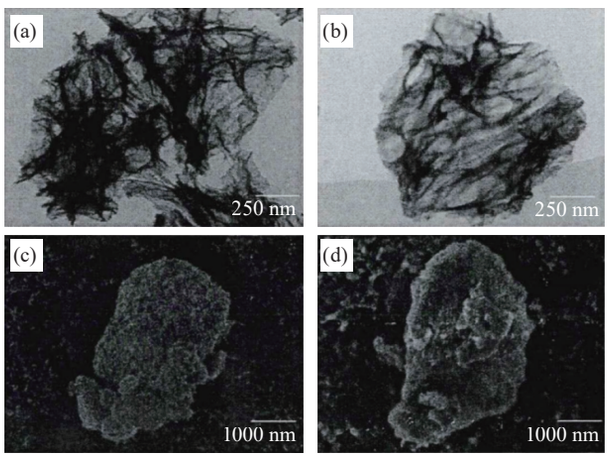

图 6 BCN的TEM图像(a)和SEM图像(c)，以及BCN-KH550的TEM图像(b)和SEM图像(d)[50] (原作者授权复用)

Fig. 6 TEM image (a) and SEM image (c) of BCN, as well as TEM image (b) and SEM image (d) of BCN-KH550 (Reproduced with authorization from the original author, Ref. [50])

类似地，Wu等[51]将六方氮化硼(h-BN)加入氟橡胶(FKM)中进行改性。研究发现，当h-BN添加量为10 phr时，复合材料的拉伸强度较纯FKM提高约30%，同时热导率和辐照稳定性也得到明显提升。改性后材料达到相同性能衰减程度所需的吸收剂量相比纯FKM提高约40%，说明其抗辐照能力得到增强，原因是h-BN的层状结构和高热导率使其能够快速耗散辐射产生的局部热量，减少了FKM的热降解。

2.3 有机类抗辐照助剂

稳定的芳香共轭结构能够有效分散辐照能量，提高碰撞诱导衰减效率，从而减轻激发过程引起的局部分子链断裂。因此，含芳香族基团的化合物通常具有较好的辐照稳定性，并被广泛用于橡胶抗辐照改性。一般认为，分子中芳香族结构越丰富，其抗辐照能力往往越强。

Chen等[52]通过在EPDM中加入适量菲，制备了兼具阻燃性和抗γ射线辐照性能的复合材料。在0.3 MGy辐照条件下，添加5 phr菲的EPDM断裂伸长率仍可保持91%；即使辐照剂量提高至0.9 MGy，其断裂伸长率仍保持在40%，明显优于空白样品。随后，Chen等[53]又选取二苯乙炔、联苯、蒽和芘四种芳香族化合物(结构见图7)，研究其对SEBS/聚苯乙烯(SEBS/PS)共混物耐γ辐照性能的影响。经过2 MGy辐照后，不含芳香族添加剂的共混物几乎失去延展性，断裂伸长率仅为16%；而加入芳香族化合物后，材料仍保持

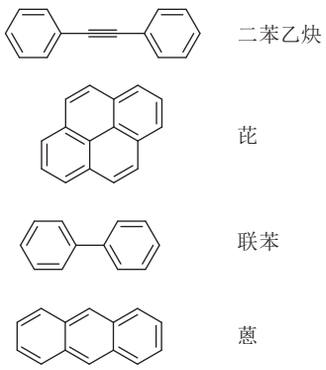

图 7 4种芳香族橡胶抗辐照助剂结构图

Fig. 7 Structural diagrams of four types of aromatic rubber anti-radiation additives

较高伸长率，性能大小规律为：芘Py (198%)>蒽An (91%)>联苯BP (83%)>二苯乙炔DPA (32%)。TGA结果表明，加入芳香族添加剂后，共混物热稳定性明显提高，热失重曲线整体向高温区移动，样品的最大热分解温度(T_{max})也有所增加。其中，含芘体系的T_{max}最高，可达到466 °C。分析认为，芳香族结构能够增强材料对γ辐照的抵抗能力，同时辐照过程中还伴随一定交联反应。相比其他化合物，芘由于具有更大且更稳定的共轭π体系，因此在吸收和耗散辐照能量方面表现更优，对提升材料抗辐照性能的作用最为明显。

芳香族化合物中苯基的引入方式及含量同样会影响材料的抗辐照效果。Diao等[54]合成了四苯基三乙氧基硅烷，并用于改性气相二氧化硅后填充硅橡胶，处理过程如图8所示。500 kGy γ辐照后，空白硅橡胶的拉伸强度由10.99 MPa降至4.87 MPa，交联点间平均分子量M_c由8367下降至1737；而经四苯基三乙氧基硅烷(TPHTS)改性后，硅橡胶辐照后的拉伸强度提高至5.71~7.15 MPa，M_c变化幅度也明显减小，说明其抗辐照性能得到改善。随后再经六甲基二硅氮烷处理得到TPHMTS后，材料辐照后拉伸强度仍可保持7.26 MPa，同时M_c变化进一步减弱，兼顾了补强与抗辐照效果。研究认为，表面接枝的芳香共轭π体系能够有效吸收并耗散γ射线能量，从而减缓硅橡胶分子链降解及过度交联。

在另一项研究中，Diao等[55]比较了甲基苯基二甲氧基硅烷(MPHTS)、二苯基二乙氧基硅烷(DPHTS)和苯基三乙氧基硅烷(PHTS)三种改性剂处理气相二氧化硅后对硅橡胶抗辐照性能的影响。结果表明，改性后二氧化硅表面羟基减少，苯基成功接枝，材料抗辐照性能提升。经过500 kGy γ辐照后，未改性体系拉伸强度保持率仅为44%，而加入30 phr MPHTS改性填料后可提高至72%，交联点间分子量M_c保持率也由21%提高至42%。在3种改性剂中，PHTS由于苯基接枝密度最高，表现出最好的抗辐照效果；DPHTS次之；MPHTS虽然仅含单苯基并带有甲基，但同样能够在一定程度上减缓硅橡胶的辐照老化。

然而，芳香族化合物作为抗辐照助剂仍存在明显缺陷：过量添加易引发高分子复合材料发生过度交联，导致材料变硬变脆；部分芳香族小分子在辐照过程中会释放有毒气体，存在安全隐患；同时小分子添加剂易在高分子基体中发生迁移与析出，降低防护长效性与材料稳定性[56]。

2.4 硅基及硅氧烷类抗辐照助剂

硅基及硅氧烷类抗辐照助剂凭借稳定的Si—O键结构与疏水阻隔特性，能够有效耗散辐射能量，捕获辐照产生的活性自由基，并阻隔氧气向基体内部

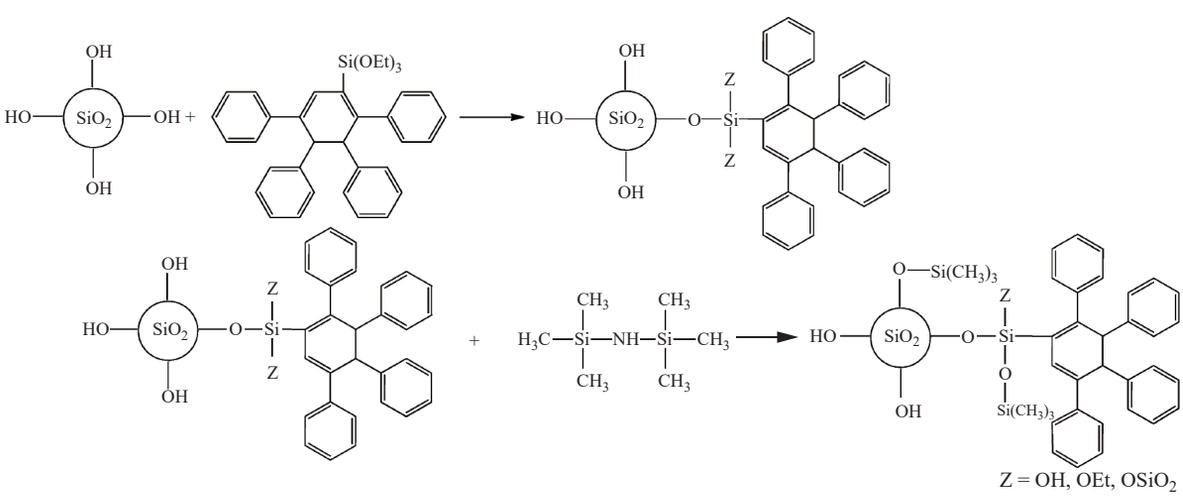

图 8 四苯基苯基三氧基硅烷和六甲基二硅氮烷对二氧化硅表面进行处理的示意图[54] (2011 John Wiley & Sons版权许可)

Fig. 8 Schematic representation of the silica surface treatment by tetraphenylphenyltriethoxysilane and hexamethyl disilazane (Reprinted with permission from Ref. [54]; Copyright (2011) John Wiley & Sons)

渗透，从而抑制橡胶的辐照氧化老化，提升材料的结构稳定性与抗辐照性能。

Shi等[57]制备的环氧基多面体低聚倍半硅氧烷(ePOSS)/硅橡胶纳米复合材料表现出较好的热稳定性和辐照稳定性。与纯硅橡胶相比，加入6 wt% ePOSS后，复合材料5%热失重温度由310 °C提高至421 °C，10%热失重温度则由329 °C提高至484 °C，热稳定性明显增强。在γ射线辐照条件下，纯硅橡胶吸收剂量达到276.6 kGy时，杨氏模量变化约20%；而ePOSS复合体系对应剂量提高至353.6 kGy，且辐照后未出现明显氧化降解峰，交联密度增长也更加缓和，材料力学性能保持率更高。

硅橡胶在空气和氮气环境中的辐照机理存在差异(图9)。对于图示辐照过程，ePOSS对硅橡胶的保护作用主要来源于其刚性的Si－O－Si笼型结构。由于Si－O键键能较高，可在一定程度上抵抗辐照引起的断键反应；同时，ePOSS的纳米尺寸能够提供更多界面，用于耗散辐照能量，从而减弱基体的辐射氧化及侧链裂解。此外，ePOSS还能够在体系中充当物理交联点，与硅橡胶分子链形成较稳定的相互作用，因此有助于提高材料的抗辐照性能。

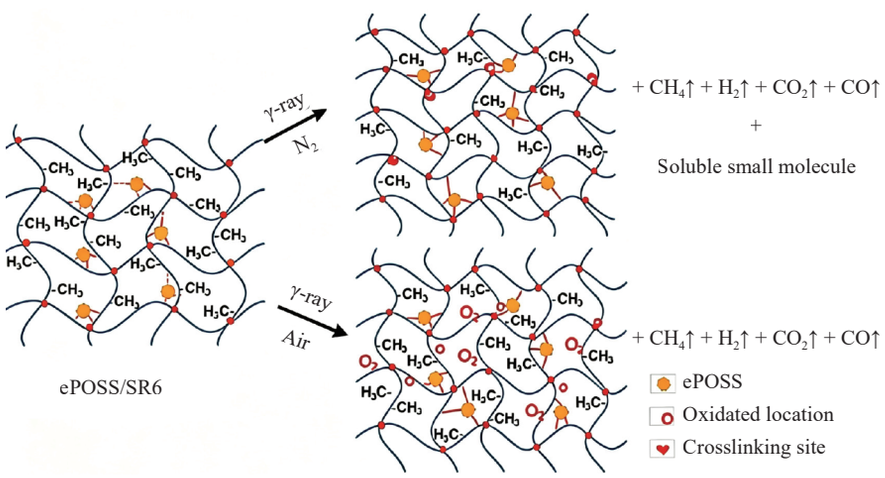

图 9 不同大气条件下ePOSS/SR6的辐射诱导交联及降解机理[57] (2022 Elsevier版权许可)

Fig. 9 The radiation induced crosslinking and degradation mechanism of ePOSS/SR6 in different atmospheres (Reprinted with permission from Ref. [57]; Copyright (2022) Elsevier)

2.5 小结

如表2所示，金属、稀土磷酸盐、氧化石墨烯、芳香化合物、硅氧烷填料依靠高原子序数、层状阻隔、共轭结构吸收散射外部射线，核心功能为辐射屏蔽，间接降低橡胶基体辐照损伤。该类材料适配高剂量强射线场景，但性能与加工性能矛盾突出：重金属屏蔽效果最优，却存在毒性、高填充增黏问题；稀土磷酸盐低毒轻量化，但单一体系无法抑制橡胶内部自由基老化；硅基、芳香填料加工友好，但高剂量辐照下屏蔽能力有限(部分助剂作用机理如图10所示)。

现有能量耗散/辐射屏蔽类助剂的研究已充分证实高原子序数、层状结构填料在射线衰减方面的独特优势，不同稀土、硅基、芳香体系的屏蔽机理、基础力学变化规律已形成完整研究脉络，低毒稀土屏蔽填料也为替代传统重金属提供了可行思路。现有成果明确了填充量、填料形貌与屏蔽效率的关联关系，为辐射防护橡胶开发奠定良好基础。未来可统一辐照评价标准，补充中子、多辐照源耦合模拟试验；同步兼顾屏蔽性能与胶料硫化、加工特性，构建轻量化、低析出的环保型屏蔽填料体系，更好地匹配医疗、核电柔性防护材料的工程需求。

3 复合体系类抗辐照助剂

单一类型抗辐照助剂通常依赖于特定防护机理，存在作用范围和防护维度有限的问题。然而，在核电、航空航天等极端服役环境中，橡胶材料往往同时受到高剂量辐照、热氧老化及多因素耦合作用影响，单一防护机制难以满足长期稳定服役需求。因此，结合2种助剂优势，搭建集自由基捕获、能量耗散/屏蔽于一体的复合抗辐照体系，是提升橡胶综合耐辐照性能的关键研究思路。洪宁宁等[58]采用复合填料体系制备核电站用阻燃耐高温抗辐照硅橡胶电缆，在保持良好电气绝缘性能的同时，有效提升了材料的抗辐照性能。

复合体系的防护效果不仅取决于各组分自身特

表 2 能量耗散/辐射屏蔽类抗辐照助剂性能数据汇总对比

Table 2 Comparative summary of performance data for energy-dissipation/radiation-shielding radiation-resistant additives

助剂类型	典型材料	适用橡胶体系	主要作用机理	典型辐照条件	性能改善效果	存在问题
稀土金属类助剂	YPO_4、$LaCO_3$、$PrCO_3$、Sm_2O_3、Gd_2O_3	硅橡胶	利用较高原子序数及特殊电子结构吸收、转换辐射能量，降低射线对基体的直接损伤	γ射线，100~1000 kGy	20 phr YPO_4可使硅橡胶辐照后拉伸强度下降幅度由51.79%降低至15.85%	填料分散状态影响防护效果
过渡金属类助剂	TiO_2	苯基硅橡胶	利用较高质量衰减能力吸收高能光子，同时与苯基结构产生协同作用	γ射线，300 kGy	TiO_2/苯基硅橡胶体系拉伸强度保持率达到98.70%	高填充可能影响橡胶加工和力学性能
重金属类助剂	钨粉、铅粉、氧化铅	硅橡胶、EPDM/BIIR	依靠高原子序数元素产生光电效应和康普顿散射，实现γ射线屏蔽	γ射线，250~1000 kGy	铅钨复合体系的γ屏蔽能力等同于0.362 mm铅版；氧化铅提高EPDM/BIIR辐照稳定性	密度较高，存在毒性、团聚及材料变硬问题
石墨类助剂	氧化石墨烯(GO)	硅橡胶	利用二维层状结构阻隔和散射辐射能量，同时降低射线直接作用	γ射线，500 kGy	2 phr GO使硅橡胶辐照后拉伸强度保持率提高至77%	分散困难，过量添加可能影响加工性能

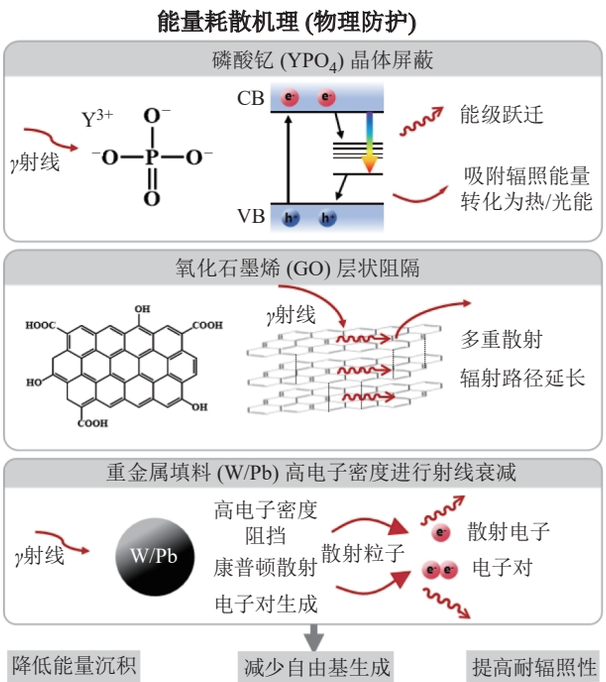

图 10 能量耗散机理及相关助剂作用途径

Fig. 10 Energy dissipation mechanism and action pathways of related additives

性，还受到填料类型、粒径、添加比例及界面相容性的影响。研究表明，填料尺寸与分散状态影响辐射防护均匀性，而填充量需在抗辐照性能与力学性能之间实现平衡[36]。此外，核电等特殊应用环境还要求复合体系具备低毒性、低腐蚀性气体释放以及良好的热稳定性[59]。根据不同功能组分之间的协同方式，本文将现有复合抗辐照体系归纳为3类：有机小分子–无机填料复配体系、碳系填料–稀土化合物复配体系以及重金属–硅氧烷杂化屏蔽体系，并分别介绍其协同作用机制及应用特点。

3.1 有机小分子–无机填料复配体系

有机小分子–无机填料复配体系是目前较为典型的复合抗辐照策略之一。该体系结合有机组分快速捕获自由基的能力和无机填料的能量耗散作用，实现化学防护与物理防护的协同增强。其中，有机胺类和酚类助剂中的N－H、O－H活性位点可通过氢原子转移快速消除辐照诱导自由基，抑制氧化链式反应；而稀土氧化物、氮化硼等无机填料则可通过辐射能量吸收、散射及界面调控作用降低辐照损伤。

该类体系的关键挑战在于不同组分间的界面匹配问题。由于有机助剂、无机填料与橡胶基体之间存在极性差异，长期热氧–辐照耦合作用下可能出现组分迁移和界面结合减弱等现象。因此，采用表面改性和偶联剂处理等方法增强界面作用，是提高该类体系长期稳定性的有效途径。

3.2 碳系填料–稀土化合物复配体系

碳系填料–稀土化合物复配体系主要利用碳材料的电子调控能力和稀土化合物的辐射响应特性，实现自由基稳定化与辐射能量耗散的协同防护。碳材料中的sp^2共轭结构能够促进电子转移，降低辐照过程中活性自由基进一步反应的可能性；CeO_2等稀土氧化物可依靠Ce^{3+}/Ce^{4+}可逆价态转化调控自由基，而YPO_4等稀土化合物则主要通过晶体结构和元素组成实现辐射能量耗散。该体系通常涉及纳米材料构筑和多组分复合过程，因此对制备工艺和分散技术

提出了更高要求。尤其是碳系纳米填料较大的比表面积容易诱发团聚，不仅影响功能组分的有效作用，还可能降低加工流动性。因此，开发高效表面修饰方法和优化纳米填料分散状态，是推动该类体系应用的重要方向。

3.3 重金属–硅氧烷杂化屏蔽复配体系

重金属–硅氧烷杂化屏蔽体系主要依靠高原子序数填料对辐射能量的衰减作用，实现高效射线屏蔽。钨粉、氧化铅等重金属填料具有较强的γ射线吸收能力，而苯基硅氧烷、POSS等硅基组分能够改善填料在橡胶基体中的分散状态，降低高填充条件下产生的应力集中。此外，硅氧烷结构中的高键能Si—O骨架具有良好的热稳定性，可进一步提高材料在辐照环境中的结构稳定性。

该类体系在射线屏蔽领域具有明显优势，但其工程应用仍受到材料密度和环境安全性的限制。高含量重金属填料会提高材料质量，并可能影响橡胶的柔韧性和加工性能。因此，开发低密度、高屏蔽效率的新型功能填料，是未来该类体系优化的重要方向。

3.4 不同抗辐照助剂体系性能特点及复合化需求

不同类型抗辐照助剂由于作用机制和材料结构特点不同，在辐照防护效率、耐受剂量以及工程应用适配性方面表现出明显差异。为进一步比较不同助剂体系的防护特点，并为抗辐照橡胶材料配方设计提供参考，本文结合已有研究数据，从辐照后力学性能保持率、最高耐受剂量、主要优势及应用局限等方面，对胺类、酚类、石墨烯、稀土氧化物、重金属屏蔽材料以及芳香族化合物等典型抗辐照助剂进行了汇总分析，具体结果见表3。

表 3 典型抗辐照助剂体系的防护性能与应用特点对比

Table 3 Comparison of protection performance and application characteristics of typical anti-irradiation additive systems

助剂大类	典型代表	参考工况	力学保持率	最高耐受	工程综合评价(优缺点)
胺类有机物	DNP、6PPD	300 kGy 三元乙丙橡胶/丁腈橡胶	94%[23,24]	5 MGy	优：自由基淬灭极快，低用量，成本低 劣：易迁移析出，长期热氧防护差
酚类有机物	大分子受阻酚	200~300 kGy 天然橡胶	88%~92%[25]	2 MGy	优：耐迁移/耐萃取优异，适于热氧协同 劣：清除活性弱于胺类，高填充延迟硫化
石墨烯	RGO、GO	RGO: 200 kGy 天然橡胶 GO: 500 kGy 硅橡胶	RGO: 119% GO: 77%[27,47,48]	3 MGy	优：RGO高效清除自由基；GO可通过含氧结构调控界面作用，并表现出一定能量耗散能力 劣：纳米填料极易团聚，大幅增黏，分散难
稀土氧化物	CeO_2	200 kGy 硅橡胶	90.5%[29]	2.5 MGy	优：Ce^{3+}/Ce^{4+}变价，与硅橡胶相容性好 劣：单独作为屏蔽组分时辐射衰减能力有限，对中子防护能力不足
重金属屏蔽	Pb/W基高原子序数填料	250 kGy 硅橡胶	92.2%[40]	5 MGy	优：原子序数高，γ射线物理屏蔽效率最优 劣：具生物毒性，自重大；变硬变脆，弹性降
芳香族	茂、苯基硅填料	0.3~2.0 MGy 三元乙丙橡胶/硅橡胶	82%~91%[52]	2 MGy	优：共轭π体系高效耗散能量，改善填料分散 劣：无自由基捕获能力，过量填充易交联脆化

3.5 小结

综上所述，复合抗辐照体系通过结合自由基捕获和能量耗散/辐射屏蔽2类防护机制，能够弥补单一助剂在防护范围和长期稳定性方面的不足，实现多尺度协同防护。目前，有机小分子–无机填料、碳系填料–稀土化合物以及重金属–硅氧烷等复合体系已在不同橡胶基体中展现出良好的应用潜力，相关研究表明，填料表面改性、界面调控以及原位复合技术对于提升体系稳定性具有重要作用。

然而，现有复合抗辐照体系研究仍主要集中于实验室尺度，距离复杂服役环境下的长期应用仍存在一定差距。未来研究需要进一步关注低成本一体化复合填料制备、多功能协同机制解析以及热氧-辐照耦合条件下的长期性能评价。同时，应结合EPDM、硅橡胶、氟橡胶等不同基体特点，建立针对性的复合配方设计策略，推动复合抗辐照体系向工程化应用方向发展[60]。

4 总结与展望

橡胶材料在核能、医疗及航空航天等领域长期服役时，易受高能射线辐照引发自由基生成、氧化反应及分子链损伤，开发高效抗辐照助剂体系对提升

其服役可靠性至关重要。目前抗辐照助剂主要分为自由基捕获型与能量耗散型两类，作用机理与适用范围差异显著。

自由基捕获型助剂主要通过降低辐照过程中活性自由基浓度，抑制氧化链式反应，从而减缓橡胶分子链降解。其中，胺类助剂依靠N—H键提供活性氢，实现自由基快速淬灭，在EPDM、NBR等橡胶体系中表现出较好的防护效果；受阻酚类助剂则通过自由基捕获和氢过氧化物分解的协同作用，提高材料抗氧化稳定性。此外，石墨烯、碳纳米管等碳基材料以及CeO_2等稀土氧化物能够通过电子转移和氧化还原循环进一步调控自由基行为。然而，该类助剂通常存在消耗性强、长期防护能力有限等问题。

能量耗散型助剂主要通过吸收、散射或屏蔽辐射能量，降低高能射线在橡胶基体中的有效传递。其中，稀土化合物、高原子序数元素填料以及氧化物材料凭借较高的电子密度和特殊电子结构，在γ射线防护领域展现出良好的应用潜力。例如，稀土磷酸盐可通过电子能级跃迁实现辐射能量转移，高原子序数填料则能够增强光电效应和康普顿散射，提高材料辐射屏蔽能力。但该类助剂通常需要较高添加量，容易引起橡胶加工性能下降、材料密度增加以及界面结合不足等问题。

未来抗辐照橡胶材料的发展方向将由单一功能助剂向多机制协同体系转变。由于辐照老化过程同时涉及辐射能量沉积、自由基生成、氧化反应以及分子链结构变化，仅依靠单一自由基捕获或能量耗散机制难以实现全过程防护。因此，将自由基捕获型助剂与能量耗散型填料进行复合，通过自由基淬灭、辐射屏蔽以及界面增强等多种机制协同作用，有望进一步提高橡胶材料的综合抗辐照性能。

此外，工程化应用仍需关注分散性、加工适应性、长期稳定性及制备成本。未来应强化实验室评价与实际服役环境的关联，结合原位表征、多尺度模拟及加速老化实验，建立助剂结构—辐照响应—材料性能构效关系，为高可靠性抗辐照橡胶的工程应用提供理论支撑。

参 考 文 献

1 蒋胜男. 乙丙橡胶辐照老化机理研究及其耐辐照复合材料的制备. 青岛: 青岛科技大学, **2024**.

2 Marković, G.; Marinović-Cincović, M. S.; Jovanović, V.; Samaržija-Jovanović, S.; Budinski-Simendić, J. Gamma irradiation aging of NBR/CSM rubber nanocomposites. *Compos. Part B Eng.*, **2012**, 43(2), 609−615.

3 Gilson, S. E.; Fairley, M.; Julien, P.; Oliver, A. G.; Hanna, S. L.; Arntz, G.; Farha, O. K.; LaVerne, J. A.; Burns, P. C. Unprecedented radiation resistant thorium-binaphthol metal-organic framework. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(31), 13299−13304.

4 Bricout, M.; Onofri, C.; Debelle, A.; Pipon, Y.; Belin, R. C.; Garrido, F.; Leprêtre, F.; Gutierrez, G. Radiation damage in uranium dioxide: coupled effect between electronic and nuclear energy losses. *J. Nucl. Mater.*, **2020**, 531, 151967.

5 Clough, R. L.; Gillen, K. T. Radiation-oxidation of polymers. *Mater. Sci. Technol.*, **1988**, 4(1), 85−98.

6 Soebianto, Y. S.; Kusuhata, I.; Katsumura, Y.; Ishigure, K.; Kubo, J.; Kudoh, H.; Seguchi, T. Degradation of polypropylene under gamma irradiation: protection effect of additives. *Polym. Degrad. Stab.*, **1995**, 50(2), 203−210.

7 王胜龙, 沈自才, 林凤龙, 吴银财, 闫柏豪, 宋立军. 稀土抗辐射高分子基复合材料研究进展. 航空材料学报, **2024**, 44(6), 16−25.

8 Luo, R. R.; Kang, D. A.; Huang, C.; Yan, T. F.; Li, P. Y.; Ren, H. X.; Zhang, Z. Y. Mechanical properties, radiation resistance performances, and mechanism insights of nitrile butadiene rubber irradiated with high-dose gamma rays. *Polymers*, **2023**, 15(18), 3723.

9 Ning, K.; Lu, J. Z.; Xie, P. K.; Hu, J. P.; Huang, J.; Sheng, K. Y. Study on surface modification of silicone rubber for composite insulator by electron beam irradiation. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, **2021**, 499, 7−16.

10 Gong, Y.; Hu, S. M.; Yang, X. L.; Fei, J. L.; Yang, Z. G.; Shi, X. Q.; Xie, Y. C.; Guo, A. H.; Xu, J. F. Comparative study on degradation of ethylene-propylene rubber for nuclear cables from gamma and beta irradiation. *Polym. Test.*, **2017**, 60, 102−109.

11 Şen, M.; Uzun, C.; Kantoğlu, Ö.; Erdoğan, S. M.; Deniz, V.; Güven, O. Effect of gamma irradiation conditions on the radiation-induced degradation of isobutylene–isoprene rubber. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, **2003**, 208, 480−484.

12 Hanada, S.; Miyamoto, M.; Hirai, N.; Yang, L. Q.; Ohki, Y. Experimental investigation of the degradation mechanism of silicone rubber exposed to heat and gamma rays. *High Volt.*, **2017**, 2(2), 92−101.

13 Wei, R. B.; Zhang, F.; Xiao, Y. S.; Cai, Z. B. Effect of γ-irradiation dose on the structural and tribological properties of EPDM rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2026**, 143(5), e58141.

14 Gong, Y.; Tang, J.; Yang, X. L.; Yang, Z. G.; Shi, X. Q.; Xie, Y. C.; Guo, A. H.; Xu, J. F. Effect of irradiation dose rates on

ethylene-propylene rubber for nuclear cables. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 484, 845−852.
15 Rouihem, F.; Albarqi, M. M.; Alsulami, R. A.; Hosni, F. Lead-free Gamma-ray shielding: Comparative analysis of elastomeric and fluoro-rubber materials using FLUKA and EGSnrc simulations. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, **2024**, 17(1), 100834.
16 Xiao, Y. S.; Zhang, F.; Wei, R. B.; Qin, D.; Tang, Z. H.; Bao, Y.; Cai, Z. B. Influence of γ-irradiation dose on the mechanical and tribological properties of fluoroelastomer. *Polym. Eng. Sci.*, **2024**, 64(10), 5186−5197.
17 白鹏翔, 梁彬, 王建军, 翁佩锦, 邱艳舞, 董杰, 管灿. 橡胶材料辐照老化的研究进展. 润滑与密封, **2023**, 48(3), 171−177.
18 Li, J. J.; Wu, H. R.; Zhang, X. D.; Yu, L. Study on X-ray photoelectron spectroscopy of high-temperature vulcanized silicone rubber accelerated aging by ultraviolet radiation. *Spectrosc. Spect. Anal.*, **2021**, 41(3), 720−726.
19 Rivaton, A.; Cambon, S.; Gardette, J. L. Radiochemical ageing of ethylene-propylene-diene elastomers. 4. Evaluation of some anti-oxidants. *Polym. Degrad. Stab.*, **2006**, 91(1), 136−143.
20 朱敏, 邵照群, 朱春华, 杨洋. 橡胶抗辐照老化用添加剂研究进展. 海军工程大学学报, **2024**, 36(4), 57−63.
21 Gao, B. B.; Yang, J. H.; Chen, Y. K.; Zhang, S. D. Oxidized cellulose nanocrystal as sustainable crosslinker to fabricate carboxylated nitrile rubber composites with antibiosis, wearing and irradiation aging resistance. *Compos. Part B Eng.*, **2021**, 225, 109253.
22 Xia, W.; Xue, H. R.; Wang, J. W.; Wang, T.; Song, L.; Guo, H.; Fan, X. L.; Gong, H.; He, J. P. Functionlized graphene serving as free radical scavenger and corrosion protection in gamma-irradiated epoxy composites. *Carbon*, **2016**, 101, 315−323.
23 Wang, X. T.; Huang, C. K.; Wang, X.; Luo, Y. L.; Wang, X. J. Multiscale simulation study on radiation aging of EPDM and preparation of radiation-resistant materials. *Compos. Sci. Technol.*, **2024**, 252, 110595.
24 Ahmed, F. S.; Shafy, M.; Abd El-megeed, A. A.; Hegazi, E. M. The effect of γ-irradiation on acrylonitrile-butadiene rubber NBR seal materials with different antioxidants. *Mater. Des.*, **2012**, 36, 823−828.
25 Wu, W. J.; Zeng, X. R.; Li, H. Q.; Lai, X. J.; Xie, H. Synthesis and antioxidative properties in natural rubber of novel macromolecular hindered phenol antioxidants containing thioether and urethane groups. *Polym. Degrad. Stab.*, **2015**, 111, 232−238.
26 Xie, H.; Li, H. Q.; Lai, X. J.; Wu, W. J.; Zeng, X. R. Synthesis of a star-shaped macromolecular antioxidant based on β-cyclodextrin and its antioxidative properties in natural rubber. *Macromol. Mater. Eng.*, **2015**, 300(9), 893−900.
27 Wang, G. Y.; Shi, G. F.; Chen, X. F.; Chen, F. W.; Yao, R. X.; Wang, Z. J. Loading of free radicals on the functional graphene combined with liquid chromatography–tandem mass spectrometry screening method for the detection of radical-scavenging natural antioxidants. *Anal. Chim. Acta*, **2013**, 802, 103−112.
28 Jiang, S. N.; Zhang, R. Q.; Ding, S. Q.; Yang, S. Y.; Wang, H. Z. One facile route to prepare high-performance radiation resistant EPDM rubber composites through graphite modification technology. *Polym. Adv. Technol.*, **2024**, 35(8), e6525.
29 Shen, H.; Wu, Z. H.; Li, Y. F.; Du, X. Y.; Dou, R. Y.; Liu, Q.; Dai, B. W.; Lin, M. Z.; Huang, W.; Chen, H. B. Enhancing radiation resistance of silicone rubber through the addition of polydopamine-modified cerium dioxide. *Polym. Degrad. Stab.*, **2024**, 227, 110882.
30 Vanholme, R.; Demedts, B.; Morreel, K.; Ralph, J.; Boerjan, W. Lignin biosynthesis and structure. *Plant Physiol.*, **2010**, 153(3), 895−905.
31 Şen, M.; Aksüt, D.; Karaağaç, B. The effect of ionizing radiation on the mechanical properties of NBR elastomers reinforced by lignin. *Radiat. Phys. Chem.*, **2020**, 168, 108626.
32 周城, 陈夏, 樊亚勤, 金凯峰, 李建喜. 热氧老化对辐照三元乙丙橡胶密封材料性能影响及寿命评估. 绝缘材料, **2023**, 56(1), 23−28.
33 陈佳亮. 聚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的研究. 合肥: 中国科学技术大学, **2022**.
34 戴宇飞, 曹鸿璋, 许延辉, 于晓丽, 韩德全, 田虎虎, 郭立影. 稀土在硅橡胶中的应用. 有机硅材料, **2021**, 35(6), 66−71.
35 Fisli, A.; Falaah, A. F.; Mustika, D.; Sukaryo, S. G.; Sairun, Nurdini, N.; Yusuf, S.; Mulyaningsih, T. R.; Afrozi, A. S.; Rachminisari, A.; Taufiq, A.; Sunardi, A.; Arief, S.; Prastanto, H.; Fathurrohman, M. I.; Ridwan. Flexible lead-free gamma-ray radiation shielding using $La(OH)_3$-enhanced natural rubber composites. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, **2026**, 19(1), 102150.
36 Ma, D. P.; Wu, L. F.; Feng, S. Y.; Lu, H. F.; Zhao, S. G. Effect of yttrium phosphate on irradiation of methyl vinyl silicone rubber. *Radiat. Phys. Chem.*, **2017**, 136, 44−49.
37 刘力. 稀土/高分子复合材料制备及其亚微观结构与发光、射线屏蔽及磁性能的关系研究. 北京: 北京化工大学, **2004**.
38 Nikbin, I. M.; Mohebbi, R.; Dezhampanah, S.; Mehdipour, S.; Mohammadi, R.; Nejat, T. Gamma ray shielding properties of heavy-weight concrete containing nano-TiO_2. *Radiat. Phys. Chem.*, **2019**, 162, 157−167.
39 Wang, Y. M.; Sun, X. P.; Huang, X. Z.; Wang, F. Y. Study on the properties of nano-TiO_2 reinforced phenyl silicone rubber composites. *J. Phys. Conf. Ser.*, **2025**, 3008(1), 012018.
40 李龙, 康文凯, 温毅, 李哲宇, 郝晓华. 铅钨掺杂硅橡胶基柔性材料的制备及研究. 化工管理, **2020**(34), 119−120.
41 冀建波, 李艳春, 叶长青, 冯婧, 安静, 娄楼, 盛国辉, 杜相荣. 核电设备室闸门密封耐辐照EPDM配方胶料的研究. 特种橡胶

制品, **2024**, 45(2), 46−49.
42 梁慧, 钟永浩, 罗斌, 胡文斌, 舒绪刚, 周新华, 陈建军, 胡兵安, 张芷菱. 稀土氧化物对室温硫化耐辐照硅橡胶的影响. 仲恺农业工程学院学报, **2021**, 34(1), 36−40.
43 Srilakshmi, B. P.; Reddy, A. J.; Ambika, M. R.; Kuttukaran, S. S.; Reddy, Y. H.; Nagaiah, N.; Deepika, D. N.; Prashantha, K. Exploration of the gamma-ray shielding capabilities of tungsten oxide and chromium-infused silicone rubber composites. *Radiat. Phys. Chem.*, **2025**, 232, 112661.
44 Wang, X. J.; Zhang, Y. H.; Wang, B. Y.; Yuan, L.; Feng, N. N.; Han, X. X.; Fang, Q. L.; Liu, Y. Comparative investigation of gamma-ray shielding in WO_3 and Bi_2O_3 modified EPDM rubber composites. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, **2026**, 19(2), 102474.
45 Xu, X. H.; Liao, Y. J.; Zhang, L.; Jiang, R.; Ye, C.; Yang, W. B.; Zhou, Y. L.; Li, Y. S.; Tang, C. Y. Development of flexible lead-free natural rubber-based composites with high gamma ray shielding efficiency. *Polym. Compos.*, **2026**, 47(4), 3077−3087.
46 Sayyed, M. I.; Almuqrin, A. H.; Al-Balawi, S. M.; Hedaya, A.; Elsafi, M. Efficiency of flexible shielding materials against gamma rays: silicon rubber with different sizes of Bi_2O_3 and SnO. *E Polym.*, **2025**, 25, 20250031.
47 杨勃. 氧化石墨烯与苯基对硅橡胶辐射效应影响的对比研究. 绵阳市: 西南科技大学, **2017**.
48 李玉全, 杨勃, 黄玮, 芦艾. 氧化石墨烯对热硫化硅橡胶耐辐照性能影响的研究. 功能材料, **2018**, 49(4), 4054−4058.
49 Shen, H.; Wu, Z. H.; Dou, R. Y.; Jiao, L. M.; Chen, G.; Lin, M. Z.; Huang, W.; Liu, Q.; Chen, H. B. The effect of modified carbon-doped boron nitride on the mechanical, thermal and γ-radiation stability of silicone rubber composites. *Polym. Degrad. Stab.*, **2023**, 218, 110542.
50 沈杭. 功能性粒子对硅橡胶耐γ: 射线辐射性能影响及机理探究. 合肥: 中国科学技术大学, **2024**.
51 Wu, Z. H.; Shen, H.; Wang, Y.; Jiao, L. M.; Chen, Y. Z.; Gong, X. L.; Lin, M. Z. Enhancing mechanical property, thermal conductivity, and radiation stability of fluorine rubber through incorporation of hexagonal boron nitride nanosheets. *Polym. Compos.*, **2024**, 45(13), 11659−11672.
52 Chen, J.; Huang, W.; Jiang, S. B.; Li, X. Y.; An, Y.; Li, C.; Gao, X. L.; Chen, H. B. Flame-retardant EPDM compounds containing phenanthrene to enhance radiation resistance. *Radiat. Phys. Chem.*, **2017**, 130, 400−405.
53 Chen, J.; Huang, X. Y.; Jiang, P. K.; Wang, G. L. Protection of SEBS/PS blends against gamma radiation by aromatic compounds. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 112(2), 1076−1081.
54 Diao, S.; Zhang, S. Y.; Yang, Z. Z.; Feng, S. Y.; Zhang, C. Q.; Wang, Z. H.; Wang, G. G. Effect of tetraphenylphenyl-modified fumed silica on silicone rubber radiation resistance. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, 120(4), 2440−2447.
55 姜志钢, 王秀霞, 黄艳华, 冯圣玉. 四苯基苯基多乙烯基硅油对高温硫化硅橡胶耐辐射性能的影响. 弹性体, **2006**, 16(5), 6−9.
56 Diao, S.; Jin, K. K.; Yang, Z. Z.; Lu, H. F.; Feng, S. Y.; Zhang, C. Q. The effect of phenyl modified fumed silica on radiation resistance of silicone rubber. *Mater. Chem. Phys.*, **2011**, 129(1-2), 202−208.
57 Shi, M. N.; Ao, Y. Y.; Yu, L.; Sheng, L.; Li, S. X.; Peng, J.; Chen, H. B.; Huang, W.; Li, J. Q.; Zhai, M. L. Epoxy-POSS/silicone rubber nanocomposites with excellent thermal stability and radiation resistance. *Chin. Chem. Lett.*, **2022**, 33(7), 3534−3538.
58 洪宁宁, 刘旌平, 倪勇. 核电站用电缆阻燃耐高温耐辐照硅橡胶的研制. 电线电缆, **2022**, 65(4), 17−21.
59 张祎茜, 豆睿扬, 刘强, 黄玮, 晏顺坪, 陈洪兵. γ辐射-热耦合老化对氟橡胶F2311力学和辐解释气行为的影响. 辐射研究与辐射工艺学报, **2025**, 43(1), 40−48.
60 Álvarez-Cortez, G.; Molina, F.; Urbano, B. F.; Dahrouch, M.; Hernández Santana, M.; Manchado, M. A. L.; Verdejo, R.; Aguilar Bolados, H. Design and study of novel composites based on EPDM rubber containing bismuth (III) oxide and graphene nanoplatelets for gamma radiation shielding. *Polymers*, **2024**, 16(5), 633.