

硅橡胶辐射老化的研究进展

陈洪兵 秦梓铭 王浦澄 刘波 黄玮

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所 绵阳 621000)

摘要 硅橡胶因其优异的性能而在工程领域中得到广泛应用。在航空航天和核电等高能辐射环境中服役时,辐照导致的交联和降解使材料性能下降,从而影响服役寿命。硅橡胶的辐射老化受多种因素影响,老化行为复杂,难以预测。本文综述了该领域的研究进展,总结了吸收剂量、剂量率、环境因素以及添加剂对材料辐射老化的影响。此外,还介绍了硅橡胶辐射老化的表征方法。希望本文通过对现有文献的详尽调研可更清楚地认识硅橡胶的辐射老化行为,为进一步预测其服役寿命提供有用的参考。

关键词 硅橡胶, 辐照, 老化, 综述

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2020.rj.38.030101

Recent progress in irradiation-induced aging of silicones

CHEN Hongbing QIN Ziming WANG Pucheng LIU Bo HUANG Wei

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621000, China)

ABSTRACT Silicone rubber are widely used in engineering for their excellent properties. When exposed to high-energy rays or particles, such as existing in aerospace and nuclear power plant applications, silicones would age. The irradiation-induced crosslinking and radiolysis lead to decreasing of material properties and thus influencing the service lifetime. Many factors affect the aging behaviors and make it hardly to predict. This article reviews the recent research progresses in this field and summarizes the effects of absorbed dose, dose rate, environment factors, and additives on radiation aging of materials. In addition, the characterization, simulation and modeling of irradiation-induced aging are also discussed. The thorough survey of the current literatures offers useful guidance to predict lifetime of the silicones.

KEYWORDS Silicone rubber, Irradiation, Aging, Review

CLC TL13

硅橡胶具有由交联聚硅氧烷链组成的三维网络结构(图1)^[1-2]。未填充的硅橡胶由于不存在拉伸应力-结晶现象,力学性能较差,拉伸断裂强度仅为0.35 MPa。因此,硅橡胶必须填充质量分数10%~40%的增强填料才可使用,填料通常是气相

二氧化硅^[3-5]。填充后的硅橡胶力学性能好,视其组成成份,其邵氏硬度(Shore A)值在20~90,杨氏模量高达105 MPa,断裂拉伸强度可达6.9 MPa,断裂伸长率约300%~700%。硅橡胶具有非常好的热稳定性,可在高达260 °C的温度下保持结构稳

基金资助:国防科工局核科学挑战专题(TZ2018004)与国家自然科学基金(U1530259)资助

第一作者:陈洪兵,男,1986年3月出生,2013年于四川大学高分子化学与物理专业获理学博士学位,副研究员,从事辐射化学与高分子材料阻燃研究,E-mail: hongbing2014@foxmail.com

收稿日期:初稿 2020-03-30;修回 2020-04-28

Supported by Science Challenge Project (TZ2018004) and National Natural Science Foundation of China (U1530259)

First author: CHEN Hongbing (male) was born in March 1986, and obtained his doctoral degree from Sichuan University in 2013, majoring in polymer chemistry and physics, associate professor, engaging in radiation chemistry and polymer flame retardation. E-mail: hongbing2014@foxmail.com

Received 30 March 2020; accepted 28 April 2020

定。硅橡胶分子链中的硅含量较高,且含有大量填料,因此具有良好的阻燃性,极限氧指数(LOI)可达30,UL-94测试为V-0级。此外,硫化硅橡胶具有很宽的使用温度(-50至大于200℃)^[6]、出色的电性能^[7-8]、以及耐氧化性、耐化学性和耐候性^[9]。

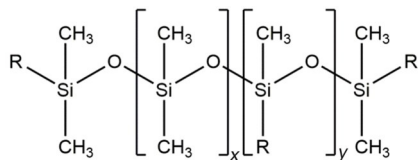


图1 聚硅氧烷链的化学结构(其中R代表甲基、苯基、乙烯基或三氟丙基)

Fig.1 Chemical structure of polydiorganosiloxane chains (Where R represents methyl, phenyl, vinyl, or trifluoropropyl)

硅泡沫材料由硅橡胶发泡得到,传统的制备方法有两种:第一种是在橡胶基体中添加化学发泡剂,发泡剂受热时分解产气,同时材料交联形成多孔结构;第二种是将可溶于水的填料(尿素)混入硅橡胶中,橡胶硫化后洗掉填料以获得多孔结构;实际中常将以上两种方法结合使用^[10-11]。除了橡胶材料本身的优点外,硅泡沫具有更高的柔韧性和弹性,且密度更低。

硅橡胶由于其突出的性能常在极端环境中使用,例如在航空航天及核电领域,这些环境中的高能辐射会导致硅橡胶老化,从而影响材料的性能和服役寿命。

在过去的几十年中,硅橡胶的辐射老化受到研究者的广泛关注。由于受多种因素的影响,其在复杂环境下的辐射老化行为仍然存疑。本文综述了材料组成结构、环境因素和辐射类型对硅橡胶辐射老化影响的研究进展,介绍了其辐射老化的灵敏表征方法,了解硅橡胶辐射老化的影响因素,可为其在含辐射环境中的应用提供有用的参考^[12-13]。

1 辐照的影响

1.1 总剂量效应

Charlesby等^[14-15]在1954年首次报道了聚硅氧烷的辐射效应,其辐照时发生交联反应,交联密度在较大的剂量范围内均与剂量成正比。真空环境下材料辐射交联比降解更明显,导致材料交联点间的分子质量下降,材料变硬^[16-17]。辐照导致分

子链的运动性下降,因此材料的结晶能力也呈现剂量依赖性。

硅泡沫材料辐照后与硅橡胶发生相同的化学变化,即交联密度提高,材料变硬。然而,从力学性能的角度来看,泡沫的多孔结构可能导致材料更严重的损伤^[18-20]。国内黄玮^[21]、王铭钧等^[22-23]的研究也得出了类似的结论。

苯基硅橡胶表现出较强的耐辐照性能。苯基取代部分防止了二甲基硅氧烷单元的交联,保护效率取决于苯基的浓度。低浓度(约10%)的苯基可保护主链中的6个相邻单元免受交联,较高浓度苯基(40%)的保护效率则下降至2或3个单元,可能在高浓度的苯基下,被保护单元有一部分重叠^[24]。总剂量效应是硅橡胶辐射老化的最主要效应。

1.2 辐射类型的影响

研究了质子辐照(150 keV)对甲基硅橡胶的损伤作用及机理。在较低的通量下,辐照主要表现出交联效应,导致硅橡胶的拉伸强度和硬度提高。随着通量的增加,降解成为主要效应,材料的拉伸强度降低^[25-26]。纳米TiO₂改性的硅橡胶具有比MQ硅树脂((CH₃)₃SiO,缩写为M;SiO₄,缩写为Q)更出色的耐质子辐照性能^[26]。小于200 keV的质子辐照的氧化锌/硅氧烷白色涂料中的有机硅材料也出现明显的降解^[27]。

因为伴生γ射线的存在,聚合物纯中子辐照效应的报道较少。中子和γ射线的综合辐照表现出与纯γ射线辐照相似的效果,即导致材料的交联和硬化^[28]。

硅橡胶的紫外线辐照研究表明,样品呈现不均匀老化,表面附近的成分明显改变,材料疏水性降低^[29-30]。

可见,质子、γ射线、中子和紫外线等不同类型的高能辐射对多种硅橡胶的老化有着类似影响,材料并未出现特别的老化现象,推测老化的本质是由于辐射在材料中沉积的能量所导致的。

1.3 剂量率的影响

硅橡胶的低剂量率辐射效应研究需要非常长的时间,在特定剂量率下甚至可达数年之久。其实,在诸如核电、航空航天等许多重要应用领域的辐射环境下的剂量率均比较低。因此,剂量率效应的研究非常具有应用价值。研究发现,在250 Gy/h

至 1 000 Gy/h 的剂量率、不同温度 (25~150 °C) 下辐照的样品 (包括未填充的聚二甲基硅氧烷 (PDMS), 填充的 PDMS 和含二苯基硅氧烷基团的 PDMS) 没有表现出明显的剂量率效应^[31]。另外, 在 92~6.2×10⁵ Gy/h 的剂量率下, PDMS 中也未观察到明显的剂量率效应^[32]。但对溶胀和伸长率而言, 10³ Gy/s 电子辐照的二氧化硅填充的氟硅橡胶却比 1.4 Gy/s γ 射线辐照的出现更严重的损伤^[33]。1.4 Gy/s 辐照样品的溶胀率为 185%, 而 10³ Gy/s (总剂量为 0.4 MGy) 的溶胀率为 132%, 这与广泛报道的低剂量率辐射损伤增强作用相反^[33]。虽然文献对此没有提供任何解释, 但应注意到不同剂量率所采用的辐照能量不同, 可能在材料中沉积的能量并不相同。

硅泡沫的 γ 射线辐照显示出剂量率依赖性^[34]。空气中较低剂量率辐照后, 硅泡沫的蠕变伸长率变得更低, 气体产率则有所提高。电子自旋共振 (ESR) 谱显示, 材料在较低的剂量率下会产生更多的自由基, 这足以证明剂量率影响的存在。据推断, 剂量率效应是由自由基产生、反应和淬灭速率之间的竞争引起的 (图 2)。洛斯阿拉莫斯国家实验室的最新研究结果表明, 硅橡胶在更低的剂量率 (辐照两年) 及更高的温度下表现出更严重的损伤^[35]。显然, 剂量率效应可能受许多因素的影响, 低剂量率辐照与其他因素的协同作用尚有待研究, 相关机理仍不够清楚, 这可能是不同研究人员的研究结果并不相同的原因。

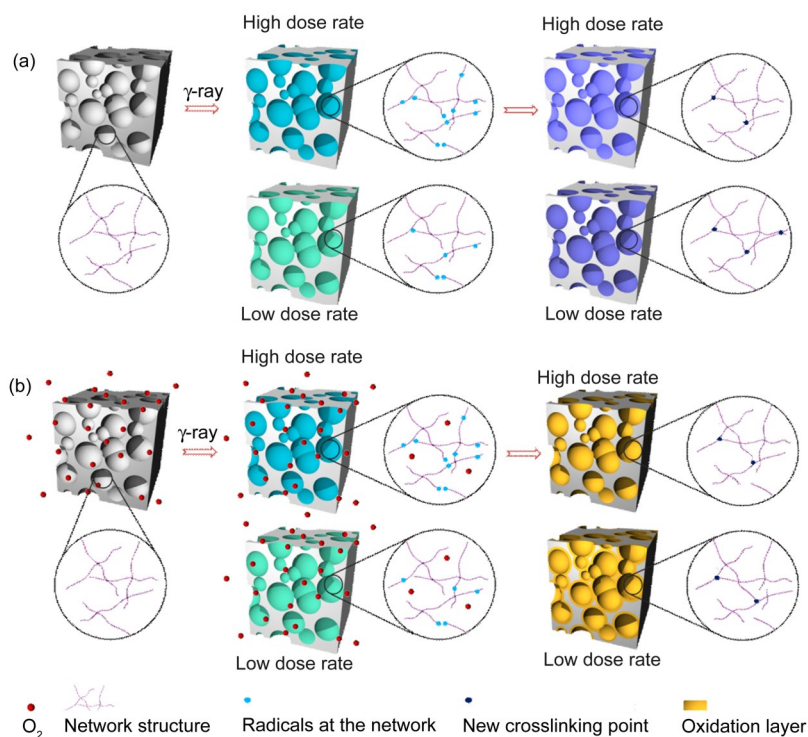


图2 有机硅泡沫在高、低剂量率下于氮气(a)和空气(b)中辐射的机理示意图^[34]
 Fig 2 Schematic illustration of proposed mechanism of silicone foam irradiated in nitrogen (a) and in air (b) at high and low dose rates^[34]

2 添加剂的影响

芳香族化合物可用作添加剂用于提高聚合物材料的耐辐射性能。二苯甲酮作为硅橡胶中的添加剂, 可通过与聚合物的伯氢原子反应来防止进一步形成自由基, 从而减弱硅橡胶的辐射效应^[32]。含芳香族官能团的聚乙烯硅油同样使硅橡胶有显

著的耐 γ 辐射特性, 效果随芳族化合物的增加而增强^[36]。最近对高苯基含量的硅橡胶的研究发现, 材料辐照释气很少, 不易老化^[37]。将芳香族化合物引入分子链可使苯基分散更加均匀, 因此可提供比添加剂更好的辐射防护能力, 用芳香族化合物对二氧化硅填料进行改性也可以有效提高硅橡胶的抗辐射性^[36, 38-41]。苯基官能团的抗辐射机理在

于其大共轭结构吸收能量后可有效耗散^[36]。

硅橡胶辐照后在聚合物基体和二氧化硅填料界面可形成化学键,因此辐射可提高界面交联密度^[42-43]。研究还发现催化剂在辐照时也可对老化产生影响。目前已证实,在硅泡沫固化时引入的锡类催化剂可加速材料的老化反应^[19]。

3 环境因素的影响

包括气氛、湿气、应力和温度在内的环境因素均会影响硅橡胶的辐射老化。

3.1 温度的影响

Hill等^[16]研究了聚PDMS在真空中77~373 K下的分子质量变化,发现整个温度范围内(尤其是高于184 K时)随辐照时温度的升高其交联/断链的比例增加,表明辐射老化过程与温度有关。然而,Menhofer等^[31]的报道却显示,PDMS在不同温度真空中的辐照没有温度依赖性,在剂量为 2.1×10^5 Gy温度高达150 °C时,总交联密度没有明显变化。陈洪兵等前期的研究也表明,在45~80 °C内对总交联度没有明显影响^[44],推测随着温度的升高,聚合物基体的净交联和净辐射分解速率均增加,而表观交联密度却没有明显变化。然而,陈洪兵等近期在研究硅橡胶的辐射效应时发现,当辐照温度较高(120 °C)时,二氧化硅填料中的顺磁性物质可迁移至填料表面与聚合物基体发生反应,从而提高基体-填料的界面作用力,导致材料出现更严重的辐射老化^[45]。

3.2 应力的影响

应力是影响硅橡胶辐射效应的因素之一。硅橡胶(DC745)在拉伸应力下辐照后比没有应力时材料硬度更高。然而,溶胀法的表征却显示交联密度与拉伸应力无关^[46-47]。陈洪兵等前期也曾研究压缩状态下硅泡沫材料的辐射效应,发现随着吸收剂量的增加,材料的微观结构出现坍塌或变形,明显比未压缩的对照组严重。机理研究表明,虽然应力未明显影响材料的交联密度,但应力下形成的新交联点重塑了样品的微观结构,导致材料的力学性能发生变化,从而影响其服役可靠性(图3)^[45]。

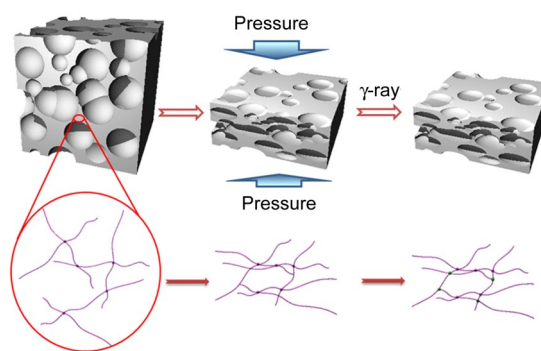


图3 压缩有机硅泡沫的 γ 射线辐射效应的机理^[45]
Fig.3 Mechanisms of γ -ray radiation effects of compressed silicone foam^[45]

3.3 氧气的作用

与空气中辐照相比,真空中辐照的聚二甲基硅氧烷具有更高的交联度,结果可以归因于氧气氛可与辐照产生的自由基反应生成极性侧基: -COOH、-CHO和-OH,从而减弱交联效应^[31, 48]。Labouriau等^[48]提到DC745在辐照时的总耗氧量太高而不能被忽略,材料发生更严重的降解。因此,在氧气存在下,辐射氧化是不可忽视的辐射老化机理。

3.4 湿气的影响

英国原子武器研究机构(AWE)的Patel等^[49]研究了湿气对硅泡沫复合材料的影响,结果表明, Si-¹⁷O-Si结构很容易通过¹⁷O标记的水对聚硅氧烷链水解形成,水解可在 γ 射线辐照或加热下被加速。Kroonblawd等^[50]基于分子动力学模拟的最新研究也证实了湿气在硅橡胶断链反应中起着至关重要的作用(图4),认为环境湿气与辐射之间可能的协同作用促进了聚合物网络的变化,加速了硅橡胶的老化。然而,湿气导致的硅橡胶水解可能不是材料老化的唯一机理,湿气还可能与辐射导致的硅橡胶自由基发生反应,从而影响材料的辐射老化效应,这还有待进一步的研究证实。

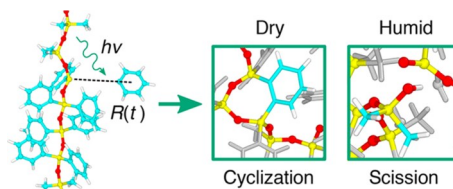


图4 环境湿气和辐照协同作用于聚硅氧烷类聚合物^[50]
Fig.4 Synergistic effect between environmental moisture and radiation on siloxane polymers^[50]

环境因素与辐射的协同作用是显而易见的，且非常值得研究，这也许可揭示聚合物真实服役环境下老化加速的未知机理。

4 辐射老化的表征

简而言之，硅橡胶辐射老化的机理是辐照形成自由基，自由基再发生相互反应导致交联和/或降解。因此，硅橡胶辐射老化表征的重点集中在自由基、交联、物理性能和辐解产物上。

硅橡胶基体在室温 γ 射线辐照后未检测到长寿命自由基^[48, 51]。在77 K下可检测到硅、甲基、亚甲基硅自由基（图5），未检测到 $H\cdot$ 自由基^[52]。随着温度升高，硅自由基与亚甲基硅自由基的含量增加。此外，在含二苯基硅氧烷的PDMS中未检测到含苯自由基^[52]。具有乙烯基侧基的聚硅氧烷可在室温辐照产生稳定的自由基，却无法通过低温辐射再升温的方法获得。可见，在不同温度下硅橡胶的辐射化学性质是不同的，因此通过研究低温下硅橡胶的辐射反应来推测常温下的辐射效应并不完全可行^[34]。研究室温辐射化学反应仍然是一个挑战。

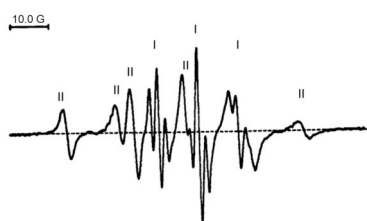


图5 在室温下用2,4,6-三叔丁基亚硝基苯BNB在77 K的真空下辐照的聚二甲基硅氧烷所得电子顺磁共振谱^[52]

Fig. 5 Observed spectrum at room temperature of polydimethylsiloxane sample irradiated in vacuum with 2,4,6-tri-t-butyl nitrosobenzene at 77 K^[52]

表征交联最常用的方法是溶胀法和核磁法（NMR）。Charlesby等^[53]介绍说脉冲NMR技术是一种除溶胀法外，替代性的、更快速且无损获得交联密度的方法。Folland等^[54]采用脉冲NMR研究了经 2×10^6 Gy γ 射线辐照后聚甲基硅氧烷的质子自旋-晶格 T_1 、自旋-自旋 T_2 及松弛时间的变化。通过分子间交联对分子链运动的影响，讨论了 T_1 和 T_2 对剂量的依赖性。 T_2 是由长程链运动决定的，受分子间偶联和网络形成的影响。该研究确证了NMR可作为定量测定凝胶点和凝胶分数的方法^[54]，Hill及Maxwell等^[46, 55-60]进一步发展了NMR分析方

法。Hill等^[56]研究了在303 K真空下聚二甲基硅氧烷的 γ 射线辐照降解，计算了不同剂量下分子链断裂和交联的 G 值。残留偶极偶合也被用于研究二氧化硅填充的聚二苯基硅氧烷/聚二甲基硅氧烷（PDPS/PDMS）嵌段共聚物复合材料的交联密度变化^[57, 60]。图6列出了材料辐照后具有代表性的 1H DQ-NMR曲线，该参数随聚合物网络的辐射和化学交联而变化^[56, 58]，有望为聚合物老化的机理提供更详细信息^[57, 59]。最近，Rodriguez等^[61]发展了一种新的更灵敏的方法，用于定量有机硅材料中痕量网络结构变化及其中的硅醇，通过使用标记分子，可化学标记聚硅氧烷辐照产生的硅醇数量，使用此方法，可检测到在100 kGy的辐照下Sylgard 184的明显变化，这是有机硅材料辐射老化表征的一大进步。

硅橡胶辐照后力学性能的表征主要基于常规表征方法，比如硬度、拉伸性能和动态机械性能等。这些传统力学性能表征手段无法满足较低剂量下材料老化的表征需求。当然，力学性能的精确表征是高分子材料领域的尚待解决的一大难点。

裂解-色谱/质谱联用（Py-GC/MS）已被用于分析有机硅弹性体的降解产物。结合主成分分析（PCA），可以检测到样品所具有的特征结构（组分）。此外，还可以评估降解指纹产物的化学起源^[62]。

以上表征方法的可检测剂量至少要达到几千戈瑞。寻找一种更敏感的方法来表征低剂量辐照是一项挑战，但也非常重要。

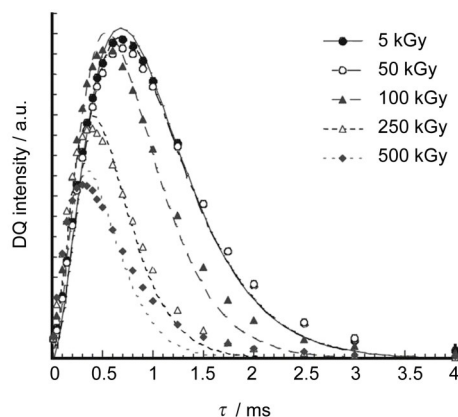


图6 二氧化硅填充的PDMS-PDPS共聚物材料在Co-60 γ 射线辐照下暴露于空气中至指定剂量的DQ-NMR生长曲线^[58]

Fig. 6 DQ-NMR growth curves for silica filled PDMS-PDPS copolymer materials exposed to Co-60 γ -ray-radiation in air to the indicated dose^[58]

5 结论

本文综述了硅橡胶辐射老化的研究进展。当受到高能辐照时,硅橡胶会产生自由基,自由基间的反应导致材料交联和辐照分解。不同温度下辐照产生的自由基并不完全相同。硅橡胶的辐射老化呈现剂量依赖性,同时受到温度、湿度、气氛、应力及添加剂的影响。所研究的一些材料对剂量率很敏感,表明中间存在尚未被完全了解的复杂机理。从力学性能的角度来看,所研究的辐射类型(包括 γ 射线、中子和质子)对硅橡胶老化的影响类似。很少有文献研究硅橡胶在复杂环境中的辐射老化,尤其是环境因素与辐照类型间的协同作用尚待更深的研究。关于硅橡胶低剂量率辐射效应及辐射老化的灵敏表征方法研究仍面临挑战。希望本文对现有文献的详尽调研可更清楚认识硅橡胶辐射老化,为进一步预测其服役寿命提供有用的参考。

参考文献

- Rich J, Cella J, Lewis L, *et al.* Kirk-othmer encyclopedia of chemical technology [M]. 4 ed. New York: John Wiley and Sons, 1992: 82-142.
- 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.
- Warrick E L, Pierce O R, Polmanteer K E, *et al.* Silicone elastomer developments 1967 – 1977[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1979, **52**(3): 437-525. DOI: 10.5254/1.3535229.
- Berrod G, Vidal A, Papirer E, *et al.* Reinforcement of siloxane elastomers by silica. Chemical interactions between an oligomer of poly(dimethylsiloxane) and a fumed silica[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1981, **26**(3): 833-845. DOI: 10.1002/app.1981.070260309.
- Bueche A M. Filler reinforcement of silicone rubber[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 1957, **25**(109): 139-149. DOI: 10.1002/pol.1957.1202510902.
- Zeigher J M, Fearon F W G. Silicon-based polymer science: a comprehensive resource[M]. Washington DC: ACS Press, 1990: 224. DOI: 10.1021/ac00213a729.
- Meyer L, Jayaram S, Cherney E A. Thermal conductivity of filled silicone rubber and its relationship to erosion resistance in the inclined plane test[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2004, **11**(4): 620-630. DOI: 10.1109/tdei.2004.1324352.
- Yoshimura N, Kumagai S, Nishimura S. Electrical and environmental aging of silicone rubber used in outdoor insulation[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1999, **6**(5): 632-650. DOI: 10.1109/94.798120.
- Samuel Q S L, Steven T N. UV curable silicone rubber compositions: US 4675346 A[P]. 1987-06-23.
- 石耀刚, 雷卫华, 张长生, 等. 热硫化硅橡胶泡沫材料的制备技术[J]. 有机硅材料, 2008, **22**(6): 373-376. DOI: 10.3969/j.issn.1009-4369.2008.06.010.
- SHI Yaogang, LEI Weihua, ZHANG Changsheng, *et al.* The preparation technology of HTV silicone rubber-foams [J]. Silicone Material, 2008, **22**(6): 373-376. DOI: 10.3969/j.issn.1009-4369.2008.06.010.
- 石耀刚, 张长生, 赵祺, 等. 硅泡沫压缩应力松弛影响因素的研究[J]. 化工新型材料, 2007, **35**(9): 21-22. DOI: 10.3969/j.issn.1006-3536.2007.09.009.
- SHI Yaogang, ZHANG Changsheng, ZHAO Qi, *et al.* Study on the effects on compression stress relaxation of HTV silicone rubber-foams[J]. New Chemical Materials, 2007, **35**(9): 21-22. DOI: 10.3969/j.issn.1006-3536.2007.09.009.
- Chai H, Tang X B, Ni M X, *et al.* Preparation and properties of flexible flame-retardant neutron shielding material based on methyl vinyl silicone rubber[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, **464**: 210-215. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.04.048.
- Clough R. High-energy radiation and polymers: a review of commercial processes and emerging applications[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2001, **185**(1-4): 8-33. DOI: 10.1016/s0168-583x(01)00966-1.
- Charlesby A. Effect of molecular weight on the cross-linking of siloxanes by high-energy radiation[J]. Nature, 1954, **173**(4406): 679-680. DOI: 10.1038/173679a0.
- Charlesby A. Changes in silicone polymeric fluids due to high-energy radiation[J]. Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences, 1955, **230**(1180): 120-135. DOI: 10.1098/rspa.1955.0116.
- 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.
- 17 Maxwell R S, Cohenour R, Sung W, *et al.* The effects of γ -radiation on the thermal, mechanical, and segmental dynamics of a silica filled, room temperature vulcanized polysiloxane rubber[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, **80**(3): 443-450. DOI: 10.1016/S0141-3910(03)00028-4.
 - 18 Liu P B, Liu D L, Zou H W, *et al.* Structure and properties of closed-cell foam prepared from irradiation crosslinked silicone rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, **113**(6): 3590-3595. DOI: 10.1002/app.30341.
 - 19 Labouriau A, Robison T, Meincke L, *et al.* Aging mechanisms in RTV polysiloxane foams[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 121: 60-68. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.08.013.
 - 20 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.
 - 21 黄玮, 傅依备, 王朝阳, 等. 甲基乙烯基硅橡胶泡沫的辐射效应[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2001, **19**(2): 99-104.
HUANG Wei, FU Yibei, WANG Chaoyang, *et al.* The radiation effects on polymethyl vinyl siloxane foam[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2001, **19**(2): 99-104.
 - 22 王铭钧, 殷明. 硅橡胶辐射交联研究I. 溶胶分数与辐照剂量间的关系[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1988, **6**(2): 34-41.
WANG Mingjun, YIN Ming. Study of the radiation crosslinking of silicone rubber (I): the relationship between Sol fraction and irradiation dose[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 1988, **6**(2): 34-41.
 - 23 王铭钧, 章士杰. 硅橡胶的辐射交联研究III. 溶胶分数与剂量的关系及乙烯基的内强化效应[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1991, **9**(1): 17-22.
WANG Mingjun, ZHANG Shijie. Study on the radiation crosslinking of silicone rubber III. The relationship between sol fraction and dose and the enhancement effect of vinyl group[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 1991, **9**(1): 17-22.
 - 24 Delides C G. The protective effect of phenyl group on the crosslinking of irradiated dimethyldiphenylsiloxane[J]. Radiation Physics and Chemistry, 1980, **16**(5): 345-352. DOI: 10.1016/0146-5724(80)90228-9.
 - 25 Zhang L X, He S Y, Xu Z, *et al.* Damage effects and mechanisms of proton irradiation on methyl silicone rubber[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, **83**(2/3): 255-259. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2003.09.043.
 - 26 Di M W, He S Y, Li R Q, *et al.* Resistance to proton radiation of nano-TiO₂ modified silicone rubber[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2006, **252**(2): 212-218. DOI: 10.1016/j.nimb.2006.08.008.
 - 27 Xiao H Y, Li C D, Yang D Z, *et al.* Optical degradation of silicone in ZnO/silicone white paint irradiated by <200 keV protons[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2008, **266**(15): 3375-3380. DOI: 10.1016/j.nimb.2008.05.006.
 - 28 Liu B, Wang P C, Ao Y Y, *et al.* Effects of combined neutron and gamma irradiation upon silicone foam[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2017, **133**: 31-36. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2016.12.005.
 - 29 Imakoma T, Suzuki Y, Fujii O, *et al.* Degradation of silicone rubber housing by ultraviolet radiation[C]//4th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM). Brisbane, Australia: IEEE, 1994. DOI: 10.1109/icpadm.1994.414000.
 - 30 Amin M, Ahmed M. Effect of UV radiation on HTV-silicon rubber insulators with moisture[C]//International Multitopic Conference. Lahore, Pakistan: IEEE, 2007. DOI: 10.1109/inmic.2007.4557690.
 - 31 Menhofer H, Zluticky J, Heusinger H. The influence of irradiation temperature and oxygen on crosslink formation and segment mobility in gamma-irradiated polydimethylsiloxanes[J]. International Journal of Radiation Applications and Instrumentation Part C Radiation Physics and Chemistry, 1989, **33**(6): 561-566. DOI: 10.1016/1359-0197(89)90315-9.
 - 32 Charlesby A, Garratt P G. Radiation protection in irradiated dimethylsiloxane polymers[J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1963, **273**(1352): 117-132. DOI: 10.1098/rspa.1963.0078.
 - 33 Aliev R. Effect of dose rate and oxygen on radiation crosslinking of silica filled fluorosilicone rubber[J].

- Radiation Physics and Chemistry, 1999, **56**(3): 347-352. DOI: 10.1016/S0969-806X(99)00267-4.
- 34 Liu B, Huang W, Ao Y Y, *et al.* Dose rate effects of gamma irradiation on silicone foam[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, **147**: 97-102. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.016.
- 35 Labouriau A, Robison T, Geller D, *et al.* Coupled aging effects in nanofiber-reinforced siloxane foams[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, **149**: 19-27. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.01.010.
- 36 Jiang Z G, Zhang J, Feng S Y. Effects of polyvinylsilicone oil with condensed aromatics on the radiation resistance of heat-curable silicone rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, **102**(2): 1937-1942. DOI: 10.1002/app.24487.
- 37 Schmalzer A M, Cady C M, Geller D, *et al.* Gamma radiation effects on siloxane-based additive manufactured structures[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2017, **130**: 103-111. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2016.07.020.
- 38 Patel M, Swain A C, Cunningham J L, *et al.* The stability of poly(m-carborane-siloxane) elastomers exposed to heat and gamma radiation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, **91**(3): 548-554. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.03.026.
- 39 Gonzalez-Perez G, Burillo G, Ogawa T, *et al.* Grafting of styrene and 2-vinylnaphthalene onto silicone rubber to improve radiation resistance[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, **97**(8): 1495-1503. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.003.
- 40 Diao S, Zhang S Y, Yang Z Z, *et al.* Effect of tetraphenylphenyl-modified fumed silica on silicone rubber radiation resistance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, **120**(4): 2440-2447. DOI: 10.1002/app.33458.
- 41 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.
- 42 Stevenson I, David L, Gauthier C, *et al.* Influence of SiO₂ fillers on the irradiation ageing of silicone rubbers[J]. Polymer, 2001, **42**(22): 9287-9292. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00470-0.
- 43 Roggero A, Paulmier T, Dirassen B, *et al.* Electrical conductivity of a space-used silicone elastomer: evolution under electron irradiation[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2016, **53**(6): 1114-1118. DOI: 10.2514/1.a33452.
- 44 Chen H B, Liu B, Huang W, *et al.* Gamma radiation induced effects of compressed silicone foam[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, **114**: 89-93. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.02.007.
- 45 Peng Q S, Wang P C, Huang W, *et al.* The irradiation-induced grafting of nano-silica with methyl silicone oil [J]. Polymer, 2020, **192**: 122315. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122315.
- 46 Chinn S, De Teresa S, Sawvel A, *et al.* Chemical origins of permanent set in a peroxide cured filled silicone elastomer-tensile and 1H NMR analysis[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, **91**(3): 555-564. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.035.
- 47 Maiti A, Gee R H, Weisgraber T, *et al.* Constitutive modeling of radiation effects on the permanent set in a silicone elastomer[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, **93**(12): 2226-2229. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.05.023.
- 48 Labouriau A, Cady C, Gill J, *et al.* Gamma irradiation and oxidative degradation of a silica-filled silicone elastomer[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, **116**: 62-74. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.03.009.
- 49 Patel M, Morrell P, Cunningham J, *et al.* Complexities associated with moisture in foamed polysiloxane composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, **93**(2): 513-519. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.10.026.
- 50 Kroonblawd M P, Goldman N, Lewicki J P. Chemical degradation pathways in siloxane polymers following phenyl excitations[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2018, **122**(50): 12201-12210. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b09636.
- 51 Labouriau A, Cady C, Gill J, *et al.* The effects of gamma irradiation on RTV polysiloxane foams[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, **117**: 75-83. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.03.021.
- 52 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.
- 53 Folland R, Charlesby A. Pulsed N. M. R. studies of radiation-induced crosslinking and gel formation in linear

- polydimethyl siloxane[J]. International Journal for Radiation Physics and Chemistry, 1976, **8**(5): 555-562. DOI: 10.1016/0020-7055(76)90022-x.
- 54 Charlesby A, Folland R. The use of pulsed NMR to follow radiation effects in long chain polymers[J]. Radiation Physics and Chemistry, 1980, **15**(2/3): 393-403. DOI: 10.1016/0146-5724(80)90160-0.
- 55 Maxwell R S, Balazs B. NMR based investigations of the effects of aging on the motional properties of cellular silicone foams[EB/OL]. 23rd aging, compatibility and stockpile stewardship conference, Livermore, CA: 2000. (2000-10-04)[2020-04-28]. <https://www.osti.gov/servlets/purl/15005155>.
- 56 Hill D J T, Preston C M L, Whittaker A K. NMR study of the gamma radiolysis of poly(dimethyl siloxane) under vacuum at 303 K[J]. Polymer, 2002, **43**(4): 1051-1059. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00711-X.
- 57 Maxwell R S, Balazs B. Residual dipolar coupling for the assessment of cross-link density changes in γ -irradiated silica-PDMS composite materials[J]. The Journal of Chemical Physics, 2002, **116**(23): 10492-10502. DOI: 10.1063/1.1477184.
- 58 Maxwell R S, Balazs B. NMR measurements of residual dipolar couplings for lifetime assessments in γ -irradiated silica-PDMS composite materials[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2003, **208**: 199-203. DOI: 10.1016/s0168-583x(03)00642-6.
- 59 Chinn S C, Herberg J L, Sawvel A M, *et al.* Solid state NMR measurements for preliminary lifetime assessments in γ -irradiated and thermally aged siloxane elastomers[J]. MRS Online Proceeding Library Archive, 2004, **851**: NN11.6. DOI: 10.1557/proc-851-nn11.6.
- 60 Maxwell R S, Chinn S C, Solyom D, *et al.* Radiation-induced cross-linking in a silica-filled silicone elastomer as investigated by multiple Quantum 1H NMR[J]. Macromolecules, 2005, **38**(16): 7026-7032. DOI: 10.1021/ma047625s.
- 61 Rodriguez J N, Alviso C T, Fox C A, *et al.* NMR methodologies for the detection and quantification of nanostructural defects in silicone networks[J]. Macromolecules, 2018, **51**(5): 1992-2001. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b02197.
- 62 Lewicki J P, Albo R L F, Alviso C T, *et al.* Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry for the forensic fingerprinting of silicone engineering elastomers[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, **99**: 85-91. DOI: 10.1016/j.jaap.2012.10.021.