

· 研究论文 ·

## 钷-铋-环氧复合涂层制备及其射线屏蔽性能研究

吴岩河<sup>†</sup> 程玉帅<sup>†</sup> 王征科<sup>\*</sup>

(浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310058)

**摘要** 针对传统铅基屏蔽材料在40~88 keV能区屏蔽效率低、生物毒性强,及现有环氧基屏蔽材料因填料团聚致力学性能劣化等问题,本研究提出“核壳结构优化-表面化学键合”策略,制备了改性钷-铋-环氧复合屏蔽涂层.首先以氧化钷、氧化铋为核,制备了Bi@Si/Gd@Si核壳结构纳米颗粒,再以KH550表面修饰,使纳米颗粒表面富含氨基,最后与环氧树脂复合,经超声分散及热固化处理,制得复合屏蔽涂层.填料提高了复合涂层的热稳定性和力学性能,50%负载量的复合涂层粘接强度达25.80 MPa;对<sup>129</sup>I源的X射线屏蔽效率为93.8%,屏蔽<sup>137</sup>Cs源的 $\gamma$ 射线一半强度所需理论厚度为3.63 cm.该涂层同时具备高黏合强度和优异的X/ $\gamma$ 射线屏蔽效率,可以通过喷涂等方式应用于金属设备表面,在核电站、太空防护等领域具有广阔的应用前景.

**关键词** 环氧树脂;核壳结构;辐射屏蔽;涂层

**引用:** 吴岩河,程玉帅,王征科.钷-铋-环氧复合涂层制备及其射线屏蔽性能研究.高分子学报,2026,57(4),927-938.

**Citation:** Wu, Y. H.; Cheng, Y. S.; Wang, Z. K. Preparation and shielding performance of gadolinium-bismuth-epoxy composite coatings. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(4), 927-938.

随着医疗影像、半导体工业发展及便携式核素识别设备的普及<sup>[1-3]</sup>,X射线与低能 $\gamma$ 射线的屏蔽需求急剧增长,铅板、铅玻璃等射线屏蔽材料目前已被广泛使用.然而,铅的K吸收边在88 keV左右,因此对40~88 keV的X射线屏蔽效率下降;同时,铅基防护服等材料因其固有的生物毒性和笨重等缺陷,限制了其穿戴舒适性,同时,也严重制约了其在精密化、柔性化防护场景中的应用<sup>[4-6]</sup>.为此,研究者致力于开发轻量化、环境友好型的聚合物基复合屏蔽材料.其中环氧树脂具有优异的粘接性能、耐腐蚀性及可调控的固化特性,是理想的聚合物屏蔽基体之一<sup>[7]</sup>.然而,现有的环氧基屏蔽涂层更多聚焦于

高能 $\gamma$ 射线的防护,而对于低能射线的防护研究较少.另一方面,环氧基材料普遍存在填料团聚引发的机械性能劣化与长期使用中的界面分层风险<sup>[8-10]</sup>.因此,如何通过材料创新实现宽能区高效屏蔽与力学性能的协同优化,成为当前辐射防护材料研究的核心挑战之一<sup>[11]</sup>.

在低能射线屏蔽领域的研究中,兼具高原子序数与特定K吸收边的金属氧化物受到广泛关注<sup>[12,13]</sup>.氧化钷( $Gd_2O_3$ )可有效吸收30~50 keV范围的X射线(如医疗诊断常用的钨靶X射线),氧化铋( $Bi_2O_3$ )则对80~150 keV能区表现出卓越的屏蔽性能.此前研究表明,单一填料体系难以实现宽谱连续屏蔽;物理混合的 $Gd_2O_3/Bi_2O_3$ 颗粒

2025-10-25收稿,2025-12-30录用,2026-02-11网络出版.

基金项目:浙江大学启真创新概念验证中心项目(项目号 GNYZ-2024010)、浙江省杰出青年基金项目(项目号 LR20E030004).

<sup>†</sup> 共同第一作者.

<sup>\*</sup> 通信联系人, E-mail: wangzk@zju.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25241; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7547

又因密度差异易发生重力沉降, 导致涂层内部填料分布不均, 形成局部屏蔽薄弱区<sup>[14]</sup>. 近年来, 核壳结构填料的提出为解决上述问题提供了一种新思路. 以高Z材料作为核层来增强康普顿散射, 结合更低Z值的壳层选择性吸收低能光子. 同时核壳界面的电子密度梯度可诱导多次散射, 延长光子路径, 提升衰减概率<sup>[15,16]</sup>. 然而, 现有研究多聚焦于核壳结构本身的屏蔽效能, 若仅通过物理混合方式复合, 在高负载量下, 仍难以完全避免因密度差异或表面能导致的沉降或团聚倾向, 弱界面结合会导致屏蔽效能下降<sup>[17,18]</sup>.

因此, 本研究提出一种“核壳结构优化-表面化学键合”的改性策略: 首先, 通过改进的溶胶-凝胶工艺制备核壳颗粒, 利用TEOS辅助球磨确保二氧化硅壳层在Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>核表面包覆; 随后, 采用氨基硅烷(KH550)修饰核壳表面, 在壳层表面修饰上活性更高的氨基, 从而增强填料与环氧树脂基体的化学键合; 最后, 通过超声及高速剪切实现核壳填料在环氧树脂中的均匀分散. 核-壳界面可以诱导有序的光子碰撞, 提升宽能区屏蔽效率; 表面氨基通过化学键合方式与基体结合, 减少了界面缺陷. 两者协同作用, 使填料在高负载量下能够均匀分散在基体中, 使涂层具有高屏蔽效率的同时, 仍保持优异的机械性能.

## 1 实验部分

### 1.1 Bi@Si和Gd@Si核壳纳米颗粒的制备

采用溶胶-凝胶法<sup>[19]</sup>制备了Bi@Si和Gd@Si核壳纳米颗粒. 简言之, 将Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒分散在乙醇/水的混合溶液中(体积比为9:1), 缓慢滴入氨水调节pH至10左右, 在超声作用下将Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒均匀分散在溶液中. 然后搅拌30 min, 在烧杯中加入0.2 mL正硅酸乙酯(TEOS), 转移到行星式球磨机中, 球磨机在400 r/min下运转6 h. 球磨结束后, 用无水乙醇离心洗涤3次. 最后在60 °C真空烘箱中干燥12 h得到Gd@Si纳米颗粒. 用同样方法制得Bi@Si纳米颗粒.

### 1.2 M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的制备

采用三氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)对制得的Gd@Si和Bi@Si进行氨基化改性. 在三颈烧瓶中加入150 mL无水乙醇, 再加入Gd@Si、KH550, 70 °C反应2 h并伴有回流冷凝. 随后真

空过滤, 即得样品. 将样品用无水乙醇洗涤多次, 以去除多余的KH550. 最后分离出白色固体产物, 并在60 °C真空烘箱中干燥24 h, 即得氨基化改性的Gd@Si纳米颗粒(M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). 用相同方式处理得到氨基化改性的Bi@Si纳米颗粒(M-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### 1.3 钷-铋-环氧复合屏蔽涂层的制备

采用超声分散将M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分散于乙酸乙酯中, 加入环氧树脂并高速搅拌, 使其形成分散体, 在室温下保持稳定. 随后将固化剂加入到分散体中, 室温搅拌15 min, 真空脱泡. 脱泡后的混合物涂覆在基体表面, 室温固化24 h, 随后依次在68、118、158 °C下后固化处理1 h, 以提高其固化程度, 最终得到钷-铋-环氧复合屏蔽涂层EP-x (x为改性填料的质量分数). 为了提高涂层在基体表面的附着力, 对铝合金基体进行了阳极氧化处理. 用于射线屏蔽测试的涂层厚度均为1.5 mm.

### 1.4 分析测试方法

采用Vector22红外光谱仪在4000~400 cm<sup>-1</sup>范围内采集数据. 采用透射电子显微镜(HT-7800, 日立Hitachi)观察改性处理前后的Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米颗粒的微观形态. 通过TA Q200示差扫描量热仪记录DSC曲线, 称取5 mg环氧树脂, 在氮气气氛下, 分别以5、10、15和20 °C/min的升温速率从20 °C升温至200 °C, 对环氧树脂固化曲线进行分析. 采用EA3000元素分析仪测定完全固化后的环氧树脂的C、H、N元素含量, O元素含量通过计算获得. 采用Escalab 250Xi X射线光电谱仪分析EP-30涂层表面的化学成分. 采用扫描电子显微镜(S-8600, 日立Hitachi)在3.0 kV加速电压下对样品进行表征, 测试前对样品进行60 s喷金处理. 采用热重分析法(TG)对复合涂层热稳定性进行评估, 通过TA Q500热重分析仪记录热重曲线. 选用台式鼓风干燥箱(XMTD-8222)进行钷-铋-环氧复合屏蔽涂层(EP-50)的热老化试验, 热老化试验温度为100 °C, 试验时间为168 h. 依据ASTM D412标准, 采用新三思C41.104万能材料试验机对复合涂层进行力学性能表征. 试样制备阶段使用ISO 37型哑铃裁刀(标距段35 mm × 6 mm)精确切割膜材, 确保切口平滑无微观缺陷. 拉伸速率: 50 mm/min, 每组材料5个平行样, 记录平均值. 采用GB/T 7124—

2008 标准《粘合剂拉伸剪切强度的测定(刚性材料对刚性材料)》, 单搭接剪切强度试验方法测试涂层在铝合金表面的粘结强度, 每组样品 5 个平行样, 记录平均值。

### 1.5 射线屏蔽效果

用伽马计数器 2480 Wizard2 测定了钷-铋-环氧复合涂层的射线衰减特性, 使用 NaI (Tl) 井式探测器从样品四周收集信号. X 射线辐照采用  $^{129}\text{I}$  作为辐射源,  $\gamma$  射线辐照采用  $^{137}\text{Cs}$  作为辐射源. 根据样品衰减前后测定的每分钟崩解(DPM)计算材料的辐射屏蔽效率.

$$\text{RPE} = \frac{I_0 - I}{I_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, RPE 为辐射屏蔽效率,  $I$  为待测样品的每分钟崩解计数,  $I_0$  为空白样品的每分钟崩解计数.

射线在材料内部遵循指数衰减规律, 其衰减规律可写为:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2)$$

式中,  $x$  为样品的厚度, 单位为 cm.

因此, 可以用线性衰减系数  $\mu$  表示单位厚度的屏蔽材料对射线的吸收程度, 其计算公式为:

$$\mu = \frac{\ln I_0 - \ln I}{x} \quad (3)$$

用质量衰减系数  $\mu_m$  表示单位质量的屏蔽材料对射线的吸收程度, 其计算公式为:

$$\mu_m = \mu/\rho \quad (4)$$

式中  $\rho$  为样品的密度, 单位为  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

半价层厚度(HVL)表示射线强度衰减至初始强度的一半时所需要的材料的厚度, 单位为 cm, 其计算公式为:

$$\text{HVL} = \ln(2/\mu) \quad (5)$$

第十价层厚度(TVL)表示射线强度衰减至初始强度的 10% 时所需要的材料的厚度, 单位为 cm, 其计算公式为:

$$\text{TVL} = \text{HVL}/0.301 \quad (6)$$

使用涂覆环氧基涂层的定制玻璃管进行射线屏蔽性能测试, 在后续的性能分析中去除了玻璃管对射线屏蔽的影响.

根据元素分析获得的纯环氧树脂元素组成(C、H、O、N 质量百分比), 以及填料(M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的已知化学组成与质量分数, 计算得出复合涂层 EP- $x$  ( $x=10、30、50$ ) 的总体元素构成. 将此元素构成输入美国国家标准与技术研究院(NIST)的 XCOM 软件, 选择“质量衰减系数”

作为输出, 模拟计算其在 20 keV~1 MeV 光子能量范围内的理论屏蔽效能.

## 2 结果与讨论

### 2.1 M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备与表征

如图 1 所示, 未经处理的 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 540 cm<sup>-1</sup> 处出现 Gd-O 特征峰, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 435 cm<sup>-1</sup> 处出现 Bi-O 的特征峰. 改性后, 在 1100 cm<sup>-1</sup> 处出现新的特征峰, 表明 Si-O-Si 的形成, 同时 3200~3600 cm<sup>-1</sup> 处 O-H 伸缩振动峰强度明显增强, 且向高波数移动, 这主要归因于 TEOS 处理后活性位点增多, 以及表面氨基的成功接枝. 2920 cm<sup>-1</sup> 处观察到改性后 C-H 伸缩振动峰增强, 归因于填料表面残留的乙氧基. 红外光谱分析表明, 二氧化硅和氨基均被成功修饰到 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒表面.

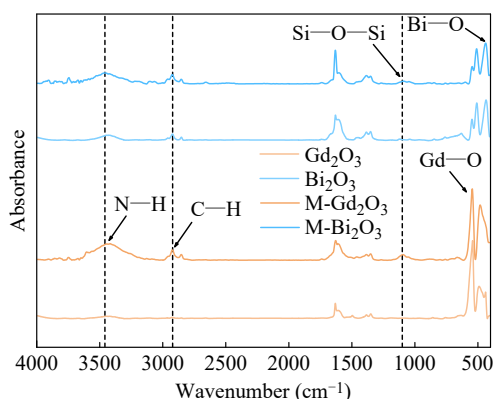


Fig. 1 FTIR spectra of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles before and after modification.

采用 TEM 及 EDS 能谱表征了二氧化硅在颗粒表面的包覆情况, 如图 2 所示. 改性处理后, 填料表面的 SiO<sub>2</sub> 包覆和 KH550 的阻隔效应, 改善了颗粒的分散性, 因此可以在 TEM 中观察到单分散的纳米颗粒, 其中, 浅色包覆层为二氧化硅. 另外, 能谱可以观察到 Si 信号与 Gd/Bi 信号的重叠, 表明 TEOS 水解引入的 Si 在颗粒表面富集, 也证实了 SiO<sub>2</sub> 成功包覆在颗粒表面. 如图 3 所示, 高分辨 TEM 清晰地显示了约 5~10 nm 厚的非晶 SiO<sub>2</sub> 层包覆在晶态 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (或 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 核表面, 证实了核壳结构的存.

### 2.2 环氧树脂固化工艺

如图 4 所示, 环氧基团可以与伯胺、仲胺、酚羟基或醇羟基发生加成反应, 碱性化合物按亲

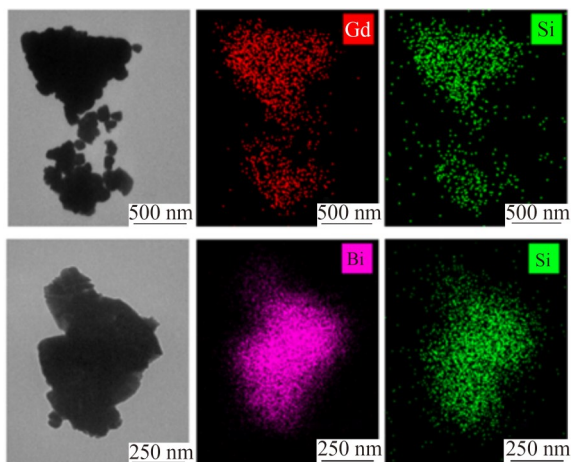


Fig. 2 TEM images and EDS mappings of M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (top) and M-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bottom).

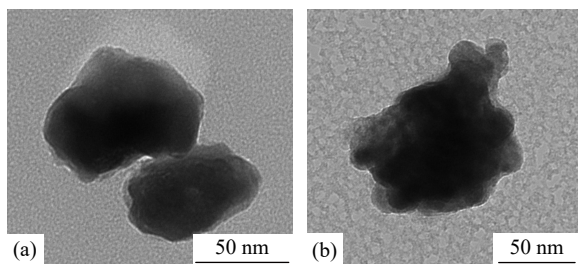


Fig. 3 High-resolution TEM images of M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) and M-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b).

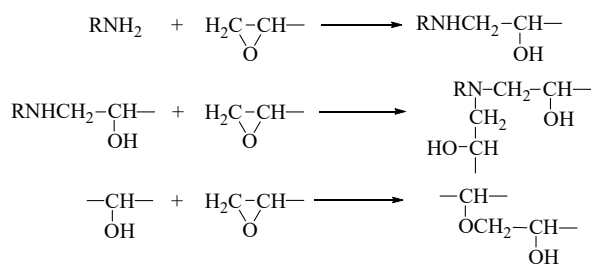


Fig. 4 Curing reaction mechanism of epoxy.

核机理与环氧基反应<sup>[20-22]</sup>.

E51-T31 体系固化工艺对环氧树脂涂层的最终性能具有显著影响, 其核心机理在于反应完全度对交联网络结构的决定性作用. 为了确定适用于高负载量活性填料体系的固化工艺, 采用多升温速率、非等温 DSC 优化工艺参数. 如图 5 所示, 不同升温速率下环氧树脂体系的 DSC 曲线均呈现双放热峰特征, 但各特征温度值存在速率依赖性.

根据 DSC 曲线, 统计了环氧树脂体系的固化特性温度, 如表 1 所示.  $\beta$  为升温速率,  $T_{\text{initial}}$ 、 $T_{\text{peak1}}$ 、 $T_{\text{peak2}}$  和  $T_{\text{finish}}$  分别为固化起始温度、第一放热峰温度、第二放热峰温度和终止温度.

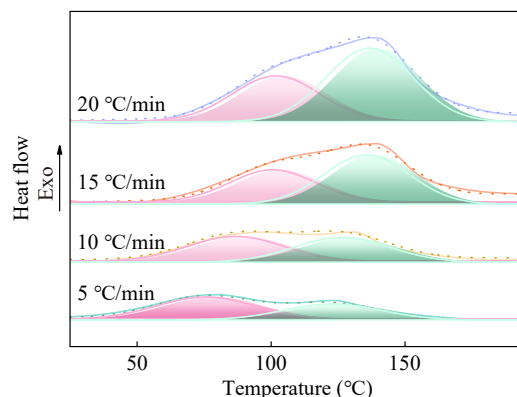


Fig. 5 DSC curves of the E51-T31 system at different heating rates.

Table 1 Characteristic curing temperature for epoxy resin system at different heating rates.

$\beta$ (°C·min <sup>-1</sup> )	$T_{\text{initial}}$ (°C)	$T_{\text{peak1}}$ (°C)	$T_{\text{peak2}}$ (°C)	$T_{\text{finish}}$ (°C)
5	25.3	75.7	123.0	165.5
10	31.7	86.7	126.4	175.9
15	39.7	100.6	135.6	183.2
20	46.2	101.8	136.6	191.0

T31 固化剂是酚醛胺类化合物, 含有丰富的酚羟基、伯胺和仲胺活性基团, 环氧树脂的双峰放热可归属于 2 种不同的反应机理, 第一放热峰对应环氧基与伯胺或仲胺的加成反应; 第二放热峰则对应于环氧基与酚羟基的醚化反应<sup>[23]</sup>. 利用 Kissinger 方程区分双峰反应机理, 通过不同升温速率下的双峰峰值温度拟合 Kissinger 方程(公式(7)), 如图 6 所示, 计算表观活化能  $E_1$  为 47.89 kJ/mol,  $E_2$  为 107.92 kJ/mol. 因此, 固化过程中, 环氧基团与胺的加成反应( $E_1$  所代表的反应)远快于醚化反应( $E_2$  所代表的反应).

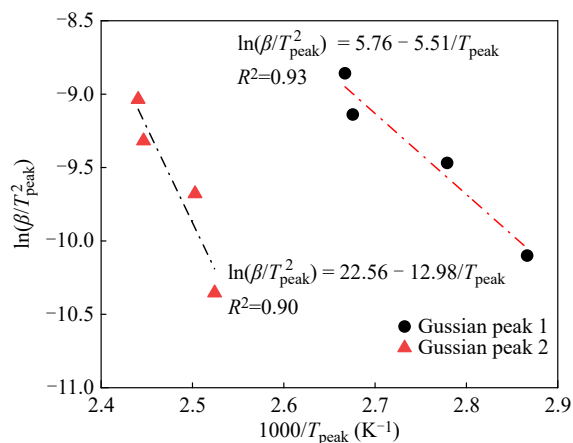


Fig. 6 Calculation of the apparent activation energy of epoxy resin system by Kissinger method.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\text{peak}}^2}\right) = -\frac{E}{RT_{\text{peak}}} + \text{constant} \quad (7)$$

式中,  $\beta$  是非等温 DSC 的升温速率 ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ),  $T_{\text{peak}}$  是 DSC 的峰值温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $E$  是表观活化能 ( $\text{kJ}/\text{mol}$ ),  $R$  是气体常数.

为消除动态测试的速率效应, 采用外推法建立温度参数与扫描速率的线性回归模型, 通过将起始温度 ( $T_{\text{initial}}$ )、峰值温度 ( $T_{\text{peak}}$ ) 及终止温度 ( $T_{\text{finish}}$ ) 对升温速率  $\beta$  作线性外推 ( $\beta \rightarrow 0$ ), 分别获得 18、68、118 和 158  $^{\circ}\text{C}$  4 个固化温度参数, 如图 7 所示. 基于以上动力学分析, 确定了高含量活性填料的阶梯固化工艺 (68—118—158  $^{\circ}\text{C}$ ), 该工艺旨在确保填料-基体界面化学键合完全, 并获得致密的交联网络.

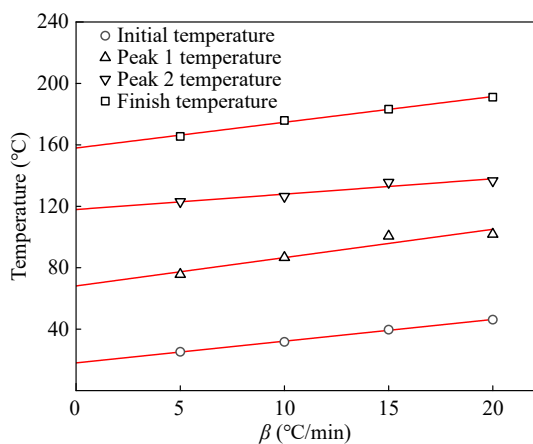


Fig. 7 Relationship between feature solidification temperature and heating rate.

通过元素分析仪确定固化完全的纯环氧树脂的元素比例, 结果如表 2 所示, 纯环氧树脂中 C、H、N 3 种元素的比例分别为 75.59 wt%、14.14 wt% 和 0.52 wt%. 因为纯环氧树脂只含有 C、H、O、N 4 种元素, 因此可计算 O 元素比例为 9.75 wt%. 后续的 XCOM 模拟结果根据此比例计算.

Table 2 Element analysis results of epoxy coating.

EP	N (wt%)	C (wt%)	H (wt%)
1	0.52	75.59	14.14

### 2.3 钎-铋-环氧复合屏蔽涂层的制备

如图 8 所示, 红外光谱显示 E51 在未固化时存在  $915\text{ cm}^{-1}$  处环氧基 (C—O—C) 对称伸缩振动峰,  $1502$  和  $1605\text{ cm}^{-1}$  处存在双酚 A 结构中苯环的骨架振动峰. 而 T31 固化剂则在  $3300\sim 3500\text{ cm}^{-1}$

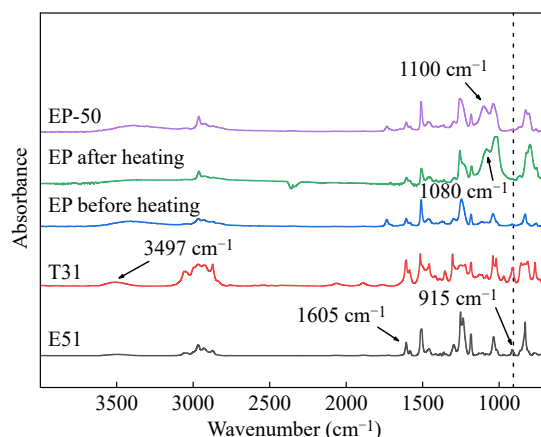


Fig. 8 FTIR spectra of epoxy coating before and after the reaction.

处呈现酚羟基、氨基的融合宽峰. 随着室温固化反应的进行,  $915\text{ cm}^{-1}$  处环氧基团特征峰强度显著减弱, 表明环氧基团参与了固化反应. 同时  $3300\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  处峰强度逐渐减弱, 峰形向低波数偏移, 表明伯胺和仲胺转变为叔胺, 同时环氧基与胺基生成更多的仲胺基. 对于热处理的环氧树脂, 其红外谱图中环氧基团特征峰完全消失, 却在  $1080\text{ cm}^{-1}$  出现了强峰, 归因于 T31 固化剂的酚羟基与环氧反应生成醚键.  $3300\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  处峰也完全消失, 归因于热处理促进环氧基团完全开环, 并加速仲胺与环氧基团的进一步反应. 图 4 DSC 结果证明热处理可以促进 T31 中残留仲胺和酚羟基与环氧基进一步反应. EP-50 红外谱图的特征峰与环氧树脂基本相同,  $1080\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰偏移至  $1100\text{ cm}^{-1}$  处, 归因于改性后 Si—O—Si 键的红外信号叠加, 导致表观峰位向高波数移动<sup>[24]</sup>. 原本在填料中  $3300\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  处的氨基特征峰消失, 表明填料通过化学键合的方式负载在环氧树脂基体中.

通过 SEM 及 EDS 观察了复合涂层中填料的分散情况. 如图 9 所示, 在负载相同质量分数填料的情况下, 未改性组填料分散很不均匀, 出现了明显的团聚现象. 相较而言, 改性组填料分散均匀性明显提高, 基本没有团聚现象产生. 这归因于改性后填料表面的氨基, 能够与环氧基团发生开环反应, 提高了填料与环氧基体的界面相容性. 为进一步验证改性填料在固化后涂层中的分散状态及界面情况, 对完全固化的环氧涂层进行超薄切片, 采用 TEM 观察切片, 如图 10 所示, 填料颗粒在整个聚合物基体中分布均匀, 无明显

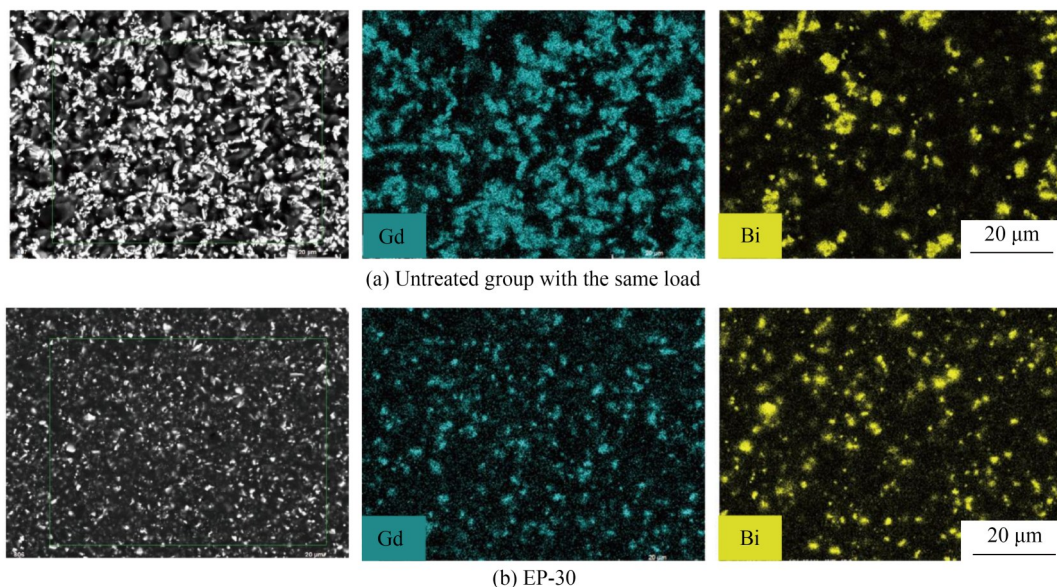


Fig. 9 SEM images and EDS mappings of epoxy-based composite coatings.

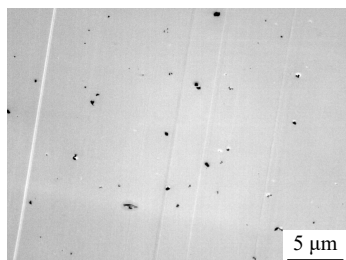


Fig. 10 TEM image of epoxy-based composite coating.

团聚区域,证实了填料表面氨基与环氧基体之间的化学键合作用有效改善了界面相容性.这种均匀且稳定的微观结构,是涂层获得高屏蔽性能及优异力学性能的重要保障.采用XPS分析EP-30涂层表面的化学成分,如图11所示.只有C、O、Si 3种元素有着较强的信号,这是因为TEOS表面处理导致 $Gd_2O_3$ 和 $Bi_2O_3$ 被二氧化硅包裹,所

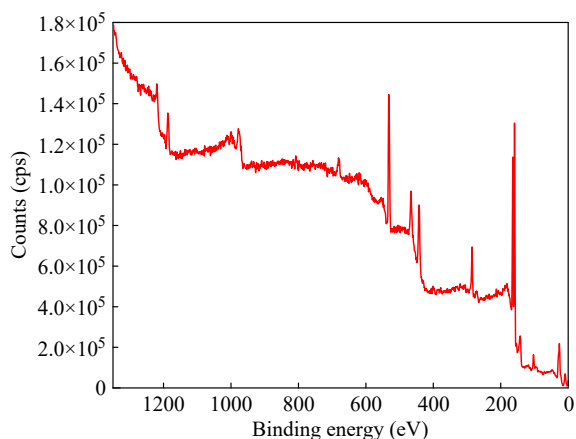


Fig. 11 XPS survey of EP-30.

以只能检测到表面的二氧化硅壳,证实了核壳结构的成功合成.

#### 2.4 钷-铋-环氧复合屏蔽涂层的热稳定性

如图12(a)所示,通过热重分析测量了复合涂层热稳定性.环氧树脂的热降解过程可以分为3个阶段,第一阶段环氧树脂的重量缓慢损失,温度范围在 $50\sim 320\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,这种重量减少归因于结晶水脱除和低分子量的悬垂环氧链的分解<sup>[25]</sup>.第二阶段在 $320\sim 490\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间内,环氧树脂的重量快速降低,在此阶段环氧树脂大分子链发生断链和热降解.第三阶段则为残炭的燃烧. EP-50的热降解行为与纯环氧树脂相似,根据热重曲线计算填料负载量为48.9 wt%.用 $T_{5\%}$ 评价复合涂层的热稳定性,填充后材料的 $T_{5\%}$ 从 $169\text{ }^\circ\text{C}$ 提高到了 $283\text{ }^\circ\text{C}$ ,钷-铋填料显著提高了复合涂层的热稳定性.这一显著提升可归因于以下几个因素:(1)核壳填料中的 $SiO_2$ 壳层在基体中形成了有效的物理热屏障,延缓了热传递与降解产物的扩散;(2)填料表面经由KH550修饰引入的氨基与环氧基体形成了化学键合,增强了界面结合,并稳固了交联网络结构,提升了整体网络的热分解能垒;(3)高负载量、高热稳定性的 $Gd_2O_3/Bi_2O_3$ 填料本身作为稳定相,对热稳定性相对较低的聚合物基体产生了“稀释”与支撑效应.这种通过核壳结构与界面化学键合提升热稳定性的策略,确保了涂层在潜在热环境下的应用可靠性<sup>[26]</sup>.

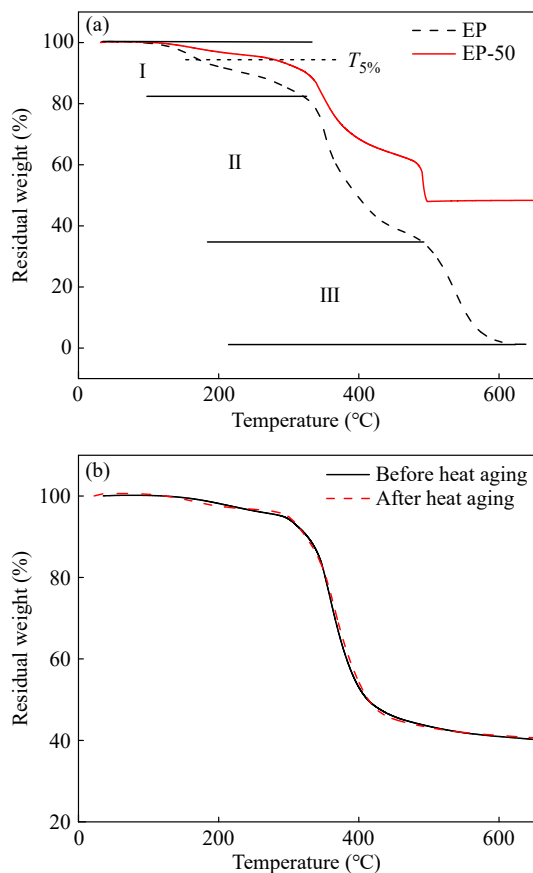


Fig. 12 (a) Thermal stability of EP and EP-50 coatings; (b) Thermal stability of EP-50 before and after aging.

为了评估涂层在实际环境下的长期服役稳定性, 对 EP-50 进行 100 °C 下长时间热老化实验, 如图 12(b) 所示, 168 h 后质量损失为 0.15%, TGA 曲线基本没有变化, 表明核壳填料不仅提升了涂层的短期热分解温度, 其物理阻隔效应及稳定的界面化学键合, 还有效抑制了聚合物基体在长期热作用下的链降解<sup>[27]</sup>.

## 2.5 钆-铋-环氧复合屏蔽涂层的机械性能

钆-铋-环氧复合涂层的机械性能通过万能试验机测试, 不同负载量复合涂层的拉伸强度和断裂伸长率如图 13 所示. 未负载填料的涂层(EP)拉伸强度为 44 MPa, 在应变为 4.8% 时发生断裂. 随着负载量提升, 材料的拉伸强度显著提升, 断裂伸长率轻微下降. KH550 改性显著改善了填料分散性, 减少了团聚现象, 填料作为增强相能够有效承载应力, 同时氨基和环氧基的反应导致界面化学键合增强, 能够有效传递应力, 延缓裂纹产生. 另外, 阶梯升温工艺避免了单一高温固化可能引起的剧烈反应放热和内部应力, 使高填料含量体系能够平缓、充分地形成交联网络. 但是随着负载量达到 70 wt%, EP-70 的力学性能锐减, 因为过高的负载量导致填料团聚, 应力集中加剧. 利用砝码进行强度试验, 制备的长宽为 30 mm × 3 mm, 厚度为 1.5 mm, 质量为 0.4 g 的 EP-50 试样可以拉起 500 g 的砝码仍不变形, 表明材料具有优异的力学性能.

如图 14 所示, 通过搭接剪切实验测试了复合涂层在铝 6061 合金上的粘接强度, 在 25.0 mm × 12.5 mm 的胶接区域内均匀涂覆后, 将两块铝合金板进行粘接, 然后将固化完全的搭接接头在万能力学试验机上进行剪切测试. 环氧树脂的剪切强度较低, 这是因为环氧树脂与铝的物理吸附结合较弱, 无化学键合. 改性填料均匀分散增强了涂层刚性, 减少了界面应力集中, 同时与铝表面形成 Si—O—Al 化合键合, 涂层剪切强度显著提升, EP-50 的剪切强度可以达到 25.80 MPa, 这得益于优化的阶梯固化工艺, 确保了完全的界面化学键

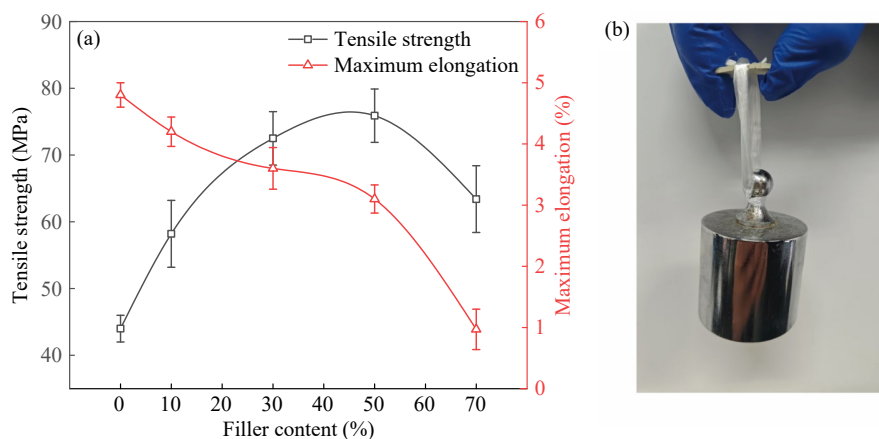
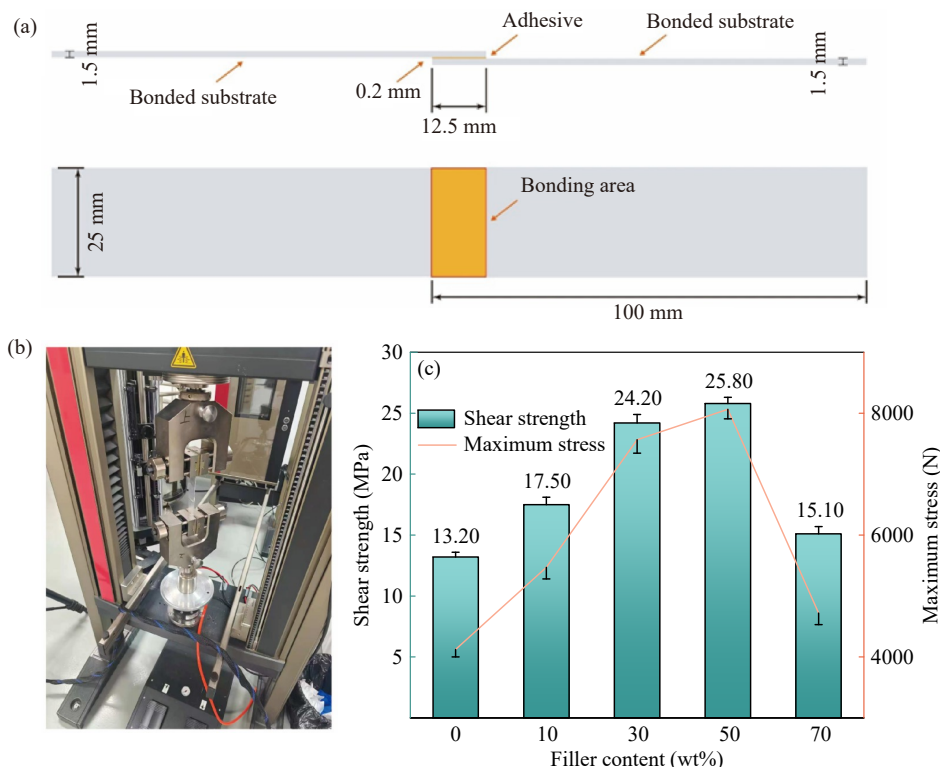


Fig. 13 Mechanical properties of gadolinium-bismuth-epoxy composite shielding coatings. (a) Tensile properties of composite coatings with different filler loadings; (b) EP-50 loaded with 500 g weight.



**Fig. 14** The bonding strength of gadolinium-bismuth-epoxy composite shielding coatings. (a) Schematic diagram of single lap shear test; (b) Optical photograph from the tensile test; (c) Shear performance of composite coatings with different filler loadings.

合与完善的交联网络. 随着负载量进一步提高到 70 wt%, 填料团聚导致涂层内部缺陷, 界面应力传递效率降低, 剪切强度下降. 总的来说, 改性填料的负载能够显著增强复合涂层的力学性能.

## 2.6 钷-铋-环氧复合屏蔽涂层的射线屏蔽性能

采用 NIST 数据库上的 XCOM 软件模拟计算, 得到 20~100 keV 区间复合涂层质量衰减系数随光子能量变化之间的关系. 如图 15 所示, 未添加辐射屏蔽填料的 EP 涂层对射线基本没有屏蔽效果. 而随着填料负载量的增加, 质量衰减系数逐渐提高, 且具有相同的衰减行为. EP-50 在 50~88 keV 区间内, 由于 Gd 和 Bi 的协同吸收效应, 质量衰减系数略高于标准铅.

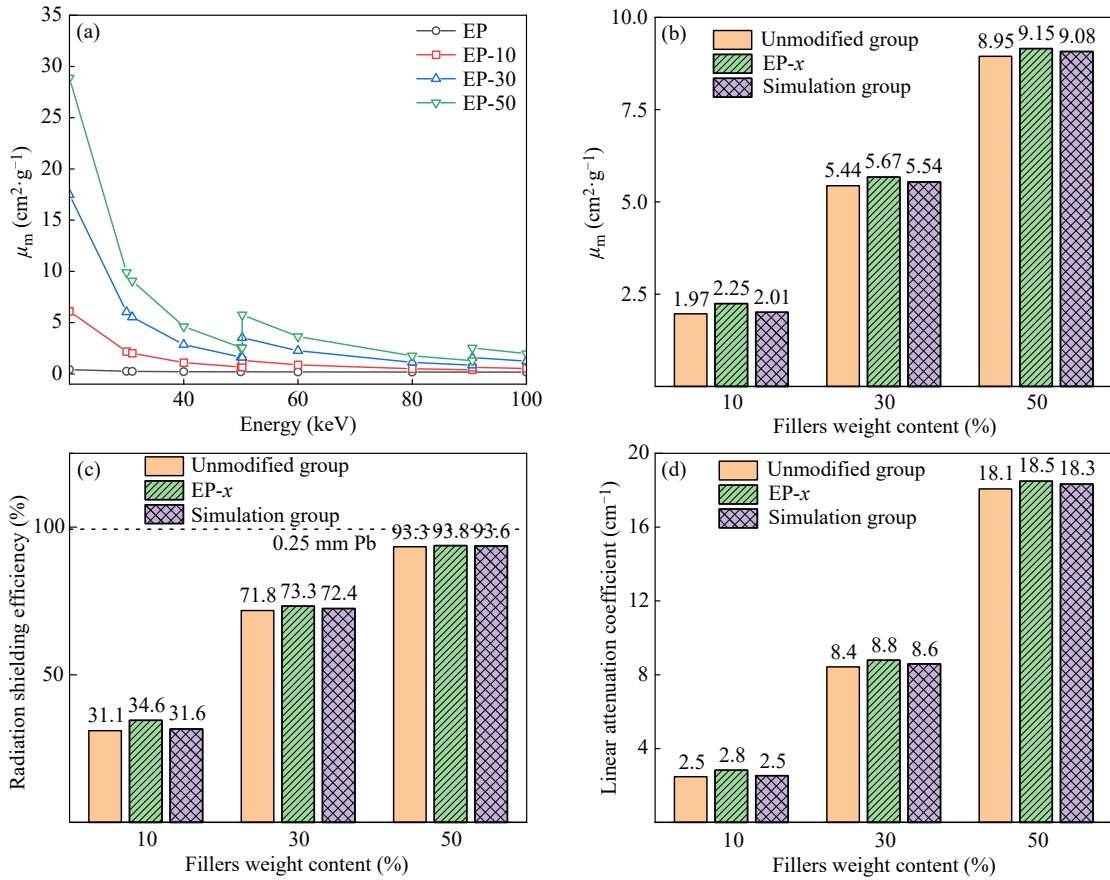
随着负载量提升, 复合涂层的质量衰减系数提高, 涂层屏蔽能力逐渐上升. 未改性组因存在团聚和缺陷, 质量衰减系数低于理论值, 而 EP- $x$  涂层的质量衰减系数略高于理论值, 归因于复合涂层的“核-壳”结构设计. 对于 X 射线屏蔽, 除了高 Z 元素对 X 射线的吸收, 还存在核壳内多次反射耗散的屏蔽机制, 因此屏蔽效果比理论值更高. 随着负载量增加, 复合涂层对 X 射线的衰减

效率显著增加, 1.5 mm 厚的 EP-50 的辐射防护效率可达 93.8%, 接近 0.25 mm Pb 的屏蔽效果. 同样, 相同负载量的 EP- $x$  的线性衰减系数也高于未改性组.

核壳结构的引入, 除了发挥 Gd/Bi 核的屏蔽作用外, 还引入了额外的次级屏蔽机制: (1) 核与壳层间的电子密度梯度, 可诱导入射光子发生多次康普顿散射, 有效延长光子在材料内部的路径长度, 增加其被吸收的概率; (2) 低 Z 的 SiO<sub>2</sub> 壳层对散射后的低能次级光子具有较好的吸收作用. 这些由结构设计带来的“光子陷阱”效应, 是实验测得的线性衰减系数略高于基于均匀混合物假设的 XCOM 理论值的重要原因.

在 0.4~1.0 MeV 区间内, 复合涂层质量衰减系数随光子能量变化关系的 XCOM 模拟结果如图 16 所示. 随着  $\gamma$  射线特征能量上升, 复合涂层的屏蔽效果逐渐下降, 且不同负载量的复合涂层的质量衰减系数比较接近. 实际测量的 <sup>137</sup>Cs 辐照下复合涂层的质量衰减系数也与模拟结果类似, 略高于未改性组.

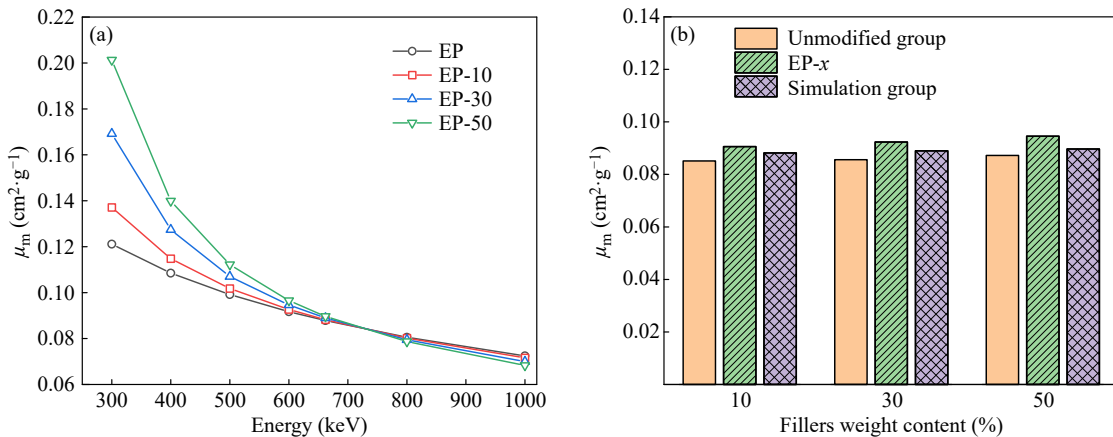
实际屏蔽效率可以更直观地显示 EP- $x$  涂层的



**Fig. 15** The X-ray attenuation of gadolinium-bismuth-epoxy composite shielding coatings: (a) relationship between mass attenuation coefficient and photon energy, (b) the mass attenuation coefficient, (c) the radiation shielding efficiency, and (d) the linear attenuation coefficient of the coatings under  $^{129}\text{I}$  irradiation.

优势，随着负载量提高，相同厚度的EP-x涂层的衰减效率明显提升，1.5 mm厚的EP-50可达2.82%的屏蔽效率，超过了0.25 mm Pb的衰减效果，而EP-50的密度仅有铅的1/7左右。不同负载量的复合涂层的线性衰减系数、半价层和第十价层也可以看到负载量对于衰减效果的提升是非常明显的，屏蔽50%的 $\gamma$ 射线，EP-50只需要3.63 cm，

厚度是EP-10所需厚度的3/5；12.06 cm厚的EP-50则可以屏蔽90%  $\gamma$ 射线。比起未改性组和模拟结果，EP-x涂层的屏蔽效果更加优异，这是因为改性处理提高了填料与环氧树脂的界面相容性，同时多次核壳内反射增加了光子在材料内的平均自由程，也增大了光子与高Z元素的碰撞概率，2个因素的协同作用提升了EP-x的辐射衰减效果。



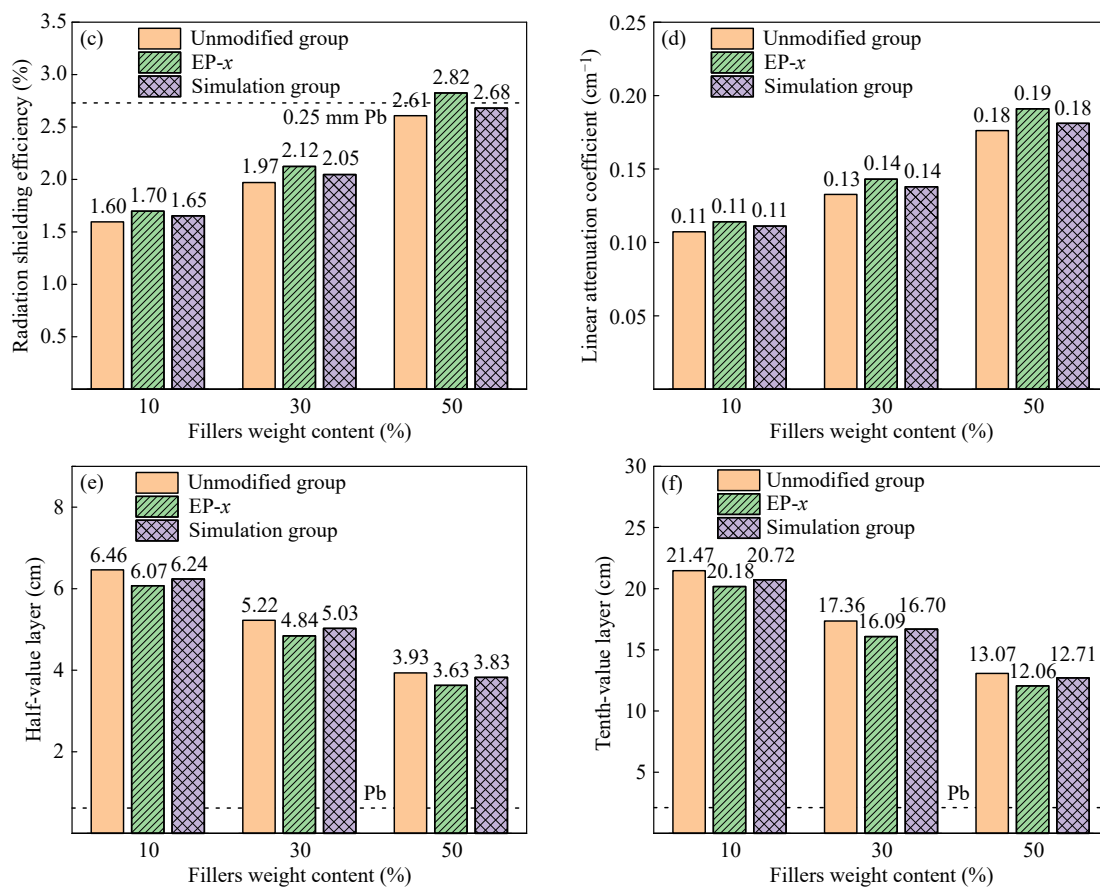


Fig. 16 The  $\gamma$ -ray attenuation of gadolinium-bismuth-epoxy composite shielding coatings: (a) relationship between mass attenuation coefficient and photon energy, (b) the mass attenuation coefficient, (c) the radiation shielding efficiency, (d) the linear attenuation coefficient, (e) the half-value layer, (f) the tenth-value layer of the coatings under  $^{137}\text{Cs}$  irradiation.

### 3 结论

针对传统铅基屏蔽材料在40~88 keV能区屏蔽效率不足,存在生物毒性,且柔性差,以及现有环氧基屏蔽材料易因填料团聚出现力学性能下降和界面分层的问题,本研究通过“核壳结构优化-表面化学键合”改性,制备了钆-铋-环氧复合屏蔽涂层,并探究其各项性能。

$\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 为核,  $\text{SiO}_2$ 为壳的核壳结构,利用钆-铋互补的K吸收边实现宽能区射线屏蔽,解决了单一填料宽谱屏蔽不足的问题; KH550改性引入的氨基与环氧基形成化学键合,显著改善了填料分散性,消除团聚引发的力学性能劣化

与界面分层风险;壳层化学键合还可避免因密度差异导致的填料重力沉降问题。

复合涂层的热稳定性显著提升,力学性能优异, EP-50的粘接强度达25.80 MPa,可以承载500 g砝码而不变形;射线屏蔽效果优异,对 $^{129}\text{I}$ 低能X射线的屏蔽效率达93.8%,对 $^{137}\text{Cs}$ 源X射线和低能 $\gamma$ 射线的宽能区内,其屏蔽效率超过了0.25mm Pb,实现了高效屏蔽与力学性能的协同优化,为金属设备表面辐射防护提供了一种新的解决方案。

致谢 感谢浙江大学原子核农业科学研究所张素芬和余志杨在射线屏蔽性能测试中的热心帮助。

### REFERENCES

- Li, H.; Yan, L. P.; Zhou, J. B.; Wang, Y. P.; Liao, X. P.; Shi, B. Flexible and wearable functional materials for ionizing radiation Protection: a perspective review. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 487, 150583.
- Li, M. Y.; Shen, C.; Sun, Z. Y.; Xu, B.; Zhao, C.; Wang, Z. G. Radiation hardness of semiconductor laser diodes for space communication. *Appl. Phys. Rev.*, **2024**, 11(2), 021315.

- 3 Mrdakovic Popic, J.; Haanes, H.; Di Carlo, C.; Nuccetelli, C.; Venoso, G.; Leonardi, F.; Trevisi, R.; Trotti, F.; Ugolini, R.; Dvorzhak, A.; Escribano, A.; Perez Sanchez, D.; Real, A.; Michalik, B.; Pannecoucke, L.; Blanchart, P.; Kallio, A.; Pereira, R.; Lourenço, J.; Skipperud, L.; Jerome, S.; Fevrier, L. Tools for harmonized data collection at exposure situations with naturally occurring radioactive materials (NORM). *Environ. Int.*, **2023**, 175, 107954.
- 4 AbuAlRoos, N. J.; Baharul Amin, N. A.; Zainon, R. Conventional and new lead-free radiation shielding materials for radiation protection in nuclear medicine: a review. *Radiat. Phys. Chem.*, **2019**, 165, 108439.
- 5 Mokhtari, K.; Saadi, M. K.; Ahmadpanahi, H.; Jahanfarnia, G. Fabrication, characterization, simulation and experimental studies of the ordinary concrete reinforced with micro and nano lead oxide particles against gamma radiation. *Nucl. Eng. Technol.*, **2021**, 53(9), 3051–3057.
- 6 Özkalaycı, F.; Kaçal, M. R.; Agar, O.; Polat, H.; Sharma, A.; Akman, F. Lead(II) chloride effects on nuclear shielding capabilities of polymer composites. *J. Phys. Chem. Solids*, **2020**, 145, 109543.
- 7 Dong, M. G.; Zhou, S. Y.; Xue, X. X.; Feng, X. T.; Sayyed, M. I.; Khandaker, M. U.; Bradley, D. A. The potential use of boron containing resources for protection against nuclear radiation. *Radiat. Phys. Chem.*, **2021**, 188, 109601.
- 8 Azman, N. Z. N.; Siddiqui, S. A.; Hart, R.; Low, I. M. Microstructural design of lead oxide-epoxy composites for radiation shielding purposes. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, 128(5), 3213–3219.
- 9 Lopresti, M.; Palin, L. C.; Alberto, G.; Cantamessa, S.; Milanesio, M. Epoxy resins composites for X-ray shielding materials additivated by coated barium sulfate with improved dispersibility. *Mater. Today Commun.*, **2021**, 26, 101888.
- 10 Yu, L.; Yap, P. L.; Santos, A.; Tran, D.; Hassan, K.; Ma, J.; Losic, D. Graphene and hexagonal boron nitride in molybdenum disulfide/epoxy composites for significant X-ray shielding enhancement. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2022**, 5(9), 12196–12208.
- 11 Wu, Y. H.; Wang, Z. K. Progress in ionizing radiation shielding materials. *Adv. Eng. Mater.*, **2024**, 26(21), 2400855.
- 12 Wu, J. K.; Zhang, W. W.; Wang, J. J.; Zhu, J. T.; Zhang, Y. H.; Li, Y. X.; Luo, Y. J.; Zhang, Y. F.; Dai, L. X.; Qin, C. X.; Sun, J.; Chen, J. J.  $Gd^{3+}$  ionic nano-aggregate clusters enable metallopolymers redox electrolytes as high-performance flexible radiation shielding. *Compos. Sci. Technol.*, **2023**, 231, 109817.
- 13 Wang, W. T.; Liu, Y.; Li, S. X.; Dong, K.; Wang, S. J.; Cai, P. N.; Hou, L.; Dou, H.; Liang, D.; Algadi, H.; Fan, W. Lead-free and wearing comfort 3D composite fiber-needled fabric for highly efficient X-ray shielding. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **2023**, 6(2), 76.
- 14 Wu, Y. H.; Cheng, Y. S.; Wang, Z. K. Water-based X/γ-ray shielding coating: design of core-shell structure and waterborne matrix, and its radiation attenuation properties. *Prog. Org. Coat.*, **2026**, 211, 109837.
- 15 Li, H.; Zhou, J. B.; Yan, L. P.; Zhong, R.; Wang, Y. P.; Liao, X. P.; Shi, B. Barbican-inspired bimetallic core-shell nanoparticles for fabricating natural leather-based radiation protective materials with enhanced X-ray shielding capability. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 466, 143355.
- 16 Li, H.; Zhou, J. B.; Yan, L. P.; Zhong, R.; Wang, Y. P.; Liao, X. P.; Shi, B. Ultrahigh-efficiency X-ray energy dissipation enabled by the integration of core-shell photon nanotraps and hierarchical natural leather. *Nano Today*, **2024**, 58, 102410.
- 17 Kim, S.; Ahn, Y.; Song, S. H.; Lee, D. Tungsten nanoparticle anchoring on boron nitride nanosheet-based polymer nanocomposites for complex radiation shielding. *Compos. Sci. Technol.*, **2022**, 221, 109353.
- 18 Jiang, X. Y.; Zhu, X. R.; Chang, C. Y.; Liu, S. L.; Luo, X. G. X-ray shielding structural and properties design for the porous transparent  $BaSO_4$ /cellulose nanocomposite membranes. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2019**, 139, 793–800.
- 19 Cendrowski, K.; Federowicz, K.; Techman, M.; Chougan, M.; Kędzierski, T.; Sanytsky, M.; Mijowska, E.; Sikora, P. Enhancing the fresh and early age performances of Portland cement pastes via sol-gel silica coating of metal oxides ( $Bi_2O_3$  and  $Gd_2O_3$ ). *Coatings*, **2023**, 13(10), 1698.
- 20 Li, L. Q.; Pan, X. Y.; Chen, M. J.; Li, J. B. A simple and versatile photothermal dual-curing system design based on phytophenol derivatives and thiol chemistry for potential electronic encapsulant application. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 503, 158245.
- 21 Zhang, Y. C.; Hasegawa, K.; Kamo, S.; Takagi, K.; Ma, W.; Takahara, A. Enhanced adhesion effect of epoxy resin on metal surfaces using polymer with catechol and epoxy groups. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, 2(4), 1500–1507.
- 22 Niu, P. X.; Li, C. L.; Zhu, J.; Zhao, Y. F.; Li, Z. X.; Sun, A. L.; Wei, L. H.; Wu, K.; Li, Y. H. Asynchronous ring opening of cyclic carbonate and glycidyl ether induced phase evolution towards heat-free and rapid-bonding superior epoxy adhesive. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(38), e202408840.
- 23 Xu, H. Q.; Fang, Y.; Zhou, A. Z.; Jiang, P. M.; Shu, S.; Chen, L.; Wang, S. W.; Wei, L. Curing kinetics and mechanism research of E44/T31 insulation paint. *Mater. Sci.*, **2019**, 25(4), 478–484.

- 24 Haeri, S. Z.; Asghari, M.; Ramezanzadeh, B. Enhancement of the mechanical properties of an epoxy composite through inclusion of graphene oxide nanosheets functionalized with silica nanoparticles through one and two steps sol-gel routes. *Prog. Org. Coat.*, **2017**, 111, 1–12.
- 25 Rajaei, M.; Wang, D. Y.; Bhattacharyya, D. Combined effects of ammonium polyphosphate and talc on the fire and mechanical properties of epoxy/glass fabric composites. *Compos. Part B Eng.*, **2017**, 113, 381–390.
- 26 Liao, P. C.; Guo, H. C.; Niu, H. Y.; Li, R. J.; Yin, G.; Kang, L.; Ren, L. C.; Lv, R. C.; Tian, H. F.; Liu, S. Z.; Yao, Z. X.; Li, Z. J.; Wang, Y. H.; Yang Zhang, L.; Sasaki, U.; Li, W. X.; Luo, Y. J.; Guo, J. J.; Xu, Z.; Wang, L. F.; Zou, R. Q.; Bai, S. L.; Liu, L. Core-shell engineered fillers overcome the electrical-thermal conductance trade-off. *ACS Nano*, **2024**, 18(44), 30593–30604.
- 27 Wu, C.; Hou, D. S.; Yin, B.; Li, S. C.; Wang, X. P. Investigation of composite protective coatings coregulated by core-shell structures and graphene oxide interfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(35), 40297–40312.

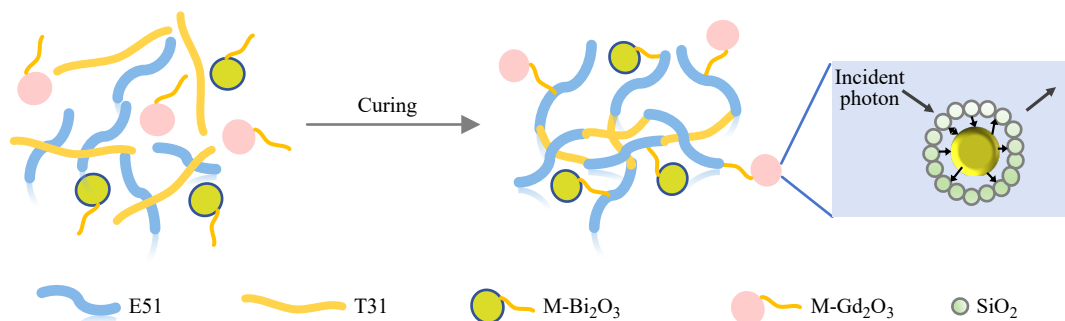
## Research Article

## Preparation and Shielding Performance of Gadolinium-Bismuth-Epoxy Composite Coatings

Yan-he Wu<sup>†</sup>, Yu-shuai Cheng<sup>†</sup>, Zheng-ke Wang<sup>\*</sup>

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058)

**Abstract** To resolve the problems of traditional lead-based substrates, such as low shielding efficiency in the energy range of 40–88 keV, biological toxicity, and the deterioration of mechanical properties caused by filler agglomeration in epoxy matrix, we put forward a “core-shell structure optimization-surface chemical bonding” strategy to fabricate gadolinium-bismuth-epoxy composite shielding coatings. Using gadolinium oxide and bismuth oxide as the cores, Bi@Si/Gd@Si core-shell nanoparticles were synthesized. Subsequently, the amino groups were introduced onto the surface of the nanoparticles through KH550 modification. Finally, these nanoparticles were compounded with epoxy resin. After ultrasonic dispersion and a heat curing process, the gadolinium-bismuth-epoxy composite shielding coatings were successfully fabricated. Both the thermal stability and mechanical properties of the composite coatings were enhanced by incorporation of fillers. The bonding strength of the composite coatings (with 50% filler loading) reached 25.80 MPa. The X-ray shielding efficiency of the coatings for <sup>129</sup>I source was 93.8%. The theoretical thickness required to half shielding of the intensity of  $\gamma$ -rays from <sup>137</sup>Cs source was 3.63 cm. This coating combined high bonding strength and excellent shielding efficiency could be applied to the equipment *via* spraying or other techniques, thus presenting broad application prospects in fields such as nuclear power plants and space station protection.



**Keywords** Epoxy resin; Core-shell structure; Radiation shielding; Coatings

<sup>†</sup> These authors contributed equally to this work.

<sup>\*</sup> Corresponding author: Zheng-ke Wang, E-mail: wangzk@zju.edu.cn