

环氧树脂辐射老化的研究进展

陈可平¹ 刘文¹ 赵秀丽¹ 汪小琳²

¹(中国工程物理研究院化工材料研究所 绵阳 621999)

²(中国工程物理研究院 绵阳 621999)

摘要 环氧树脂及其复合材料具有优异的力学强度、热稳定性、黏接性及电绝缘性,被广泛应用于核电站以及空间飞行器领域。工作环境中的高能辐射会导致环氧树脂发生交联和降解反应,使其微观结构遭到破坏,致使宏观性能下降,严重影响使用寿命。本文综述了环氧树脂在辐射老化过程中力学性能及热稳定性的变化规律;分析了高能辐射对环氧树脂的交联网络和链段松弛行为的影响;重点介绍了辐射诱导分解产物及形成机理;结合环氧树脂辐射老化的研究现状,对未来的研究方向进行展望。

关键词 环氧树脂,交联与降解,辐射老化

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021-0101

Progress in radiation aging of epoxy resins

CHEN Keping¹ LIU Wen¹ ZHAO Xiuli¹ WANG Xiaolin²

¹(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

²(China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

ABSTRACT Epoxy resin and its composites are widely employed in nuclear power plants and space vehicles owing to their superior mechanical strength, thermal stability, adhesion, and electrical insulation properties. Epoxy resins are exposed to high-energy radiations, which cause crosslinking and degradation reactions, resulting in the deterioration of microstructures and macroscopic properties. These performance degradations significantly affect the service life of the epoxy. In this study, the variations in mechanical property and thermal stability of epoxy resin under high-energy radiations are investigated. The influence of high-energy radiations on the crosslinking networks and segmental relaxation behaviors, including the radiolysis products and formation mechanism, is analyzed. Furthermore, the future research directions of epoxy resin radiation aging are prospected.

KEYWORDS Epoxy resin, Crosslinking and degradation, Radiation aging

CLC TL13

环氧树脂以其优越的力学性能、黏接性及电绝缘性、耐辐射性能等,成为航空航天、核技术

基金资助:国家自然科学基金项目(51903228)资助

第一作者:陈可平,男,1985年12月出生,2020年6月于中国工程物理研究院核燃料循环与材料专业获工学博士学位,副研究员,从事复杂环境下高分子材料的结构与性能的关系研究

通信作者:汪小琳,博士,研究员, E-mail: xlwang@caep.cn

收稿日期:初稿 2021-04-19;修回 2021-05-22

Supported by National Natural Science Foundation of China (51903228)

First author: CHEN Keping (male) was born in December 1985, and obtained his doctoral degree from China Academy of Engineering Physics in June 2020, majoring in nuclear fuel cycle and materials, associate professor, engaging in the relationship between structure and properties of polymer materials under complex environment

Corresponding author: WANG Xiaolin, doctoral degree, professor, E-mail: xlwang@caep.cn

Received 19 April 2021; accepted 22 May 2021

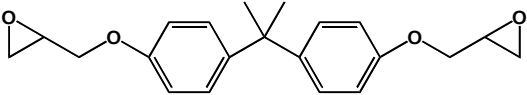
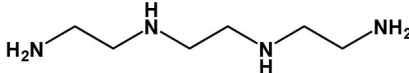
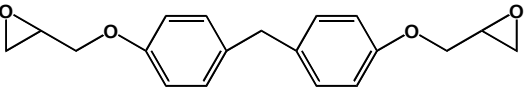
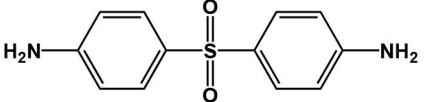
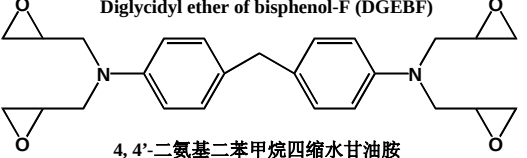
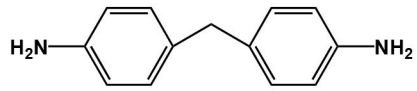
领域广泛应用的树脂基体,核电站和空间飞行器中普遍采用以环氧树脂为基体的耐辐射涂层、黏接和灌封材料^[1-4]。核工业领域长时间、高剂量的电离辐射环境对环氧树脂及其复合材料的力学性能、热稳定性等提出了挑战^[5-7]。如核电站安全壳内二次屏蔽层内、外的最大剂量率分别可达1 Gy/h、0.1 Gy/h;轻水反应堆安全壳内的最大剂量率为1 Gy/h,在快中子反应堆中可达10 Gy/h;对于正常运行40 a的核电站,其内部的 γ 射线剂量率为10 μ Gy/h~1 Gy/h,站内设施受到的总剂量可达1 MGy;若发生泄漏事故,剂量率将急剧上升至10 kGy/h,使站内设施在10 h内受到的总剂量额外增加100 kGy^[8-9]。在射线辐照下,环氧树脂的辐射老化比传统的热氧老化更剧烈,并严重影响核工业中核防护与核设施的安全性。因此,研究环氧树脂及其复合材料的辐射老化行为揭示其老化规律,对研发具有耐辐射特性的材料并提高其使用寿命,具有重要的指导意义。

环氧树脂的辐射效应研究起源于19世纪70~80年代,国际热核聚变实验堆(International thermonuclear experimental reactor, ITER)中需要使用低温超导磁铁作为场发生器,环氧树脂作为超导磁铁的一种重要绝缘和灌封材料,将面临大量的中子(10^{18} cm⁻²)、 γ 射线(10^6 Gy)等高能辐射和低温环境,环氧树脂表现出质量损失、颜色变深、力学和热性能变差等问题^[10]。环氧树脂的辐射老化研究中常见的环氧树脂单体及固化剂的化学结构式和简称如表1所示。

在过去的几十年中,环氧树脂的辐射老化行为受到研究者的广泛关注,其老化过程主要分为3个层次:(1)高能辐射对环氧树脂的化学键及化学基团的诱变;(2)交联网络结构的破坏引发树脂链段松弛行为的变化;(3)在宏观层次表现出材料力学性能、热稳定性等性能的劣化。

本文综述了高能辐射对环氧树脂的化学结构、链段松弛行为以及宏观性能影响的研究进展。

表1 环氧树脂的辐射老化研究中常见的环氧树脂及固化剂的化学结构式
Table 1 Chemical structures of epoxy resins and curing agents commonly used in radiation aging research

常见的环氧树脂 Common epoxy resins	常见的胺类固化剂 Common amine curing agents
 双酚A二缩水甘油醚 Diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA)	 三乙烯四胺 Triethylenetetramine (TETA)
 双酚F二缩水甘油醚 Diglycidyl ether of bisphenol-F (DGEBF)	 4,4'-二氨基二苯砜 4,4'-Diaminodiphenylsulfone (DDS)
 4,4'-二氨基二苯甲烷四缩水甘油胺 Tetraglycidyl 4,4'-diaminodiphenyl methane (TGDDM)	 4,4'-二氨基二苯甲烷 4,4'-Diaminodiphenyl methane (DDM)

1 高能辐射对环氧树脂力学性能的影响

1.1 环氧树脂化学结构的影响

环氧树脂的力学性能在工程应用中受到广泛关注,同时也是评价其老化程度的重要技术指标^[11]。环氧树脂的辐射老化性能与其自身的化学结构密切相关。相比于芳香族胺(如DDS、DDM等)固化的环氧树脂,脂肪族胺(如TETA)固化

的环氧树脂更容易在高能辐射环境下发生辐射分解,进而导致力学性能等宏观性能劣化。如在相同剂量率(250 kGy/h)的电子束辐照条件下,DGEBA/TETA环氧树脂体系在总剂量为2 MGy时,压缩性能就出现明显下降,而DGEBA/DDM环氧树脂体系需要在总剂量为5 MGy以上时,压缩性能才出现较为明显的下降^[12-13]。Ngon-Ravache等^[14]也对比研究了DGEBA/TETA和DGEBA/DDM环氧树脂体系在剂量率为4.75 kGy/h、总剂量为

8.5 MGy 的 γ 射线条件下的化学结构的变化情况。结果发现, DGEBA/TETA 环氧树脂体系发生了明显的辐射诱导分解行为, 而 DGEBA/DDM 环氧树脂体系变化不明显。除了固化剂的化学结构外, 环氧树脂单体的化学结构及官能度对其固化后树脂的辐射老化性能的影响也非常显著。Sasuga 等^[15] 对比研究了 TGDDM/DDM、DGEBA/DDM、DGEBA/TETA 三种环氧树脂体系在相同电子束辐照条件下的辐射损伤行为。结果显示, 三种树脂的耐电子束辐射的能力按以下顺序递减: TGDDM > DGEBA > DGEBA/TETA。这说明官能度越高、侧基越少的环氧树脂单体制备的树脂体系的耐辐射能力越强。

除了关注辐射导致的力学性能的劣化外, 环氧树脂在拉伸、压缩过程中的屈服现象也是辐射老化研究的热点之一。Vignoud 等^[12] 研究了 DGEBA/TETA 环氧树脂体系在剂量率为 250 kGy/h、总剂

量为 2 MGy 和 5 MGy 的电子束辐照条件下压缩过程中的屈服行为。结果发现, 随着吸收剂量的增加, 环氧树脂发生屈服的应力逐渐增大, 而屈服应变却逐渐减小。这是由于 γ 射线辐照加剧了环氧树脂交联网络结构在空间上的不均匀性分布所致。同时, 环氧树脂的压缩模量随着吸收剂量的增加而明显增加, 这种变化在室温热处理后更加明显。我们前期也曾研究了 DGEBA/TETA 环氧树脂体系在剂量率为 6 kGy/h、总剂量为 2 MGy 的 γ 射线条件下的弯曲性能、拉伸性能及微观破坏形态的变化情况, 也发现了类似的屈服现象^[16]。通过对拉伸断裂面的微观结构研究显示, 初始的环氧树脂呈现“拉丝现象”, 具有良好的韧性。但随着吸收剂量的增加, 这种“拉丝现象”逐渐消失, 呈现典型的脆性断裂。同时, 屈服应变也呈现出逐渐降低的趋势, 而拉伸模量及弯曲模量明显增加(图1)^[16]。

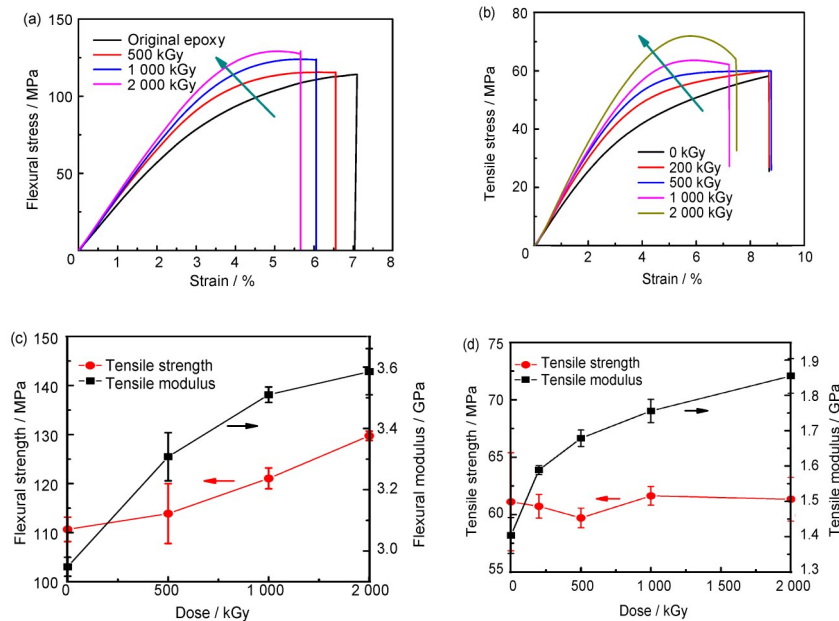


图1 不同吸收剂量下,环氧树脂弯曲性能和拉伸性能变化曲线:

(a)弯曲应力-应变曲线;(b)拉伸应力-应变曲线;(c)弯曲性能;(d)拉伸性能^[16]

Fig.1 Flexural and tensile properties of epoxy resins under different absorbed doses:

(a) flexural stress-strain curves; (b) tensile stress-strain curves; (c) flexural properties; (d) tensile properties^[16]

1.2 填料的影响

纤维/环氧树脂复合材料相比于纯环氧树脂, 在力学性能上有明显的提升, 特别是在低温下依然具有较为出色的力学性能、电性能和热稳定性, 被广泛用于低温工程中, 发挥了优异的绝缘和结构支承作用^[17-20]。纤维/环氧树脂复合材料的层间剪切强度(ILSS)及界面剪切强度(IFSS)是辐

射老化过程关注的重点。澳大利亚的 Weber^[21-22]、日本的 Nishijima^[23] 以及美国橡树岭国家实验室的 Coltman^[24] 等在玻纤增强的环氧树脂的低温辐射老化方面开展了大量的研究工作, 特别是在经历了中子和 γ 射线辐照后的力学性能的变化规律及破坏机理方面。结果表明, 高能射线不会对玻纤造成太大的影响, 剪切强度的降低主要是由于高能射

线对环氧树脂和玻纤界面的影响^[20-21]。辐照前的剪切断裂主要发生在树脂基体和纤维的界面处,而辐照后主要是树脂自身的脆性断裂^[22-24]。对玻璃布等层压板材的研究也表明,层间黏结强度随着吸收剂量的增加而逐渐减弱,层间的主要破坏模式从玻璃布层的“撕裂”变为“层离”,即相邻层的分离和滑动^[25-27]。断裂面的扫描电镜图表明,辐照后微裂纹沿树脂与纤维的界面扩展,树脂的断裂归因于树脂基体的降解,通常表现为断裂表面的空隙^[28]。Hagiwara等^[29]研究了三种环氧树脂单体和两种纤维(玻璃纤维、碳纤维),以及界面作用(硅烷偶联剂)对纤维增强复合材料力学性能的影响机理。结果表明,当环氧树脂和纤维界面结合力不稳定时,即使环氧树脂和纤维耐辐射能力很强,复合材料的耐辐射能力也会较差,这说明界面耐辐照作用和环氧树脂的耐辐照作用同样重要。

环氧树脂的脆性断裂问题也是行业关注的焦点,引入纳米填料、增韧剂等是提升环氧树脂韧性的有效途径之一^[30-32]。Lee等^[33]采用层状黏土作为增强剂、液体橡胶作为增韧剂,制备环氧树脂纳米复合材料,并考察了不同总剂量的 γ 射线(剂量率为8 kGy/h)对其化学结构、微观形貌和力学性能的影响,发现液体橡胶粒子的微观分相可以起到很好的增韧作用。但随着 γ 射线吸收剂量的增加,橡胶粒子发生了明显的辐射降解,导致其在断裂的过程中非常容易被撕裂(图2),进而导致力学性能的大幅下降。

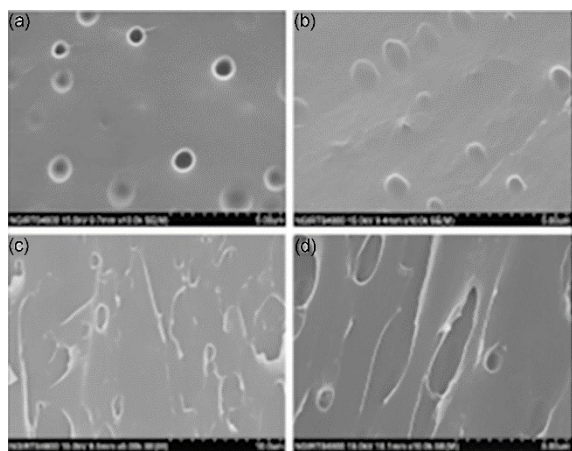


图2 层状黏土/橡胶粒子/环氧树脂复合材料的断裂面的场发射扫描电子显微镜图像:(a) 0 kGy;(b) 500 kGy;(c) 1 000 kGy;(d) 1 500 kGy^[33]

Fig.2 Field emission scanning electron microscopy images of the fracture surface of the epoxy-clay-CTBN15: (a) 0 kGy; (b) 500 kGy; (c) 1 000 kGy; and (d) 1 500 kGy^[33]

1.3 辐射类型的影响

环氧树脂的辐射老化除了与其自身的化学结构密切相关外,中子、 γ 射线和电子束等辐射类型的影响也是研究者关注的重点^[20-21]。Nishijima等^[10, 34]采用统计分析方法研究了环氧树脂辐射老化过程中力学性能的变化规律,重点研究了低温环境下,中子、 γ 射线辐照对环氧树脂的压缩性能和弯曲性能的影响。结果表明,在中子或 γ 射线辐照下,环氧树脂断裂应力和断裂应变都呈现下降的趋势。不同吸收剂量下环氧树脂力学性能的统计结果表明,中子辐射与 γ 射线辐射对环氧树脂的辐射损伤存在一定的差异。Nishijima等^[10, 34]提出热(慢)中子对聚合物影响很小,不会发生电子活化和离子化作用,快中子会活化聚合物中的氢原子,再由活化后的氢原子攻击周围的分子结构,进而发生离子化作用,而 γ 射线直接作用于聚合物,使其发生电离和激发,差异产生的原因与能量的沉积过程有关。同时,Nishijima等^[1]还研究了弯曲力和电子束辐射同时加载下环氧树脂(DGEBA和聚醚胺 Jeamine D230)的蠕变行为,结果表明,相比于单纯的辐照作用,复合条件下的蠕变速率大幅增加。对此的解释为弯曲力的作用下,环氧树脂通过增加链段的剪切来释放弯曲作用存储的应变。因此,不同辐射类型下环氧树脂的辐射老化过程是有区别的,特别是中子辐射与 γ 射线辐射和电子束辐射在老化机理上存在一定的差异。

1.4 辐射气氛的影响

在空气中辐照样品,如果样品不太厚且剂量率足够低,将辐照时间加长,空气中氧分子在辐照过程中就有充分的时间在样品中扩散,氧的作用就会非常明显,这称为氧效应。如Audouin等^[35]研究了芳香胺 DDS固化的环氧树脂(厚度为2 cm片材)在加压空气(0.22 MPa)和高剂量(70 MGy) γ 射线条件下表面氧化层厚度(TOL,定义为变量 T_L)、弯曲性能和韧性的变化规律。采用数学模型(式(1))解释了TOL的影响因素。

$$T_L = A \times P^{1/2} \times I^{-1/4} \quad (1)$$

即辐照产生表面氧化层的过程与温度(A , K)、吸收剂量率(I , kGy/h)以及氧气分压(P , Pa)等紧密相关,该模型与实验数据吻合良好。力学性能测试结果显示,环氧树脂的弯曲强度与TOL

有明显的联系，而韧性是独立于TOL的。同时，氧化层的厚度（10~30 μm ）明显高于临界缺陷尺寸，可以充分起到裂纹萌生作用，进而导致弯曲强度从120 MPa迅速下降到40 MPa^[35-36]。

2 高能辐射对环氧树脂热稳定性的影响

环氧树脂的热稳定性与其化学结构和交联网络密切相关，通常采用热失重分析法来表征环氧树脂的热降解过程以及热稳定性^[25, 37-38]。如Li等^[11]发现辐照前的环氧树脂的热降解过程只有一个热失重过程，主要发生在350~450 $^{\circ}\text{C}$ ，但在经历剂量率为1.8 kGy/h，总剂量为5 MGy的 γ 射线辐照后，环氧树脂呈现出两个热失重过程。除了在350~450 $^{\circ}\text{C}$ 的热分解过程外，在较低的温度范围（低于300 $^{\circ}\text{C}$ ）也发生了部分的热失重，这是由于在 γ 射线作用下，环氧树脂发生了辐射裂解行为，导致生成了大量的小分子低聚物。在升温过程中，这部分小分子低聚物优先发生热降解。同时，随着 γ 射线吸收剂量的增加，环氧树脂的热分解温度和残碳量也呈现逐渐降低的趋势^[11, 37]。Lee等^[33]研究了 γ 射线（剂量率8 kGy/h）对层状黏土/环氧树脂复合材料的热分解过程的影响规律，发现随着吸收剂量的增加（500 kGy、1 000 kGy、1 500 kGy），环氧树脂的初始分解温度和最大热分解温度都有所降低。但是，随着层状黏土的加入，环氧树脂的最大热分解温度下降的趋势逐渐减缓，这说明层状黏土的存在有效地阻挡了 γ 射线，起到了一定的辐射保护作用，同时层状黏土也可以有效地阻止氧气的扩散，进而减缓了环氧树脂的热分解过程。

3 高能辐射下环氧树脂的链段松弛行为研究

环氧树脂的宏观力学性能与其交联网络结构及链段松弛行为密切相关。目前，环氧树脂链段松弛行为的研究方法很多，如差示扫描量热仪（DSC）^[12]、动态热机械分析（DMA）^[15, 39]、介电松弛谱^[40-45]以及核磁共振松弛谱^[32, 46-48]等多种表征方法。通过对环氧树脂链段松弛过程的分析，可以解析环氧树脂交联网络结构的变化情况（链段剪切或交联），进而阐释环氧树脂宏观力学性能变化的内在机理。

环氧树脂的松弛行为一般包含两类：主松弛

过程（ α 松弛，代表玻璃化转变）和局部链段的次级松弛过程（ β 和 γ 松弛）（图3）。日本原子能研究所的Sasuga等^[15]采用动态热机械分析方法分别研究了二氨基二苯甲烷（DDM）固化的三种具有不同化学结构的环氧树脂（DGEBA、DGEBF和TGDDM）在电子束辐照下的松弛行为，进而研究环氧树脂体系链段的运动和三维交联网络的变化情况。研究表明，与异丙醇链段的运动相关的次级松弛峰略微锐化且幅度减小，而代表玻璃化转变过程的主松弛峰逐渐向低温方向移动，说明辐射主要导致链段发生剪切裂解，造成链段的运动加剧，玻璃化转变温度下降。

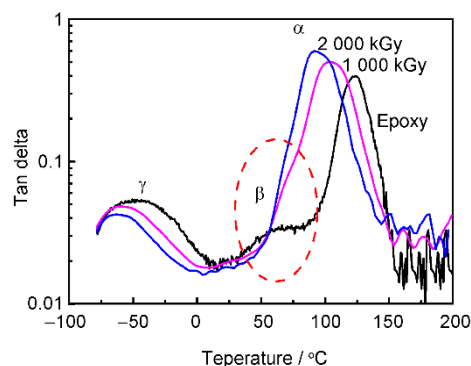


图3 不同 γ 射线总剂量下典型的环氧树脂的力学松弛谱
Fig.3 Relaxation spectra of typical epoxy resin under different radiation doses

进一步，Ngono-Ravache等^[14]采用高分辨的固体核磁共振技术（NMR）对比研究了脂肪族胺和芳香族胺固化的环氧树脂在 γ 射线辐照前后的松弛时间的变化情况。结果表明，两种环氧树脂的碳松弛时间（ T_{1c} ）都有所增加，而交叉极化松弛时间（ T_{CH} ）和氢自旋晶格松弛时间（ $T_{1\rho H}$ ）反而明显下降，说明环氧树脂在辐射条件下生成了更刚性的交联网络结构。但是，相比于脂肪族胺固化的环氧树脂而言，芳香族胺固化的环氧树脂受到辐射的影响更弱。Campistron等^[31-32]研究了电子束对纳米二氧化硅和微米二氧化硅填充的DGEBA/TETA环氧树脂体系的热机械性能和链段松弛行为的影响。选用的4种二氧化硅的形态数据见表2所示。结果表明，不管二氧化硅的尺寸是微米还是纳米，表面是否处理过，环氧树脂的玻璃化转变温度都下降，主松弛峰都向低温移动和次级松弛峰消失。这说明分子链遭受剪断，交联网络密度下降。同时，作者发现微米二氧化硅复合的环氧树脂和纯的环氧树脂在辐照后的链段运动能力都

增加了,而纳米二氧化硅复合的环氧树脂的链段运动能力呈现出先增加后降低的现象。这是因为辐照产生的基团可以与纳米二氧化硅表面活性基团发生反应。

表2 二氧化硅的比表面积和粒径数据
Table 2 Specific surface area and particle size data for silica

样品 Samples	比表面积 / (m ² ·g ⁻¹) Specific surface	粒径 / μm Diameter
球形微米二氧化硅 Spherical micrometric silica	0.05	30~50
未处理微米二氧化硅 Pure micrometric silica	0.92	10~60
偶联剂处理微米二氧化硅 Coupling agent treated micrometric silica	0.80	10~60
纳米二氧化硅 Nanometric silica	214	10 ⁻² ~2×10 ⁻²

Davenas 等^[49]通过 DSC 分析得到了类似的结果,环氧树脂经辐射老化后,玻璃化转变温度向低温移动,即发生辐射裂解为主的损伤。同时,在玻璃化转变温度的左侧观察到一个明显的肩峰,且峰值的振幅随吸收剂量的增加而增大,表明它们是由辐射损伤引起的结构不均匀性。Vignoud 等^[12-13]通过动态热机械分析方法研究了电子束辐照对 DGEBA/TETA 环氧树脂体系主松弛和次级松弛行为的影响规律。结果表明,电子束辐照导致主松弛运动加快,而对次级松弛的影响比较有限,即辐照导致交联网络破坏。同时,经历辐照后材料的损耗因子的峰变宽,说明交联网络密度在空间分布上的不均匀,这种空间分布上的不均匀导致环氧树脂屈服应变的下降,进而从交联网络结

构的角度阐述了力学性能演化的内在机理。

环氧树脂辐射老化过程中链段松弛行为的变化还可以通过数学模型进行更深入的分析。Longieras 等^[47]深入研究了线性苯氧基树脂 (PR) 的玻璃化转变温度 (T_g) 和分子量与吸收剂量的关系。PR 树脂的主链化学结构与 DGEBA/TETA 环氧树脂体系十分相似,但不存在交联网络结构,研究其在高能辐射下化学结构的变化,可以很好地解析环氧树脂的辐射裂解过程。结果显示,PR 树脂每 100 个初始重复单元在吸收剂量为 10 MGy 条件下约有 6 个链段发生了断裂,表明 T_g 与平均分子量 (M_n , kg/mol) 之间的关系很好地符合了 Fox-Flory 经验公式,见式 (2)。

$$T_g = T_{g\infty} - B/M_n \quad (2)$$

式中: $T_{g\infty}$ 为理论上具有无限分子量的聚合物的玻璃化转变温度, K; B 为常数, K·(kg/mol)。

作为对比,还研究了 DGEBA/TETA 体系的辐射老化过程,结果表明该体系 T_g 的变化是 PR 线性苯氧基系统的两倍,认为 TETA 链段部分在环氧体系中属于辐射敏感链段,实验数据符合 Di Marzio 经验关系,见式 (3)。

$$T_g = T_{g\infty} / (1 - KFn) \quad (3)$$

式中: $T_{g\infty}$ 为理想线性聚合物的玻璃化转变温度, K; F 为柔性因子, kg/mol; n 为交联浓度, mol/kg; K 为常数。

相对于 DMA 和 NMR, 介电松弛谱可以在更宽的频域范围 (10⁻²~10⁷ Hz) 和更宽的温度范围 (100~600 K) 精确地记录环氧树脂的链段松弛行为。我们采用介电松弛谱研究了环氧树脂辐射老化过程中链段的松弛行为^[16] (图4)。

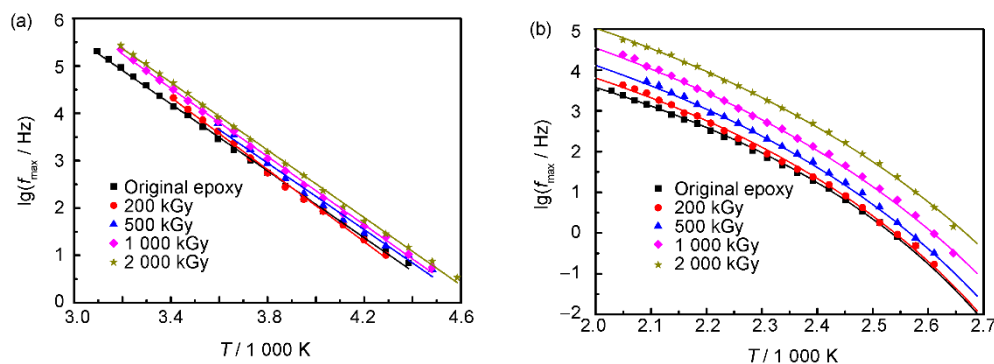


图4 不同吸收剂量下环氧树脂:(a) γ 次级松弛谱;(b) α 主松弛介电松弛谱^[16]
Fig.4 Dielectric relaxation process of epoxy resin at different absorbed doses: (a) γ -relaxation; (b) α -relaxation^[16]

随着吸收剂量的增加，主松弛和次级松弛过程都呈现出向低温、高频方向移动的趋势，这说明辐照导致链段发生了以辐射裂解为主的损伤，进而导致链段的运动能力逐渐增加。同时，辐照过程还会导致松弛峰的宽度增加，即交联网络结构的空间不均匀性增加，屈服应变逐渐降低，这些结果与 Vignoud 等^[12]通过 DMA 观测到的结果基本上保持一致。

4 高能辐射下环氧树脂的辐解产物及辐解机理研究

理解化学降解机理是寿命预测和开发新型耐辐射聚合物材料构成的关键所在。研究者在环氧树脂的辐解产物及辐解机理方面开展了大量的研究工作，通常认为高能辐射会导致环氧树脂发生辐射裂解和辐射交联两种反应^[50-51]。如包建文等^[52]研究了不同结构的环氧树脂在电子束辐照条件下的辐射分解反应，发现以缩水甘油酯型环氧树脂和含酯基的环氧树脂分解最严重，缩水甘油胺环氧树脂次之，缩水甘油醚环氧树脂受电子束辐射的影响最小。

根据结构-稳定关系预测反应机理，在辐射环境下环氧树脂交联网络结构中最容易遭受辐射损伤的就是异丙醇链段^[35-36, 53]。Gao 等^[34, 54]采用 X 射线光电子能谱研究了环氧树脂辐射老化过程中化学键的变化情况，结果表明，环氧树脂在辐射老化过程中键能较小的 C-N 和 C-O-H 键易发生断裂，形成新的自由基，自由基碰撞发生交联反应，生成 C-C 或 C=O 键。同时，自由基也会发生分子内或分子间的抽氢反应，降解形成 C-O-H 和 N-H 键。顾轶卓等^[28]研究了 TGDDM/DDS 环氧树脂在 γ 射线作用下的辐射效应，通常芳香胺固化

剂中的芳香基团在辐照下不会发生或较少发生链断裂行为，主要的链断裂过程发生在环氧树脂网络的异丙醇段，该段的三个碳原子相对容易受到辐射攻击，生成烷基自由基。而有氧和无氧时，烷基自由基与异丙醇段的次级反应是不同的（图 5）。其中，在氧气的作用下，异丙醇段的碳原子被氧化形成 C-C=O 和 N-C=O 基团，而无氧条件下，异丙醇段的碳原子被烷基自由基攻击并断裂，生成不饱和碳键（C=C）。

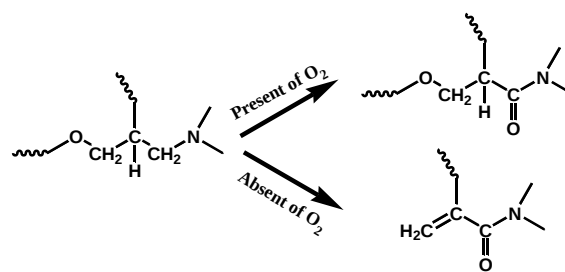


图 5 γ 射线环境下环氧树脂的典型反应机理
Fig.5 Typical reaction mechanism of epoxy resin matrix after γ radiation

当采用脂肪族胺作为固化剂时，相应的脂肪族胺链段也是交联网络结构中较容易断裂的部位。Longieras 等^[47-48]采用与 DGEBA/TETA 环氧树脂具有相似化学结构的热塑性 PR 树脂为研究对象，通过 NMR 证实 PR 树脂辐射裂解发生在羟丙基烯位点，进而生成酚类、丙酮、异丙醇等低分子量辐解产物。Campistron 等^[30, 32]研究了电子束辐照下 DGEBA/TETA 环氧树脂化学结构的变化情况。如图 6 所示，环氧树脂 C-O 和 C-N 的化学键在辐照下发生断裂，生成酚、甲基酮和胺类以及烯胺等辐解产物。同时，NMR 结果显示，电子束辐照生成的自由基可以与二氧化硅表面的活性基团反应，并且二氧化硅的加入可以保护 C-N 键的断裂。

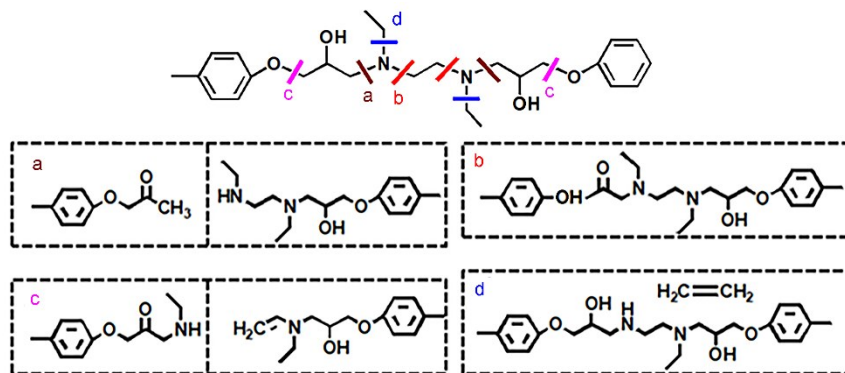


图 6 DGEBA/TETA 环氧树脂的 C-O 和 C-N 辐解机理及产物示意图

Fig.6 Schematic diagram of C-O and C-N cracking mechanism and created species of DGEBA/TETA epoxy resins under electron beam irradiations

环氧树脂的辐解产物除了与其自身的化学结构密切相关外,外部辐射环境因素(如氧气、剂量率、湿度等)也是研究者关注的重点^[37, 55]。

(1) 氧气的影响。氧效应常常使聚合物交联的趋势减小而降解趋势增加。顾轶卓等^[28]比较了环氧树脂(厚2 mm薄片)经历 γ 射线辐射老化前后表面与内部的元素含量变化,表面的氧元素与碳元素的比值(O/C)在辐照后明显增大,而内部基本不变,说明氧气参加了辐射老化的化学过程。Ngonon-Ravache等^[14]通过高分辨率固体核磁共振技术研究了环氧树脂在 γ 射线辐射下化学结构的变化情况,发现大气中的氧气参与了辐射自由基的反应,形成了酯、羧酸或酰胺等氧化产物。Palmas等^[48]研究了在氧气氛围和电子束辐射复合环境下环氧树脂的辐射降解行为。作者采用两种方法分析氧气对样品的氧化作用。第一种,借助显微红外技术观察厚120 μm 薄片断面不同位置的吸收峰;第二种,直接制备不同厚度的薄膜(46 μm 、100 μm 和212 μm),观察透射模式下吸收峰强度变化。如图7所示,从辐射氧化产物中羰基在1725 cm^{-1} 处的吸收强度在薄膜厚度方向上的分布可以看出,高剂量辐射条件下氧气在环氧树脂基体中的扩散厚度大概在20 μm 左右,且辐射氧化产物主要包括羧酸、甲酸或酯以及甲基酮等结构。

(2) 剂量率的影响。环氧树脂对吸收剂量率也非常敏感,低剂量条件下的降解行为更为显著。Fayolle等^[55]采用不同的剂量率(50 Gy/h、200 Gy/h和2 000 Gy/h)对双酚A环氧树脂/聚醚胺体系进行了 γ 射线辐照。红外结果显示,环氧树脂的氧化过程具有明显的剂量率效应。在低剂量率条件下,环氧树脂发生了更多的氧化反应,导致生成了更多的氧化产物,这是因为低剂量条件下,有更多的氧气扩散进入树脂基体,加速辐射氧化降解行为。

(3) 湿度的影响。环境中的水分子往往在环氧树脂的老化过程中扮演加速剂的作用。尽管胺固化的环氧树脂被认为是对水不敏感的体系,但是却发现由于水分子的作用,导致了涂层微裂纹或开裂现象,这是因为环氧体系吸附水后的塑化作用^[56]。为了弄清楚环境中的水分子对辐照后的环氧树脂老化降解行为的影响,Ngonon等^[57-58]利用红外光谱研究了电子束和 γ 射线辐照后的环氧树脂的降解行为,特别是湿度和辐射环境复合作用下环氧树脂的降解行为。结果表明,环境中的水对环氧树脂辐射效应的影响非常微妙:首先,湿

度和辐射环境复合作用下羰基的生成量下降了,说明水汽起到了辐射保护作用。这是因为湿度环境中,氧气分压下降,减少了扩散进入树脂体系的氧气量。其次,湿度和辐射环境复合作用后,环氧树脂吸水量增加了,这说明湿度加速了环氧树脂的链段断裂,减少了空间位阻,导致水更容易扩散进入树脂基体。

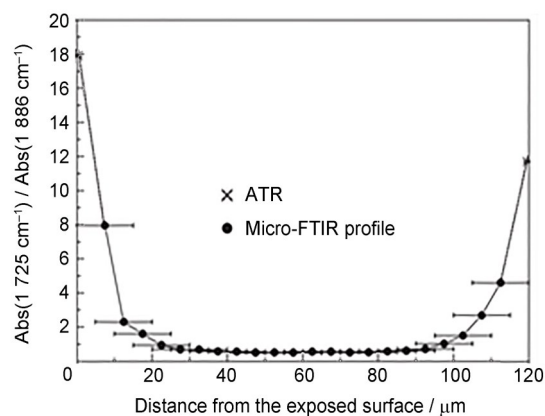


图7 辐射氧化产物在环氧树脂厚度方向上的分布情况^[48]
Fig.7 Distribution of radiation oxidation products along the thickness direction of epoxy resins^[48]

综上所述,高能辐射环境下,环氧树脂的异丙醇段和脂肪族胺段是发生辐射裂解的敏感链段,且其老化过程与氧气、湿度、剂量率等密切相关,老化产物主要包括酮类、酸类、酚类、酰胺类等辐射氧化产物以及伯胺、仲胺和烯胺等辐射裂解产物。

5 总结与展望

目前,国内外研究学者在环氧树脂及其复合材料的辐射损伤行为方面开展了大量的研究工作,特别是在高能辐射对环氧树脂力学性能、辐解产物及辐解机理方面开展了较为深入的研究工作,但正如美国圣地亚国家实验室的科学家 Gillen等^[59]所言:“聚合物材料的辐射降解是一个非常复杂的过程,需要花更多的时间和精力进行深入探讨”。未来环氧树脂辐射老化研究亟需解决和值得重点关注的问题主要表现在以下几方面。

(1) 多因素耦合作用下环氧树脂的辐射老化行为研究。随着航空航天和核工业的快速发展,对各种电离辐射带来的影响必须给以足够的重视,各类功能高分子材料必须能够经受电离辐射环境的严峻考验。如核电站领域大量使用了环氧树脂

作为涂层材料和灌封材料，而沿海地带的核电站基本上都面临高温、高湿等多因素复合环境。目前，对于多因素耦合环境下，环氧树脂辐射老化性能的研究很少。所以，研究多因素耦合作用环氧树脂的物理特性和化学特性的变化具有重要实用意义。

(2) 低剂量率的真实辐射环境与高剂量率加速老化结果之间的等效性。目前，绝大部分研究工作都是采用高剂量率加速老化试验，但在核电站安全壳以及辐射控制区、核废物的贮存等实际应用环境中，环氧树脂将面临长时低剂量率的辐射环境。构建低剂量率的真实辐射环境与高剂量率加速老化结果之间的等效性关系，就必须构建一种有效的辐射老化动力学模型。

(3) 辐照过程中自由基的灵敏检测及机理分析。辐照产生的高活性自由基中间产物及其导致的系列自由基化学反应是高分子辐射老化最根本的特性。目前，对辐照产生的自由基种类、中间反应过程等系列辐射自由基化学问题仍然认识不清。高活性自由基的捕获和检测涉及自由基的冻结、高灵敏检测、数据解析等系列关键技术，导致辐射自由基化学的研究非常困难，但随着先进表征和检测技术的发展，辐射自由基化学问题在未来还有待更为深入的研究和解析。

(4) 环氧树脂辐射老化模型的构建及寿命预测。核工业的高速发展对环氧树脂性能的要求越来越高，辐射环境下环氧树脂的性能衰减模型和寿命预测等相关的研究工作也显得日益重要。环氧树脂辐射老化的寿命预测问题涉及辐射自由基化学、辐射动力学、材料科学等多个学科领域，但是目前仅仅采用简单力学性能作为辐射老化失效的判据，对材料微观结构以及辐射动力学过程缺乏深入的理解，寿命预测仍然面临诸多挑战。

作者贡献说明 陈可平、刘文是本综述文献收集的执行人，完成文献分析，论文初稿的写作；赵秀丽、刘文参与综述设计和文献归纳，以及文献资料的讨论；陈可平、汪小琳是项目的构思者及负责人，指导综述的撰写与修改。全体作者都阅读并同意最终的文本。

参考文献

- 1 Nishiura T, Nishijima S, Okada T. Creep behavior of epoxy resin during irradiation at cryogenic temperature

[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1999, **56**(5/6): 605-609. DOI: 10.1016/S0969-806X(99)00294-7.

- 2 Tavares M I B, D'Almeida J R M, Monteiro S N. ¹³C solid-state NMR analysis of the DGEBA/TETA epoxy system[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, **78** (13): 2358-2362. DOI: 10.1002/1097-4628(20001220)78:132358:aid-app120>3.0.co;2-t.

- 3 Askar K A, Song K. Polymer-based multifunctional nanocomposites and their applications[M]. Amsterdam: Elsevier, 2019: 111-135. DOI: 10.1016/B978-0-12-815067-2.00004-4.

- 4 钟志京, 罗世凯, 傅依备. 127-环氧树脂胶及其组分的辐射效应研究[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2001, **19** (2): 92-98. DOI: 10.3969/j.issn.1000-3436.2001.02.002.

ZHONG Zhijing, LUO Shikai, FU Yibei. The study of radiation effect on 127-epoxy resin adhesive and its components[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2001, **19**(2): 92-98. DOI: 10.3969/j.issn.1000-3436.2001.02.002.

- 5 Prokopec R, Humer K, Maix R K, *et al.* Characterization of advanced cyanate ester/epoxy insulation systems before and after reactor irradiation[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2010, **85**(2): 227-233. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2010.01.017.

- 6 Nishimura A, Izumi Y, Imaizumi M, *et al.* Neutron and gamma ray irradiation effects on interlaminar shear strength of insulation materials with cyanate ester-epoxy blended resin[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2011, **86**(6/7/8): 1558-1561. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2011.01.093.

- 7 Li J W, Wu Z X, Huang C J, *et al.* Gamma irradiation effects on cyanate ester/epoxy insulation materials for superconducting magnets[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2014, **89**(12): 3112-3116. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2014.09.012.

- 8 Kuriyama I, Hayakawa N, Nakase Y, *et al.* Effect of dose rate on degradation behavior of insulating polymer materials[J]. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, 1979, **EI-14**(5): 272-277. DOI: 10.1109/TEI.1979.298231.

- 9 Johnson R T, Thome F V, Craft C M. A survey of aging of electronics with application to nuclear power plant instrumentation[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1983, **30**(6): 4358-4362. DOI: 10.1109/TNS.1983.4333137.

- 10 Nishijima S, Okada T. Low temperature irradiation effects on mechanical properties of epoxy used in

- superconducting magnets[J]. Cryogenics, 1978, **18**(4): 215-219. DOI: 10.1016/0011-2275(78)90004-8.
- 11 Wu Z X, Li J W, Huang C J, *et al.* Effect of gamma irradiation on the mechanical behavior, thermal properties and structure of epoxy/glass-fiber composite[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, **441**(1/2/3): 67-72. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.05.041.
- 12 Vignoud L, David L, Sixou B, *et al.* Influence of electron irradiation on the mobility and on the mechanical properties of DGEBA/TETA epoxy resins[J]. Polymer, 2001, **42**(10): 4657-4665. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00791-6.
- 13 Vignoud L, David L, Sixou B, *et al.* Effect of electron irradiation on the mechanical properties of DGEBA/DDM epoxy resins[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms, 2001, **185**(1/2/3/4): 336-340. DOI: 10.1016/S0168-583X(01)00758-3.
- 14 Ngono-Ravache Y, Foray M F, Bardet M. High resolution solid-state ¹³C-NMR study of as-cured and irradiated epoxy resins[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2001, **12**(9): 515-523. DOI: 10.1002/pat.112.
- 15 Sasuga T, Udagawa A. Molecular motion of several epoxy resins and influence of electron irradiation[J]. Polymer, 1991, **32**(3): 402-408. DOI: 10.1016/0032-3861(91)90442-L.
- 16 Chen K P, Zhao X L, Zhang F S, *et al.* Influence of gamma irradiation on the molecular dynamics and mechanical properties of epoxy resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, **168**: 108940. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.108940.
- 17 Burnay S G. Radiation induced structural changes in an epoxide resin system—II[J]. Radiation Physics and Chemistry (1977), 1982, **19**(2): 93-99. DOI: 10.1016/0146-5724(82)90011-5.
- 18 Huang N, Zhang S, Yang L Q, *et al.* Multifunctional electrochemical platforms based on the Michael addition/schiff base reaction of polydopamine modified reduced graphene oxide: construction and application[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, **7**(32): 17935-17946. DOI: 10.1021/acsami.5b04597.
- 19 Lazaridou A, Biliaderis C G, Kontogiorgos V. Molecular weight effects on solution rheology of pullulan and mechanical properties of its films[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, **52**(2): 151-166. DOI: 10.1016/S0144-8617(02)00302-8.
- 20 Megusar J. Low temperature fast-neutron and gamma irradiation of glass fiber-epoxy composite. Part 2: Structure and chemistry[J]. Journal of Nuclear Materials, 1996, **230**(3): 233-241. DOI: 10.1016/0022-3115(96)80019-5.
- 21 Spieberger S M, Humer K, Tschegg E K, *et al.* Reactor irradiation effects on the ultimate tensile and the interlaminar shear strength of carbon fibre reinforced epoxies at 77 K[J]. Cryogenics, 1998, **38**(1): 79-83. DOI: 10.1016/S0011-2275(97)00114-8.
- 22 Weber H W, Kubasta E, Steiner W, *et al.* Low temperature neutron and gamma irradiation of glass fiber reinforced epoxies[J]. Journal of Nuclear Materials, 1983, **115**(1): 11-15. DOI: 10.1016/0022-3115(83)90337-9.
- 23 Nishiura T, Katagiri K, Nishijima S, *et al.* Gamma-ray irradiation effects on interlaminar tearing strength of epoxy-based FRP[J]. Journal of Nuclear Materials, 1990, **174**(1): 110-117. DOI: 10.1016/0022-3115(90)90428-P.
- 24 Coltman R R, Klabunde C E. The strength of G-10CR and G-11CR epoxies after irradiation at 5 K by gamma rays[J]. Journal of Nuclear Materials, 1983, **113**(2/3): 268-272. DOI: 10.1016/0022-3115(83)90154-X.
- 25 Chen K P, Tian C R, Lu A, *et al.* Effect of SiO₂ on rheology, morphology, thermal, and mechanical properties of high thermal stable epoxy foam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, **131**(7): 40068-40075. DOI: 10.1002/app.40068.
- 26 Sekulic D R, Gordic M V, Djordjevic I M, *et al.* Irradiation and annealing effects on delamination toughness in carbon/epoxy composite[J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, **383**(3): 209-214. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2008.09.009.
- 27 Castagna A M, Fragiadakis D, Lee H, *et al.* The role of hard segment content on the molecular dynamics of poly (tetramethylene oxide) -based polyurethane copolymers [J]. Macromolecules, 2011, **44**(19): 7831-7836. DOI: 10.1021/ma2017138.
- 28 Li R, Gu Y Z, Yang Z J, *et al.* Effect of γ irradiation on the properties of basalt fiber reinforced epoxy resin matrix composite[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, **466**: 100-107. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.07.037.
- 29 Hagiwara M, Udagawa A, Kawanishi S, *et al.* Degradation behavior of fiber reinforced composites under irradiation by 3 MeV electrons[J]. Journal of Nuclear Materials, 1985, **133/134**: 810-814. DOI: 10.1016/0022-3115(85)90263-6.

- 30 Benard F, Campistron I, Laguerre A, *et al.* Influence of silica fillers during the electron irradiations of DGEBA/TETA epoxy resins, part I: study of the chemical modification on model compounds[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**(9): 2110-2118. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.01.022.
- 31 Benard F, Campistron I, Laguerre A, *et al.* Influence of silica fillers during the electron irradiation of DGEBA/TETA epoxy resins, part II: study of the thermomechanical properties[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**(9): 2119-2125. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.01.023.
- 32 Benard F, Buzaré J Y, Campistron I, *et al.* Influence of silica fillers during the electron irradiation of DGEBA/TETA epoxy resins, part III: solid-state NMR investigations[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, **92**(5): 785-794. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.02.005.
- 33 Lee K Y, Kim K Y, Hwang I R, *et al.* Thermal, tensile and morphological properties of gamma-ray irradiated epoxy-clay nanocomposites toughened with a liquid rubber[J]. *Polymer Testing*, 2010, **29**(1): 139-146. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2009.10.003.
- 34 Nishijima S, Ueta S, Okada T. The effects of low temperature irradiation effect on the cryogenic fatigue resistance of epoxy resin used in superconducting magnets[J]. *Cryogenics*, 1981, **21**(5): 312-313. DOI: 10.1016/0011-2275(81)90009-6.
- 35 Devanne T, Bry A, Audouin L, *et al.* Radiochemical ageing of an amine cured epoxy network. Part I: change of physical properties[J]. *Polymer*, 2005, **46**(1): 229-236. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.07.039.
- 36 Devanne T, Bry A, Raguin N, *et al.* Radiochemical ageing of an amine cured epoxy network. Part II: kinetic modelling[J]. *Polymer*, 2005, **46**(1): 237-241. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.07.041.
- 37 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.
- 38 Park S J, Seo M K, Lee J R. Effects of irradiation and design basis accident conditions on thermal properties of epoxy coating system for nuclear power plant[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2004, **228**(1/2/3): 47-54. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2003.05.001.
- 39 Hirai T, Kline D E. Dynamic mechanical properties of nonstoichiometric, amine-cured epoxy resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1972, **16**(12): 3145-3157. DOI: 10.1002/app.1972.070161209.
- 40 Huang X Y, Xie L Y, Yang K, *et al.* Role of interface in highly filled epoxy/BaTiO₃ nanocomposites. Part I: correlation between nanoparticle surface chemistry and nanocomposite dielectric property[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2014, **21**(2): 467-479. DOI: 10.1109/TDEI.2013.004165.
- 41 Wang Z J, Zhou W Y, Dong L N, *et al.* Dielectric spectroscopy characterization of relaxation process in Ni/epoxy composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **682**(1): 738-745. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.05.025.
- 42 Wang Z J, Zhou W Y, Dong L N, *et al.* Dielectric relaxation dynamics of Al/epoxy micro-composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **689**: 342-349. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.07.332.
- 43 Wang Z J, Zhou W Y, Sui X Z, *et al.* Dynamic thermal-dielectric behavior of core-shell—structured aluminum particle-reinforced epoxy composites[J]. *High Performance Polymers*, 2017, **29**(1): 3-12. DOI: 10.1177/0954008315624496.
- 44 Smaoui H, Mir L E L, Guermazi H, *et al.* Study of dielectric relaxations in zinc oxide-epoxy resin nanocomposites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **477**(1/2): 316-321. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.10.084.
- 45 Soulintzis A, Kontos G, Karahaliou P, *et al.* Dielectric relaxation processes in epoxy resin—ZnO composites[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2009, **47**(4): 445-454. DOI: 10.1002/polb.21649.
- 46 Chien A, Maxwell R, Chambers D, *et al.* Characterization of radiation-induced aging in silica-reinforced polysiloxane composites[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2000, **59**(5/6): 493-500. DOI: 10.1016/S0969-806X(00)00305-4.
- 47 Longi  ras N, Sebban M, Palmas P, *et al.* Multiscale approach to investigate the radiochemical degradation of epoxy resins under high-energy electron-beam irradiation [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2006, **44**(2): 865-887. DOI: 10.1002/pola.21176.
- 48 Longi  ras N, Sebban M, Palmas P, *et al.* Degradation of

- epoxy resins under high energy electron beam irradiation: Radio-oxidation[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, **92**(12): 2190-2197. DOI: 10.1016/j.polyimdegstab.2007.01.035.
- 49 Davenas J, Stevenson I, Celette N, *et al.* Stability of polymers under ionising radiation: the many faces of radiation interactions with polymers[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2002, **191** (1/2/3/4): 653-661. DOI: 10.1016/S0168-583X(02)00628-6.
- 50 Hosni F, Farah K, Kaouach H, *et al.* Effect of gamma-irradiation on the colorimetric properties of epoxy-resin films: Potential use in dosimetric application[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2013, **311**: 1-4. DOI: 10.1016/j.nimb.2013.06.003.
- 51 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.
- 52 包建文, 钟翔屿, 李晔, 等. 环氧树脂电子束辐射效应研究[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2006, **24**(1): 15-22. DOI: 10.3969/j.issn.1000-3436.2006.01.004.
- BAO Jianwen, ZHONG Xiangyu, LI Ye, *et al.* Radiation effect of epoxy resin by electron beams[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2006, **24** (1): 15-22. DOI: 10.3969/j.issn.1000-3436.2006.01.004.
- 53 常乐, 张衍, 刘育建, 等. 环氧树脂的 γ 射线辐照损伤机理研究[J]. *热固性树脂*, 2016, **31**(1): 10-14. DOI: 10.13650/j.cnki.rgxs.2016.01.003.
- CHANG Le, ZHANG Yan, LIU Yujian, *et al.* Study on the damage mechanism for epoxy resin under gamma irradiation[J]. *Thermosetting Resin*, 2016, **31**(1): 10-14. DOI: 10.13650/j.cnki.rgxs.2016.01.003.
- 54 Burnay S G. Radiation-induced changes in the structure of an epoxy-resin[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1980, **16**(5): 389-397. DOI: 10.1016/0146-5724(80)90235-6.
- 55 Djouani F, Zahra Y, Fayolle B, *et al.* Degradation of epoxy coatings under gamma irradiation[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2013, **82**: 54-62. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2012.09.008.
- 56 Ngono Y, Maréchal Y, Mermilliod N. Epoxy-amine reticulates observed by infrared spectrometry. I. Hydration process and interaction configurations of embedded H_2O molecules[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, **103**(24): 4979-4985. DOI: 10.1021/jp984809y.
- 57 Ngono Y, Maréchal Y. Epoxy-amine reticulates observed by infrared spectrometry. II. Modifications of structure and of hydration abilities after irradiation in a dry atmosphere[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2000, **38**(2): 329-340. DOI: 10.1002/(sici)1099-0488(20000115)38:2329:aid-polb5>3.0.co;2-t.
- 58 Ngono Y, Maréchal Y. Epoxy-amine reticulates observed by infrared spectrometry. III. Modifications of the structure and hydration abilities after irradiation in a humid atmosphere[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2001, **39**(11): 1129-1136. DOI: 10.1002/polb.1089.
- 59 Gillen K T, Clough R L. Time-temperature-dose rate superposition: a methodology for extrapolating accelerated radiation aging data to low dose rate conditions[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1989, **24**(2): 137-168. DOI: 10.1016/0141-3910(89)90108-0.